

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОКАТЫШЕЙ

© 2018 г. Г.В. Скопов

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 13.03.17 г., доработана 09.08.17 г., подписана в печать 06.10.17 г.

Рассматриваются результаты исследования кинетики окисления окатышей из медного концентрата Гайского горно-обогатительного комбината в условиях регулируемого конвективного тепло- и массообмена при минимальном значении радиационной составляющей теплообмена между потоком нагретого (до 450–700 °С) газообразного окислителя (воздуха) и окатышем. Отмечается, что с увеличением расхода воздуха скорость начальных стадий окисления снижается, хотя расчетами установлено, что подвод окислителя к поверхности окатыша не должен лимитировать этот процесс. Приводятся выведенные автором формулы для определения продолжительности нагрева окатыша до температур начала окисления и нагретого воздуха. Установлено, что с увеличением механической прочности окатышей скорость и полнота их окисления снижаются. Положительное влияние повышения расхода окислителя (воздуха) на скорость окисления в условиях отсутствия внешнEDIффузионного торможения объясняется уменьшением продолжительности нагрева окатыша. При температурах 450–500 °С и прочности окатышей 718,1 и 932,0 Н экспериментальное значение энергии активации ($E = 155,1 \div 337,1$ кДж/моль) характерно для кинетического или переходного режима, а при 500–700 °С – для диффузионного ($E = 33,3 \div 57,4$ кДж/моль). Определен коэффициент эффективной диффузии в порах оксидного слоя для изотермического участка кинетической кривой при температуре 600 °С. Диффузия на указанном участке осуществляется в режиме Кнудсена.

Ключевые слова: медьсодержащие окатыши, окисление, кинетика, прочность.

Скопов Г.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: skopov49@mail.ru, skopov@ugmk.com.

Для цитирования: Скопов Г.В. Кинетика окисления сульфидных медьсодержащих окатышей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-13-20.

Skopov G.V.

Oxidation kinetics of sulfide copper bearing pellets

This paper studies the results of investigating oxidation kinetics of pellets from copper concentrate produced by Gaisky GOK under conditions of controlled convective heat and mass exchange at the minimum radiation component of heat transfer between heated (450–700 °C) gaseous oxidant (air) and pellets. It was found that as the air consumption increases, the initial oxidation decelerates though theoretically it was proved that the oxidant contact with pellet surface does not limit the process. The paper includes formulas deduced by the author for calculating the period of pellet heating up to temperature of initial oxidation and heated air. It was determined that the higher mechanical strength of pellets decreases the speed and completeness of pellet oxidation. The positive effect of increased oxidant (air) consumption on the oxidation speed due to the lack of external diffusion slow-down is explained by a shorter pellet heating period. Experimental activation energy ($E = 155,1 \div 337,1$ kJ/mole) is typical for kinetic or transition mode at 450–500 °C and pellet strength 718,1 and 932,0 N, and for diffusion mode ($E = 33,3 \div 57,4$ kJ/mole) at 500–700 °C. The ratio of efficient diffusion in active layer pores was calculated for an isometric part of the kinetic curve at 600 °C. The indicated part shows Knudsen diffusion.

Keywords: copper-containing pellets, oxidation, kinetics, strength.

Skopov G.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of non-ferrous metals, Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: skopov49@mail.ru, skopov@ugmk.com.

Citation: Skopov G.V. Kinetika okisleniya sul'fidnykh med'soderzhashchikh okatyshei. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-13-20.

Введение

В последнее время в мире появилось много разновидностей автогенных способов плавки сульфидного сырья [1], которые можно объединить в четыре группы:

— на поверхности расплава;

— непосредственно в массе расплава;

— во взвешенном состоянии;

— шахтная плавка окускованного (окатыши или брикеты) сырья.

Для взвешенной и шахтной плавки характер-

но окисление сульфидов в твердом состоянии газообразным кислородом. В первом случае в шихтокислородном факеле интенсивно окисляются очень мелкие и сухие частицы флотационного концентрата, и разогрев их до плавления идет очень быстро; во втором — куски (15—100 мм) концентрата с влажностью 5—7 % начинают окисляться в постепенно разогреваемом слое шихты в средних горизонтах шахтной печи, где температура и содержание кислорода в атмосфере печи становятся достаточно высокими [2].

Исследование столба шихты в полупромышленной шахтной печи, в которой в автогенном режиме на обогащенном кислородом дутье перерабатывался окускованный медный концентрат Гайского ГОКа, показало, что при общей степени десульфуризации $D_s = 77\div 80\%$ около 55—65 % приходится на окисление твердых сульфидов и лишь 15—22 % — на окисление жидких [3].

Исследованиям кинетики окисления твердых сульфидов цветных металлов и железа (как индивидуальных, так и в составе руд и концентратов) посвящено большое количество работ. При этом авторы преимущественно изучали поведение измельченных с разной степенью образцов, помещенных в огнеупорные тигли, лодочки или в кипящий слой [4, 5]. Большинство имеющихся в литературе данных относятся к окислению окатышей из медно-никелевых сульфидных концентратов в условиях агломерирующего обжига [6—8].

В работе [6] отмечалось преобладающее влияние на степень десульфуризации температуры (700—1100 °С) и продолжительности обжига. С повышением расхода дутья величина D_s возрастала по параболическому закону, на основании чего сделан вывод о лимитировании окисления доставкой кислорода к поверхности окатыша. Это подтверждалось тем, что концентрация кислорода в дутье (6—21 об.%) влияла на степень десульфуризации значительно меньше, чем расход дутья. На диффузионный характер окисления при $t = 700\div 950$ °С указывало низкое значение энергии активации (17,2 кДж/моль). С ростом диаметра окатыша (6—14 мм) значения D_s при прочих равных условиях уменьшались. Основной продукт окисления медно-никелевых окатышей — магнетит, образующий оболочку на их поверхности. По нашей оценке, число Рейнольдса в этих экспериментах при $t = 950$ °С находилось в пределах $Re = 5\div 38$, что и предопределяло внешнидиффузионный режим окисления.

Авторами работы [7] установлено сильное влияние на кинетику десульфуризации отдельного окатыша расхода воздуха. При изменении последнего с 0,1 до 0,7 л/мин величина D_s возрастала с 19,6 до 32,5 %. Как и в предыдущей работе, это указывает на недостаточно высокую скорость потока окислителя и наличие внешнидиффузионного торможения.

В работе [8] в результате изучения кинетики обжига окатышей и их минералогической структуры уже при 750 °С были обнаружены диссоциация и окисление сульфидов с образованием на поверхности окатыша пористой оболочки, состоящей преимущественно из магнетита. Отмечено распространение окисления на глубину 1 мм, причем, по мнению авторов, кислород легко диффундирует через поры оболочки. При более высоких температурах (800—1000 °С) формируется плотная магнетитовая пленка, снижающая скорость окисления сульфидов, и они начинают плавиться. Дальнейшее повышение температуры до 1100—1150 °С приводит к расплавлению сульфидного ядра.

В исследовании [9] показано, что окисление медно-никелевой гранулы диаметром 20 мм, кажущейся плотностью 2500 кг/м³ и пористостью 30 % в температурном интервале 500—1000 °С и при отсутствии внешнидиффузионного торможения характеризуется высокой начальной скоростью процесса с последующим ее резким падением. По мнению автора [9], это свидетельствует о контроле процесса окисления подводом кислорода через оксидную оболочку к фронту реакции.

Исследования по окислению сульфидных окатышей из медных и медно-цинковых концентратов в основном касаются изменений в их минералогическом составе [10—14]. Частично окисленные частицы концентрата и окатыши имеют оксидную оболочку, состоящую из гематита, магнетита, ферритов цинка, меди, и сульфидное ядро. При определенных условиях наблюдается явление глубокого пространственного разделения соединений меди и железа: первая преимущественно концентрируется в сульфидном ядре, а последнее — в оксидной оболочке [14].

Стремление достичь высокой степени десульфуризации при окислении окатышей предполагает необходимость снятия диффузионных затруднений. Внешнидиффузионное торможение наиболее просто минимизируется путем достижения независимости скорости окисления от Re , что, в свою очередь, позволяет определить пара-

метры массопередачи в слое конденсированного продукта окисления и наметить возможные пути ее интенсификации. Это и обусловило выполнение работ, результаты которой представлены в настоящей статье.

Методика исследований

На специально сконструированной установке (рис. 1) исследовалось окисление сульфидных автоклавированных окатышей состава, мас. %: 14,8 Cu, 29,0 Fe, 30,6÷3,0 S, 4÷5 Zn, из медного концентрата Гайского ГОКа в условиях регулируемого конвективного теплообмена ($Re = 93,8 \div 422,5$), в токе воздуха при температуре $t_r = 450 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Особенность проведения эксперимента состояла в следующем: теплопередача от предварительно нагретого до заданной температуры воздуха к окатышу происходила вне печи, т.е. практически исключалась радиационная составляющая теплопередачи. Окатыши ($d = 13 \div 14 \text{ мм}$) помещались на подставку внутри кварцевого реактора диаметром 22 мм, и этот момент принимался за начало опыта. Процесс окисления контролиро-

вался йодометрически — по количеству выделившегося диоксида серы.

Обсуждение результатов

Предварительными опытами установлена зависимость степени десульфуризации от температуры воздуха, его расхода (q) и прочности окатышей ($\sigma_{сж}$) (табл. 1), причем влияние расхода отчетливо проявлялось только в начале окисления.

Возможность лимитирующего влияния подвода окислителя к поверхности окатыша оценивалась по формуле [15]

$$P = aSC_{O_2}, \quad (1)$$

где P — поток кислорода к поверхности окатыша, кг/с; a — коэффициент массопередачи, м/с; S —

Таблица 1
Результаты окисления окатышей

$t_r, \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma_{сж}, \text{ Н}$	$q \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{с}$	$D_s, \text{ \%}$, за время, с		
			300	1800	3600
450	441,5	8,33	5,0	37,5	50,0
	441,5	33,30	15,0	46,0	52,5
	716,1	33,30	0,7	1,5	4,5
	932,0	8,33	1,0	4,0	6,5
500	932,0	33,30	1,0	4,0	6,5
	441,5	8,33	7,5	41,0	55,0
	441,5	33,30	20,0	46,0	53,5
	627,8	8,33	6,0	25,0	33,0
	627,8	33,30	9,5	27,5	49,5
	716,1	8,33	2,5	15,0	18,5
	716,1	33,30	7,5	20,0	25,0
	932,0	8,33	1,8	9,0	12,0
600	932,0	33,30	5,5	12,5	17,0
	441,5	8,33	20,0	51,0	56,0
	441,5	33,30	24,5	48,0	53,5
	627,8	8,33	10,0	28,5	42,0
	627,8	33,30	16,0	33,0	42,0
	716,1	8,33	11,0	24,0	34,0
	716,1	33,30	15,0	26,0	31,0
	932,0	8,33	6,5	17,5	25,5
700	932,0	33,30	9,0	17,5	25,4
	441,5	33,30	37,5	59,0	62,5
	627,8	8,33	20,0	42,0	47,0
	627,8	33,30	26,0	43,5	48,0
	932,0	8,33	12,5	22,0	27,5
	932,0	33,30	17,5	25,0	27,5

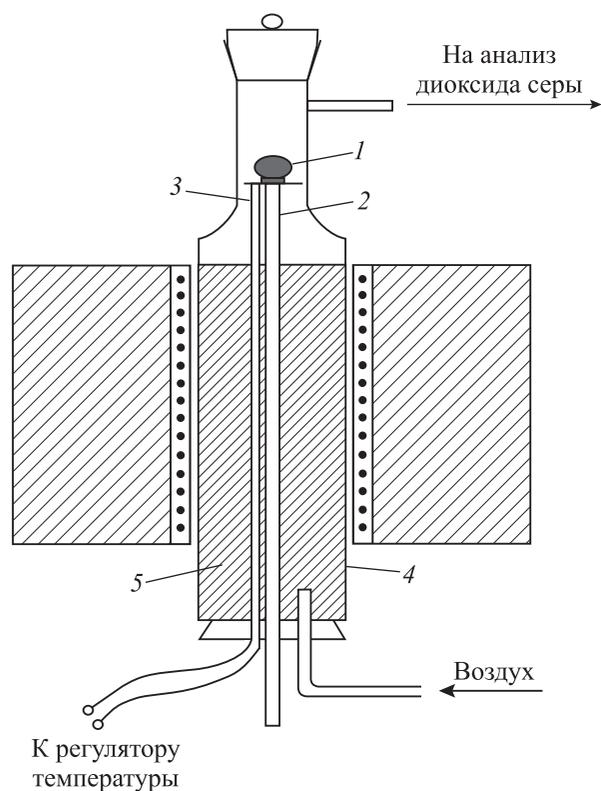


Рис. 1. Установка для окисления сульфидных окатышей
1 — окатыш; 2 — кварцевая подставка; 3 — термопара;
4 — кварцевый реактор; 5 — битое кварцевое стекло

площадь поверхности окатыша, м²; C_{O₂} — концентрация кислорода в воздухе, кг/м³.

Коэффициент массопередачи определялся из выражения [16]

$$Nu = ad/D = 2 + 0,69Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (2)$$

где Nu — число Нуссельта; d — диаметр окатыша, м; D — коэффициент диффузии кислорода в смеси O₂ + N₂ + SO₂, м²/с; Pr = 1 — число Прандтля.

Результаты расчетов по кинетическим кривым окисления окатышей (рис. 2) свидетельствуют об отсутствии лимитирующего влияния подвода кислорода при максимальных скоростях окисления (табл. 2). Поэтому было предположено, что влияние расхода дутья на десульфуризацию связано с изменением продолжительности нагрева окатышей (τ_н) до температуры нагретого воздуха. Для проверки этого предположения предложены формулы, позволяющие определять τ_н.

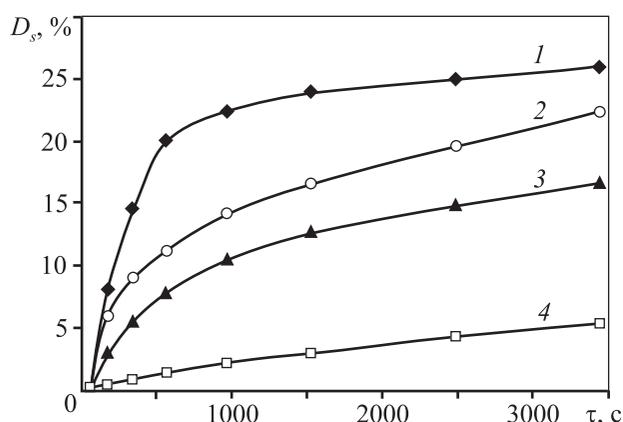


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сульфидных окатышей

1 — t_r = 700 °C, 2 — 600 °C, 3 — 500 °C, 4 — 450 °C
q = 33,3 · 10⁻⁵ м³/с, σ_{сж} = 932 Н

После помещения в поток горячего воздуха окатыш нагревается от исходной (20 °C) до температуры начала окисления сульфидов t. Затем за счет экзотермичности реакции и теплопередачи от газового потока нагрев продолжается до тех пор, пока температуры потока и окатыша не сравняются, т.е. t_r = t₀. Последующий нагрев осуществляется только за счет выделения тепла при окислении. Таким образом,

$$Q_1 = Q_2 + Q_3, \quad (3)$$

$$Q_1 = mc(t_r - t_n), \quad (4)$$

$$Q_2 = hS(t_r - t_0), \quad (5)$$

$$hd/\lambda = 2 + 0,69Re^{1/2}, \quad (6)$$

где Q₁ — количество тепла, необходимого для нагрева окатыша до температуры воздуха, Дж; Q₂ — количество тепла, которое может быть передано окатышу от обтекающего его потока нагретого воздуха, Дж; Q₃ — количество тепла, переданного окатышу в результате экзотермической реакции, Дж; h — коэффициент теплоотдачи от потока нагретого воздуха к поверхности окатыша, Вт/(м²·К); m — масса окатыша, кг; c = 565,2 Дж/(кг·К) — удельная теплоемкость окатыша; λ — коэффициент теплопроводности нагретого воздуха, Вт/(м·К); t₀ — температура поверхности окатыша, °C; t_n — начальная температура окатыша перед опытом, °C.

Так как экспериментально определить температуру поверхности окатыша весьма затруднительно, было предположено, что она нагревается до температуры воздуха во времени τ линейно:

$$t_0 = (t_r/\tau_n)\tau. \quad (7)$$

Таблица 2

Теоретические (Π₁) и экспериментальные (Π₂) значения потока кислорода на поверхности окатышей

t _p , °C	q · 10 ⁵ , м ³ /с	a, м/с	D · 10 ⁴ , м ² /с	d · 10 ² , м	Re	Nu	S · 10 ⁻⁴ , м ²	C _{O₂} , кг/м ³	кг/с	
									Π ₁ · 10 ⁶	Π ₂ · 10 ⁸
450	8,33	0,049	0,720	1,312	105,6	9,09	5,41	0,190	5,04	3,90
	33,30	0,089		1,312	422,5	16,18	5,41		9,15	7,81
500	8,33	0,054	0,800	1,314	101,1	8,94	5,42	0,110	3,22	10,80
	33,30	0,097		1,314	404,5	15,88	5,42		5,78	44,20
600	8,33	0,063	0,965	1,338	93,8	8,68	5,62	0,090	3,19	55,70
	33,30	0,111		1,338	375,5	15,37	5,62		5,61	63,00
700	8,33	0,071	1,130	1,338	85,7	8,39	5,62	0,084	3,35	86,30
	33,30	0,125		1,338	342,6	14,77	5,62		5,90	157,00

Тогда после интегрирования

$$Q_2 = 1/2 h S (t_r - t_n) \tau_n \quad (8)$$

Как уже отмечалось, окисление сульфидов окатыша начинается после достижения им температуры начала окисления, которая зависит от условий тепло- и массопередачи.

Специальными опытами, проведенными на той же установке, но в политермических условиях, при скорости нагрева воздуха 6 град/мин, установлена зависимость t от Re (рис. 3), по которой и определяли температуру начала окисления.

Учитывая, что в процессе нагрева окатыша до температуры начала окисления $Q_1 = Q_2$, можно определить продолжительность нагрева до этой температуры:

$$\tau_n = 2mc(t - t_n) / [hS(t_r - t_n)] \quad (9)$$

Чтобы учесть количество тепла от реакции окисления, допустим, что скорость окисления после достижения окатышем температуры начала окисления на участке его разогрева постоянна.

Тогда

$$Q_3 = V(-\Delta H)(\tau_n - \tau_b) \quad (10)$$

где V — скорость реакции, кг_{SO₂}/с; $-\Delta H \approx 6657330$ Дж/кг_{SO₂} — энтальпия реакции окисления.

С учетом уравнений (4), (8), (10) после преобразований получим

$$\tau_n = \frac{crn\{(t_r - t_n) + 2V(-\Delta H)(t - t_n) / [hS(t_r - t_n)]\}}{1/2 hS(t_r - t_n) + V(-\Delta H)} \quad (11)$$

Из рассчитанных значений τ_n и τ_b (табл. 3) следует, что с увеличением расхода воздуха прямо пропорционально уменьшается продолжительность нагрева окатышей. Этим объясняется экс-

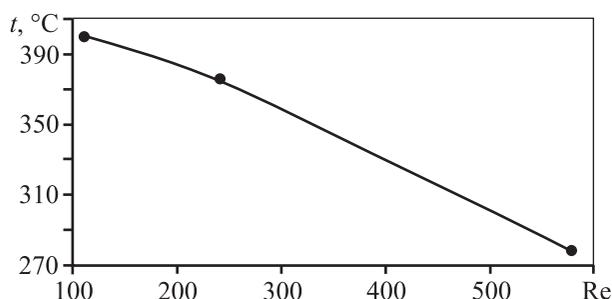


Рис. 3. Зависимость температуры начала окисления окатыша от Re

Таблица 3

Продолжительность нагрева окатыша до температур нагретого воздуха и начала окисления при различном расходе воздуха

$t_r, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	τ_b, c	τ_n, c
450	405/325	139/78	155/86
500	405/327	100/44	147/80
600	405/335	120/56	134/72
700	410/342	78/36	114/61

Примечание. В числителе $q = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, в знаменателе — $33,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$.

периментально установленное влияние расхода воздуха на степень десульфуризации в начальный период окисления (см. табл. 1).

Дальнейшую обработку опытных данных проводили путем формально-кинетического анализа с учетом рассчитанных значений τ_n с использованием ряда известных уравнений, выведенных в предположении о различных лимитирующих стадиях процессов [17–19].

Наиболее достоверно кинетические экспериментальные кривые описываются диффузионным уравнением Левеншпиля [20]:

$$1 - 3(1 - e)^{2/3} + 2(1 - e) = K_{\text{Л}}\tau \quad (12)$$

где e — степень превращения ($D_s/100$); $K_{\text{Л}}$ — константа скорости, 1/с; τ — время, с; коэффициент корреляции составил 0,96–1,0.

Рассчитанную по уравнению (12) константу скорости использовали для расчета энергии активации (E) окисления сульфидного медьсодержащего окатыша по уравнению Аррениуса. Результаты приведены в табл. 4.

В качестве примера на рис. 4 и 5 представлены результаты обработки кинетических кривых окисления окатыша прочностью $\sigma_{\text{сж}} = 932,0$ Н при расходе воздуха $33,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$.

При окислении окатышей прочностью 716,1 и 932,0 Н наблюдалось изменение режима окисления. Сравнительно высокое значение энергии активации при температурах ниже 500 °C дает основание предполагать наличие кинетического или промежуточного режима, в то время как низкое ее значение при более высоких температурах позволяет однозначно утверждать о диффузионном торможении.

Поскольку ранее было показано, что внешняя диффузия не лимитирует суммарный процесс

Таблица 4
Значения энергии активации процесса окисления окатышей

$\sigma_{сж}, Н$	$q \cdot 10^5, м^3/с$	$t, °C$	$E, кДж/моль$
441,5	8,33	450–600	36,6
	33,30	450–800	30,5
627,8	8,33	500–700	41,8
	33,30	500–700	37,5
716,1	8,33	450–500	337,1
		500–700	33,3
	33,30	400–500	196,3
		500–700	34,6
932,0	8,33	450–500	155,1
	33,30	500–700	56,6
		450–500	213,8
		500–700	58,8

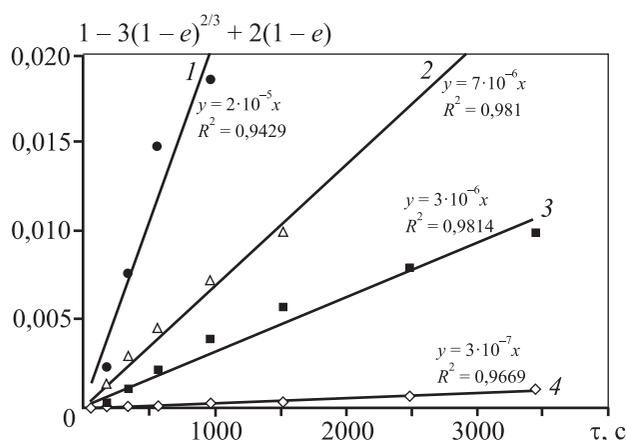


Рис. 4. Результаты обработки экспериментальных данных (см. рис. 2) по уравнению Левеншпиля (12) 1 – $t = 700 °C$, 2 – $600 °C$, 3 – $500 °C$, 4 – $450 °C$

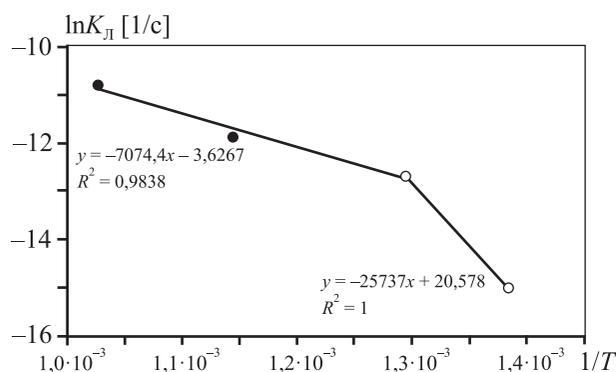


Рис. 5. Результаты обработки данных (см. рис. 4) по уравнению Аррениуса

окисления, то речь может идти только о внутренней диффузии газов через оксидный слой. Это подтверждают данные о влиянии прочности окатышей на десульфуризацию: у менее прочных окатышей оксидная оболочка после окисления покрывается трещинами, что облегчает диффузию кислорода.

Эффективный коэффициент диффузии (D_{ef}), рассчитанный для изотермического участка кинетической кривой ($\tau > 1300 с$, $T = 873 К$) по углу наклона прямой (рис. 6) с использованием уравнения [21]

$$\frac{P_{O_2}}{v} = \frac{RT_{\Gamma}}{4\pi D_{ef} r_0'} \left(\frac{1}{r} - 1 \right) + \frac{RT_{\Gamma}}{4\pi r_0'^2 a} + \frac{(r_0 - r_0')RT_{\Gamma}}{4\pi r_0' r_0' D_{ef}}, \quad (13)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода, Па; T_{Γ} – температура потока воздуха, К; v – скорость реакции, моль/с; $R = 8,05 м^3 Па/(моль \cdot К)$ – газовая постоянная; $r = r'/r_0'$, r' – текущее значение радиуса реакционного фронта, м; r_0' – радиус реакционного фронта в начале изотермического периода, м; r_0 – радиус окатыша, м, составил $D_{ef} = 2,419 \cdot 10^{-7} м^2/с$, что примерно в 400 раз меньше коэффициента диффузии кислорода в смеси $N_2 + SO_2 + O_2$ (см. табл. 2).

Такое расхождение нельзя объяснить только объемной диффузией в порах реагента, потому что при реальной пористости оксидного слоя ~40 % коэффициент извилистости пор должен быть не менее 160, тогда как чаще всего он равен 1,1–3,0 [8, 10].

Диаметр пор, рассчитанный по уравнению [22]

$$\delta_v = 3\Delta / \sqrt{8RT/(\pi M)}, \quad (14)$$

где $R = 8,31 Дж/(моль \cdot К)$, M – молекулярная масса кислорода, оказался равным $2,136 \cdot 10^{-8} м$, что в

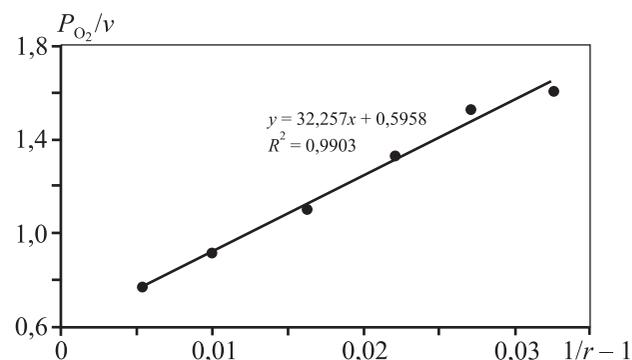


Рис. 6. Результаты обработки изотермического участка кинетической кривой 3 (см. рис. 2) окисления окатыша по уравнению (13)

178 раз больше размера молекулы кислорода, но меньше длины свободного пробега молекул O_2 в смеси $N_2 + SO_2 + O_2$ ($8,2 \cdot 10^{-7}$ м), вычисленной по формулам кинетической теории газов [23, 24]. Это позволяет утверждать, что диффузия осуществляется в режиме Кнудсена.

Выводы

1. С увеличением механической прочности сульфидных окатышей скорость и полнота их окисления снижаются.

2. Положительное влияние повышения расхода окислителя (воздуха) на скорость окисления в условиях отсутствия внешнедиффузионного торможения объясняется уменьшением продолжительности нагрева окатыша.

3. При температурах 450–500 °С и прочности окатышей 716,1 и 932,0 Н значение экспериментальной энергии активации ($E = 155,1 \div 337,1$ кДж/моль) характерно для кинетического или переходного режима, а при $t = 500 \div 700$ °С — для диффузионного ($E = 33,3 \div 57,4$ кДж/моль).

4. Коэффициент эффективной диффузии в порах оксидного слоя, рассчитанный для изотермического участка кинетической кривой при 600 °С, составил $2,419 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Диффузия на указанном участке осуществляется в режиме Кнудсена.

Литература

1. *Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. 5-th ed. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2011.
2. *Скопов Г.В., Гиниятуллин Г.З.* Автогенная шахтная плавка окатанных медных концентратов // Цвет. металлы. 1991. No. 7. С. 13—16.
3. *Скопов Г.В.* Теоретические основы и практика автогенной шахтной плавки сульфидных окатышей и клинкера цинкового производства на обогащенном кислородом дутье: Автореф. дис... докт. техн. наук, Свердловск: УПИ, 1991.
4. *Портов А.Б., Яценко В.Н., Клементьев В.В., Цемехман Л.Ш.* О кинетике окислительного обжига рудных медно-никелевых концентратов в условиях отсутствия внешнедиффузионных торможений // Металлы. 2000. No. 3. С. 21—24.
5. *Utigard T.A., Warczok A., Mroz W., Kowalczyk J.* Oxidation of copper sulphide minerals in suspended state // Proc. Symp. TMS Annu. Meet. (San Diego, Calif., March 1—5. 1992). P. 729—744.
6. *Серебряный Я.Л., Ванюков А.В., Малевский А.Ю.* Определение оптимальных параметров обжига окатышей из медно-никелевых концентратов // Цвет. металлы. 1969. No. 5. С. 38—43.
7. *Боровков В.В., Строителев И.А., Бычов Н.В.* Поведение флюсующих добавок при агломерации медно-никелевых концентратов // Бюлл. Цвет. металлургия. 1978. No. 8. С. 17—21.
8. *Серебряный Я.Л., Панфилов О.А., Зеленский Б.А.* Регулирование степени десульфуризации при обжиге медно-никелевых окатышей // Бюлл. Цвет. металлургия. 1979. No. 22. С. 26—28.
9. *Фролов А.А.* Совершенствование тепловых режимов окускования никелевого сырья на конвейерных машинах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск: УПИ, 1985.
10. *Бакырджиев П.Н., Грозданов И.С., Докузов И.М.* Потери меди со шлаков при плавке обожженных гранул и негранулированного огарка // Цвет. металлы. 1968. No. 4. С. 42—45.
11. *Hagni R.D., Vierrether C.B., Sohn H.Y.* Process mineralogy of suspended particles from a simulated commercial flash smelter // Metal. Trans. 1988. Vol. 19. No. 1. P. 719—729.
12. *Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro.* Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube // J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. 1991. Vol. 107. No. 8. P. 29—34.
13. *Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro.* Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube // Met. Rev. MMIJ. 1992. Vol. 8. No. 2. P. 34—53.
14. *Скопов Г.В., Перепелицин В.А.* О пространственном разделении соединений меди и железа при окислении сульфидных окатышей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1991. No. 4. С. 31—37.
15. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
16. *Hills A.W.* Rol of heat and masstransfer in gas-solid reactions involving two masstransfer in process metallurgy. London: Inst. Mining and Metallurgy, 1967. P. 39—77.
17. *Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1970.
18. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
19. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
20. *Левеншиль О.* Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969.
21. *Ramakrishna Rao V.V.N.S., Abraham K.P.* Kinetics of oxidation of copper sulfide // Metal. Trans. 1971. Vol. 2. No. 9. P. 2463—2470.

22. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
23. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 3-rd ed. McGraw—Hill Book Company, 1977.

References

1. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. 5-th ed. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2011.
2. Skopov G.V., Giniyatullin G.Z. Avtogenная shakhtnaya plavka okatannykh mednykh kontsentratoov [Autogenous shaft smelting of rounded copper concentrates]. *Tsvet. metallurgy*. 1991. No. 7. P. 13—16.
3. Skopov G.V. Teoreticheskie osnovy i praktika avtogennoi shakhtnoi plavki sul'fidnykh okatyshei i klinkera tsinkovogo proizvodstva na obogashchennom kislorodom dut'e [Theoretical bases and practice autogenous shaft smelting of sulphide pellets and zinc clinker production by blowing oxygen-enriched]: Abstr. Diss. PhD. Sverdlovsk: UPI, 1991.
4. Portov A.B., Yatsenko V.N., Klement'ev V.V., Tsemekhman L.Sh. O kinetike okislitel'nogo obzhiga rudnykh medno-nikelevykh kontsentratoov v usloviyakh otsutstviya vneshnediffuzionnykh tormozhenii [Kinetics of oxidative roasting of ore copper-nickel concentrates in the absence of external diffusion braking]. *Metally*. 2000. No. 3. P. 21—24.
5. Utigard T.A., Warczok A., Mroz W., Kowalczyk J. Oxidation of copper sulphide minerals in suspended state. *Proc. Symp. TMS Annu. Meet.* (San Diego, Calif., March 1—5. 1992). P. 729—744.
6. Serebryanyi Ya.L., Vanyukov A.V., Malevskii A.Yu. Opredelenie optimal'nykh parametrov obzhiga okatyshei iz medno-nikelevykh kontsentratoov [Determination of optimal pellet roasting parameters from copper-nickel concentrates]. *Tsvet. metallurgy*. 1969. No. 5. P. 38—43.
7. Borovkov V.V., Stroitelev I.A., Bychov N.V. Povedeniye flyusuyushchikh dobavok pri aglomeratsii medno-nikelevykh kontsentratoov [The behavior of fluxing additives in the agglomeration of copper-nickel concentrates]. *Bull. Tsvet. metallurgy*. 1978. No. 8. P. 17—21.
8. Serebryanyi Ya.L., Panfilov O.A., Zelenskii B.A. Regulirovaniye stepeni desul'furizatsii pri obzhige medno-nikelevykh okatyshei [Regulation of the degree of desulphurization during roasting of copper-nickel pellets]. *Bull. Tsvet. metallurgy*. 1979. No. 22. P. 26—28.
9. Frolov A.A. Sovershenstvovaniye teplovykh rezhimov okuskovaniya nikelovogo syr'ya na konveyernykh mashinakh [Improvement of heat regimes of agglomeration of nickel raw materials on conveyor machines]: Abstr. Diss. of PhD. Sverdlovsk: UPI, 1985.
10. Bakyrdzhiyev P.N., Grozdanov I.S., Dokuzov I.M. Poteri medi so shlakov pri plavke obozhzhennykh granul i negranulirovannogo ogarka [Loss of copper from slags during melting of calcined granules and non-granulated cinder]. *Tsvet. metallurgy*. 1968. No. 4. P. 42—45.
11. Hagni R.D., Vierrether C.B., Sohn H.Y. Process mineralogy of suspended particles from a simulated commercial flash smelter. *Metal. Trans*. 1988. Vol. 19. No. 1. P. 719—729.
12. Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro. Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube. *J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap.* 1991. Vol. 107. No. 8. P. 29—34.
13. Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro. Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube. *Met. Rev. MMIJ*. 1992. Vol. 8. No. 2. P. 34—53.
14. Skopov G.V., Perepelitsin V.A. O prostranstvennom razdelenii soyedineniy medi i zheleza pri okislenii sul'fidnykh okatyshei [On the spatial separation of copper and iron compounds in the oxidation of sulphide pellets]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgy*. 1991. No. 4. P. 31—37.
15. Frank-Kamenetskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Nauka, 1967.
16. Hills A.W. Rol of heat and masstransfer in gas-solid reactions involving two masstransfer in process metallurgy. London: Inst. Mining and Metallurgy, 1967. P. 39—77.
17. Budnikov P.P., Gistling A.M. Reaktsii v smesyakh tverdykh veshchestv [Reactions in mixtures of solids.]. Moscow: Stroyizdat, 1970.
18. Del'mon B. Kinetika geterogennykh reaktsiy [Kinetics of heterogeneous reactions]. Moscow: Mir, 1972.
19. Barre P. Kinetika geterogennykh protsessov [Kinetics of heterogeneous processes]. Moscow: Mir, 1976.
20. Levenshpil' O. Inzhenernoye oformleniye khimicheskikh protsessov [Engineering design of chemical processes]. Moscow: Khimiya, 1969.
21. Ramakrishna Rao V.V.N.S., Abraham K.P. Kinetics of oxidation of copper sulfide. *Metall. Trans*. 1971. Vol. 2. No. 9. P. 2463—2470.
22. Kel'tsev N.V. Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow: Khimiya, 1984.
23. Bretshnayder S. Svoystva gazov i zhidkostey [The properties of gases and liquids]. Moscow-Leningrad: Khimiya, 1966.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 3-rd ed. McGraw—Hill Book Company, 1977.