

УДК 669.168

Б.А. КАПСАЛЯМОВ, В.М. ШЕВКО, А.С. КОЛЕСНИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Si, Fe, Zn, Pb ИЗ КЛИНКЕРА ВЕЛЬЦЕВАНИЯ

В работе, посредством термодинамического моделирования изучен механизм совместного восстановления Si, Fe, Zn, Pb из клинкера вельцевания

Для переработки клинкера вельцевания цинк-содержащих оксидных руд, содержащего 1,5-3,0% Zn, 0,6-0,8% Pb, 12-16 % Fe, 11-12 % Si, 10-20 % C, нами предложена их электроплавка с получением ферросилиция и переводом Zn, Pb в возгоны [1,2]. В настоящей статье приводятся результаты исследований влияния температуры, давления, содержания углерода в клинкере на восстановление Si, Fe, Zn и Pb. Исследования проводили методом полного термодинамического анализа с использованием программного комплекса «Астра-4», основанного на максимуме энтропии [3]. Исследования проводили с тремя составами клинкера (таблица 1).

В соответствии с [4] в клинкере вельцевания цинк-содержащего сырья, железо находится преимущественно в восстановленном состоянии. Поэтому железо в трех составах было взято в виде Fe, Fe₃C и в небольшом количестве ($\approx 10\%$ от Fe_{общ}) - в виде FeO. Из трех составов, только в составе №1 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 (состав №2) и 2 раза (состав №3).

На рисунке 1 приведена информация о распределении Si в зависимости от количества углерода и температуры. 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 (состав №1) из силикатов формируются при T \geq 1709,61 K только карбиды кремния. При T=2000K степень перехода (б) 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 \geq 1709,86K), затем (при T \geq 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.

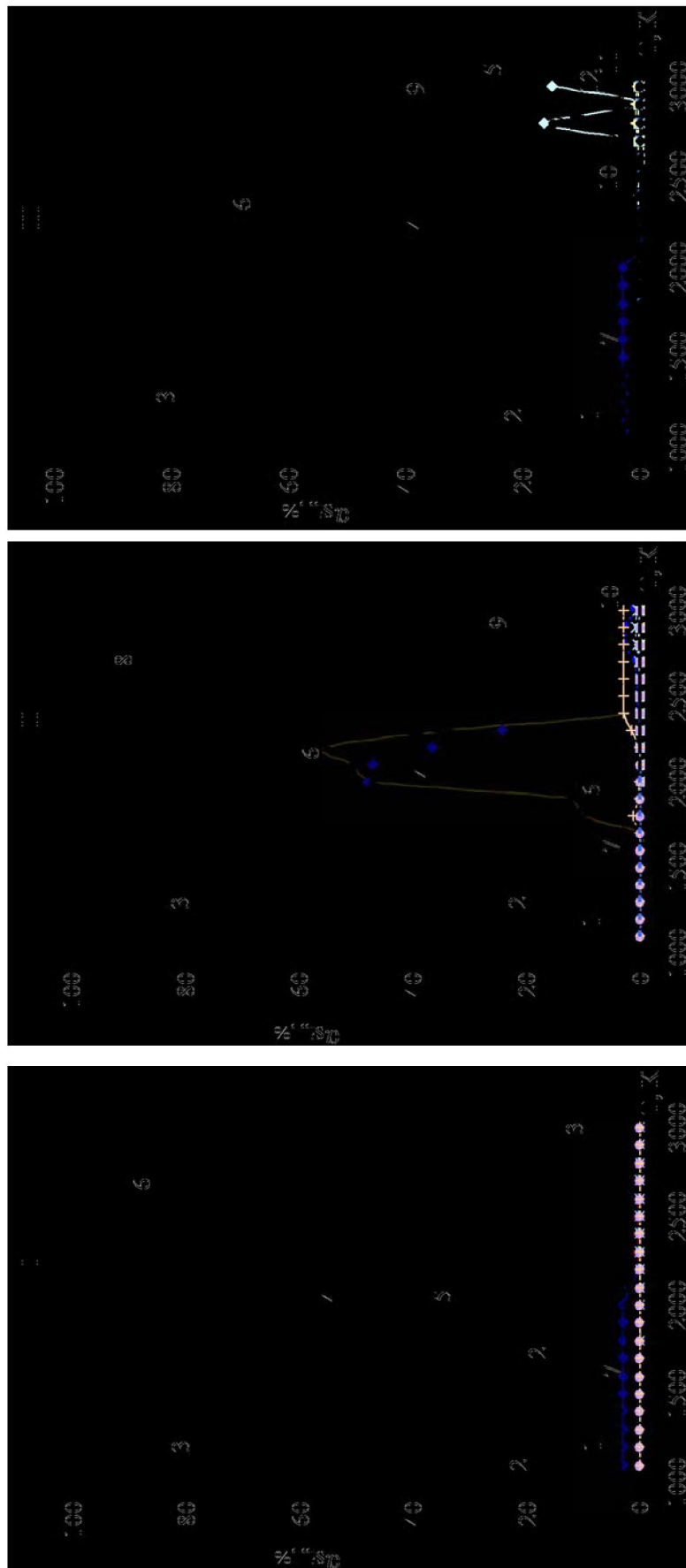
В случае увеличения количества углерода до 20% от теоретически необходимого, первоначально (при T=1709,86K) вновь образуется SiC (с максимумом 67,85% при T=2200K). В температурной области 2600-3000K (с максимумом в 45,61% при T=2500K) существует SiO.

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 влия-

Таблица 1. Химический состав исходного клинкера

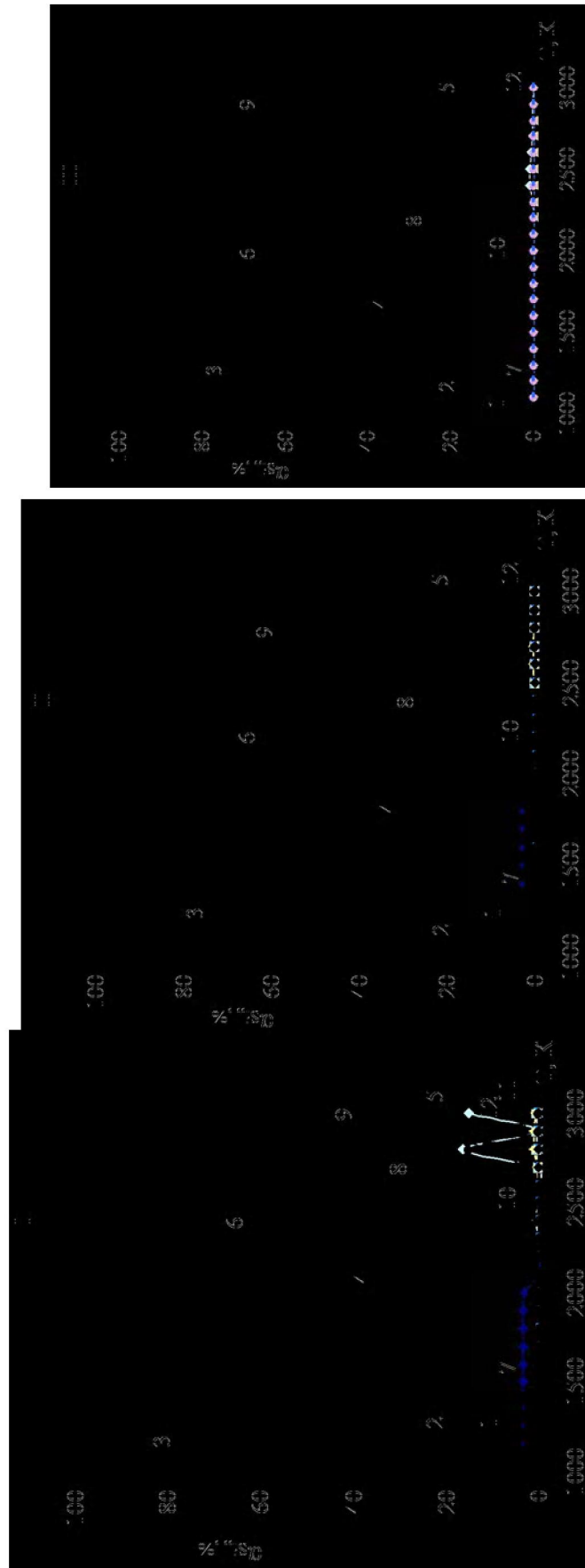
№ Состав	Содержание, %										
	PbO	ZnO	FeO	Fe	Fe ₃ C	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaS	C
1	0,6	3,4	3,5	11,0	14,0	25,0	17,5	6,6	6,2	2,2	10,0
2	0,6	3,4	3,4	10,6	11,6	24,0	16,9	6,4	6,0	2,1	15,0
3	0,6	3,4	3,2	10,0	10,1	23,2	15,9	6,0	5,6	2,0	20,0



1- $MgSiO_{3к}$, 2- $Mg_2SiO_{4к}$, 3- $CaSiO_3$, 4- $Ca_3Si_2O_7$, 5- SiC_2 , 6- SiC_2 , 7- $BaSiO_{3к}$, 8- SiO , 9- Si , 10- SiS , 11- Si_2 , 12- Si_2C

I -C= 10%, II-C=15%, III- C=20%

Рис. 1. Влияние температуры и содержания углерода в клинкере на степень распределения Si при P=0,1МПа



1-MgSiO_{жк}, 2- Mg₂SiO_{4жк}, 3-CaSiO₃, 4- Ca₃Si₂O₇, 5-SiC₂, 6-SiC_к, 7-BaSiO_{жк}, 8-SiO_{жк}, 9- Si, 10-SiS, 11-Si₂, 12-Si₂C

I - P=0,1МПа; II - P=0,01МПа; III P=0,001МПа

Рис. 2. Влияние температуры и давления на степень распределения (б) Si в клинкере вельцевания при содержании C=20% углерода в клинкере

Таблица 2. Влияние температуры и давления на степень перехода Pb в газообразное состояние при содержании углерода в клинке 20%

P, МПа	Температура, К									
	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1800	2000	2600	3000
0,1	0,23	2,58	10,64	35,83	55,44	75,36	95,84	99,93	99,99	99,99
0,01	4,90	26,24	60,58	80,89	95,55	97,06	99,98	99,99	99,99	99,99
0,001	49,81	72,96	92,22	97,69	99,81	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99

ние давления на формирование кремнийсодержащих продуктов в клинкере. Из полученных зависимостей (рисунок 2) следует, что уменьшение давления позволяет уменьшить температуру начала ($T_{нач}$, К) образования SiC, SiO и Si по следующим уравнениям:

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

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

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

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

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

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

При 100% количестве углерода в клинкере до 2500К железо в системе существует в виде Fe_3C , в температурном интервале 2500-2900К-в виде Fe_3C 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 1000-2900К оно существует в виде цементита, а при $T > 2900K$ также в виде газообразного Fe.

Поведение Zn в рассматриваемых системах идентично друг другу. Максимальный переход Zn в газообразное состояние отмечается при $T \geq 1500K$. Особенностью взаимодействия является образование сульфида цинка в температурном интервале 1000-1500К. Уменьшения давления от 0,1 до 0,001МПа уменьшает температуру образования ZnS от 1000 до 1500К (при $p=0,001$ МПа)- 1000-1100К (при $p=0,001$ МПа) и уменьшает температуру полного перехода Zn в газовую фазу от 1500К (при $p=0,1$ МПа) до 1100К (при $p=0,001$ МПа) в соответствии с выражением:

$$T_{Zn} = 1701 \times \exp[0,1116 \times \lg P]$$

Количество углерода не влияет на поведение свинца. В системах от 1100К до 1900К формируется PbS. Полный переход Pb в газообразное состояние при $p=0,1$ МПа составляет 1900К (таблица 2).

Уменьшение давления от 0,1 до 0,001 МПа уменьшает температуру полного перехода Pb в газовую фазу (таблица 2) по уравнению:

$$T_{Pb} = 2143,4 \times \exp[0,1182 \times \lg P]$$

Полученные результаты по совместному восстановлению Si, Fe, Zn и Pb из клинкера вельцевания оксидных руд позволяет сделать следующие выводы:

- стехиометрическое количество углерода в клинкере формирует только карбиды кремния из силикатной составляющей, а при избытке - восстановление кремния протекает в следующей последовательности SiC, SiO, Si с максимумом образования элементного кремния (34,58%) при $T=3000K$;

- уменьшение давления позитивно влияет на начальный и конечный процесс образования Si в соответствии с уравнениями:

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

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

- при 100% количестве углерода образуются последовательно Fe_3C , Fe_k , Fe_r ; увеличение количества углерода в клинкере ведет, к отсутствию конденсированного железа;

- уменьшение давления понижает температуру полного перехода Zn в газообразное состояние) в соответствии с выражением:

$$T_{Zn} = 1701 \times \exp[0,1116 \times \lg P];$$

- уменьшение давления снижает температуру полного перехода Pb в газовую фазу по уравнению:

$$T_{Pb} = 2143,4 \times \exp[0,1182 \times \lg P]$$

. ЛИТЕРАТУРА

1. Предварительный патент № 16191 Казахстан. 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.-2с.

2. Шевко В.М., Колесников А.С., Капсалямов 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, 2006г., С. 228-229.

3. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М. Наука, 1962. -263с.

4. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинксвинцовсодержащих материалов. – М.: «Металлургия», 1985, -120 с.

Резюме

Термодинамикалық модельдеу арқылы вельцтеу клинкерден Si, Fe, Zn, Pb бірлесіп тотықсыздану ме-ханизмі анықталған.

Поступила 25.06.2008 г.