

На правах рукописи



ТЮШНЯКОВ Станислав Николаевич

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ
ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ И ПЫЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПЕРЕДЕЛОВ**

Специальность 05.16.07 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор технических наук
Селиванов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты:

Шемякин Владимир Сергеевич,
доктор технических наук, профессор,
ЗАО «Научно-производственная компания
«Техноген», генеральный директор

Ивакин Дмитрий Анатольевич,
кандидат технических наук,
ОАО «Челябинский цинковый завод»,
начальник технологического бюро
инженерного центра

Ведущая организация

ОАО «Уральский институт металлов»

Защита состоится «18» ноября 2016 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В ходе обогащения уральских сульфидных руд выделяют медные, цинковые концентраты и хвосты обогащения. Медные концентраты характеризуются повышенным содержанием цинка. Пирометаллургическая переработка таких концентратов позволяет извлекать медь и благородные металлы, в то время как цинк переходит в шлак и пыль и накапливается в отвалах. Помимо того и другие отрасли металлургии характеризуются образованием большого количества цинксодержащих отходов III и IV классов опасности. Так в черной металлургии накоплено значительное количество цинксодержащих пылей и шламов агломерационного, доменного и электросталеплавильного переделов, содержащих 1-20 % Zn.

Масштабность накопленных к настоящему времени техногенных цинксодержащих промышленных отходов обогатительных и металлургических производств, при ограниченности в Российской Федерации собственной минерально-сырьевой базы цинка, позволяет считать их альтернативным сырьевым источником этого металла.

Степень разработанности темы исследования. Среди пирометаллургических способов переработки цинксодержащих отходов производств (кеков, шлаков, пылей) наибольшее распространение получили вельцевание, фьюмингование и электротермия, рентабельность которых определяется содержанием цинка (не ниже 6 %). Переход предприятий на автогенные технологии переработки медно-цинковых концентратов привел к повышению содержания цинка в шлаке до 4-6 %. Методами электротермии из шлаков можно выделить цинк, получить медьсодержащую металлизированную фазу, а также корректировать состав оксидной составляющей для обеспечения её утилизации. Актуальной остается проблема утилизации цинковистых пылей и шламов производства чугуна (доменный и агломерационный переделы) и стали. Использование в качестве восстановителя пылей или шламов черной металлургии с 1-25 % C и 0,5-20 % Zn повышает эффективность электротермического способа переработки шлаков. Наряду с этим развитие технологий, сопряженных с применением наиболее современного оборудования, напр., печей постоянного тока, открывает новые возможности пирометаллургической переработки материалов.

Представленные возможности позволяют приступить к разработке базовых теоретических положений, обосновывающих основные параметры и режимы процессов, что, в сочетании с возможностями нового эффективного оборудования, позволит разработать электротермическую технологию переработки цинксодержащих отходов. В конечном итоге предполагается решить важную

научно-техническую и экологическую проблему, касающуюся утилизации цинксодержащих отходов, и создать экономически рентабельную технологию их переработки.

Цель и задачи исследования. Диссертационная работа посвящена изучению процессов переработки цинксодержащих отходов металлургических предприятий, а её целью является научное обоснование и разработка электротермической технологии, обеспечивающей утилизацию металлургических шлаков и пылей с выделением востребованных товарных продуктов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить задачи теоретической и прикладной направленности:

- оценить влияние высоких температур и добавок восстановителей на формы нахождения ценных металлов в оксидно-сульфидных системах, отвечающих шлакам автогенной плавки медно-цинковых концентратов;
- определить термические свойства и вязкость цинксодержащих шлаков;
- выявить формы нахождения цветных металлов в цинксодержащих материалах и особенности восстановления из них цинка;
- обосновать технологическую схему утилизации техногенных отходов с получением продуктов, пригодных для дальнейшего использования.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования:

- методами термодинамического моделирования установлена последовательность формирования фаз в рабочем теле, отвечающем составу шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов, в области температур достигающих дугового разряда в электропечах оценены возможные показатели извлечения цинка при использовании в качестве восстановителей пылей и шламов черной металлургии;
- определены и обобщены в виде корреляционных уравнений термические свойства и вязкость расплавов системы $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ в широком интервале составов, установлена определяющая роль степени окисленности железа на свойства шлаков;
- выявлены формы нахождения цинка в пыли доменного и шламе газоочистки сталеплавильного производств;
- определены кинетические параметры восстановления цинка из оксидных высокожелезистых расплавов;
- обоснована значимость высокожелезистого оксидного расплава (шлака) как среды, обеспечивающей переход сульфида цинка в оксид и металл в ходе восстановления.

Практическая значимость работы:

- обоснована перспективность пиromеталлургической переработки цинксодержащих шлаков, образующихся при автогенной плавке сульфидных концентратов на штейн с повышенным содержанием меди;
- предложен способ совместной переработки цинксодержащего шлака с цинковистой пылью (шламом) переделов черной металлургии, выполняющей роль восстановителя и дополнительного источника цинка;
- обоснованы режимы и параметры пиromеталлургических процессов, обеспечивающие глубокое обеднение шлаков по цинку и меди;
- разработана технологическая схема совместной переработки техногенных цинксодержащих отходов (шлак, пыль и шлам), обеспечивающая извлечение цинка в возгоны на уровне 95-99 %, получение медистого чугуна и шлака пригодного для производства строительных материалов.

Методология и методы исследования. Термодинамическое моделирование выполнено на программном комплексе HSC Chemistry 6.12. В работе использованы методы термического (NETZSCH STA 449C Jupiter), рентгенофазового (ДРОН-2.0) и микрорентгеноспектрального (JSM-5900LV и Oxford INCA Energy 200) анализов. Для идентификации фаз использована база данных PDF-2. Содержание элементов в образцах определено методами химического и инструментального (спектрометры SOLAAR M6 и SpectroFlame) анализов. Гранулометрический анализ дисперсных материалов выполнен с использованием приборов HORIBA LA-950 и CAMSIZER XT. Измерения вязкости оксидных расплавов проведены на вибрационном вискозиметре, работающем в режиме резонансных колебаний. Лабораторные эксперименты, сопровождающиеся расплавлением материалов, выполнены в электропечах: сопротивления с графитовым нагревателем, индукционной тигельной УИН В 10М и постоянного тока, собранной на базе установки электрошлакового переплава УШ-114.

Положения, выносимые на защиту:

- научное обоснование извлечения ценных металлов из шлака медеплавильного и пыли доменного производств, выполненное по результатам термодинамического моделирования, данных о формах нахождения металлов, термических свойствах и вязкостных характеристиках расплавов, а также результатам экспериментальных плавов;
- обоснование технологической схемы совместной переработки цинксодержащих шлаков и пылей доменного производства, обеспечивающей утилизацию металлургических отходов III и IV классов опасности и получение кондиционных товарных продуктов.

Достоверность полученных результатов, основных положений и выводов обеспечена использованием современного сертифицированного научного оборудования, входящего в центр коллективного пользования «Урал-М», обновляемых баз данных (HSC Chemistry 6.12, PDF-2), общепринятых и отработанных методик экспериментов, а также соответствием результатов расчетов и экспериментального моделирования.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях и конгрессах: «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2012), «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 2012), «Цветные металлы-2012» (Красноярск, 2012), «Физико-химические основы металлургических процессов» (Москва, 2012), «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2013), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2013), «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2014), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2014), «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014).

Личный вклад автора. Изложенные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: анализ литературных данных, термодинамическое моделирование, лабораторные эксперименты, обобщение, анализ и интерпретация полученных результатов, подготовка материалов к опубликованию.

Публикации. Содержание диссертации опубликовано в 17 работ, в т. ч.: 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 10 статей и докладов в прочих журналах и научных сборниках и 2 тезисов докладов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 32 таблицы, список использованных источников включает 201 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе представлено описание процесса формирования цинксодержащих шлаков медеплавильного производства и пылей (шламов) переделов черной металлургии. Отмечено, что переход на автогенные процессы производства цветных металлов из медно-цинковых концентратов способствовал росту содержания цинка в шлаке. Широкое использование методов оцинкования стали привело к увеличению количества цинксодержащих пылей от переработки металлошхт. Наряду с этим, распространение нового оборудования, напр., печей постоянного тока, создает условия для эффективной совместной переработки таких видов отходов.

Приведен аналитический обзор существующих способов переработки цинксодержащих отходов. Экономическая эффективность предложенных методов утилизации отходов определяется как степенью извлечения из них ценных металлов, так и возможностью использования вторичных продуктов переработки. Одним из базовых технологических процессов, предусматривающих извлечение цветных металлов, получение железистого сплава и оксидной составляющей шлака, пригодного для производства строительных материалов, является электротермическая плавка с получением указанных целевых продуктов.

На основании результатов выполненного патентного поиска и анализа научно-технической литературы обосновано направление работы, включающее разработку технологии совместной переработки цинксодержащих шлаков медеплавильного производства и отходов (пыли, шламы) переделов черной металлургии в печах постоянного тока.

Вторая глава посвящена термодинамическому моделированию (ТДМ) восстановления цинка из шлака. В расчеты заложен состав рабочего тела (РТ) близкий к шлаку от автогенной плавки медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова, масс. %: 50 Fe_2SiO_4 , 3 FeSiO_3 , 6 Fe_3O_4 , 6 Zn_2SiO_4 , 1 ZnSiO_3 , 14 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, 10 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 2 FeS , 3 ZnS , 2 Cu_5FeS_4 и 3 MgSiO_3 . Моделирование равновесий в системе проводили в интервале температур 25-3500 °С в инертной атмосфере (азот).

Результаты ТДМ показали, что с изменением температур меняются формы нахождения цветных металлов. В области 1300-1500 °С цинк, преимущественно, находится в виде ZnS и ZnO . Повышение температуры сопровождается восстановлением и испарением цинка за счет обменных реакций с оксидами железа. При 2000 °С содержание цинка в конденсированном состоянии не превышает 0,5 %. Медь до 1300 °С, главным образом, находится в виде металла, а с ростом температуры – возгоняется, и вблизи 2150 °С ее количество в конденсированной фазе снижается до 0,2 %. Начиная с 1450 °С, в конденсированной фазе РТ возрастает доля железа, достигающая 9,7 % (3500 °С). Как и следовало ожидать,

воздействие на оксидно-сульфидный расплав высокотемпературной электрической дуги способствует переходу Zn, Cu и Fe в металлическое состояние и их испарению.

Равновесный состав и распределение железа и цветных металлов в продуктах плавки (1500 °С) в среде газовой смеси ($N_2 - 30\% CO$), взятой в количестве на полное восстановление Fe, Zn и Cu, незначительно отличаются от полученных при моделировании в среде азота. Использование CO в качестве восстановителя повышает долю металлического железа до 8,1 %, тогда как содержание цинксодержащих фаз (ZnO , ZnS , Zn_2SiO_4 и др.) уменьшается. Основные изменения в составе газовой фазы, связанные с испарением металлического цинка, происходят уже при малых добавках CO. Взаимодействие компонентов РТ с CO обеспечивает восстановление до металла 21,6 % Fe и 91,9 % Zn.

Для оценки возможности совместной переработки цинксодержащего шлака с отходами переделов черной металлургии рассчитаны составы продуктов нагрева шихт с добавлением пыли доменного или шлама газоочистки сталеплавильного производств, содержащих, масс. %: 40 Fe_3O_4 , 24,5 Fe_2O_3 , 7 CaO, 6 SiO_2 , 3 Al_2O_3 , 19 C, 0,5 ZnO, а также 15 Fe_3O_4 , 52 Fe_2O_3 , 15 CaO, 8 SiO_2 , 1 Al_2O_3 , 3 C, 6 ZnO, соответственно. Количество отходов в РТ варьировали в интервале 0-45 % от массы шлака. По результатам ТДМ (Рисунок 1) введение в шихту 15 % пыли доменных печей ведет к снижению доли оксида цинка в конденсированной фазе с 3,6 до 1,3 %, Zn_2SiO_4 – с 1,2 до 0,1 %, $ZnSiO_3$ – с 1,0 до 0,3 % и $ZnFe_2O_4$ – менее 0,1 %. В этих условиях происходит заметное снижение содержания сульфида цинка, что обеспечивает практически полное обесцинкование шлака при введении в шихту более 20 % доменной пыли.

Для рассматриваемой системы характерно образование значительного количества металлического железа: если в ходе нагрева шлака до 1500 °С содержание металлического железа составляет 0,9 %, то в смеси с 45 % пыли его доля возрастает до 24,4 %. Ожидаемые значения степеней превращения железа и цинка из оксидных соединений в металл составляют 41,8 и 90,3 %, соответственно.

Нагрев (1500 °С) РТ из шлака и шлама газоочисток качественно не меняет фазовый состав конденсированного продукта, количественные изменения касаются доли металлического железа, которая незначительно повышается. Таким образом, добавки до 45 % шлама газоочисток в рассматриваемую систему не обеспечивают восстановления цинка и его возгонку, на что указывают повышенные содержания оксидов цинка и железа и, как следствие, низкие значения степени восстановления металлов (2,7 % Fe и 37,9 % Zn).

Согласно полученным данным, пыли доменного производства, содержащие не менее 20 % C, обеспечивают полное восстановление цинка из медеплавильных

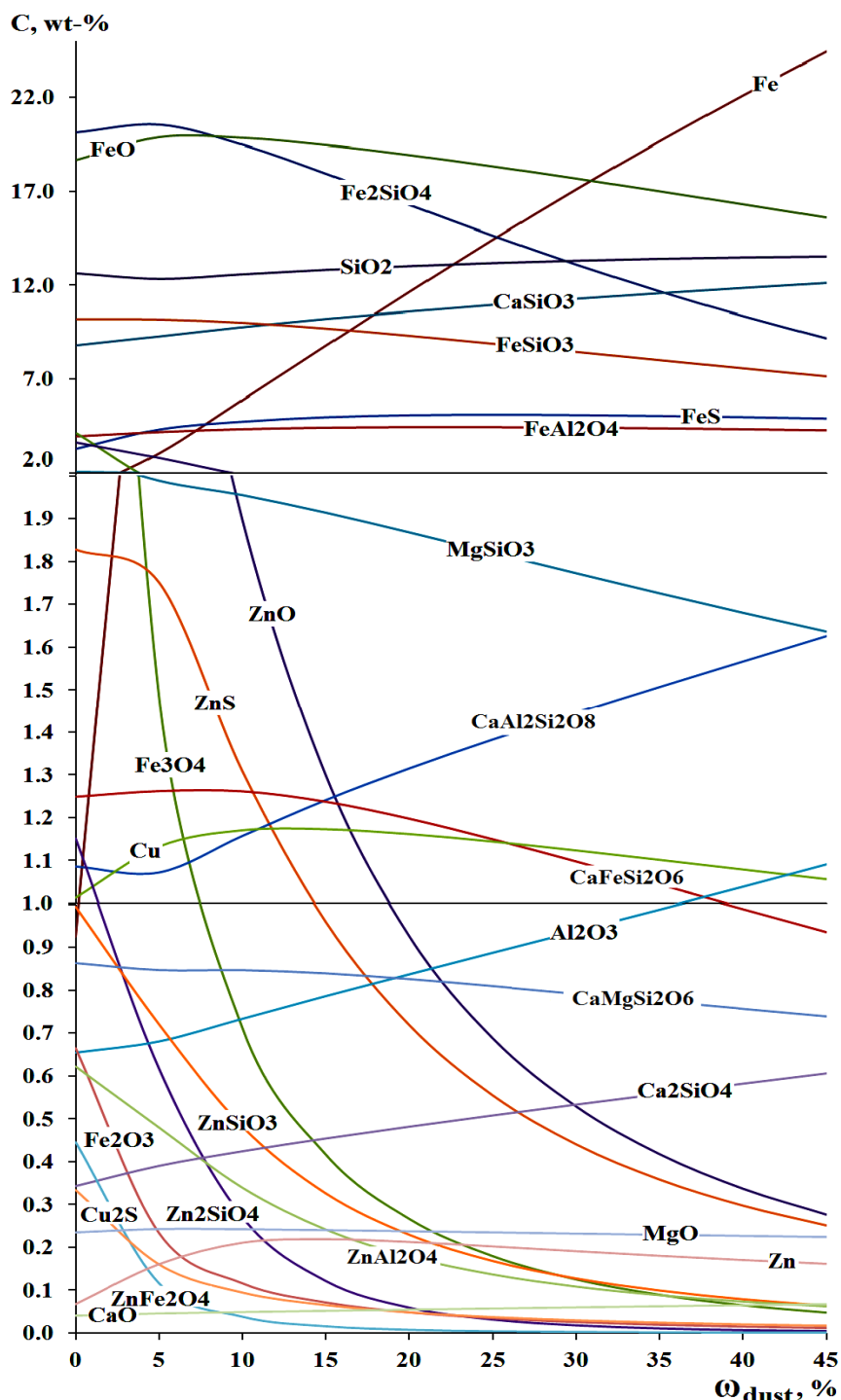


Рисунок 1 – Результаты ТД анализа влияния добавок пыли на равновесный состав продукта плавки цинксодержащего шлака (1500 °С)

шлаков при минимальном расходе в 15-20 %. В случае совместной переработки шлаков со шламами сталеплавильного производства следует вводить дополнительно восстановитель, расходы которого будут зависеть от содержания цинка в шлаке и требуемой степени извлечения железа в металлический продукт.

В третьей главе приведены результаты изучения термических свойств и определения вязкости шлаков различного состава, образующихся при автогенной плавке медно-цинковых концентратов. Полученные данные позволят

оптимизировать температурный режим технологических процессов, обеспечивающий жидкотекучее состояние шлаков, необходимое для эффективной работы пирометаллургических агрегатов. В качестве объектов исследования взяты образцы промышленных (1-8) и синтетических (9-11) шлаков, содержащих в масс. %:

Образец	Fe _{общ.}	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Cu	Zn	CaO
1	38,0	7,7	33,2	0,80	4,6	3,2
2	35,5	3,3	33,5	0,70	4,9	3,1
3	34,9	4,4	33,8	0,62	5,1	3,1
4	36,8	3,9	33,0	0,71	3,6	3,2
5	37,9	9,1	30,3	0,97	3,7	2,8
6	36,2	6,2	31,9	0,71	3,8	2,4
7	36,5	6,6	31,5	0,77	3,9	2,5
8	36,7	3,5	31,3	0,76	3,5	2,6
9	31,9	3,7	27,2	0,71	3,3	8,0
10	31,8	3,1	27,1	0,70	3,2	9,9
11	30,8	2,4	26,3	0,67	3,1	13,1

Шлаки автогенной плавки медно-цинковых концентратов относятся к оксидно-сульфидным расплавам с долей сульфидной составляющей до 3 % (в пересчете на FeS). По термограмме (Рисунок 2) образца 1, полученной в ходе его нагрева (20 °С/мин, аргон) и охлаждения, установлены температуры плавления сульфидной 991 °С и оксидной 1119 °С составляющих (Таблица 1). Аналогичные данные получены для шлаков 2-11. Состав сульфидных компонентов шлака, выделенных в результате расслаивания расплава при 1350 °С, колебался в пределах 44,5-61,5 % Cu, 13,6-20,9 Fe, 12,2-25,1 S, 1,3-2,6 % Zn и был близок к штейнам автогенной плавки концентратов.

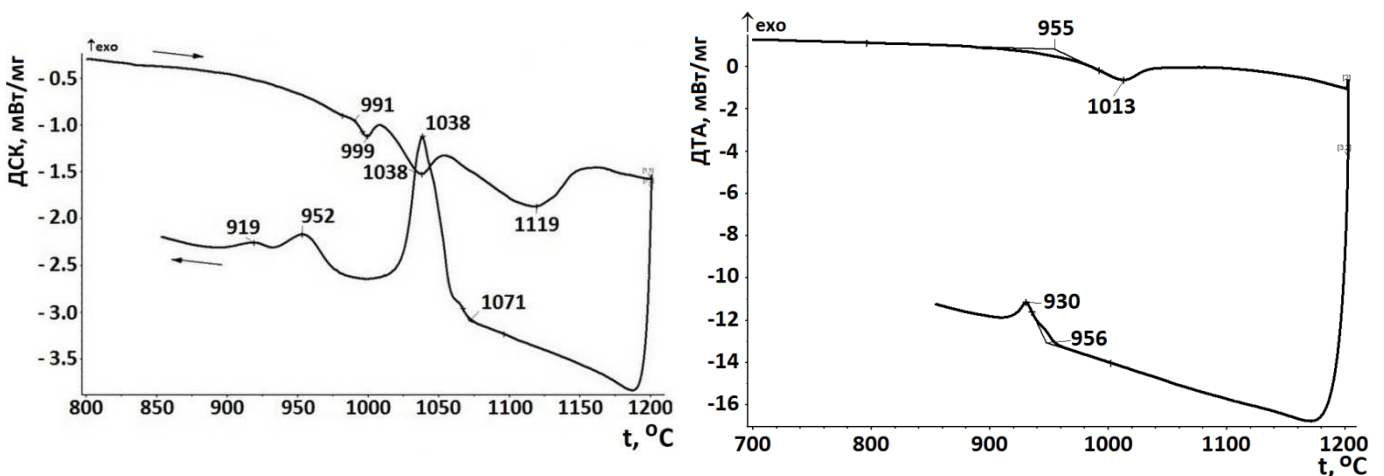


Рисунок 2 – Термограммы образцов 1 и 9 при их нагреве (20 °С/мин) и охлаждении в токе аргона

Таблица 1 – Термические характеристики шлаков

№ образца	Температура, °С			η при t, Па·с		t _{н.кр.} , °С	E _η , кДж/моль
	t _{сульф.}	t _{ликвидуса}	t _{кр.}	1245 °С	1300 °С		
1	991	1119	1071	0,51	0,44	1067	49,1
2	987	1105	1034	0,26	0,23	1047	25,8
3	938	1103	1041	0,34	0,28	1104	25,8
4	932	1114	1043	0,51	0,46	1235	44,6
5	956	1118	1060	1,30	0,48	1206	73,5
6	924	1111	1009	0,30	0,26	1122	21,8
7	933	1115	1017	0,58	0,38	1167	76,0
8	915	1114	1054	0,42	0,26	1157	81,8
9	954	1013	948	0,20	0,19	1023	13,2
10	969	1007	970	0,19	0,19	1010	23,0
11	950	1029	966	0,10	0,08	1040	31,5

Добавки в шлак СаО позволяют регулировать характеристические температуры оксидно-сульфидной системы. Так, температура плавления оксидной части шлаков снижается на 50-100 °С при содержании 8-13 % СаО. По экспериментальным данным выявлены функциональные зависимости температур ликвидуса (t_{ликвидуса}) и кристаллизации (t_{кр.}) от состава шлака с коэффициентами корреляции r² равными 0,96 и 0,99, соответственно:

$$t_{\text{ликвидуса}} = 388 + 5,1 \cdot (\text{Fe}_{\text{общ.}}) + 11,8 \cdot (\text{SiO}_2) - 0,4 \cdot (\text{CaO}) + 108 \cdot (\text{ZnO}) - 11,2 \cdot (\text{ZnO})^2 - 3,2 \cdot 10^3 \cdot (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ.}}) + 2,3 \cdot 10^4 \cdot (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ.}})^2, \quad (1)$$

$$t_{\text{кр.}} = 1366 + 26,9 \cdot (\text{Fe}_{\text{общ.}}) + 1,3 \cdot (\text{SiO}_2) + 11,1 \cdot (\text{CaO}) - 549 \cdot (\text{ZnO}) + 53,1 \cdot (\text{ZnO})^2 + 181 \cdot (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ.}}) - 937 \cdot (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ.}})^2. \quad (2)$$

Рассмотренные образцы характеризуются низкими (0,3-0,6 Па·с) значениями вязкости в гомогенном состоянии (Рисунок 3, таблица 1), что предопределяет высокую интенсивность массообменных процессов в ходе реагентной обработки расплава. Значения энергий активации вязкого течения (22-82 кДж/моль) указывают на ограниченные возможности температурного воздействия на реологические свойства шлаков. Граница области гомогенности исследованных шлаковых расплавов лежит выше 1047-1235°С.

Введение оксида кальция снижает вязкость шлаков до 0,08-0,20 Па·с, температуру начала кристаллизации – 1010-1040 °С и энергию активации вязкого течения – 13,2-31,5 кДж/моль.

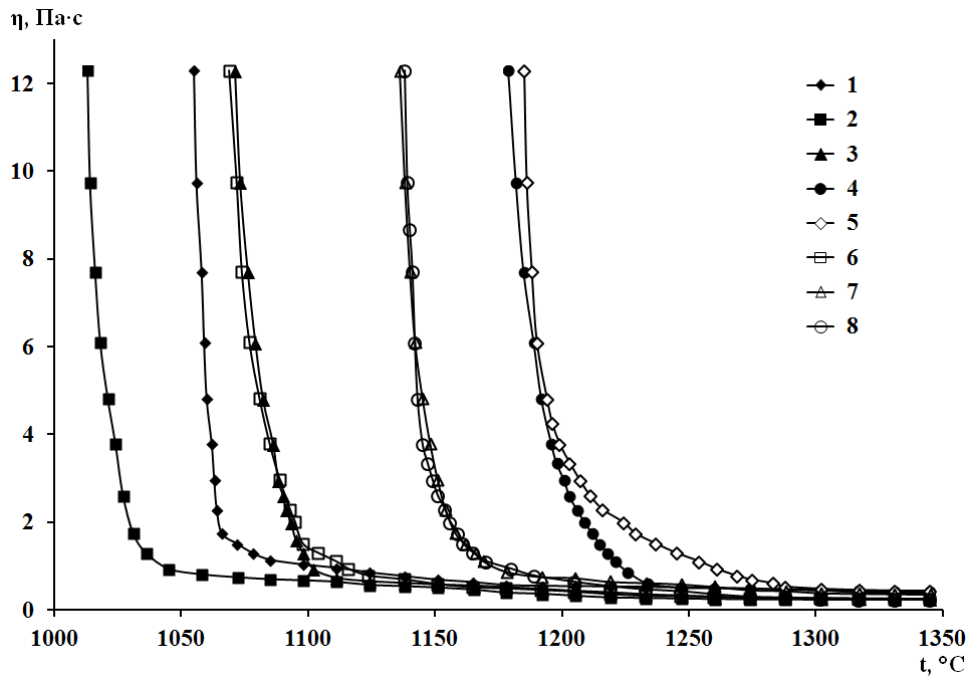


Рисунок 3 – Температурные зависимости вязкости шлаков 1-8

Зависимости температуры начала кристаллизации $t_{н.кр.}$ и энергии активации вязкого течения E_{η} от состава расплава (r^2 составляют 0,97 и 0,79, соответственно), имеют вид:

$$t_{н.кр.} = 2914 - 27,0 \cdot (Fe_{общ.}) + 58,0 \cdot (SiO_2) + 12,9 \cdot (CaO) - 808 \cdot (ZnO) + 62,7 \cdot (ZnO)^2 - 1,0 \cdot 10^4 \cdot (Fe^{3+}/Fe_{общ.}) + 8,7 \cdot 10^4 \cdot (Fe^{3+}/Fe_{общ.})^2, \quad (3)$$

$$E_{\eta} = 500 + 18,2 \cdot (Fe_{общ.}) - 14,4 \cdot (SiO_2) - 245 \cdot (ZnO) + 24,0 \cdot (ZnO)^2 - 16,7 \cdot (CaO) + 1,1 \cdot (CaO)^2 + 329 \cdot (Fe^{3+}/Fe_{общ.}) - 4,5 \cdot 10^3 \cdot (Fe^{3+}/Fe_{общ.})^2. \quad (4)$$

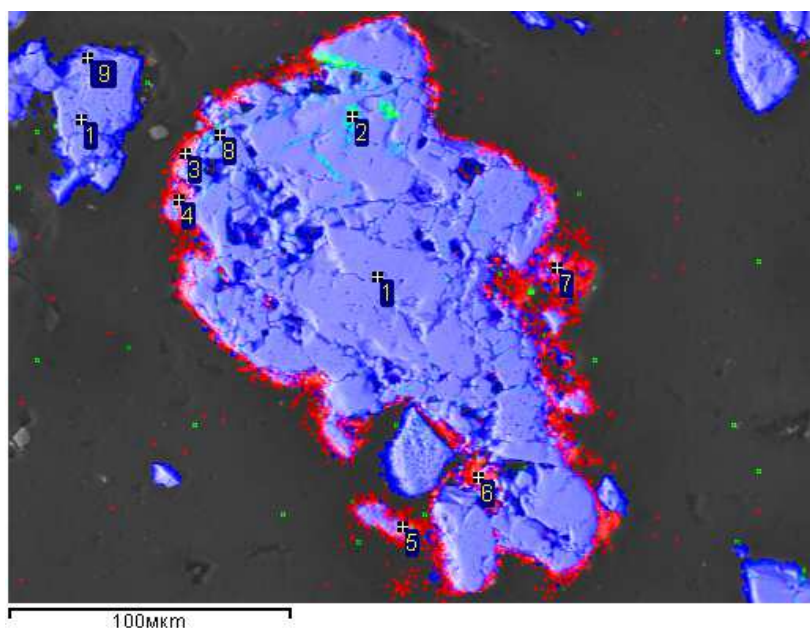
Область применимости представленных уравнений определяет состав шлака, ограничивая достоверность результатов следующими интервалами значений аргументов (масс. %): $0,05 < (Fe^{3+}/Fe_{общ.}) < 0,12$; $4,3 < (ZnO) < 6,3$; $2,4 < (CaO) < 13,1$.

Низкая вязкость высокожелезистых шлаков, особенно в случае введения оксида кальция, позволяет предположить высокие скорости массообменных процессов, отгонки цинка и восстановления меди уже на начальных стадиях электротермических процессов. Отгонка цинка и частичное (до 20 %) восстановление железа из шлаков слабо влияют на транспортные свойства оксидных расплавов.

По технологическим характеристикам изучаемые шлаки относятся к «коротким», что требует точного соблюдения температурного режима металлургических агрегатов. Оксид кальция расширяет область гомогенности высокожелезистых оксидных расплавов с повышенным коэффициентом окисленности железа (Fe^{3+}/Fe^{2+}), что создает благоприятные условия для получения из низкосортных концентратов богатого штейна.

Четвертая глава посвящена изучению микроструктуры цинксодержащих материалов (шлак, пыль, шлам) и экспериментальному моделированию восстановления цинка из шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов.

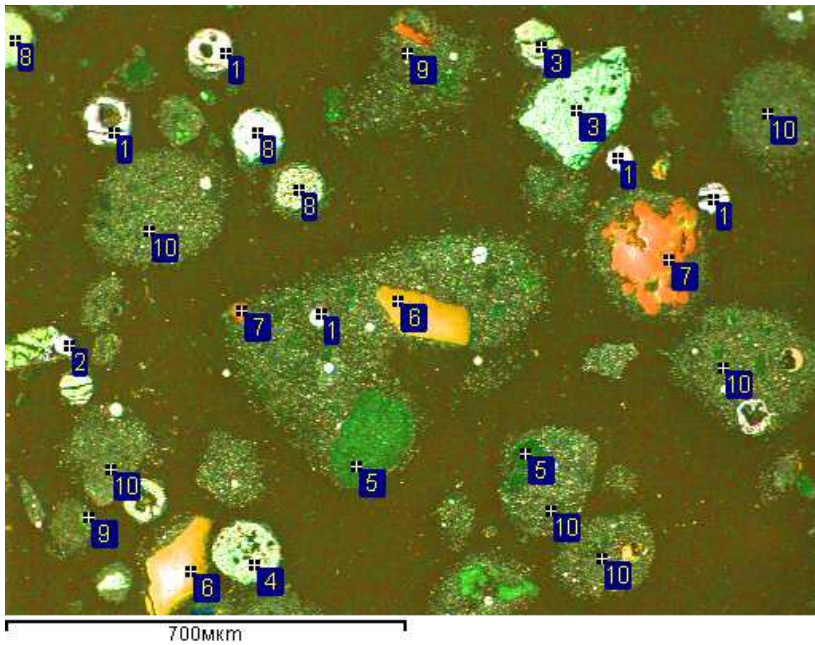
Пыль доменных печей (0,5 % Zn, 41,1 Fe_{общ.}, 6,8 CaO, 5,7 SiO₂ и 21,0 % C), согласно РФА, состоит преимущественно из оксидов железа (Fe₂O₃ и Fe₃O₄) и углерода. По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) частицы пыли представляют собой конгломераты оксидов железа с единичными включениями силикатов алюминия, кальция и магния. Цинк сосредоточен в тонком слое на поверхности частиц (Рисунок 4). В нем содержится от 39 до 72 % Zn, что указывает на образование оксида, сульфида, а также и сульфата цинка, и подтверждается повышенным содержанием серы и кислорода. Поскольку первоначально пары цинка на твердых частицах конденсируются в виде металла, то появление соединений ZnO, ZnS и ZnSO₄ следует рассматривать как результат его взаимодействия с доменными газами.



- 1 – Fe₂O₃, 2 – Fe₂TiO₄,
- 3 – Zn-Fe-S-O (ZnO, ZnS, Fe₂O₃),
- 4 – Zn-Fe-S-O (ZnO, Fe₂O₃, ZnS),
- 5 – Zn-Fe-S-O (ZnO, Fe₂O₃, ZnS),
- 6 – Zn-Fe-Ca-O (ZnO, CaO, Fe₂O₃),
- 7 – Zn-Fe-S-O (ZnO, ZnS, Fe),
- 8 – Ca_{0,6}Fe_{0,6}Al_{0,7}Si₂O_{6,2},
- 9 – MgFe₂O₄

Рисунок 4 – Микроструктура частиц доменной пыли

По данным РФА, шлам газоочистки сталеплавильных печей (в масс.:% 4,5 Zn, 41,2 Fe_{общ.}, 12,6 CaO, 5,5 SiO₂, 2,8 C и 0,7 S) состоит из оксидов железа (Fe₂O₃, Fe₃O₄) и моносилката кальция (CaSiO₃). В плоскости шлифа образца шлама (Рисунок 5) основную площадь занимают ферриты кальция, содержащие цинк и марганец. В отличие от доменной пыли, цинк в шламе находится в виде ферритных соединений, что связано с его совместным испарением с железом в ходе электротермической плавки металлошихты и последующим окислением печным газом. В микроструктуре шлама также встречаются частицы марганец-цинковых (9,4 Mn и 11,0 % Zn) ферритов переменного состава – Zn_{0,4-0,6}Mn_{0,3-0,6}Fe₂O_{3,9-4,5}, происхождение которых, очевидно, имеет аналогичную природу.

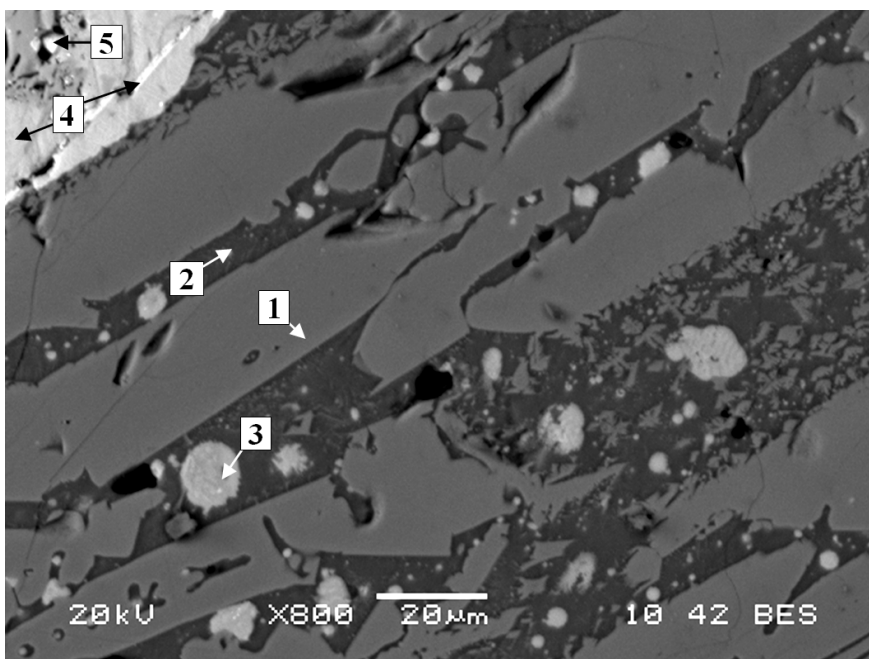


- 1 – Fe_2O_3 , 2 – $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$,
- 3 – $\text{Ca}_{1,7}\text{Fe}_2\text{O}_{4,7} - \text{Ca}_{3,3}\text{Fe}_2\text{O}_{6,3}$,
- 4 – $\text{Ca}_{2,4}\text{Fe}_{1,4}\text{SiO}_{6,5}$, 5 – CaO ,
- 6 – SiO_2 , 7 – MgO ,
- 8 – $\text{Ca}_{0,6}\text{Fe}_2\text{Si}_{0,4}\text{O}_{4,4} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{5,8}$,
- 9 – $\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_{3,9} - \text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_{4,5}$,
- 10 – $\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_{3,3} - \text{CaFe}_2\text{O}_4$

Рисунок 5 – Микроструктура частиц шлама газоочистки сталеплавильных печей

Для оценки форм нахождения цветных металлов в шлаке образец, содержащий, %: 1,0 Cu, 6,4 Zn, 39,5 $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 30,8 SiO_2 и 2,4 S (шлак 1), переплавляли (индукционная печь, 1300 °C) в графитовом тигле, а затем охлаждали со скоростью 10 °C/мин. В ходе переплава наблюдали частичную отгонку цинка со скоростью 0,02 мг/(см²·с).

По данным микроанализа переплавленный шлак (Рисунок 6) состоит из крупных кристаллов силикатов железа ($\text{Fe}_{1,3-1,8}\text{SiO}_{3,3-3,8}$) с примесью Zn (2,4-4,0 %), Ca (0,7-3,7 %) и Al (0,7-1,3 %). Между ними находятся фазы класса пироксенов ($\text{Ca}_{0,7-0,8}\text{Fe}_{1,2-1,7}\text{Si}_2\text{O}_6$), содержащие до 3,4 % Zn и 5,7 % Al, и мелкие кристаллы сульфидов (2,4-4,5 % Cu, 3,8-13,7 % Zn и 39,6-56,4 % Fe), расположенные в



- 1 – $\text{Fe}_{1,3}\text{SiO}_{3,3} - \text{Fe}_{1,8}\text{SiO}_{3,8}$,
- 2 – $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,7}\text{Si}_2\text{O}_{6,1} - \text{Ca}_{0,8}\text{Fe}_{1,0}\text{Si}_2\text{O}_{5,9}$,
- 3 – $\text{Fe}_{1,0}\text{Zn}_{0,3}\text{S} - \text{Fe}_{1,3}\text{Zn}_{0,1}\text{S}$,
- 4 – $\text{Cu}_{5,8}\text{Fe}_{1,3}\text{S}_4$,
- 5 – металл

Рисунок 6 – Микроструктура шлама после переплава в индукционной печи

пироксенах, размером около 5 мкм. Более крупные сульфидные включения механически вынесенного штейна представлены борнитом нестехиометрического состава – $\text{Cu}_{5,8}\text{Fe}_{1,3}\text{S}_4$. Редкие частицы металлической фазы (88,3 % Cu) – продукта распада сульфидов при охлаждении расплава – имеют размер до 5 мкм.

Оценку скорости восстановления цинка монооксидом углерода осуществляли путем продувки расплава шлака (1270-1350 °С) газовой смесью 40 CO – 60 CO₂ (масс. %). Рассмотрены варианты обработки шлакового расплава с добавлением штейна (75,4 % Cu, 4,3 Fe, 0,1 Zn и 19,8 % S) и без. В качестве показателя, характеризующего объем введенного в систему восстановителя, принято отношение

$$k = V_{\text{CO}} / V_{\text{CO}}^{\text{T}}, \quad (5)$$

где V_{CO} и V_{CO}^{T} – количество CO, введенного в расплав и теоретически необходимого на восстановление цинка.

Экспериментально показано (Рисунок 7), что содержание цинка в шлаке в первую очередь зависит от величины k (избытка CO) и температуры процесса. Практически полная (не более 0,2 %) отгонка цинка из шлака газовой смесью CO-CO₂ возможна в области температур $\geq 1350^\circ\text{C}$.

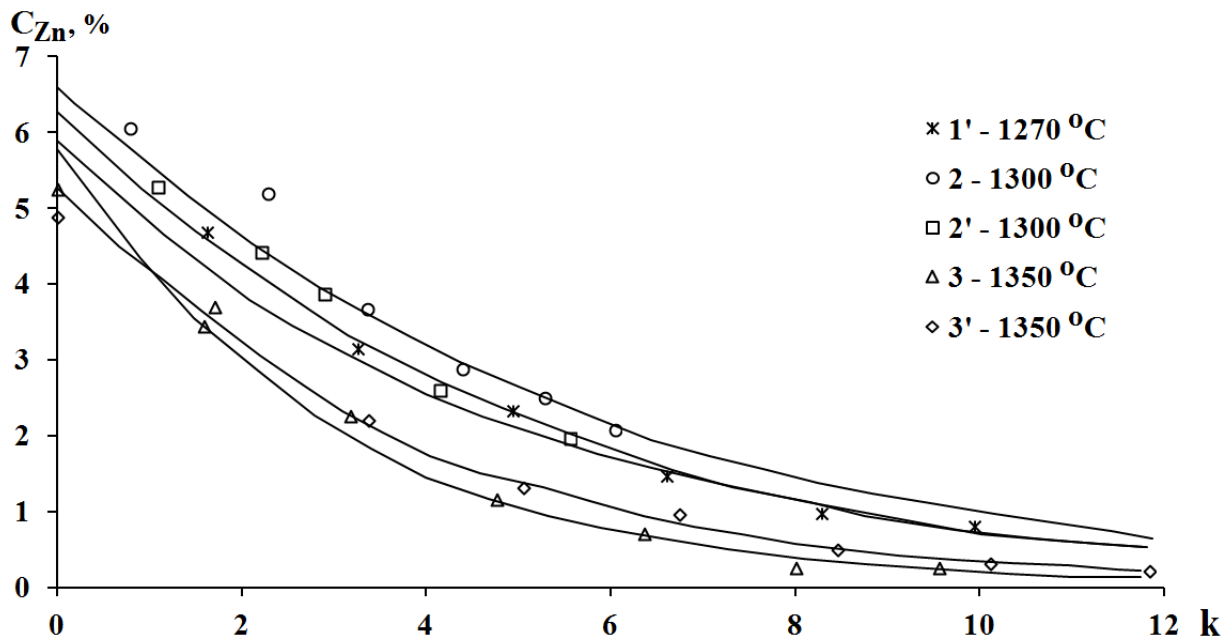


Рисунок 7 – Изменение содержания цинка в расплаве шлака с добавками штейна (1'-3') и без него (2-3) при продувке газом 40 CO – 60 CO₂

Практически во всех продуктах плавки обнаружен штейн (68,5-73,9 % Cu и 0,1-0,5 % Zn) как результат отстаивания сульфидов и направленного введения штейна. В ходе эксперимента содержание цинка в штейне и эмульгированных сульфидных частицах снижается, что свидетельствует об обменных реакциях между сульфидными цветных металлов штейна и оксидами железа шлака, смещающихся по мере отгонки цинка. Общее содержание железа в шлаках меняется незначительно, в то время как

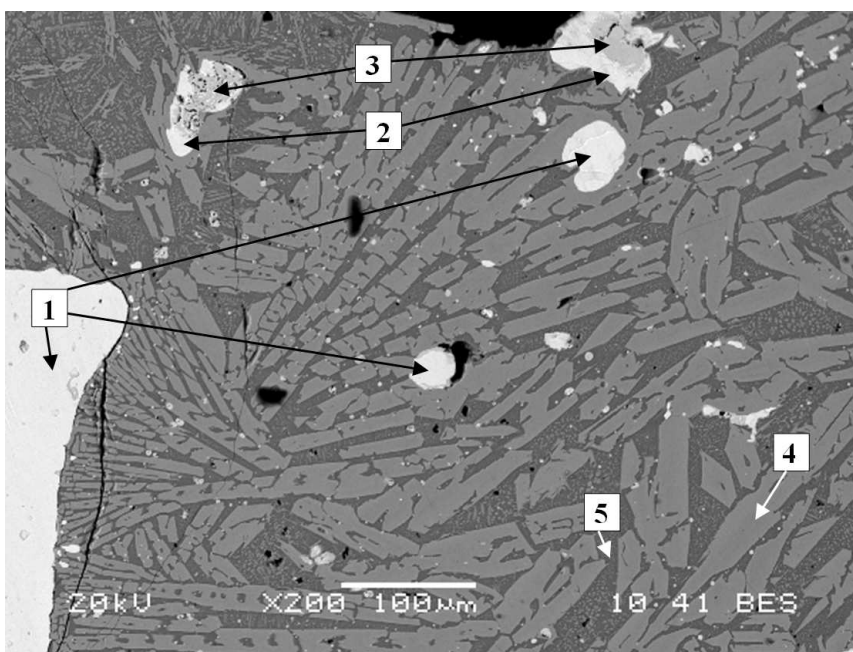
доля железа (II) возрастает. Таким образом, вводимая сульфидная фаза (штейн) оказывает буферное действие на процессы обеднения шлака по цинку и меди, поэтому в промышленных условиях богатый штейн перед обработкой шлака восстановителем следует удалять для снижения инерционности системы.

Экспериментальное моделирование переплава шлака (6,4 % Zn, 1,0 Cu и 39,5 % Fe_{общ.}) в печи постоянного тока (Таблица 4) показало, что интенсивное протекание восстановительных процессов позволяет достигнуть низких остаточных содержаний цинка и меди в расплаве. В начале процесса (5 мин) скорость отгонки цинка с поверхности шлакового расплава достаточно высока – 2,9 мг/(см²·с), но по мере достижения остаточного содержания Zn на уровне 0,3 % она снижается до 0,11-0,16 мг/(см²·с).

Таблица 4 – Изменение состава шлака при его переплаве в печи постоянного тока, %

τ, мин	Zn	Cu	Fe _{общ.}	FeO	Fe _{мет.}
0	6,4	1,03	39,5	–	–
5	1,6	0,50	41,3	50,3	1,33
10	1,0	0,51	40,2	47,6	0,63
15	0,6	0,27	–	49,6	0,57
20	0,6	0,40	40,4	46,2	0,43
25	0,3	0,39	40,9	46,8	1,95

Шлак после плавки в печи постоянного тока состоит из силикатной основы с единичными включениями сульфидов и металла (Рисунок 8). Микроанализом шлака в точках зондирования выявлены игольчатые кристаллы, близкие по составу к фаялиту Fe_{1,6-1,7}SiO_{3,6-3,7} содержащие 0,5-0,7 % Zn. Кристаллы класса пироксенов



- 1 – металл (Fe-Cu),
- 2 – Cu_{3,8}Fe_{1,6}S₄ –
Cu_{5,0}Fe_{1,6}S₄,
- 3 – Fe_{1,0}S – Fe_{1,7}S,
- 4 – Fe_{1,6}SiO_{3,6} – Fe_{1,7}SiO_{3,7},
- 5 – Ca_{0,6}Fe_{1,4}Si₂O_{6,4} –
Ca_{0,8}Fe_{0,9}Si₂O_{5,7}

Рисунок 8 – Структура шлака после переплава в печи постоянного тока

($\text{Ca}_{0,6-0,8}\text{Fe}_{0,9-1,4}\text{Si}_2\text{O}_{5,7-6,4}$) содержат 0,9-1,5 % Zn и 3,1-4,5 % Al. Сульфидные включения представлены фазами, состав которых близок к борниту $\text{Cu}_{3,8-5,0}\text{Fe}_{1,6}\text{S}_4$ и троилиту $\text{Fe}_{1,0-1,7}\text{S}$, в котором содержание меди колеблется от 2,2 до 9,4 %. Металлические включения (до 700 мкм) – это частицы железа с примесью меди (2,1-5,9 %). В шлаках, кристаллизованных после отгонки цинка в печи постоянного тока, отмечено существенное снижение содержания цинка как в железосиликатных (в 3-5 раз), так и в сульфидных (до 0,1 %) фазах.

Полученные данные подтверждают перспективность использования электродуговых печей постоянного тока для переработки цинксодержащих отходов. Скорость отгонки цинка в печи постоянного тока существенно превосходит достигаемую в ходе переplava шлака в индукционной печи или при барботаже расплава газом-восстановителем, что подтверждает интенсифицирующее воздействие высоких температур в зоне дуги на восстановление металлов. Следует отметить, что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами термодинамического моделирования, свидетельствующего о возможности полной отгонки цинка из шлака с частичным переходом меди и железа в металлическое состояние даже без введения восстановителя.

В пятой главе представлено обоснование технологии переработки цинксодержащих отходов и дана её технико-экономическая оценка. Моделирование технологии совместной переработки цинксодержащего шлака и пылей металлургических переделов в печи постоянного тока проведено в укрупнено-лабораторном масштабе на установке электрошлакового переplava УШ-114 (Рисунок 9).

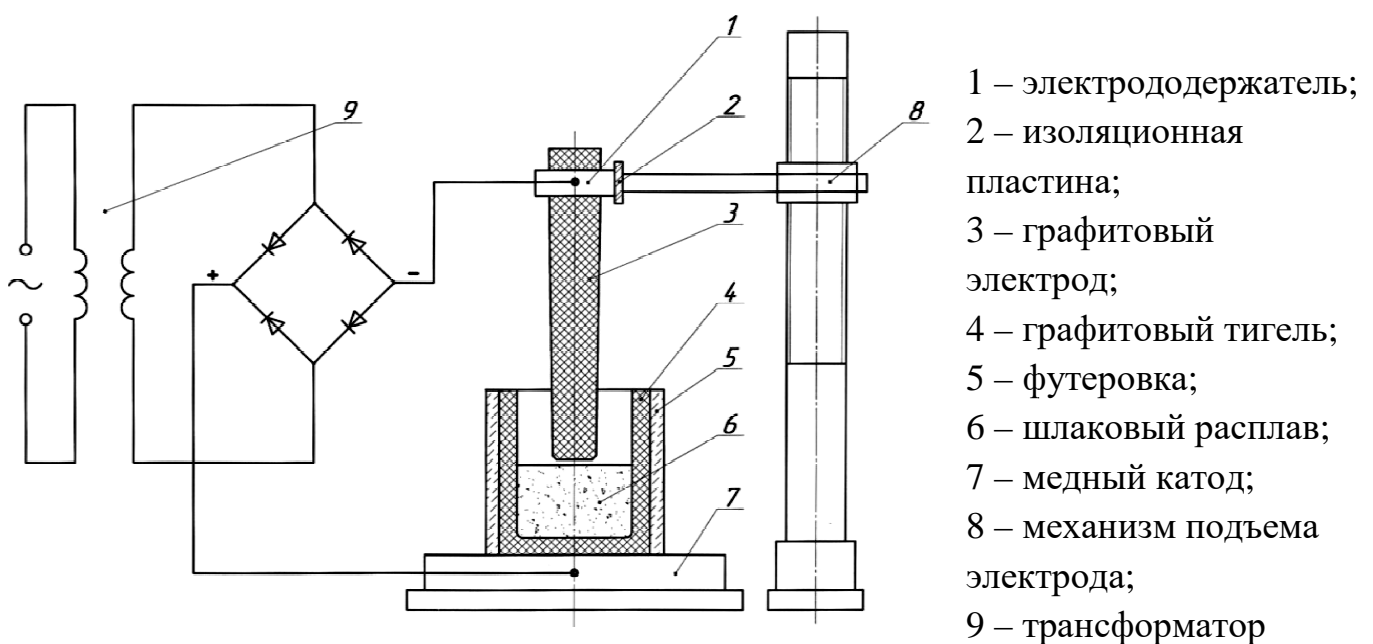


Рисунок 9 – Схема печи постоянного тока

Согласно полученным данным, совместная плавка шлака (6,4 % Zn) и пыли доменного производства (добавка 10 %) сопровождается образованием возгонов, оксидного расплава и металла. Силикатный шлак после охлаждения представляет собой стекло, содержащее 23,3 % Fe_{общ.} и 58,6 % SiO₂, с остаточным содержанием цинка около 0,01 %. Донная металлическая фаза состоит из железа с примесью 5,4% Cu и 0,6 % C. В уловленных возгонах обнаружено (масс. %) 60,1 Zn, 10,3 Fe_{общ.} и 0,7 Cu.

Отгонка цинка из рассматриваемой системы, включающей жидкий цинк содержащий шлак и пыли, осложнена обменными реакциями, связанными с переходом сульфида цинка из штейновых включений и пыли сначала в шлак, а затем в газовую фазу. Высокожелезистый шлак является обменной средой, обеспечивая реализацию указанных процессов.

Извлечение цинка в возгоны составляет 83 % при остаточном содержании железа в шлаке 28 % и приближается к 100 % для значений 23,3 % Fe_{общ.} Степень обеднения шлака по меди, рассчитанная по ее остаточному содержанию, достигает значений выше 96 %. В результате плавки шлака (20 мин) с добавлением пыли основные элементы по продуктам взаимодействия распределяются следующим образом, %:

элемент	металлическая фаза	шлак	возгоны
Zn	0	0	100
Cu	90	4	6
Fe	43	54	3

Аналогичные эксперименты проведены со шлаком, содержащим, %: 4,0 Zn, 0,8 Cu, 35,1 Fe, 30,5 SiO₂ и 0,9 S (шлак 2). Введение различных количеств доменной пыли (добавки до 20 %) в состав шихты приводит (Рисунок 10) к изменению содержаний цинка и меди в шлаке. Из представленных данных следует, что наиболее интенсивно отгонка цинка из шлака (4,0-6,4% Zn) и восстановление меди (0,8-1,0% Cu) проходят в начале (5 мин) процесса, когда их концентрация снижается до 0,2-1,5 и 0,3-0,8 %, соответственно.

На основании полученных данных, предложена технологическая схема (Рисунок 11) совместной переработки медеплавильного шлака и пыли доменного производства с применением печей постоянного тока, использование которых позволяет на стадии плавки снизить удельные расходы электродов и электроэнергии, увеличить срок эксплуатации футеровки агрегата и повысить его коэффициент полезного действия, а также снизить вредное влияние шумового эффекта на персонал.

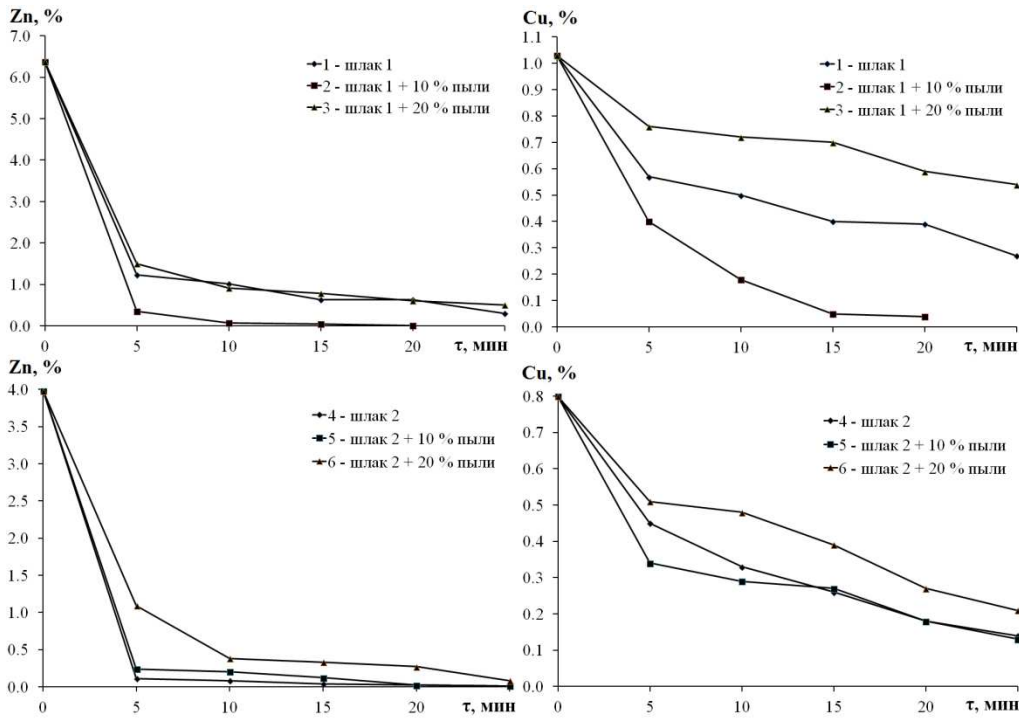


Рисунок 10 – Изменение содержаний цинка и меди в медеплавильном шлаке в ходе его переплава с доменной пылью в печи постоянного тока

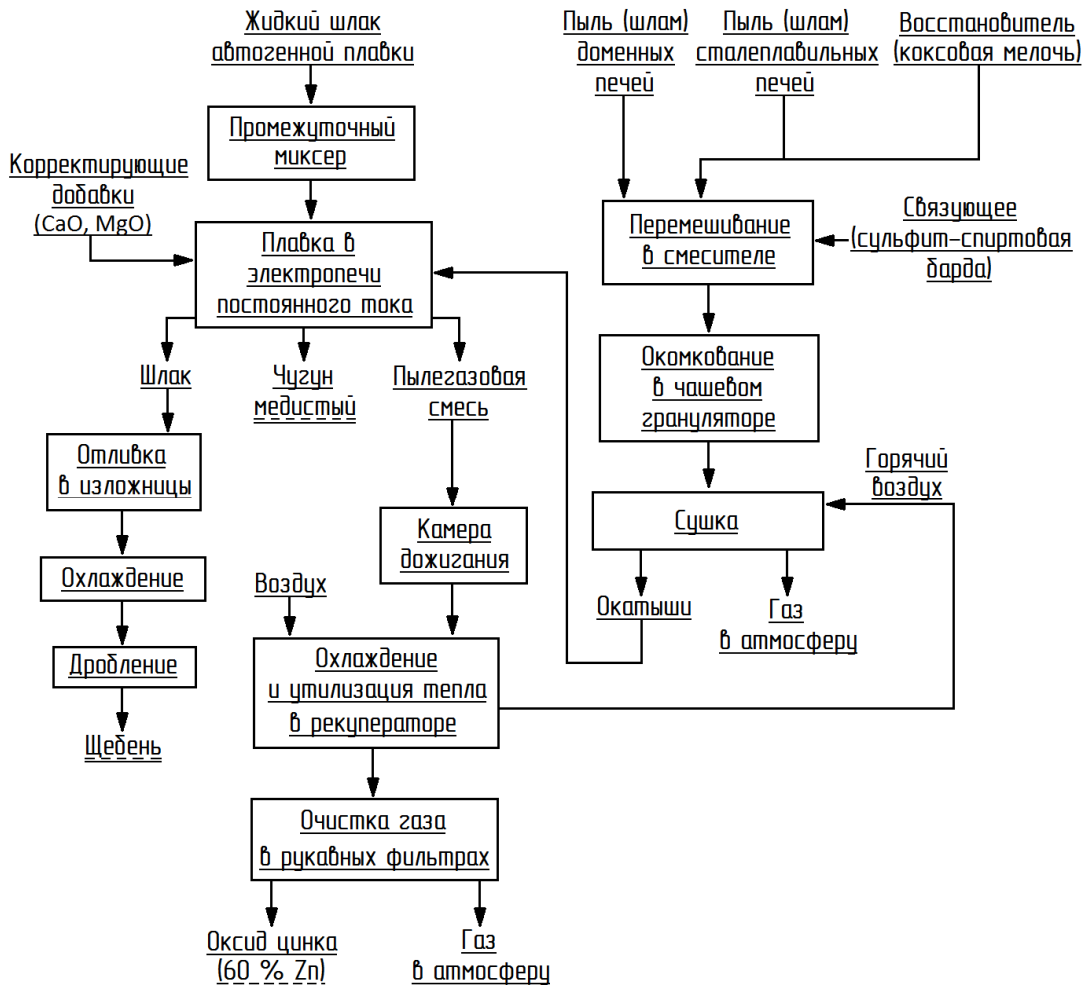


Рисунок 11 – Технологическая схема переработки шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов

После плавки образуется три товарных продукта: цинковые возгоны в виде пылегазовой смеси, обедненный шлак для производства строительных материалов и металл. Система пылеулавливания обеспечивает отделение твердых частиц в рукавных фильтрах. Цинковистая пыль по составу близка к цинковым концентратам и может быть переработана на профильных заводах. Выделенный в ходе плавки металл предполагается использовать на металлургических заводах с целью получения марочного чугуна. Обедненный по железу, меди и цинку шлак, после корректировки состава, представляет собой сырье для производства шлаковой ваты, литья или щебня.

Укрупненная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии и финансовые результаты реализации проекта свидетельствуют об эффективности производства по переработке техногенных цинксодержащих отходов (180 тыс. т медеплавильного шлака и 36 тыс. т доменной пыли) по рассмотренному варианту. Срок окупаемости инвестиций составляет 6 лет. Технология позволяет предотвратить экологический ущерб за счет уменьшения объема складирования отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснована перспективность электротермической переработки цинксодержащих техногенных отходов III и IV классов опасности, представленных цинксодержащими шлаками автогенной плавки сульфидных медно-цинковых концентратов и пылями (шламами) переделов черной металлургии с выделением товарных продуктов в виде цинковистых возгонов, медистого чугуна и шлакового щебня. Совместная переработка жидких шлаков и углеродсодержащих пылей позволяет с минимальными энергозатратами отогнать цинк, частично восстановить железо, сформировать фазу-коллектор меди и провести корректировку состава оксидного расплава.

2. Методами термодинамического моделирования показана возможность полной отгонки цинка из оксидного расплава в интервале температур 1800-3500°C, развивающихся в приэлектродной зоне печи постоянного тока. Добавка восстановителей (монооксид углерода, углеродсодержащие пыли черной металлургии) позволяют вести отгонку цинка при температурах 1450-1500 °С. Полное восстановление меди и цинка из шлака требует добавки не менее 15-20 % пылей (20% С) доменного производства. Совместную переработку шлаков и шламов сталеплавильного производства следует вести, для развития восстановительных реакций, с подшихтовкой углеродсодержащих материалов (5 % от шлака).

3. Измерениями термических и физико-химических свойств цинксодержащих шлаков установлено, что они относятся к оксидно-сульфидным системам, имеют низкие температуру плавления и вязкость в широких пределах изменения составов. Введение оксида кальция в шлаки позволяет на 50-100 °С снизить температуру плавления оксидной составляющей, в то время как температура плавления сульфидов практически не меняется. Относительно низкие значения вязкости шлаков в гомогенном состоянии определяют высокую интенсивность массообменных процессов в ходе металлургической обработки, напр., отгонки цинка, восстановления меди, растворения оксидных добавок. Корректировка состава шлака флюсами (CaO и MgO) расширяет область гомогенности высокожелезистых оксидных расплавов с повышенным отношением Fe^{3+}/Fe^{2+} .

4. Методами математической статистики установлены зависимости изменения свойств шлака ($t_{\text{сульф.}}$, $t_{\text{ликвидуса}}$, $t_{\text{кр.}}$, $t_{\text{н.кр.}}$ и E_{η}) от состава расплавов. Выявленные закономерности охватывают область, характерную для автогенной плавки медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова, и позволяют прогнозировать свойства шлаков и корректировать режимы пирометаллургических процессов.

5. Впервые выявлены формы нахождения цинка в пыли доменных печей в виде тонкого слоя на поверхности механически вынесенных частиц гематита. Помимо цинка в поверхностном слое обнаружены сера и кислород, что позволило предположить формы его нахождения в виде оксида, сульфата и сульфида, образование которых обусловлено особенностями и изменениями состава газов (SO_2 , CO) доменных печей. В шламе газоочистки сталеплавильных печей основное количество цинка связано в ферритные соединения.

6. Жидкий высокожелезистый шлак, рассматриваемый как среда для реализации массообменных процессов, обеспечивает взаимодействие сульфидов цинка, содержащихся в штейне и пыли, с оксидами железа и образование ZnO . Это позволяет достичь высокой полноты извлечения цинка в ходе последующих реакций с восстановителями. Аналогичным образом шлаковый расплав выступает в качестве обменной среды при извлечении меди и переводе её из сульфидов в металл. Даже частичный перевод железа в металлическое состояние (в ходе восстановления железа из пыли) интенсифицирует отгонку цинка и обеспечивает формирование фазы-коллектора меди.

7. В укрупнено-лабораторном масштабе в печи постоянного тока испытана восстановительная плавка шлака совместно с доменной пылью. Достигнуты низкие (около 0,1 %) содержания цинка и меди в оксидном расплаве, выделены возгоны с содержанием цинка около 60 % и металлический продукт (0,6 % C, 5,4 % Cu, Fe –

остальное). Уловленные возгоны по содержанию цинка близки к сырью, перерабатываемому на цинковых заводах, но высокое содержание в них меди требует использования технологии, реализованной на ОАО «ЧЦЗ» для сложных дисперсных отходов.

8. Обоснована и предложена технологическая схема совместной переработки жидких цинксодержащих шлаков медеплавильного производства и пылей (шламов) переделов черной металлургии в печи постоянного тока, включающая стадии: подготовки пыли (окомкование), сушку окатышей, их наплавление на жидкий шлак в печи постоянного тока, отделение товарных продуктов в виде цинковистых возгонов, медистого чугуна и шлака для производства строительных материалов. Извлечение меди и цинка из шлака в товарные продукты достигают 90 и 99 %, соответственно. Укрупненная технико-экономическая оценка технологии свидетельствует об эффективности производства, срок окупаемости которой составляет 6 лет.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. В плане развития разрабатываемого направления предполагается проведение исследований по вовлечению в пирометаллургическую переработку других видов техногенных отходов и вторичного цинксодержащего сырья. Полученные в настоящей работе результаты предлагается использовать для создания технологии совместной переработки цинксодержащих шлаков и пылей (шламов) на медеплавильных заводах, напр., ОАО «СУМЗ», что позволит расширить сырьевую базу цинкового производства. Результаты исследования целесообразно использовать в курсах подготовки инженеров и магистров по специальностям «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов», «Металлургия цветных металлов» и «Экология и природопользование».

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Селиванов, Е. Н. Влияние степени окисленности железа на вязкость шлаков системы $\text{FeO}_x\text{-CaO}$ / Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков // *Металлы*. – 2013. – № 5. – С. 18-23.

2. Тюшняков, С. Н. Оценка скорости отгонки цинка из шлака в печи постоянного тока / С. Н. Тюшняков, Е. Н. Селиванов, В. М. Чумарев // *Цветные металлы*. – 2013. – № 12. – С. 13-17.

3. Тюшняков, С. Н. Термодинамическое моделирование фазообразования при охлаждении цинксодержащего медеплавильного шлака / С. Н. Тюшняков, Е. Н. Селиванов // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т. 43. – № 9. – С. 102-107.

4. Тюшняков, С. Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из медеплавильного шлака / С. Н. Тюшняков, Е. Н. Селиванов // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43. – № 9. – С. 108-115.

5. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates / E. Selivanov, R. Gulyaeva, S. Istomin, V. Belyaev, S. Tyushnyakov and A. Vykov // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C). – 2015. – V. 124. – № 2. – P. 88-95.

В других изданиях:

6. Танутров, И. Н. Перспективы использования печей постоянного тока для совместной переработки шлака автогенной плавки медных концентратов и шламов черной металлургии / И. Н. Танутров, Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков // Цветная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 43-47.

7. Переработка хвостов флотации шлаков / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, С. Н. Тюшняков, В. М. Чумарев, В. Н. Колмачихин // Матер. XVII Межд. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть, 2012. – С. 41-46.

8. Термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления цинковых кеков / Л. Ю. Удоева, Е. Н. Селиванов, В. М. Чумарев, С. Н. Тюшняков // Матер. XVII Межд. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть, 2012. – С. 204-208.

9. Технология выделения свинца и цинка из пыли медеплавильного производства / Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков, В. М. Чумарев, Е. С. Корепанова // Тр. Межд. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». – Екатеринбург : УИПЦ, 2012. – С. 467-470.

10. Селиванов, Е. Н. Особенности отгонки цинка из шлаков автогенной плавки медно-цинковых концентратов в печах различного типа / Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков // Сб. докл. четвертого межд. конгр. «Цветные металлы-2012». – Красноярск : ВЕРСО, 2012. – С. 112-118.

11. Тюшняков, С. Н. Применение печей постоянного тока при переработке цинковистых шлаков / С. Н. Тюшняков, Е. Н. Селиванов, В. М. Чумарев // Тр. межд. науч.-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13)». – СПб. : Изд-во Политехн. Ун-та, 2013. – С. 747-753.

12. Оптимизация свойств шлаков автогенной плавки медно-цинковых концентратов / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, В. В. Беляев, С. А. Истомина, С. Н. Тюшняков // Тр. науч.-практ. конф. с межд. участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с

использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург : УИПЦ, 2013. – С. 189-193.

13. Селиванов, Е. Н. Сульфидирование шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов / Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков, Д. А. Толокнов // Тр. конгр. с межд. участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». – Екатеринбург : УрО РАН, 2014. – С. 539-544.

14. Тюшняков, С. Н. Сульфидирование цинксодержащего медеплавильного шлака пиритным концентратом / С. Н. Тюшняков // Сб. матер. XI Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М. : ИМЕТ РАН, 2014. С. 479-481.

15. Влияние свойств шлака на потери меди при автогенной плавке медно-цинковых концентратов / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, С. А. Истомина, В. В. Беляев, С. Н. Тюшняков // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья». – Екатеринбург : УМЦ УПИ, 2014. – С. 177-184.

16. Селиванов, Е. Н. Вязкость высокоосновных шлаков системы FeO_x -CaO-MeO / Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков // Сб. тр. Межд. науч. Конф. «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А. М. Самарина. – М. : ИМЕТ РАН, 2012. – С. 93.

17. Восстановление цинккальциевого оксисульфида монооксидом углерода / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, А. Н. Мансурова, С. Н. Тюшняков // Сб. тр. Межд. науч. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А. М. Самарина. – М. : ИМЕТ РАН, 2012. – С. 86.