

УДК 669.054.82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСПЛАВА V_2O_3 –CaO–FeO–CuO МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДОМ

© 2022 г. А. С. Вусихис^а, *, Е. Н. Селиванов^а, Л. И. Леонтьев^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Для описания процессов совместного восстановления железа и меди из оксидного расплава (1273–1773 К) системы V_2O_3 –CaO–FeO–CuO монооксидом углерода и водородом применена методика термодинамического моделирования в приближении к открытым системам, с дробным введением CO (H_2) и периодическим выводом металлической фазы и газов из состава рабочего тела. Расчеты проведены с учетом диспропорционирования FeO на Fe и Fe_3O_4 . Для рассмотренных составов расплава, имеющих соотношение FeO/CuO равное 10, диспропорционирование нижнего оксида железа и его взаимодействие с CuO позволяет при низких температурах перевести медь в металлическое состояние на 20–80%. Выявлены взаимосвязи содержаний оксидов железа и меди в оксидном расплаве, степеней их восстановления и состава образующегося сплава от температуры и количества введенного восстановителя. Показано, что необходимое количество водорода на восстановление металлов до фиксированной степени металлизации меди существенно ниже, чем монооксида углерода. Полученные сведения полезны для прогнозирования термоэкстракционных процессов, протекающих при извлечении полезных компонентов из шлаков цветной металлургии.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, оксидный расплав, восстановление, газ, водород, монооксид углерода, металл, железо, медь

DOI: 10.31857/S0235010622020104

ВВЕДЕНИЕ

Сведения по оксидным системам, содержащим CuO и Cu_2O , значимы для совершенствования технологических процессов переработки медьсодержащих руд, концентратов и вторичного сырья. В частности, для оптимизации составов шлаков медеплавильных производств предложены варианты переработки концентратов и штейнов с добавками оксидов кальция [1, 2], бора [3–5], цинкового клинкера [6, 7] и других компонентов [8], что обеспечивает сокращение потерь меди со шлаком и рафинирование выделяемого металла. Для предварительной оценки межфазного распределения элементов широко используются методы термодинамического моделирования [9–13]. Приближения результатов моделирования к реальным пирометаллургическим процессам [14–17] добиваются путем дробного введения восстановителя в состав рабочего тела и выводом из расчетов образующихся газа и металла.

Цель работы состоит в выявлении особенностей барботажного восстановления меди и железа из расплава системы V_2O_3 –CaO–FeO–CuO с использованием методики термодинамического моделирования ТДМ а также сопоставлении достигаемых пока-

зателей в ходе использования монооксида углерода и водорода в качестве восстановителей.

В представленной работе с использованием методики ТДМ проведена оценка показателей процессов взаимодействия оксидного расплава системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO--CuO}$ с монооксидом углерода и водородом, для выявления особенностей восстановления металлов из расплава $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO--ZnO}$ водородом и монооксидом углерода.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Математическая модель ТДМ предусматривает следующие допущения.

1. Скорость взаимодействия восстанавливаемых оксидов с газом-восстановителем настолько велика, что при всплывании пузыря газа в слое в нем достигается равновесие.

2. После взаимодействия с очередной порцией газа концентрация оксидов меняется мгновенно и по всему объему расплава.

Расчет дробится на циклы, в каждом последующем из которых предусмотрено участие только оксидной фазы с достигнутым содержанием оксидов восстанавливаемых металлов и выводом из системы газа и металлической составляющей. Расчет проводится по (Z) последовательным циклам с введением восстановителя в количестве (n) молей в единичной порции.

Расчет ведут следующим образом:

Задаются исходные составы расплава и газа и их количество

$$\sum_{j=1}^{j=n} N_{0,j}^{(s)}, \quad \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{(g)}, \quad (1)$$

где $N_{1,j}^{(s)}$ – количество молей j -го компонента в n -компонентном оксидном расплаве; $N_i^{(g)}$ – количество молей i -го компонента газа в m -компонентной газовой смеси.

Производится расчет равновесия в системе

$$\sum_{j=1}^{j=n} N_{0,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{(g)} \rightarrow \sum_{j=1}^{j=n} N_{1,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} N_{1,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} N_{i,1}^{(g)}, \quad (2)$$

где $N_{1,j}^{(s)}$ – равновесное количество молей b -го компонента в c -компонентном металлическом расплаве; $N_{1,b}^{[s]}$ – равновесное количество молей j -го компонента в n -компонентном оксидном расплаве; $N_{i,1}^{(g)}$ – количество молей i -го компонента газа в m -компонентной газовой смеси, равновесной с расплавом.

Задается новый исходный состав оксидного расплава, количество оксидов в котором равно равновесному содержанию

$$\sum_{j=1}^{j=n} N_{1,j}^{(s)}. \quad (3)$$

Повторяется расчет равновесия системы с новыми исходными данными (состав газа-восстановителя, подаваемого в систему, и его количество не меняются, а компоненты системы, находящиеся в металлическом состоянии, выводятся из системы и при расчете равновесия не учитываются).

$$\sum_{j=1}^{j=n} N_{1,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{(g)} \rightarrow \sum_{j=1}^{j=n} N_{2,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} N_{2,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} N_{i,2}^{(g)}. \quad (4)$$

Цикл повторяется до тех пор, пока количество восстанавливаемых оксидов в расплаве не уменьшится до заданной величины.

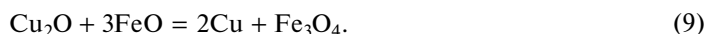
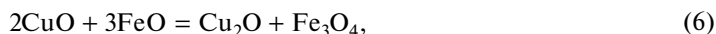
Применение методики позволяет определять, в зависимости от количества введенного газа-восстановителя (V_g), следующие величины: содержание оксидов (C_{MeO}) в шлаке и металлов (C_{Me}) в сплавах, коэффициенты перехода компонентов в элементное состояние (ϕ_{Me}) и межфазное распределение элементов. Расчеты проведены с использованием программного комплекса и базы данных ИВТАНТЕРМО.

Для расчетов взято рабочее тело, отвечающее системе $B_2O_3-CaO-FeO-CuO$ с содержанием компонентов, мас. %: 58.5 B_2O_3 ; 19.5 CaO; 20.0 FeO; 2.0 CuO. Моделирование проведено в интервале температур 1273–1773 К и давлении – 0.098 МПа. Для приближения к реальным процессам, реализуемым при барботажной обработке расплавов, моделирование вели с дробным введением восстановителя, а также периодическим выводом металлической фазы и газов из состава рабочего тела [15]. Количество газа-восстановителя (СО и H_2) в единичной порции принято равным 1.44 дм³ на 1 кг массы конденсированной составляющей рабочего тела. В ходе расчетов определяли содержания оксидов меди (C_{CuO} , C_{Cu_2O}) и железа (C_{FeO} , $C_{Fe_3O_4}$) в ферритно-кальциевом боратном расплаве, степени металлизации (ϕ_{Cu} и ϕ_{Fe}) и долю меди в сплаве (C_{Cu}) при изменении количества введенного газа (V_{CO} и V_{H_2} , дм³/кг) и температуры. Степени металлизации определены как отношения масс образованных металлов к введенным в рабочее тело.

Поскольку железо лишь частично растворимо в меди [18], а используемая для ТДМ программа не позволяла вести одновременный учет сплавов Cu–Fe и Fe–Cu с предельным содержанием второго компонента, расчеты завершали при содержании железа в единичной порции сплава (C'_{Fe}), близком к пределу растворения при заданной температуре. Для упрощения расчетов все растворы приняты идеальными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрев рабочего тела, отвечающего системе $B_2O_3-CaO-FeO-CuO$ в инертной среде (аргон) сопровождается протеканием реакций:



В результате происходит изменение состава продуктов взаимодействия (табл. 1): к имеющимся компонентам B_2O_3 , CaO, FeO и CuO добавляются Cu_2O , Fe_3O_4 , Fe и Cu. Как показали результаты моделирования, в рассматриваемой системе возможно формирование металлической меди даже без введения восстановителя. Так при 1273 К 80.2% CuO восстанавливается до металла и 19.2% – до Cu_2O . Процесс протекает за счет взаимодействия CuO с FeO, а также железом, образовавшимся в результате диспропорционирования его оксида. Металлическое железо, в основном, взаимодействует с оксидами меди и переходит в сплав Cu–Fe, где его доля не превышает 0.6%. Степень металлизации железа в системе составляет 0.04%, а меди – 80%. С повышением температуры состав продуктов взаимодействия несколько меняется. Содержания исходных компонентов (C_{FeO} и C_{CuO}), а также образующегося Cu_2O (C_{Cu_2O}) увеличиваются, а Fe_3O_4 ($C_{Fe_3O_4}$), металлических железа (C_{Fe}) и меди (C_{Cu}) уменьшаются. При темпе-

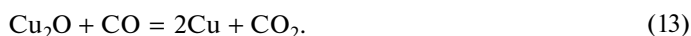
Таблица 1. Состав продуктов взаимодействия в системе $B_2O_3-CaO-FeO-CuO-Ag$ при температурах 1273–1773 К

T, K	1273	1373	1473	1573	1673	1773
$C_{CuO}, \text{ мас. } \%$	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.14
$C_{Cu_2O}, \text{ мас. } \%$	0.35	0.69	1.03	1.52	1.73	1.68
$C_{FeO}, \text{ мас. } \%$	15.3	15.8	16.45	17.1	17.4	17.5
$C_{Fe_3O_4}, \text{ мас. } \%$	5.3	4.7	4.1	3.2	2.8	2.7
$\varphi_{Cu}, \%$	80.2	60.8	40.8	12.5	0.00	0.00
$\varphi_{Fe}, \%$	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00

ратуре выше 1673 К металлические железо и медь в продуктах взаимодействия отсутствуют, доли FeO и CuO составляют 87 и 5.5% от сумм соответствующих оксидов.

Приведенные данные позволяют обосновать температурный интервал формирования частиц металлической меди при охлаждении шлаков, например, автогенной плавки сульфидных медных руд [19]. Исходя из расчетов, полнота перехода меди в металлические состояния зависит от соотношения C_{FeO}/C_{CuO} . Повышение этого соотношения при постоянном C , обеспечивает большие значения φ_{Cu} . Выделение дисперсной меди при охлаждении шлака можно интерпретировать как изменение “металлической” растворимости с температурой [20, 21]. На наш взгляд, такое состояние системы отвечает вторичному минералообразованию, регулированием которого добиваются [22] высоких показателей по флотационному извлечению меди из медленно охлажденных шлаков.

Полученные данные использованы при моделировании процессов совместного восстановления меди и железа монооксидом углерода (рис. 1). Введение CO в рабочее тело сопровождается развитием реакций:



Введение монооксида углерода (V_{CO}) в объеме до 15 dm^3/kg расплава способствует росту значений C_{FeO} в расплаве, но снижению $C_{Fe_3O_4}$, C_{CuO} и C_{Cu_2O} . Лишь при температуре 1773 К, когда диспропорционирование FeO не приводит к формированию металлической фазы, за счет восстановления CuO до Cu_2O , происходит повышение значений C_{Cu_2O} . Дальнейшее повышение V_{CO} ведет к образованию металлической меди и монотонному уменьшению C_{Cu_2O} . Повышенным температурам соответствуют меньшие величины $C_{Fe_3O_4}$, но большие – C_{FeO} , C_{CuO} и C_{Cu_2O} в расплаве. Такая ситуация сохраняется во всем температурном интервале при равных V_{CO} . Содержание железа (C_{Fe}^{Π}) в единичном сплаве, близкое к пределу его растворения в меди, достигается при определенных V_{CO} , увеличивающихся с температурой. Степень металлизации железа (φ_{Fe}) меняется с 0.06% при 1273 К до 0.86% при 1773 К.

Степени металлизации меди (φ_{Cu}) при 1273 К и V_{CO} около 4.32 dm^3/kg составляет 95%, из которых до 80% сформировано за счет реакций (1)–(5) и лишь 15% с участием монооксида углерода. С повышением температуры доля меди, образующейся в ходе восстановительных реакций, увеличивается. Однако, доля металла, образованного за счет реакций (1)–(5) уменьшается, что влияет на степень металлизации меди в интервале температур 1373–1673 К, когда снижается до 90%. При 1773 К и V_{CO} равном 15.9 dm^3/kg значения φ_{Cu} приближаются к 99%. Так как количество металлического

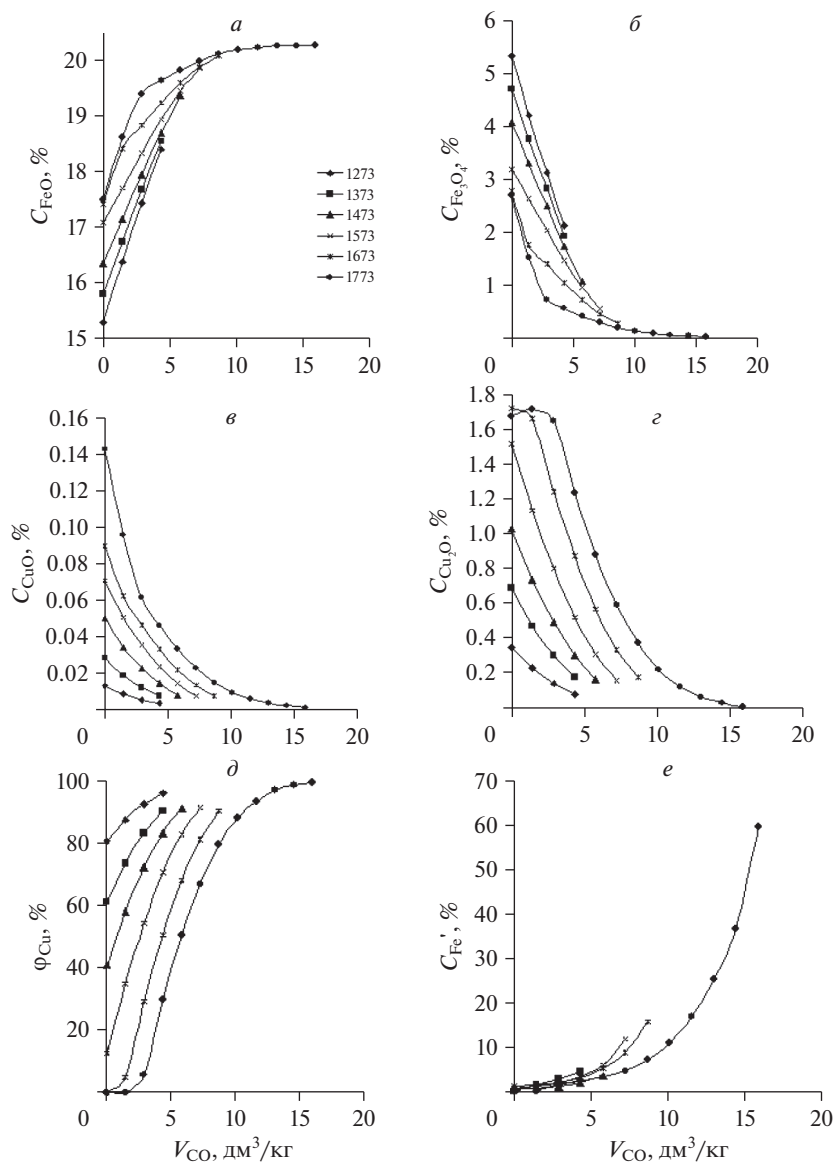


Рис. 1. Изменение содержания оксидов железа (а, б) и меди (в, з) в расплаве, степени восстановления меди (д) и доли железа в единичном сплаве Cu–Fe (е) в зависимости от количества введенного CO (V_{CO}), при температурах 1273–1773 К.

железа, образующегося в ходе восстановления, возрастает с температурой, что характерно для каждого единичного цикла расчетов, содержание меди в суммарном конечном сплаве (C_{Cu}) меняется с 99.4 (1273 К) до 92.2% (1773 К). При этом в заключительных единичных циклах расчетов C_{Fe} достигает 60%.

Обобщенные результаты восстановления меди и железа из расплавов V_2O_3 –CaO–FeO–CuO по заключительному циклу расчетов представлены в табл. 2. Как следует из приведенных данных, для более полного перевода меди в металлическое состояние

Таблица 2. Параметры восстановления металлов монооксидом углерода в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO--CuO}$ по заключительному циклу расчетов

T, K	1273	1373	1473	1573	1673	1773
$C'_{\text{Fe}}, \%$	2.45	2.09	3.47	5.92	15.5	59.2
$V_{\text{CO}}, \text{дм}^3/\text{кг}$	4.32	4.32	5.76	7.20	10.08	15.9
$\varphi_{\text{Cu}}, \%$	95.4	89.8	90.6	90.9	89.7	98.8
$\varphi_{\text{Fe}}, \%$	0.06	0.07	0.1	0.18	0.41	0.86
$C_{\text{CuO}}, \%$	0.003	0.007	0.008	0.007	0.004	0.0008
$C_{\text{Cu}_2\text{O}}, \%$	0.082	0.18	0.17	0.16	0.09	0.008
$C_{\text{FeO}}, \%$	18.4	18.5	19.4	19.8	20.2	20.2
$C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \%$	2.1	1.9	1.1	0.55	0.16	0.03
$C_{\text{Cu}}, \%$	99.4	99.3	98.9	98.1	96.0	92.2

целесообразно поддерживать пониженные температуры расплава. Однако, учитывая необходимость плавления и перегрева образующегося сплава в промышленных агрегатах, температура должна быть не ниже 1473 К. Для сохранения φ_{Cu} в этом интервале температур требуется введение большего количества восстановителя (V_{CO}) – не менее 10–15 $\text{дм}^3/\text{кг}$. При этом остаточное содержание меди в шлаке составит 0.1–0.15%.

Введение H_2 в рабочее тело сопровождается развитием реакций:



Параметры взаимодействия рассматриваемого расплава с водородом качественно не отличаются от представленных для монооксида углерода (рис. 2). Увеличение доли водорода (V_{H_2}) в рабочем теле сопровождается повышением значений C_{FeO} и уменьшением содержания остальных рассматриваемых оксидов. Количественные отличия (табл. 3) указывают на то, что водород является немного, но более эффективным вос-

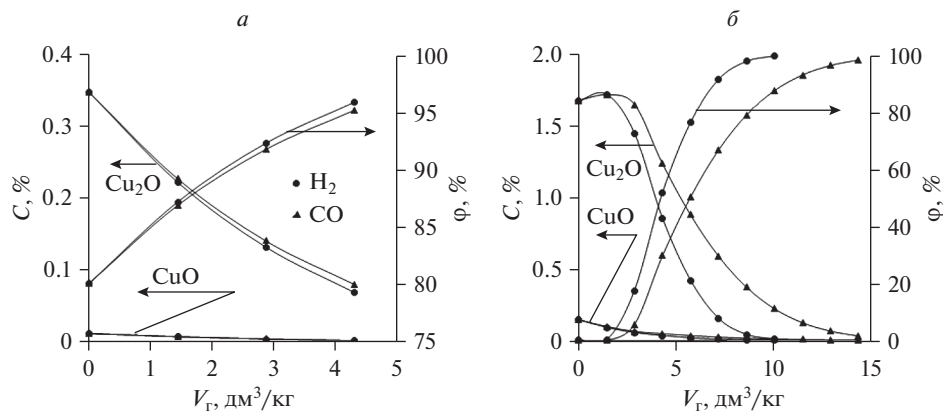

Рис. 2. Изменение содержания оксидов меди в расплаве, степени восстановления меди в зависимости от количества введенного газа-восстановителя ($V_{\text{Г}}, \text{дм}^3/\text{кг}$), при температурах 1273 (а) и 1773 К (б).

Таблица 3. Параметры восстановления металлов водородом в системе B_2O_3 –CaO–FeO–CuO по заключительному циклу расчетов

T, K	1273	1373	1473	1573	1673	1773
C'_{Fe} , %	2.85	2.56	8.91	5.77	15.4	63.5
V_{H_2} , дм ³ /кг	4.32	4.32	5.76	5.76	7.2	10.1
φ_{Cu} , %	96.0	91.6	94.7	90.7	94.9	99.7
φ_{Fe} , %	0.07	0.08	0.14	0.19	0.48	1.25
C_{CuO} , %	0.003	0.06	0.005	0.008	0.004	0.001
C_{Cu_2O} , %	0.07	0.15	0.09	0.17	0.09	0.006
C_{FeO} , %	18.6	18.8	19.7	19.8	20.2	20.1
$C_{Fe_3O_4}$, %	1.9	1.7	0.67	0.56	0.17	0.023
C_{Cu} , %	99.3	99.2	98.6	98.0	95.3	89.1

становителем по отношению к меди, чем монооксид углерода. Если при температурах 1273–1373 К отличия в φ_{Cu} незначительны, то в области повышенных температур (1673–1773 К) степень металлизации по меди достигает 94.9–99.7% при меньшем количестве введенного газа-восстановителя.

Полученные результаты показывают, что достаточно полного восстановления меди из оксидного расплава можно добиться без существенного перевода железа в металлическое состояние (φ_{Fe} менее 1.3%) при относительно небольшом количестве введенного восстановителя.

ВЫВОДЫ

Методами термодинамического моделирования показана необходимость учета варируемости состава системы B_2O_3 –CaO–FeO–CuO в области температур 1273–1773 К за счет диспропорционирования FeO и взаимодействия низших оксидов железа с оксидом меди(II). Пониженные температуры способствуют формированию Fe_3O_4 и металлической меди. На формы нахождения меди в расплаве влияют температура, количество введенного восстановителя и, вероятно, соотношение C_{FeO}/C_{CuO} . Лучшие показатели по металлизации меди достигнуты при низких температурах и использовании водорода в качестве восстановителя. Особенности перехода меди в металлическое состояние следует учитывать при моделировании процессов, интерпретации достигнутых результатов и их использования для оптимизации пирометаллургических процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 18-29-24093мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селиванов Е.Н., Окунев А.И., Моисеев Г.К., Фазовые превращения при охлаждении шлаков плавки медных концентратов на богатый штейн // Расплавы. 2000. № 2. С. 18–24.
2. Парецкий В.М., Чахотин В.С., Довченко В.А., Селиванов Е.Н. Изучение потерь меди со шлаками при факельно-барботажной плавке // Цветная металлургия. 1996. № 11–12. С. 19–21.
3. Torcu M.A., Rüßen A., Derin B. Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition // J. Materials Research and Technology. 2019. 8. № 6. P. 6244–6252
4. Rüßen A., Gevec A., Topkaya Y.A. Minimization of copper losses to slag in matte smelting by colemanite addition // Solid State Sciences. 2012. 14. № 11–12. P. 1702–1704.
5. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
6. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Yavkochiva D.O., Ismailov J.B. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations // International J. Innovative Technology and Exploring Engineering. 2019. 9. № 11. P. 5461–5471.

7. Saidova M.S., Karimova T.P., Aribjonova D.E., Matkarimov S.T., Beknazarova G.B., Bakhodirova N.K. Use of clinker reducing potential for reduction of copper losses with waste slags on the converter process // *J. Critical Reviews* 2020. 7. № 12. P. 593–596.
8. Chikashi H.M. Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia // *Southern African Pyrometallurgy* 2011. № 3. P. 185–198.
9. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
10. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
11. Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L., Pastukhov E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal-oxide melts-gas system. The modeling of structure, properties and processes. Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
12. Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // In: *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*. Oxford: Elsevier Ltd. 2014. P. 701–838.
13. Тюшняков С.Н., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из медеплавильного шлака // *Бутлеровские сообщения*. 2015. 43. № 9. С. 108–115.
14. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer // *The Third International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies*. Ariel, Israel. 2004. P. 1-72-77.
15. Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A., Leontiev L.I., Kudinov D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B_2O_3 –CaO–FeO melt in bubbled layer // *Israel J. Chemistry*. 2007. 47. № 3–4. P. 299–302.
16. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // *Бутлеровские сообщения*. 2018. 55. № 7. С. 58–63.
17. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия, 1986.
18. Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия, 1996.
19. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Зелютин Д.Н и др. Влияние скорости охлаждения на структуру шлака от плавки медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // *Цветные металлы*. 2009. № 12. С. 27–31.
20. Юсупходжаев А.А., Маткаримов С.Т., Очилдиев К.Т. Малоотходные технологии в медном производстве. Ташкент: ТашГТУ.

THERMODYNAMIC MODELING OF COPPER REDUCTION FROM B_2O_3 –CaO–FeO–CuO MELT BY CARBON MONOOXIDE AND HYDROGEN

A. S. Vusikhis¹, E. N. Selivanov¹, L. I. Leont'ev¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

To describe the processes of joint reduction of iron and copper from an oxide melt (1273–1773 K) of the B_2O_3 –CaO–FeO–CuO system with carbon monoxide and hydrogen, we used the thermodynamic modeling technique in the approximation to open systems, with fractional introduction of CO (H_2) and periodic removal of metal phases and gases from the composition of the working fluid. The calculations were carried out taking into account the disproportionation of FeO into Fe and Fe_3O_4 . For the considered compositions of the melt, having a FeO/CuO ratio equal to 10, disproportionation of the lower iron oxide and its interaction with CuO allows, at low temperatures, to transfer copper to the metallic state by 20–80%. The relationships between the contents of iron and copper oxides in the oxide melt, the degrees of their reduction and the composition of the resulting alloy on the temperature and the amount of the introduced reducing agent are revealed. It is shown that the required amount of hydrogen for the reduction of metals to a fixed degree of copper metallization is significantly lower than that of carbon monoxide. The information obtained is useful for predicting thermoextraction processes occurring during the extraction of useful components from nonferrous metallurgy slags.

Keywords: thermodynamic modeling, oxide melt, recovery, gas, hydrogen, carbon monoxide, metal, iron, copper

REFERENCES

1. Selivanov Ye.N., Okunev A.I., Moiseyev G.K. Fazovyye prevrashcheniya pri okhlazhdenii shlakov plavki mednykh kontsentrato na bogatyy shteyn [Phase transformations during cooling of slags from smelting copper concentrates to rich matte] // *Rasplavy*. 2000. №2. P. 18–24. [In Russian].
2. Paretskiy V.M., Chakhotin V.S., Dovchenko V.A., Selivanov Ye.N. Izucheniye poter' medi so shlakami pri fakel'no-barbotazhnoy plavke [Study of copper losses with slags during flare-bubbling melting] // *Tsvetnaya metallurgiya*. 1996. № 11–12. P. 19–21. [In Russian].
3. Topçu M.A., Rüßen A., Derin B. Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition // *J. Materials Research and Technology*. 2019. 8. № 6. P. 6244–6252
4. Rüßen A., Gevec A., Topkaya Y.A. Minimization of copper losses to slag in matte smelting by colemanite addition // *Solid State Sciences*. 2012. 14. № 11–12. P. 1702–1704.
5. Belousov A.A., Selivanov Ye.N., Belyayev V.V., Litovskikh S.N. Primeneniye borsoderzhashchikh flyusov dlya povysheniya kachestva chernovoy medi [The use of boron-containing fluxes to improve the quality of blister copper] // *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003. № 10. P. 13–17. [In Russian].
6. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Yavkochiva D.O., Ismailov J.B. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations // *International J. Innovative Technology and Exploring Engineering*. 2019. 9. № 11. P. 5461–5471.
7. Saidova M.S., Karimova T.P., Aribjonova D.E., Matkarimov S.T., Beknazarova G.B., Bakhodirova N.K. Use of clinker reducing potential for reduction of copper losses with waste slags on the converter process // *J. Critical Reviews* 2020. 7. № 12. P. 593–596.
8. Chikashi H.M. Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia // *Southern African Pyrometallurgy* 2011. № 3. P. 185–198.
9. Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya publ, 1994. [In Russian].
10. Belov G.V., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye khimicheskii reagiruyushchikh sistem. [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems]. M.: MSTU named after N.E. Bauman, 2013. [In Russian].
11. Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L., Pastukhov E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal-oxide melts-gas system. The modeling of structure, properties and processes. Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
12. Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // In: *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*. Oxford: Elsevier Ltd. 2014. P. 701–838.
13. Tyushnyakov S.N., Selivanov Ye.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye vosstanovleniya tsinka iz medepлавil'nogo shlaka [Thermodynamic modeling of zinc recovery from copper-smelting slag] // *Butlerovskiye soobshcheniya*. 2015. 43. № 9. P. 108–115. [In Russian].
14. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer // *The Third International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies*. Ariel, Israel. 2004. P. 1-72-77.
15. Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A., Leontiev L.I., Kudinov D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B_2O_3 -CaO-FeO melt in bubbled layer // *Israel J. Chemistry*. 2007. 47. № 3–4. P. 299–302.
16. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov Ye.N., Chentsov V.P. Modelirovaniye protsessa gazovogo vosstanovleniya metallov iz mnogokomponentnogo oksidnogo rasplava v barbotiruyemom sloye [Modeling the process of gas reduction of metals from a multicomponent oxide melt in a bubbling layer] // *Butlerovskiye soobshcheniya*. 2018. 55. № 7. P. 58–63. [In Russian].
17. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. et al. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [Diagrams of state of binary and multicomponent systems based on iron]. M.: Metallurgiya publ, 1986. [In Russian].
18. Vaysburd S.Ye. Fiziko-khimicheskiye svoystva i osobennosti stroyeniya sul'fidnykh rasplavov [Physicochemical properties and structural features of sulfide melts]. M.: Metallurgiya publ, 1996. [In Russian].
19. Selivanov Ye.N., Gulyayeva R.I., Zelyutin D.N. et al. Vliyaniye skorosti okhlazhdeniya na strukturu shlaka ot plavki medno-tsinkovykh kontsentrato v pechi Vanyukova [Influence of the cooling rate on the structure of the slag from the melting of copper-zinc concentrates in the Vanyukov furnace] // *Tsvetnyye metally*. 2009. № 12. P. 27–31. [In Russian].
20. Yusupkhodzhayev A.A., Matkarimov S.T., Ochilidiyev K.T. Malootkhodnyye tekhnologii v mednom proizvodstve. [Low-waste technologies in copper production]. Tashkent: Tashkent State Technical University. [In Russian].