

Б. А. КАПСАЛЯМОВ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ZNO

В работе представлены результаты изучения реакционной способности восстановителей по восстановлению Zn из ZnO в зависимости от температуры процесса.

При переработке Zn-содержащих материалов вельцеванием образуется до 0,89 т клинкера на т сырья. В клинкере от вельцевания различных материалов содержание Fe составляет от 20 до 32 % и углерода 15-20%. По [1], железо в клинкере от вельцевания цинковых кеков преимущественно не менее 70% находится в виде металлического, в клинкере от вельцевания шлака – на 90% в виде металлического. Фазовый состав клинкера вельцевания ачисайских руд не проводился. Однако, имея в виду однотипность процессов, проходящих при вельцевании шлаков, можно предположить, что в клинкерах ачисай-

ских руд элементарное Fe может находиться с большей долей вероятности. О возможности присутствия Fe_3C в клинкере вельцевания говорится в работе [2]. В клинкере вельцевания (несмотря на то, что Fe_3C устойчив при $T > 1000K$) в виду малой скорости распада, он может быть единственным продуктом восстановления оксидов и находиться довольно долго в неразложившемся состоянии при $T < 1000K$ [3]. На рисунке 1 приведена рентгенограмма клинкера из старых отвалов и свежееобразовавшегося, из которого следует, что железо в клинкере присутствует в виде элементарного, Fe_3C , FeO и Fe_2O_3 .

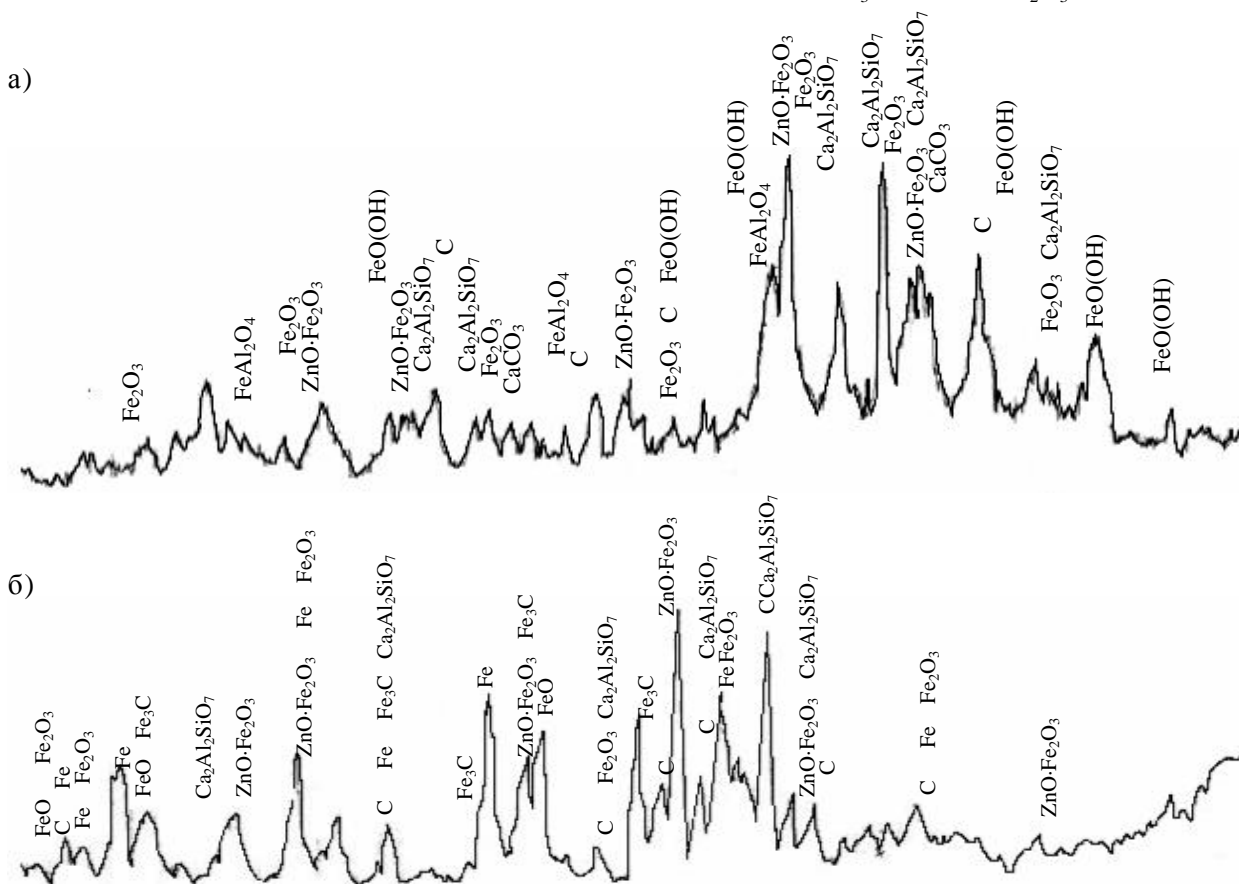
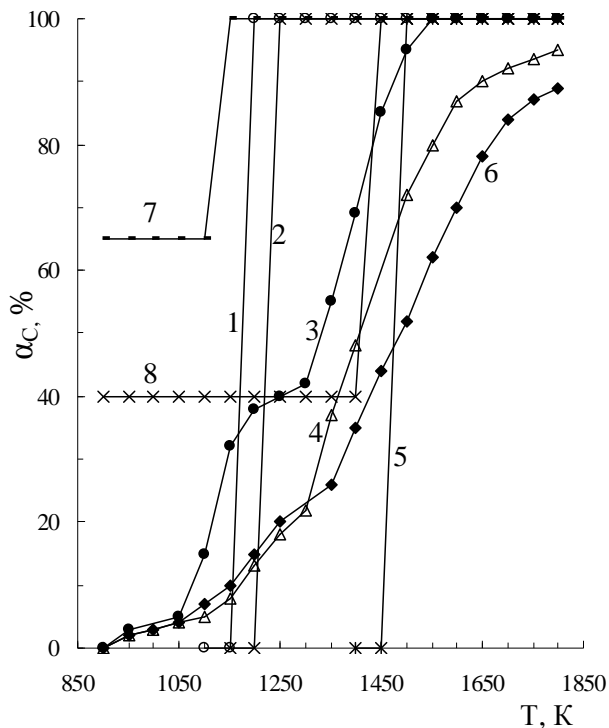


Рис. 1. Рентгенограммы клинкера из старых отвалов (а) и свежееобразовавшегося (б)



1- C, 2- Fe₃C, 3- CH₄, 4- H₂, 5- Fe, 6- CO, 7- SiC, 8- Fe₃Si

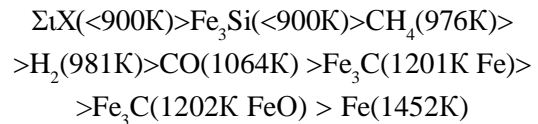
Рис. 2. Влияние температуры и типа восстановителя на степень образования элементарного Zn из ZnO

При коллективной переработке клинкеров вельцевания восстановительно-возгоночным методом, с восстановлением Zn и переводом его в возгоны важно определить реакционную способность Fe₃C по отношению к ZnO. С этой целью было проведено термодинамическое моделирование восстановления ZnO с использованием программного комплекса «Астра-4» [4] в системах ZnO-C, ZnO-CO, ZnO-H₂, ZnO-CH₄, ZnO-Fe, ZnO-SiC, ZnO-Fe₃Si и ZnO-Fe₃C. Алгоритм многоцелевого программного комплекса «Астра-4» основан на универсальном термодинамическом методе определения характеристик равновесия поликомпонентных систем на основе фундаментального принципа максимума энтропии. Эффективность использования комплекса «Астра-4», включающего в свою базу данных 5547 соединений, 79 элементов, для восстановительных процессов была показана в работах [5-9].

На рисунке 2 приведена информация о восстановлении Zn в рассмотренных системах в температурном интервале 900-1800K и давлении 0,1 мПа, из которого следует, что при температуре 900K наибольшей реакционной способностью обладает SiC, затем Fe₃Si.

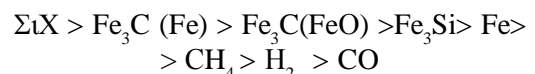
Остальные восстановители заметно уступают в начальной реакционной способности SiC и Fe₃C. Однако и они по температуре 1% степени восстановления образуют следующий ряд:

CH₄ > H₂ > CO > Fe₃C (Fe) > Fe₃C (FeO) > Fe, т.е. при температуре 900K реакционная способность восстановителей изменяется в следующей последовательности:



Восстановление Zn из ZnO исследуемыми восстановителями происходит по различным схемам и с различной степенью влияния температуры на процесс. При использовании SiC, Fe₃Si, Fe₃C, C и Fe полное завершение процесса происходит скачкообразно в сравнительно небольшом температурном интервале (для SiC от 1160 до 1170K, C - от 1170 до 1180K, Fe₃C (продукт Fe) от 1230 до 1240K, Fe₃Si от 1470 до 1480K, и Fe от 1480 до 1490K), а в присутствии CH₄, CO и H₂ происходит плавное развитие процесса, с завершением его в присутствии Fe₃C (продукт FeO) при 1460K, CH₄-1550K, H₂-1900K и CO- ≈ 2050K.

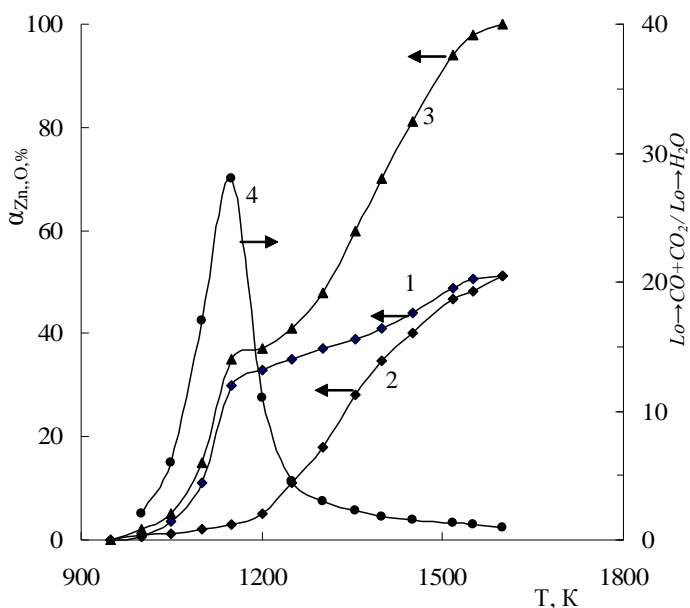
Исходя из полученных значений минимальной температуры полного восстановления Zn, реакционная способность восстановителей изменяется следующим образом:



Таким образом, следует ожидать, что при сравнительно невысоких температурах 1250-1300K Fe₃C будет довольно полно восстанавливать Zn из ZnO. При этом по реакционной способности Fe₃C уступает не намного только SiC и C.

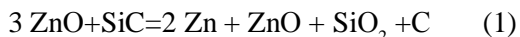
Полученные результаты по распределению C, Si, Fe, H, O позволяют определить температурное развитие восстановления Zn в рассмотренных системах. Т.к. в системе ZnO-SiC (прогнозируемая реакция 3 ZnO + SiC = 3 Zn + SiO₂ + CO) присутствие элементарного углерода в температурном интервале 900-1650K, а Si в виде SiO₂ во всем рассматриваемом температурном интервале является следствием двухступенчатого восстановления Zn.

При T=900-1650K (восстановление Zn кремнием SiC):

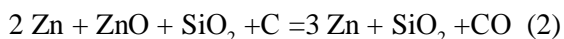


Распределение: 1 – кислорода в CO+CO₂,
2 – кислорода в H₂O, 3 – цинк из Zn в ZnO,
4 – LO > CO+CO₂ / LO > H₂O

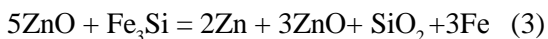
Рис. 3. Влияние температуры на степень восстановления Zn и распределения кислорода ZnO между оксидом углерода, водой и на отношение количества кислорода перешедшего из ZnO в CO+CO₂ (Lo > CO+CO₂) и в H₂O (Lo > H₂O)



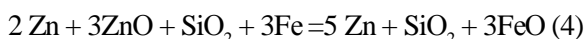
При $T > 1650$ (восстановление Zn углеродом SiC):



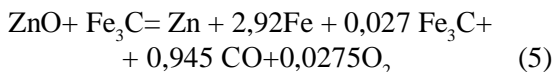
В системе ZnO - Fe₃Si (базовая реакция ZnO + Fe₃Si = 5 Zn + 3FeO + CO) в температурном интервале 900-1350K происходит восстановление Zn кремнием Fe₃Si:



Затем, при $T > 1350 \text{K}$ Zn восстанавливается железом:



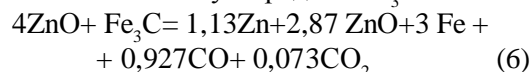
Взаимодействие в системе ZnO- Fe₃C (базовая реакция ZnO + Fe₃C = Zn + Fe + CO) при 1250K описывается реакцией:



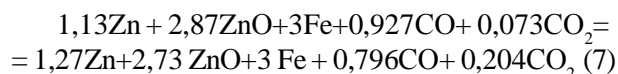
То есть в системе при $T = 1250 \text{K}$ кроме CO, углерод представлен в незначительных количествах Fe₃C и CO₂.

В системе ZnO- Fe₃C (базовая реакция 4ZnO + Fe₃C = 4Zn + 3FeO + CO) взаимодействие при недостатке Fe₃C до образования элементарных Zn,

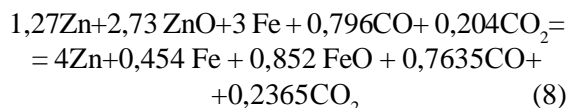
Fe происходит ступенчато, в частности до 1300K Zn восстанавливается углеродом Fe₃C:



Затем при $T > 1300 \text{K}$ Zn восстанавливается оксидом углерода:



И при $T > 1500 \text{K}$ Zn восстанавливается из ZnO железом:



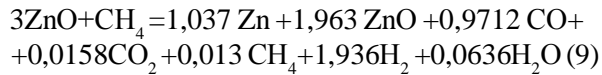
- с переломом в температурной области 1150-1300K происходит взаимодействие ZnO с CH₄ (рис.1). Для объяснения этой зависимости была определена степень отбора кислорода ZnO водородом с (образованием H₂O) и углеродом (с образованием CO+CO₂). Результаты распределения кислорода приведены на рисунке 3. Из рисунка 3 следует, что в температурном интервале 1000-1500K в CH₄ большей восстановительной способностью обладает углерод. Восстановительная способность углерода и водорода CH₄ сравнивается при температуре 1550K. Отноше-

Таблица 1. Влияние температуры на отношение количества кислорода, перешедшего из ZnO в CO+CO₂ (Lo > CO+CO₂) и в H₂O (Lo > H₂O)

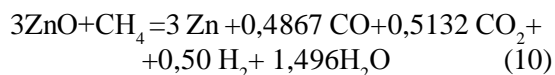
| T, K | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 | 1200 | 1250 | 1300 | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 | 1550 |
|----------------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{Lo > CO+CO_2}{Lo > H_2O}$ | 2,84 | 6,69 | 16,70 | 27,45 | 11,21 | 5,45 | 3,08 | 2,00 | 1,48 | 1,20 | 1,06 | 1,00 |

ние восстановительной способности С к Н метана (как отношение количества кислорода перешедшего из ZnO в CO+CO₂ или H₂O) изменяется следующим образом (таблица 1, рисунок 3).

Полученное распределение элементов позволяет смоделировать химические уравнения восстановления Zn. Например: при T=1150K восстановление Zn описывается уравнением



а при температуре 1550K полное образование Zn описывается схемой:



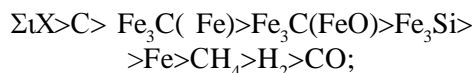
То есть взаимодействие в системе 3ZnO-CH₄ происходит не по прогнозируемой реакции:

$3\text{ZnO} + \text{CH}_4 = 3 \text{ Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, а более сложным образом, особенностью которого является формирование CO₂ и H₂

Проведенная работа по восстановлению Zn из ZnO позволяет сделать следующие выводы:

- изменение начальной реакционной способности восстановителей по отношению к ZnO изменяется в следующей последовательности: SiC>Fe₃Si>CH₄>H₂>CO>Fe₃C>Fe;

- по величине минимальной температуры полного восстановления Zn реакционная способность восстановителей изменяется следующим образом:



- карбид железа при температуре 1250K способен полностью восстановить Zn с образованием элементного железа, по восстановительной способности он уступает только SiC и C;

- при недостатке Fe₃C в системе 4 ZnO- Fe₃C взаимодействие до 1300K происходит ступенчато с первоначальным восстановлением Zn углеродом Fe₃C, затем до 1800K восстановителем является CO и затем – Fe;

- в системе 3ZnO-CH₄ в температурном интервале 1000-1500K углерод CH₄ проявляет боль-

шие восстановительные свойства чем водород, при этом восстановление Zn сопровождается образованием H₂ и CO₂;

- в системах 3ZnO- SiC и 5ZnO- Fe₃Si кремний карбида и силицида проявляет большие восстановительные свойства в сравнении с углеродом и железом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинец содержащих материалов. М.: Metallurgia, 1985. 120 с.
2. Шевко В.М., Капсаямов Б.А., Колесников А.С. Термодинамическое моделирование образования карбида железа (Fe₃C) в системах nFeO-mC и fFeO-ICO // Научные труды ЮКГУ им. М.Ауезова, 2005, № 8, С.33-36.
3. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. М.: Metallurgia, 1989. 392 с.
4. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Мусеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1962. 263 с.
5. Шевко В.М., Капсаямов Б.А., Колесников А.С. Восстановление свинца и цинка карбидом железа. // Наука и образование Южного Казахстана. 2005. №7. С. 23-26.
6. Колесников А.С., Шевко В.М., Капсаямов Б.А., Картбаев С.К. Кинетика отгонки Zn при выплавке ферросилиция из клинкеров вельцевания. // Наука и образование Южного Казахстана. 2006 №5, С.88-91.
7. Колесников А.С., Шевко В.М., Капсаямов Б.А., Картбаев С.К. Кинетика восстановления и перехода железа в ферросилиций из клинкеров вельцевания. // Известия научно-технического общества «Казах», 2007, №1(16), С.70-72.
8. Капсаямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С. Кинетика восстановления и перехода кремния в ферросилиций из клинкеров вельцевания. // КИМС, 2007, № 2, С.36-40.
9. Шевко В.М., Колесников А.С., Капсаямов Б.А., Картбаев С.К. Получение ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской окисленной руды // Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции «Электротермия-2006». Под ред. Ю.П. Удалова Санкт-Петербург, 2006 г. С. 228-229.

Резюме

Процестің температурасымен байланысты Zn-ті ZnO-дан тотықсыздандыруына қарай тотықсыздандырғыштардың реакциялық қабілеттілігінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.