

Капсаямов Б.А.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕОБОГАТИМЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК: 621.745.32:669.168.3: 669.443.3

В работе рассмотрены физико-химические закономерности совместного восстановления Zn, Pb, Fe, Si, из поликомпонентных систем с целью разработки основ для создания комплексных технологий выплавки ферросплавов из небогатимого полиметаллического и техногенного сырья с отгонкой цветных металлов. Показано, что к моменту восстановления кремния и формирования ферросплава в печи происходит полная отгонка цветных металлов.

Анализ тенденции развития минерально-сырьевой базы Казахстана показывает снижение содержания металлов в сырье и ухудшение технологических свойств. Практически отсутствуют мономинеральные легкообогащаемые руды. За период с 1975-2000гг среднее содержание свинца в рудах снизилось с 1,29 до 0,80%, цинка с 2,73 до 2,15% соответственно, извлечение свинца с 80,10 до 70,15% и цинка с 82,55 до 70,25% [1]. В настоящее время сырьевая проблема металлургии не может быть решена только на основе переработки природного сырья. Необходимо системное вовлечение в сферу производства техногенное и вторичное сырье, независимо от отраслевой принадлежности, перехода от сырья отраслевого к единому технологическому сырью, при переработке которого можно получать не только цветные металлы, но и продукты, относящиеся к черной металлургии (ферросплавы). В большей мере это относится к сырьевым отходам смежных отраслей, в частности черной и цветной металлургии. Необходимость такого подхода связана также с тем, что доля минерального сырья в структуре сырьевых источников этих отраслей составляет более 70% [2]. Исходя из этого, к категории единого технологического сырья для металлургии можно отнести около 5млрд.т твердых отходов горнообогатительного и металлургических переделов, накопленных в Казахстане [3], в частности небогатимые Zn-Pb оксидные руды Центрального и Южного Казахстана, а также клинкер вельцевания оксидных цинксодержащих руд, содержащих Zn, Pb, Si и Fe, которые могут стать источником получения Zn, Pb и Fe, Si сплавов. Поэтому в настоящей работе были изучены физико-химические закономерности совместного восстановления Zn, Pb, Fe,

Si, из поликомпонентных систем с целью разработки основ для создания комплексных технологий выплавки ферросплавов из небогатимого полиметаллического и техногенного сырья с отгонкой цветных металлов. Ранее проведенными нами работами [4, 5] было выявлено, что при переработке цинксодержащих материалов вельцеванием, находящееся в них железо восстанавливается до элементарного на 70- 80%. Присутствие в шихте большого избытка углерода и восстановительная атмосфера в печи способствуют образованию в вельц-печи карбидов железа.

Чтобы оценить приблизительный механизм восстановления цинка и свинца, а также возможность комплексного использования минеральной части, остатка после отгонки цинка и свинца, нами было проведено термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса "Астра-4", основанного на фундаментальном принципе максимума энтропии [6, 7] процесса восстановления Zn, Pb, Si и Fe углеродом из небогатимой полиметаллической руды, содержащей масс. % 44,5% SiO₂; 8,52% Al₂O₃; 3% CaCO₃; 1,7% MgCO₃; 6,21% FeCO₃; 4,3% FeS; 2,43% ZnCO₃; 0,31% PbCO₃; 3,18% K₂CO₃ и 8,91% Na₂CO₃. Температурный интервал составил 2000 градусов (от 1000 до 3000К), и давлений - от 0,001 до 0,1 МПа. На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры и давления на степень распределения Si (α) в системе небогатимая полиметаллическая руда- кокс при количестве углерода = 100%. Из рисунка видно, что основными соединениями кремния в системе являются SiO₂k, SiCk, SiO, Si, Si₂C, SiC₂, SiS, Si. При уменьшении давления (P) до 0,01 МПа температура полного перехода Zn и Pb в газовую фазу уменьшается до 1800 и 1700К. Температура начала образования Si уменьшается до 2100К. Дальнейшее уменьшение давления уменьшает минимальную температуру перехода цинка в газовую фазу до 1200К, Pb-1500К, а по Si (начало восстановления) -1900К.

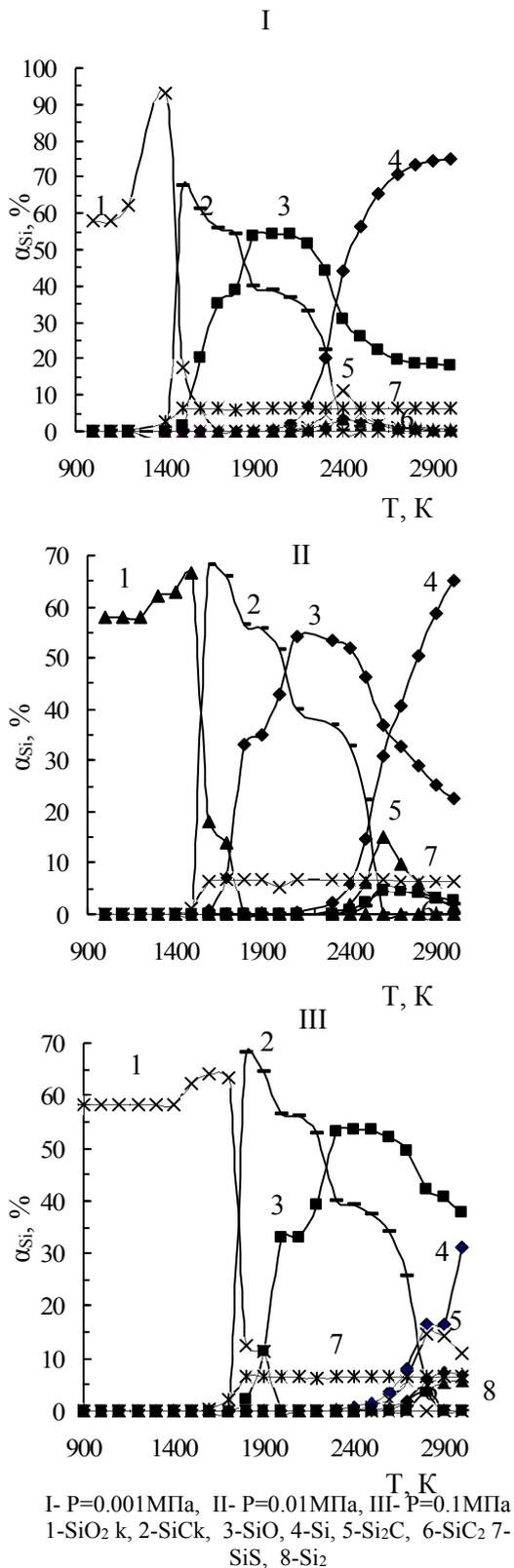
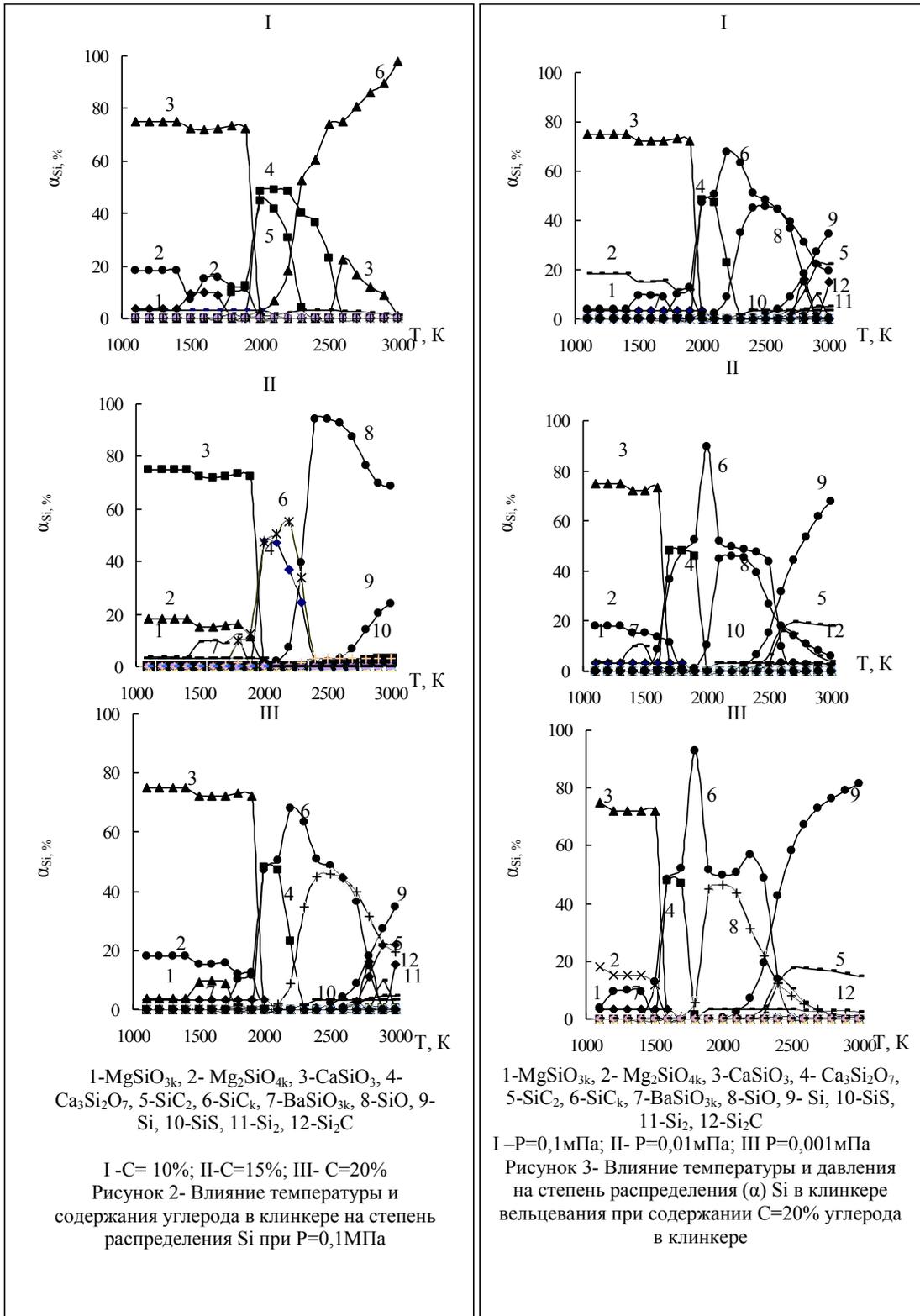


Рисунок 1- Влияние температуры (Т) на степень распределения Si (α) в системе руда- кокс при 100% количестве углерода по стехиометрии

Аналогичным образом, методом термодинамического моделирования при помощи программного комплекса «Астра-4» была изучена возможность получения ферросплава с отгонкой Zn, Pb в газовую фазу из клинкера вельцевания, характеризующейся следующим химическим составом масс.% 1,5-2 Zn; 0,1-0,2 Pb; 0,001 Cd; 13-16 CaO; 2-3 MgO; 16-20 SiO₂; 3-5 Al₂O₃; 20-23 Fe_{общ}; 16-17 C. Как отмечалось [4] в клинкере вельцевания, железо находится преимущественно в восстановленном состоянии. Поэтому железо в процессе термодинамического моделирования электротермического метода переработки клинкера с целью получения ферросплава и отгонки цветных металлов было взято в виде Fe, Fe₃C и в небольшом количестве (≈10% от Fe_{общ})- в виде FeO.

На рисунке 2 приведена информация о распределении Si в зависимости от количества углерода и температуры при постоянном давлении P=0,1 МПа. Из трех составов, подвергнутых исследованию шихт, только в первом количество углерода соответствовало 100% от теоретически необходимого для восстановления Si, Fe, Zn и Pb до элементного. Остальные 2 состава содержали избыток углерода в 1,5 и 2 раза. Результаты показали, что кремний в системах присутствует в виде CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇, MgSiO₃, SiO, SiC, SiC₂, Si₂C и Si. Независимо от количества углерода при T=1000K Si из SiO₂ переходит в силикаты CaSiO₃, Mg₂SiO₄, MgSiO₃ и BaSiO₃. Поэтому восстановление Si из клинкера происходит из силикатов Ca, Mg, Ba. При стехиометрическом количестве углерода из силикатов формируются при T≥1709,61K только карбиды кремния. При T=2000K степень перехода (α) кремния в карбиды составила 47,3%, при 2500K- 74,2% и при 3000K – 97,8%. При избытке восстановителя в 1,5 раза из силикатов Ca, Mg и Ba формируется первоначально SiC (при T≥1709,86K), затем (при T≥1936,9K) образуется SiO и лишь при T>2400K образуется газообразный кремний. Так при T=2000K кремний на 49,07% переходит в Ca₃Si₂O₇, 47,18% в SiC. При T=3000K кремний на 68,73% перешел в SiO.



Остальное его количество (23,81%) перешло в Si. В случае увеличения количества углерода до 20% от теоретически необходимого, первоначально (при T=1709,86K), вновь образуется SiC (с максимумом 67,85% при T=2200K). В температурной области 2600-3000K (с максимумом в 45,61% при T=2500K) существует SiO. Элементный газообразный Si начинает образовываться при T=2435,06K. Причем максимум его образования приходится на T=3000K (34,58%).

Имея в виду, что максимальное образование элементного Si наблюдается при двукратном избытке углерода, нами было исследовано влияние давления на формирование кремний-содержащих продуктов в клинкере. Из полученных зависимостей (рисунок3) следует, что уменьшение давления позволяет уменьшить температуру начала (T_{нач}, K) образования SiC, SiO и Si по следующим уравнениям:

$$T_{нач.Si} = 104,94 \times \exp[2501,6 \times \lg P]$$

$$T_{нач.SiO} = 2105,5 \times \exp[0,0698 \times \lg P]$$

$$T_{нач.SiC} = 1868 \times \exp[0,0971 \times \lg P]$$

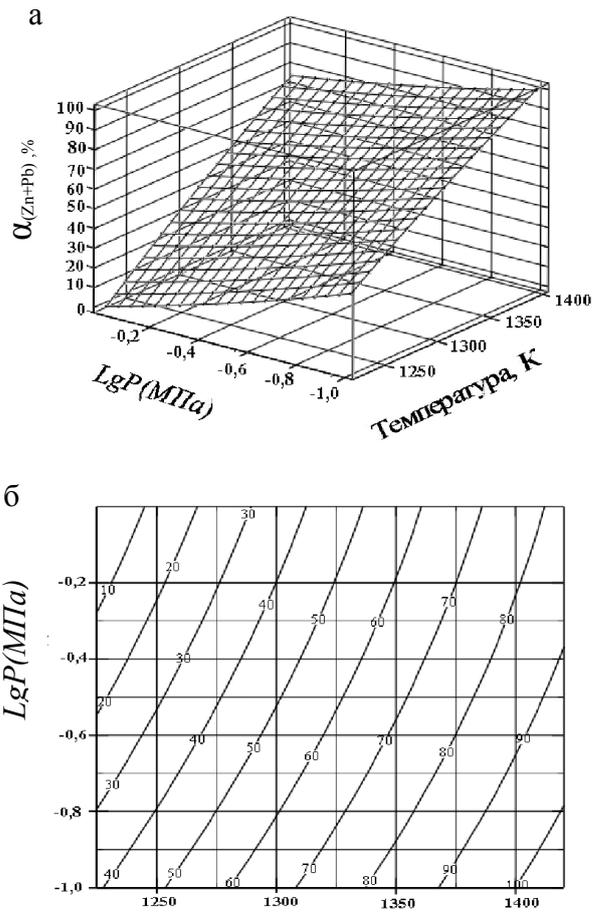
Уменьшение давления позволяет уменьшить температуру максимального (T_{макс}) образования SiC, увеличить максимальную степень образования (α, %) SiC и Si:

$$\alpha_{max.SiC} = 60,446 \times \exp[-0,1559 \times \lg P]$$

$$\alpha_{max.Si} = 0,0503 \times \exp[-2,7471 \times \lg P]$$

При 100% количестве углерода в клинкере до 2500K железо в системе существует в виде Fe₃C, в температурном интервале 2500-2900K- в виде Fe₃C и Fe, а при T>2900K- только в виде элементного газообразного состояния. Если увеличить количество углерода в клинкере, тогда конденсированное железо не образуется. В температурном интервале 1000-2900K оно существует в виде цементита, а при T>2900K также в виде газообразного Fe.

Для оценки отгонки цветных металлов Zn и Pb при высокотемпературном восстановлении небогатых полиметаллических руд был применен метод параметрической оптимизации, ранее использованный нами в работе [8]. На рисунке 4 приведена информация о влиянии температуры и давления на поверхность отклика-отгонки Zn, Pb (а) и форму изолиний- степень отгонки Zn, Pb (б) в газовую фазу



Цифры на линиях- степень отгонки Zn и Pb
Рисунок 3- Влияние температуры и давления на поверхность отклика-отгонки Zn, Pb (а) и форму изолиний- степень отгонки Zn, Pb (б) в газовую фазу

Степень отгонки Zn и Pb в газовую фазу описывается уравнением регрессии:

$$\alpha_{(Zn, Pb)} = 1,11 \cdot T - 127,632 \cdot \lg P - 0,00026 \cdot T^2 + 6,55104 \cdot \lg P^2 + 0,07825 \cdot T \cdot \lg P - 968,931$$

Как видно из рисунка 4 отгонка Zn и Pb увеличивается с повышением температуры и снижением давления в реакционном пространстве печного агрегата, к моменту восстановления кремния и формирования ферросплава в печи происходит полная отгонка цветных металлов.

Результаты опытно-промышленных испытаний электротермической переработки небогатых полиметаллических и руд и техногенных отходов с получением ферросплава и отгонки Zn и Pb, проведенных в ТОО НПФ "Казхиминвест" (г. Тараз) на полупромышленной однофазной электропечи, снабженной трансформатором ОС-100/0,5-УХЛ4 с тремя ступенями на низкой стороне, позволяющими работать с силой тока до 8000А и напряжением до 49В представлены в таблице 1.

Таблица 1

Показатели опытно-промышленных испытаний получения ферросплава с отгонкой Zn и Pb

№/№	Сырье, месторождение	продукты плавки	распределение элементов, %			
			Fe	Si	Zn	Pb
1	Необогатимая руда «Шалкия»	шлак	7,42	1,51	0,1	0,05
		ферросплав	89,37	95,89	0,2	0,05
		возгоны	3,21	2,53	99,7	99,9
2	Необогатимая руда «Жайрем»	шлак	2,2	18,6	0,15	0,51
		ферросплав	96,5	64,5	0,15	0,38
		возгоны	1,3	16,9	99,7	99,11
3	Клинкер вельцевания «Ачисай»	шлак	2,1	2,8	0,1	0,2
		ферросплав	96,7	95,8	0,2	0,5
		возгоны	1,2	1,4	99,7	99,3

Возгоны, собранные в циклоне и газовом тракте содержали 53-59% ZnO, 9,2-11,7% PbO.

Полученный ферросплав соответствовал маркам ФС-20,ФС25 для сырья из клинкера вельцевания Ачисайской руды и ФС-25, ФС-45 для необогатимых руд месторождений «Шалкия» и «Жайрем». Таким образом, проведенные экспериментальные и опытно-промышленные работы показали возможность и целесообразность электротермической переработки необогатимых полиметаллических и руд и техногенных отходов на получение ферросплавов и Zn, Pb содержащих возгонов.

Литература

- 1 Польшаный И.Р., Абишев Д.Н., Концепция развития научно-технического потенциала цветной металлургии РК / Тез. докладов международной конференции, посвященной 50-летию юбилею ИМ и О НЦ КИМС РК-Алматы, 1995-С.18-24.
- 2 Резниченко В.А., Липихина М.С., Морозов А.А. и др. Комплексное использование руд и концентратов-М.:Наука, 1989-172с.
- 3 Туркебаев Э.А., Сыдыков Г.Х. Комплексное использование сырья и отходов промышленности.-Алма-Ата.: Казахстан,1988-140 с.
- 4 Колесников А.С., Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Термодинамическое моделирование образования карбида железа (Fe₃C) в системах nFeO-mC и fFeO-ICO Научные труды ЮКГУ им. М.О. Ауезова №9. 2005 с.31-34.
- 5 Предварительный патент № 16191 РК. Шихта для получения ферросилиция /Бишимбаев В.К., Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С., Картбаев С.К.; опубл.15.09.05, Бюл. № 9.
- 6 Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация /МГУ. Дис. на соискание докт. техн. наук, 1984, -272с.
- 7 СиняревГ.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука. 1982. -269с.
- 8 Капсалямов Б.А. Восстановление Zn из цинк-олигитовой руды методом параметрической оптимизации. КИМС, 2008 №1 (256), с. 48-51.