



Оригинальная статья

УДК 669.541.1

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-581-589

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2370>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКАХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Г. Адиллов, А. Д. Поволоцкий, В. Е. Рошчин

Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. В отвалах медеплавильных предприятий Российской Федерации накоплено свыше 110 млн т шлака и их количество продолжает увеличиваться. Экологические налоги и затраты на содержание отвалов требуют значительных расходов, что делает необходимым возможно более полную утилизацию этих отходов производства. В то же время в этих шлаках содержатся ценные элементы, в частности, железо, медь, цинк, селен, мышьяк и некоторые другие, извлечение которых может сделать утилизацию шлаков рентабельной. В работе приведены результаты термодинамического расчета поведения элементов медеплавильного шлака в смеси с углеродом при нагреве. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса ТЕРРА. Проанализировано влияние температуры процесса в интервале 600 – 1750 °С на восстановление железа, цинка и кремния при количестве в системе углерода, соответствующем стехиометрии реакций восстановления железа и превышающем стехиометрическое. Установлено, что при нагреве выше 650 °С в системе появляется металлическое железо, а его полное восстановление завершается при 1250 °С. Появление металлического цинка наблюдается в двух температурных интервалах: в первом наблюдается появление цинка с одновременным понижением концентрации оксида цинка, во втором – повышение концентрации металлического цинка при одновременном понижении концентрации сульфида цинка. При температуре выше 1650 °С в системе появляется кремний. В лабораторных условиях опробованы процессы твердофазного восстановления железа с улавливанием оксида цинка и разделением продуктов восстановления. Установлено, что в результате пирометаллургического разделения плавлением продуктов восстановления могут быть получены сплавы железа с углеродом (сталь и чугун) и сплавы с повышенным содержанием кремния. Полученные результаты могут быть использованы при разработке теоретических и технологических основ переработки медеплавильных шлаков, которые существующими технологиями не перерабатываются.

Ключевые слова: шлак, переработка, пирометаллургия, восстановление, углерод, кислород, анион, катион

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 20-38-90109; Российского фонда фундаментальных исследований и Челябинской области № 20-48-740034.

Для цитирования: Адиллов Г., Поволоцкий А.Д., Рошчин В.Е. Термодинамическое моделирование восстановления металлов в медеплавильных шлаках и экспериментальная проверка результатов // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 581–589.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>

Original article

ТHERMODYNAMIC MODELING OF METAL REDUCTION IN COPPER-SMELTING SLAGS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF ITS RESULTS

G. Adilov, A. D. Povolotskii, V. E. Roshchin

South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

Abstract. Over 110 million tons of slag were accumulated in the dumps of the Russian copper-smelting enterprises, and their number is increasing. Environmental taxes and dumps maintenance costs are burdensome, which makes it necessary to make the most complete disposal of these production wastes. At the same time, these slags contain valuable elements, in particular, iron, copper, zinc, selenium, arsenic and some others, the extraction of which can make recycling profitable. The paper presents the results of a thermodynamic calculation of the behavior of copper-smelting slag elements in the mixture with carbon during heating. Modeling was performed using the TERRA software package. The influence of the process temperature in the range of 600 – 1750 °C on reduction of iron, zinc and silicon was analyzed at the amount of carbon in the system corresponding to the stoichiometry of iron reduction reactions and exceeding the stoichiometric one. It was established that when heated above 650 °C, metallic iron appears in the system, and its full reduction is completed at 1250 °C. The appearance of metallic zinc is observed in two temperature ranges: in the first, appearance of zinc is observed with a simultaneous decrease in concentration of zinc oxide; in the second, an increase in concentration of metallic zinc with a simultaneous decrease in concentration of zinc sulfide. At temperatures above 1650 °C, silicon appears in the system. Under laboratory

conditions, the processes of solid-phase reduction of iron with the capture of zinc oxide and separation of the reduction products were tested. It was established that as a result of pyrometallurgical separation by melting reduction products, iron-carbon alloys (steel and cast iron) and alloys with high silicon content can be obtained. The results of the work can be used in development of theoretical and technological foundations for the processing of copper smelting slags, which are not processed by existing technologies.

Keywords: slag, processing, pyrometallurgy, reduction, carbon, oxygen, anion, cation

Funding: The research was supported by the RFBR in the framework of scientific project No. 20-38-90109, as well as by the RFBR and the Chelyabinsk region in the framework of scientific project No. 20-48-740034.

For citation: Adilov G., Povolotskii A.D., Roshchin V.E. Thermodynamic modeling of metal reduction in copper-smelting slags and experimental verification of its results. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 581–589. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях черной и цветной металлургии образуется большое количество техногенных отходов, в том числе шлаков, которые складываются в отвалах. Одним из таких шлаков является медеплавильный, образующийся при выплавке сульфидного штейна в процессах производства меди. Согласно оценкам на каждую тонну выплавляемой меди образуется 2,2 т шлака [1]. По срокам хранения шлаки подразделяют на свежие, лежалые и старые лежалые [2, 3]. В медеплавильных шлаках содержится 35–45 % железа, около 0,4–0,5 % меди, примерно 3,5 % цинка и 1,5 % серы при некотором количестве золота (примерно 1,3 г/т), серебра (примерно 11 г/т) и редкоземельных металлов, а старые лежалые шлаки характеризуются еще более высоким (до 2 %) содержанием меди [4]. В связи с этим медеплавильные шлаки являются ценным вторичным ресурсом для переработки с целью извлечения полезных компонентов и последующей утилизации вторичных шлаков. Однако более 80 % медеплавильного шлака не утилизируется, а хранится в отвалах. Это позволяет считать его не только ценным, но и потенциально опасным материалом: при хранении в отвалах с точки зрения экологии он является источником загрязнения почвы и водоемов тяжелыми элементами. По количеству объемов хранящегося медеплавильного шлака Россия занимает четвертое место в мире после Китая, Японии и Чили [5]. Основная часть «медного пояса» России находится в Уральском регионе, где накоплено свыше 110 млн т шлаков.

Поиски рациональных схем переработки и утилизации медеплавильных шлаков продолжаются в течение длительного времени, однако рациональная технология их переработки до сих пор не найдена. С целью утилизации шлак в ограниченных объемах используют как наполнитель бетона при получении строительных изделий. Однако использование шлака в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в нем тяжелых металлов (приводит к расслоению бетона).

С целью извлечения из шлаков редкоземельных и благородных металлов применяют гидрометаллургический [6] и биогидрометаллургический [7, 8] ме-

тоды. Однако они не позволяют не только извлечь все полезные компоненты из шлака, но и утилизировать оксидную часть шлакового остатка. Кроме того, гидрометаллургический и биогидрометаллургический методы являются малопродуктивными и не позволяют ликвидировать шлаковые отвалы. Для извлечения из медеплавильных шлаков кобальта и некоторых других цветных металлов используют восстановительно-серо-водородную плавку [9–15].

С учетом количества содержащихся в шлаке металлов самую высокую стоимость имеет железо, а на втором месте – цинк. Поэтому извлечение именно этих элементов представляет наибольший экономический интерес. Для их извлечения некоторое количество медеплавильных шлаков может быть использовано в агломерате для доменной плавки. Однако тяжелые цветные металлы, в том числе медь, являются вредными неудаляемыми примесями в черной металлургии, существенно ухудшающими механические свойства стали машиностроительного назначения. Поэтому медьсодержащие отходы нежелательно использовать на металлургических заводах в существующих в настоящее время технологических процессах.

С учетом изложенных обстоятельств рациональной схемой могла бы быть комплексная технология переработки медеплавильных шлаков, включающая биогидрометаллургическое и гидрометаллургическое извлечение благородных и редкоземельных металлов с последующим извлечением из отходов гидрометаллургической переработки цинка и железа специально разработанными пирометаллургическими методами [16–18] с получением востребованных сплавов на основе железа и утилизацией вторичных шлаков путем производства востребованных оксидных материалов.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование и экспериментальное подтверждение возможности получения из отвальных шлаков медеплавильного предприятия цинка и сплавов железа с углеродом или сплавов на основе железа с высоким содержанием кремния.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Термодинамическое моделирование провели с использованием программного комплекса ТЕРРА [16–21].

В качестве исходного состава оксидного материала при термодинамическом расчете приняли состав отвального шлака Карабашского медеплавильного комбината, основными железосодержащими минеральными фазами которого являются магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, фаялит $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, пироксен $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе задавали исходя из стехиометрии реакций восстановления железа. Химический состав исходного шлака приведен в табл. 1.

Состав оксидного раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора. В качестве составляющих раствора оксидной фазы принимали как индивидуальные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MgO , CaO), так и ассоциаты (Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , CaSiO_3 , $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Сера в шлаке может присутствовать в виде сульфидов CaS и MnS , которые также были включены в состав исходной оксидной фазы. Для металлической фазы приняли следующие основные составляющие: Fe , C , Si , FeS , Fe_3C . В качестве постоянного параметра системы приняли общее давление 0,1 МПа (1 атм.). Для выполнения расчетов в базу данных термодинамических констант веществ программы ТЕРРА были введены недостающие данные для фаялита. В расчете использованы следующие данные: $\Delta_f H_{298}^\circ = -118,432$ кДж; $S_{298}^\circ = 349,23$ Дж/(моль·К); $C_p^\circ = 176,0 - 8,808 \cdot 10^{-3} - 2,471 T^{-2} \cdot 10^{-5} - 3,889 T^{-2} \cdot 10^{-5}$ в интервале температуры 25 – 1187 °С [22, 23]. Расчет провели с шагом 50 °С до температуры 1750 °С. После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров состояния равновесия (давление, температура) программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, о которых есть сведения в базе данных. Далее программа методом итерационных расчетов определяет вещества и их количество, сумма энтропии которых при заданных термодинамических параметрах обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы. Особенностью этой методики моделирования является то, что она не оперирует уравнениями химических реакций. Исходной информацией являются химические формулы и количество веществ. При моделировании исходный состав задается точно, а какой продукт получится и сколько – заранее предсказать нельзя.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Основываясь на полученных результатах термодинамического расчета, в лабораторных условиях были проведены эксперименты по вельцеванию цинка (восстановлению цинка в твердой фазе и улавливанию в виде оксида окислившегося в газовой фазе цинка) и твердофазному восстановлению железа с последующим пирометаллургическим разделением продуктов восстановления и получением стали, чугуна и сплава с повышенным содержанием кремния. Эксперименты по вельцеванию цинка проводили в лабораторной дуговой электропечи, в качестве осадителя оксида цинка использовали графитовый электрод. Температура ванны во время вельцевания цинка была примерно 1600 °С. В качестве шихты в этом эксперименте использовали окатыши на основе медеплавильного шлака с добавками угля и связующего. В результате получали цинк, осажженный на электроде, сплав железа с углеродом и шлак в ванне печи. Эксперименты по твердофазному восстановлению железа проводили в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана) при температуре 980 °С и выдержке 1 ч. В качестве шихты использовали механическую смесь медеплавильного шлака и угля. После твердофазного восстановления железа в медеплавильных шлаках были проведены эксперименты по пирометаллургическому разделению продуктов восстановления. Для разделения продукты твердофазного восстановления плавляли в печи сопротивления с использованием корундового тигля или в индукционной печи с графитовым тиглем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При расходе углерода в количестве, соответствующем стехиометрии реакций восстановления железа, в системе в интервале температур 600 – 1300 °С существуют следующие элементы и соединения: C , CO , CO_2 , Al_2O_3 , Zn , ZnO , ZnS , FeS , Cu , Cu_2S , Fe , MgSiO_3 , CaS , CaSiO_3 , SiO_2 (рис. 1, а, б).

Возможность появления цинка в газовой фазе системы наблюдается в двух температурных интервалах. В первом температурном интервале (750 – 810 °С) цинк появляется за счет восстановления его углеродом из оксида цинка. Во втором температурном интервале

Таблица 1

Химический состав исходного шлака

Table 1. Chemical composition of the initial slag

Элемент	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
Содержание, % (по массе)	34,1	0,9	1,6	11,6	1,1	1,9	43,6	0,7	3,2	1,3
Содержание, % (ат.)	59,7	1,1	1,6	11,6	0,9	1,4	21,8	0,3	1,4	0,2

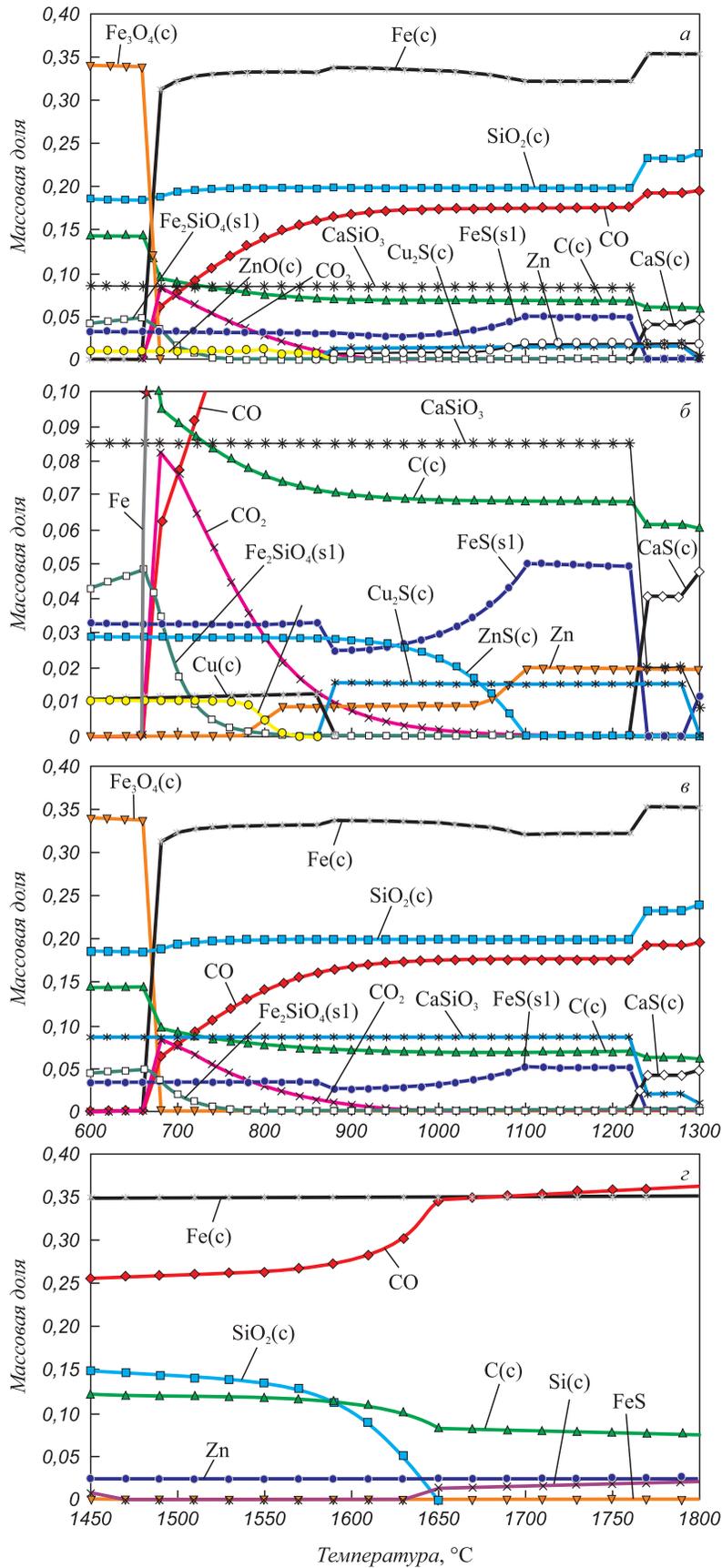


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета при количестве углерода в системе согласно стехиометрии реакций восстановления железа (а, б) и в системе с высоким содержанием углерода (в, з)

Fig. 1. Results of thermodynamic calculation for the amount of carbon in the system according to the stoichiometry of iron reduction reactions (a, б) and in the system with a high carbon content (в, з)

(1020 – 1100 °С) количество цинка в газовой фазе увеличивается при уменьшении концентрации сульфида цинка и повышении концентрации сульфидов железа и меди (рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что в этом температурном интервале сульфиды железа и меди являются более устойчивыми по сравнению с сульфидом цинка. Повышение температуры до 1230 °С в системе приводит к появлению в системе более устойчивого при высокой температуре сульфида кальция при одновременном уменьшении количества сульфида железа и, соответственно, увеличении количества металлического железа.

Возможность появления металлического железа в термодинамической системе наблюдается в трех температурных интервалах: в интервале 650 – 670 °С железо появляется при снижении концентрации магнетита (рис. 1, а, в); в интервале 660 – 850 °С наблюдается понижение концентрации фаялита с одновременным ростом доли металлического железа (рис. 1, а – в); в интервале 1220 – 1250 °С повышение концентрации металлического железа наблюдается с увеличением концентрации сульфида кальция и оксида кремния с одновременным понижением концентрации сульфида железа (рис. 1, а, в).

При повышенном относительно стехиометрии реакций восстановления железа содержании углерода и росте температуры выше 1600 °С в системе происходит интенсивное восстановление кремния. Так как при этом в конденсированном состоянии в системе присутствуют железо, углерод и кремний, то это должно вести к образованию сплава железо – углерод – кремний.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И УЛАВЛИВАНИЯ ОКСИДА ЦИНКА

Температуру при восстановлении цинка в ванне дуговой печи вследствие влияния дуги измеряли лишь перед

сливом и в среднем она составляла примерно 1600 °С. В результате плавления получали три продукта:

- шлак, аналогичный получаемому индукционной плавкой продуктов твердофазного восстановления;
- оксид цинка, осажденный на электроде (рис. 2);
- слиток металла.

Оксид цинка осаждается на электроде в виде сыпучего порошка грязно-белого цвета. По химическому составу конденсат состоит в основном из оксида цинка, однако содержит серу, соединения железа и кремния:

	Содержание элемента, % (ат.)				
	O	Si	S	Fe	Zn
Спектр 1	50,2	0,6	0,1	0,3	48,6
Спектр 2	54,5	9,2	0,1	0,3	35,7

РЕЗУЛЬТАТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Восстановительный обжиг медеплавильного шлака проводили в герметизированной печи Таммана. Температуру восстановления в смеси порошков шлака и угля выбирали на 30 – 60 °С ниже температуры начала плавления шлака (примерно 1050 °С). После выдержки в печи Таммана при температуре 980 °С в течение 1 ч появились корольки железа размером 5 – 20 мкм с примесью меди, но чистые по содержанию серы (рис. 3, табл. 2). В результате восстановления при этой температуре в оксидной фазе исчез магнетит, но оксидное железо сохранилось в фаялите.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Полученные в корундовом тигле слитки металла близки по химическому составу к стали, однако содержат около 1 % (ат.) серы (рис. 4, а, табл. 2). Возможно, чистые по сере корольки металла, образовавшиеся

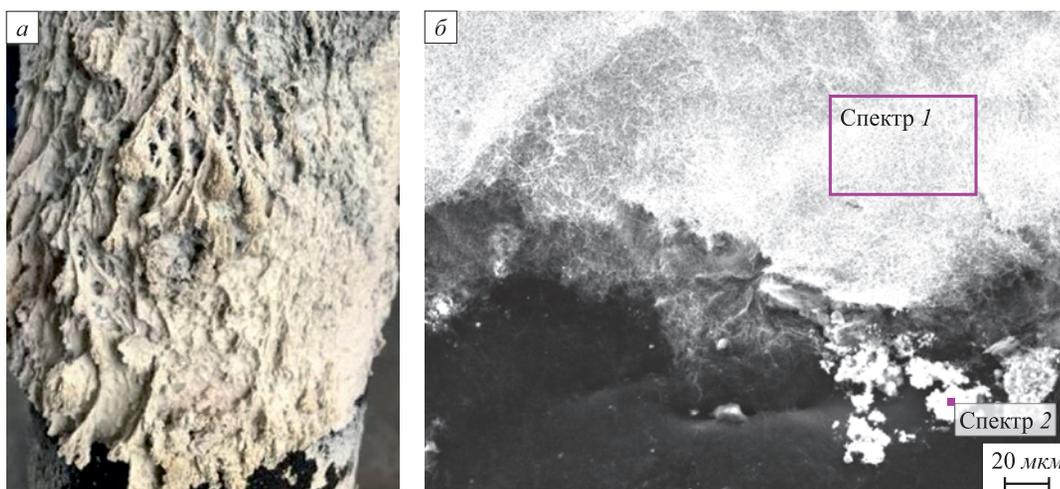


Рис. 2. Вид конденсата оксида цинка на электроде (а) и под электронным микроскопом (б)

Fig. 2. View of zinc oxide condensate on the electrode (a) and under the electron microscope (b)

Состав фаз после восстановления при температуре 980 °С

Table 2. Composition of the phases after reduction at 980 °C

Спектр	Содержание, % (ат.)									Фаза
	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe	Cu	Zn	
1	0	0,1	0,3	0,4	0,1	0	96,9	2,0	0,1	металл
2	59,0	0,2	4,5	22,5	4,7	0,30	7,5	0	1,3	шлак
3	54,0	2,1	0,1	15,9	0,4	0	25,4	0	2,0	фаялит

в процессе твердофазного восстановления, при плавлении вобрала в себя серу из остаточного шлака и золы угля. В результате плавления в индукционной печи получили чугуны и сплав с повышенным содержанием кремния (рис. 4, б, в). Для получения чугуна продукты металлизации расплавили и после непродолжительной выдержки в тигле сливали в изложницу. Полученный таким образом металлический слиток имел белый цвет в изломе и хрупко разрушался под молотом. По химическому составу и микроструктуре сплав сопоставим с чугуном (рис. 4, б). Для получения сплава с повышенным содержанием кремния продолжительность выдержки расплава в графитовом тигле увеличили до 10 – 15 мин. Полученный в результате разделения металлический слиток имел серый цвет в изломе и относительно легко раскалывался молотом. По химическому составу полученный металл является тройным сплавом железо – углерод – кремний с высоким содержанием кремния и практически не содержит серы (рис. 4, в).

Получаемый после разделения продуктов восстановления плавлением шлак имеет черный цвет и стекловиден в изломе. Основной составляющей шлака является оксид кремния, содержание которого зависит от

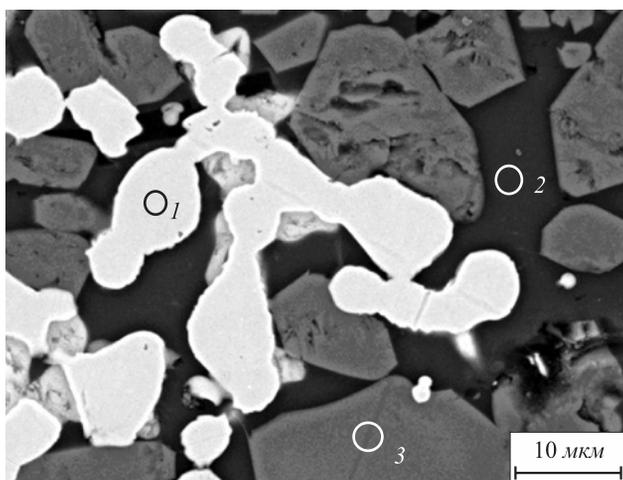


Рис. 3. Продукты восстановления в смеси порошков при температуре 980 °С и выдержке в течение 1 ч

Fig. 3. Reduction products in a mixture of powders at 980 °C and exposure for 1 hour

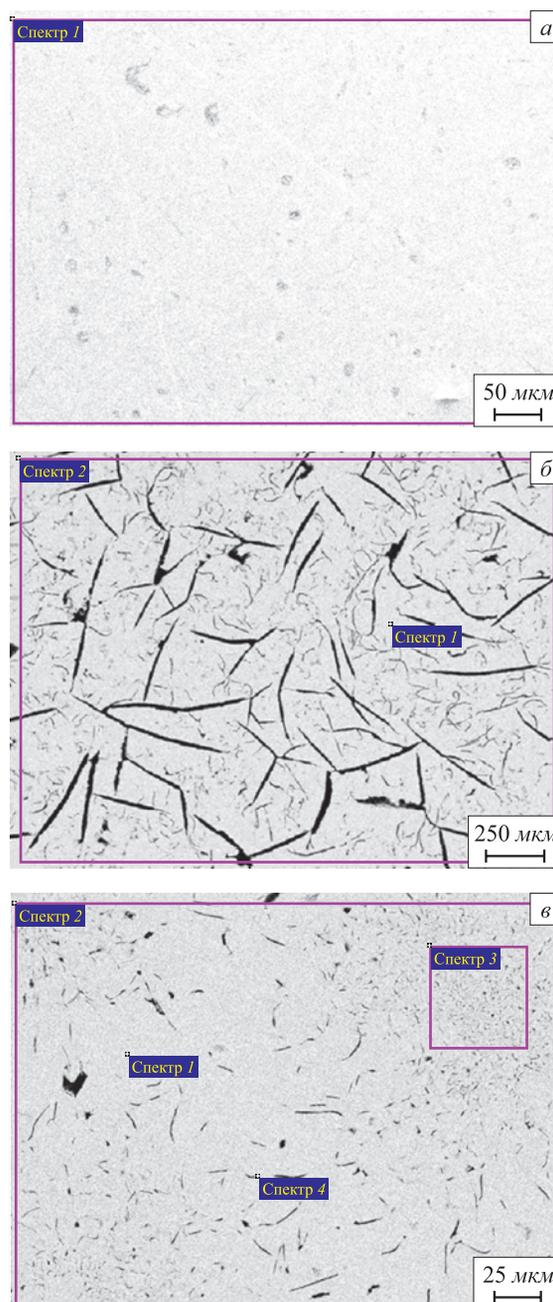


Рис. 4. Результаты пирометаллургического разделения продуктов металлизации в корундовом (а) и в графитовом (б, в) тигле

Fig. 4. Results of pyrometallurgical separation of metallization products in corundum (a) and graphite (b, v) crucibles

Т а б л и ц а 3

**Химический состав металлов
после пирометаллургического разделения**

*Table 3. Chemical composition of the metals
after pyrometallurgical separation*

Место анализа	Содержание, % (ат.)				
	C	Si	S	Fe	Cu
Спектр 1, а	1	2,1	0,1	96,3	0,4
Спектр 1, б	1	0,6	0,7	96,7	0,9
Спектр 2, б	5	0,8	0	92,9	1,2
Спектр 1, в	0	11,4	0	87,6	0,9
Спектр 2, в	2	11,2	0	85,4	1,2
Спектр 3, в	2	11,9	0,1	85,0	0,9
Спектр 4, в	16	9,5	0	73,1	1,4

способа разделения продуктов восстановления. После плавки в графитовом тигле содержание кремнезема в шлаке меньше по сравнению с его содержанием в шлаке после плавки в корундовом тигле. Содержание железа не более одного процента, в шлаке присутствуют также оксиды магния, алюминия и кальция. По химическому составу он аналогичен доменному шлаку, но с более низким содержанием оксида кальция. В шлаке присутствуют корольки металла (рис. 5), содержание элементов приведено ниже:

	Содержание элемента, % (ат.)							
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	58,1	2,6	6,7	20,6	0,1	11,2	0,7	0,1
Спектр 2	0	0	0	0,3	0	0,3	98,9	0,5

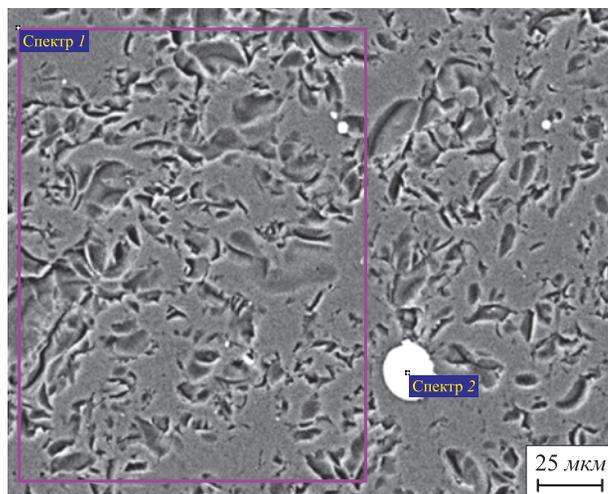


Рис. 5. Вид шлака, полученного в печи сопротивления с корундовым тиглем

Fig. 5. Type of slag obtained in a resistance furnace with a corundum crucible

Выводы

В результате термодинамического моделирования показана возможность получения из медеплавильного шлака пирометаллургическим процессом в температурном интервале 600 – 1750 °С трех продуктов: цинка; сплавов железа с углеродом и кремнием; шлака, состоящего из оксидов кремния, алюминия и магния. Экспериментально подтверждена возможность получения чугуна, стали и сплава железа с кремнием и шлака с низким содержанием оксидов железа, а также оксида цинка, образующегося в результате окисления цинка кислородом из окислительной атмосферы при плавлении в открытых агрегатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан, 2007. 238 с.
2. Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. Перспективы применения флотации для переработки экологически опасных лежалых шлаков медной плавки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 2. С. 336–343.
3. Сабанова М.Н. Интенсификация процесса флотации медного шлака в условиях водооборота: автореф. дис.... канд. техн. наук. М.: 2016. 23 с.
4. Лыкасов А.А. Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Chelyabinsk: Изд-во ЮУрГУ, 2017. 197 с.
5. ICSG, 2015: The World Copper Factbook 2015. International Copper Study Group. Lisbon-Portugal, 2015. 64 p.
6. Kho T.S., Swinbourne D.R., Lehner T. Cobalt distribution during copper matte smelting // Metallurgical and Materials Transactions B. 2006. Vol. 37. No. 2. P. 209–214. <https://doi.org/10.1007/BF02693150>
7. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. No. 6. P. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>
1. Sanakulov K.S., Khasanov A.S. Processing of Copper Production Slags. Tashkent: Fan, 2007, 238 p. (In Russ.).
2. Sabanova M.N., Orekhova N.N. Prospects for the use of flotation for processing environmentally hazardous stale copper-smelting slags. Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017, no. 2, pp. 336–343. (In Russ.).
3. Sabanova M.N. Intensification of the copper slag flotation process in water circulation conditions: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss. Moscow: 2016, 23 p. (In Russ.).
4. Lykasov A.A. Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Chelyabinsk: South Ural State University, 2017, 197 p. (In Russ.).
5. ICSG, 2015: The World Copper Factbook 2015. International Copper Study Group. Lisbon-Portugal, 2015, 64 p.
6. Kho T.S., Swinbourne D.R., Lehner T. Cobalt distribution during copper matte smelting. Metallurgical and Materials Transactions B. 2006, vol. 37, no. 2, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1007/BF02693150>
7. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes. Metallurgical and Materials Transactions B. 2010, vol. 41, no. 6, pp. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>

8. Bhavin Desai, Vilas Tathavadkara, Somnath Basub, Kaushik Vakil. Behavior of selenium in copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. P. 677–685.
9. Nadirov R., Syzdykova L., Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization // *Journal of Central South University*. 2017. Vol. 24. No. 12. P. 2799–2804. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3694-3>
10. Sukla L.B., Kar R.N., Panchanadikar V. Leaching of copper converter slag with *Aspergillus niger* culture filtrate // *Biometals*. 1992. Vol. 5. No. 3. P. 169–172. <https://doi.org/10.1007/BF01061324>
11. Muravyov M.I., Fomchenko N.V. Leaching of nonferrous metals from copper converter slag with application of acidophilic microorganisms // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2013. Vol. 49. No. 6. P. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0003683813060136>
12. Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. P. 889–898.
13. Sun S., Li H., Fan J., Li C., Liu Q. Recovery of cobalt from copper converter slag by reduction-sulfurization smelting at high temperature. In: *8th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2017. P. 459–468.
14. Gonzalez C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2005. Vol. 34. No. 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>
15. Li K.Q., Ping S., Wang H.Y., Ni W. Recovery of iron from copper slag by deep reduction and magnetic beneficiation // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013. Vol. 20. No. 11. P. 1035–1041. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0831-3>
16. Рошин В.Е., Потопов К.О. Селективное восстановление и пирометаллургическое извлечение железа из шламов медеплавильного производства // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2014. № 3 (14). С. 25–29.
17. Пат. 2460813 РФ. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд / Рошин В.Е., Рошин А.В., Рошин Е.В.; опубл. 10.09.2012. Бюл. № 25.
18. Пат. 2507277 РФ. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд, образованных твердыми оксидными растворами или оксидными химическими соединениями / Рошин В.Е., Рошин А.В.; опубл. 20.02.2014. Бюл. № 5.
19. Косдаулетов Н., Рошин В.Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 11–12. С. 952–959. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
20. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Sariev O., Tastanova L., Abdirashit A. Thermodynamic-diagram analysis of Fe–Ni–C–O system // *Metalurgija*. 2022. Vol. 61. No. 1. P. 261–264.
21. Makhambetov Y., Timirbayeva N., Baisanov S., Baisanov A., Shabanov E. Thermodynamic modeling of phase composition for Fe–Ca–Si–Al system // *Metalurgija*. 2021. Vol. 60. No. 1–2. P. 117–120.
22. O'Neill H.St.C. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite and magnetite // *American Mineralogist*. 1987. Vol. 72. No. 1–2. P. 67–75.
23. Салихов С.П., Сулеймен Б., Рошин В.Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовых руд // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 7. С. 560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>
8. Bhavin Desai, Vilas Tathavadkara, Somnath Basub, Kaushik Vakil. Behavior of selenium in copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts. Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016, pp. 677–685.
9. Nadirov R., Syzdykova L., Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization. *Journal of Central South University*. 2017, vol. 24, no. 12, pp. 2799–2804. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3694-3>
10. Sukla L.B., Kar R.N., Panchanadikar V. Leaching of copper converter slag with *Aspergillus niger* culture filtrate. *Biometals*. 1992, vol. 5, no. 3, pp. 169–172. <https://doi.org/10.1007/BF01061324>
11. Muravyov M.I., Fomchenko N.V. Leaching of nonferrous metals from copper converter slag with application of acidophilic microorganisms. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2013, vol. 49, no. 6, pp. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0003683813060136>
12. Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016, pp. 889–898.
13. Sun S., Li H., Fan J., Li C., Liu Q. Recovery of cobalt from copper converter slag by reduction-sulfurization smelting at high temperature. In: *8th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2017, pp. 459–468.
14. Gonzalez C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2005, vol. 34, no. 2, pp. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>
15. Li K.Q., Ping S., Wang H.Y., Ni W. Recovery of iron from copper slag by deep reduction and magnetic beneficiation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013, vol. 20, no. 11, pp. 1035–1041. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0831-3>
16. Roshchin V.E., Potapov K.O. Selective reduction and pyrometallurgical extraction of iron from copper-smelting slags. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2014, no. 3 (14), pp. 25–29. (In Russ.).
17. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Roshchin E.V. *Method of selective extraction of metals from complex ores*. Patent RF no. 2460813. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 25. (In Russ.).
18. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Method of selective extraction of metals from complex ores formed by solid oxide solutions or oxide chemical compounds*. Patent RF no. 2507277. *Byulleten' izobretenii*. 2014, no. 5. (In Russ.).
19. Kosdauletov N., Roshchin V.E. Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 11–12, pp. 952–959. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
20. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Sariev O., Tastanova L., Abdirashit A. Thermodynamic-diagram analysis of Fe–Ni–C–O system. *Metalurgija*. 2022, vol. 61, no. 1, pp. 261–264.
21. Makhambetov Y., Timirbayeva N., Baisanov S., Baisanov A., Shabanov E. Thermodynamic modeling of phase composition for Fe–Ca–Si–Al system. *Metalurgija*. 2021, vol. 60, no. 1–2, pp. 117–120.
22. O'Neill H.St.C. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite and magnetite. *American Mineralogist*. 1987, vol. 72, no. 1–2, pp. 67–75.
23. Salikhov S.P., Suleimen B., Roshchin V.E. Selective reduction of iron and phosphorus from oolite ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 7, pp. 560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Галымжан Адиллов, инженер-исследователь, аспирант кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: adilovg@susu.ru

Galymzhan Adilov, Research Engineer, Postgraduate of the Chair "Pyrometallurgical Processes", South Ural State University
E-mail: adilovg@susu.ru

Александр Давидович Поволоцкий, к.т.н, директор Научно-образовательный центра «Металлургия», Южно-Уральский государственный университет
E-mail: adp@mail.ru

Василий Ефимович Роцин, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: roshchinve@susu.ru

Aleksandr D. Povolotskii, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Scientific and Educational Center “Metallurgy”, South Ural State University
E-mail: adp@mail.ru

Vasilii E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Chair “Pyrometallurgical Processes”, South Ural State University
E-mail: roshchinve@susu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Г. Адиллов – аналитический обзор по теме статьи, проведение расчетов с использованием программного комплекса TERRA, подготовка текста и иллюстраций статьи.

А. Д. Поволоцкий – определение химического и фазового состава исходных материалов, подбор недостающих термодинамических характеристик химических соединений.

В. Е. Роцин – постановка и решение задачи, анализ результатов расчета, редактирование текста и иллюстраций.

G. Adilov – analytical review on the article topic, calculations using the TERRA software package, preparation of the text and illustrations.

A. D. Povolotsky – determination of chemical and phase composition of the raw materials, selection of missing thermodynamic characteristics of the chemical compounds.

V. E. Roshchin – statement and solution of the problem, analysis of the calculation results, editing the text and illustrations.

Поступила в редакцию 09.12.2021
 После доработки 29.12.2021
 Принята к публикации 10.01.2022

Received 09.12.2021
 Revised 29.12.2021
 Accepted 10.01.2022