

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ офи-м №11-03-12082 и междисциплинарного проекта ИМЕТ и ФТИ УрО РАН № 12-М-23-2043.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агранат Б.А., Кириллов О.Д., Преображенский Н.А. и др. Ультразвук в металлургии. М.: Металлургия, 1969.
2. Игнатъев И.В., Киселев А.В., Долматов А.В. и др. // Расплавы. 2005. № 6. С. 3.
3. Игнатъев И.Э., Концевой Ю.В., Игнатъева Е.В., Пастухов Э.А. // Там же. 2007. № 2. С. 19.
4. Игнатъев И.Э., Концевой Ю.В., Игнатъева Е.В., Пастухов Э.А. // Там же. 2007. № 6. С. 3.
5. Игнатъев И.Э., Долматов А.В., Игнатъева Е.В. и др. // Там же. 2011. № 3. С. 3.
6. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Т. 1. Ленинград—Москва: ОГИЗ-Гостехиздат, 1948.

УДК 621.36 : 552.53

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ОТГОНКИ ЦИНКА, СВИНЦА В СИСТЕМАХ ЦИНКОЛИГОНИТОВАЯ РУДА–УГЛЕРОД

© 2014 г. А.С. Колесников

Южно-Казахстанский государственный университет (ЮКГУ)
им. М. Ауезова, г. Шымкент, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.01.13 г., доработана 15.02.13 г., подписана в печать 22.02.13 г.

Проведены теоретические исследования термодинамического моделирования систем цинколигонитовая руда месторождения «Жайрем» (Казахстан) – углерод в интервалах температур от 1000 до 3000 К и давлений от 0,001 до 0,1 МПа с применением программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии. Установлено, что повышение количества восстановителя в шихте приводит к снижению степени перехода кремния в элементный Si (за счет увеличения перехода его в карбиды), а при меньшем содержании восстановителя возрастает доля кремния, переходящего в SiO, при практически полном отсутствии восстановленного элементного Si. При снижении давления в системе от 0,1 до 0,001 МПа уменьшаются температура полного перехода цинка (1500–1200 К), свинца (1900–1500 К) и температура начала образования кремния (2300–1900 К). При $P = 0,001$ МПа заметного (>50 %) образования элементного Si можно достичь при $T \approx 2450$ К.

Ключевые слова: цинковая руда, термодинамическое моделирование, цинк, свинец, железо, кремний, программный комплекс «Астра 4».

There were carried out theoretical research of thermodynamic simulation with regard to the systems Zink-Limonite ore of deposit Zhayrem (the Republic of Kazakhstan) – Carbon within the range of 1000–3000 K and pressure 0,001–0,1 MPa with the help of software solution «Astra», founded on the principle of maximum entropy. There was established that increase of reducing medium in the charging material leads to reducing of degree of silicon transition in elemental silicon (owing to increase of it transition in carbides), and at more less content of reducing medium there is increased part of silicon, that transits to SiO, at practically full absence of reduced elemental Si. Under decreasing of pressure in the system from 0,1 to 0,001 MPa there is decreases temperature of full transition of zink (1500–1200 K), lead (1900–1500 K) and temperature of the start of silicon formation (2300–1900 K). Under $P = 0,001$ MPa substantial (more than 50 %) elemental silicon formation could be attain at $T \approx 2450$ K.

Key words: zink ore, thermodynamic simulation, zink, lead, iron, silicon, software solution «Astra 4».

Колесников А.С. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой технологии электротермических производств и металлургии ЮКГУ (160000, Респ. Казахстан, Южно-Казахстанская обл., г. Шымкент, ул. Еримбетова, 38/32).
Тел.: (7252) 30-06-51. E-mail: kas164@rambler.ru.

Целью работы являлась оценка макромеханизма восстановления цинка и свинца, а также возможности комплексного использования минеральной части остатка после отгонки цинка и свинца. В связи с этим было проведено термодинамическое моделирование восстановления Zn, Pb, Si и Fe углеродом из цинк-олигониговой руды, содержащей, мас. %: 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, 8,91 NaCO₃ [1]. Температурный интервал составил $T = 1000 \pm 3000$ К, давлений — $P = 0,001 \div 0,1$ МПа. Для моделирования использовали программный комплекс «Астра», основанный на принципе максимума энтропии [2, 3].

На рис. 1—4 и в табл. 1 приведена информация о влиянии температуры и давления на степень распределения Si, Fe, Zn и Pb между исходными компонентами и продуктами системы руда—углерод при условии 100 %-ного расхода углерода на восстановление металлов.

При давлении 0,1 МПа цинк полностью переходит в газообразное состояние при $T = 1500$ К, свинец — при $T = 1900$ К (причем конденсированный свинец в системе отсутствует при $T \geq 1300$ К). При этом железо при температурах от 1700 до 2600 К находится в виде Fe₃C, а при $T \geq 1900$ К — еще и в элементном состоянии. При $T \geq 1700$ К основными соединениями, содержащими кремний, являются SiO, SiC. При $T \geq 2300$ К в системе появляется восстановленный Si.

При изменении давления до 0,01 МПа температура полного перехода Zn и Pb в газовую фазу снижается до 1300 и 1700 К соответственно, а температура начала образования Si — до 2100 К.

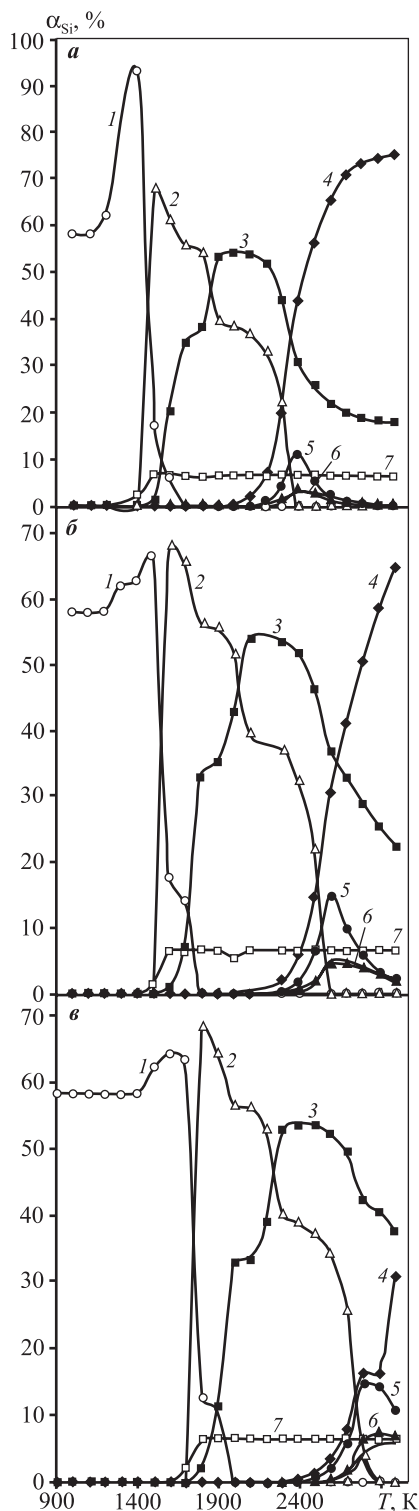


Рис. 1. Влияние температуры на степень распределения Si в системе Zn-олигониговая руда—кокс при 100 %-ном количестве углерода
а — $P = 0,001$ МПа, *б* — 0,01 МПа, *в* — 0,1 МПа
 1 — SiO₂(κ), 2 — SiC(κ), 3 — SiO, 4 — Si, 5 — Si₂C, 6 — SiC₂, 7 — SiS (κ) — конденсированный

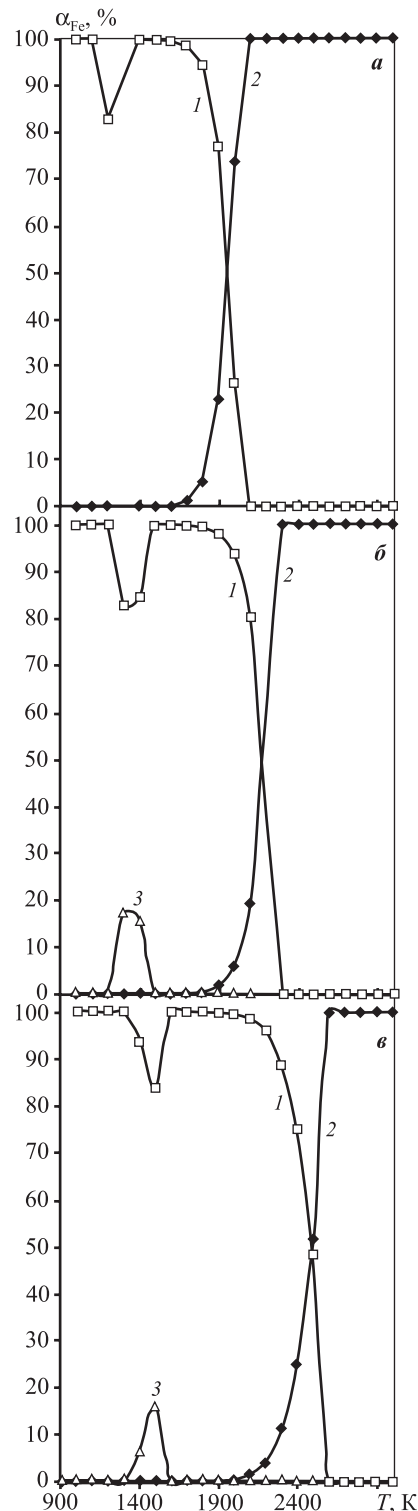


Рис. 2. Влияние температуры на степень распределения Fe в системе Zn-олигониговая руда—кокс при 100 %-ном количестве углерода
а — $P = 0,001$ МПа, *б* — 0,01 МПа, *в* — 0,1 МПа
 1 — Fe₃C(κ), 2 — Fe, 3 — FeS(κ)

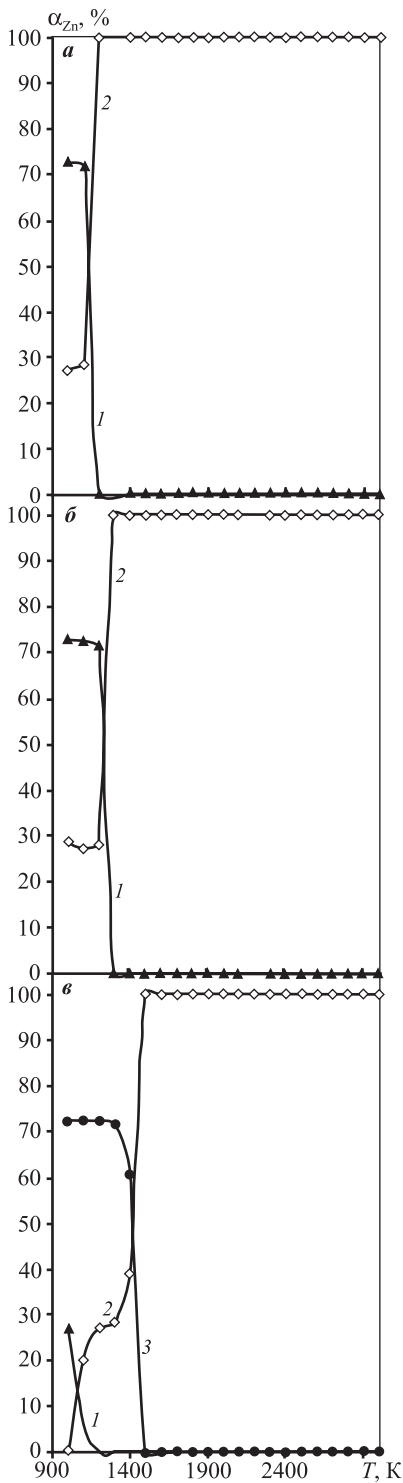


Рис. 3. Влияние температуры на степень распределения Zn в системе Zn-олиголитовая руда–кокс при 100 %-ном количестве углерода
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – ZnO(к), 2 – Zn, 3 – ZnS(к)

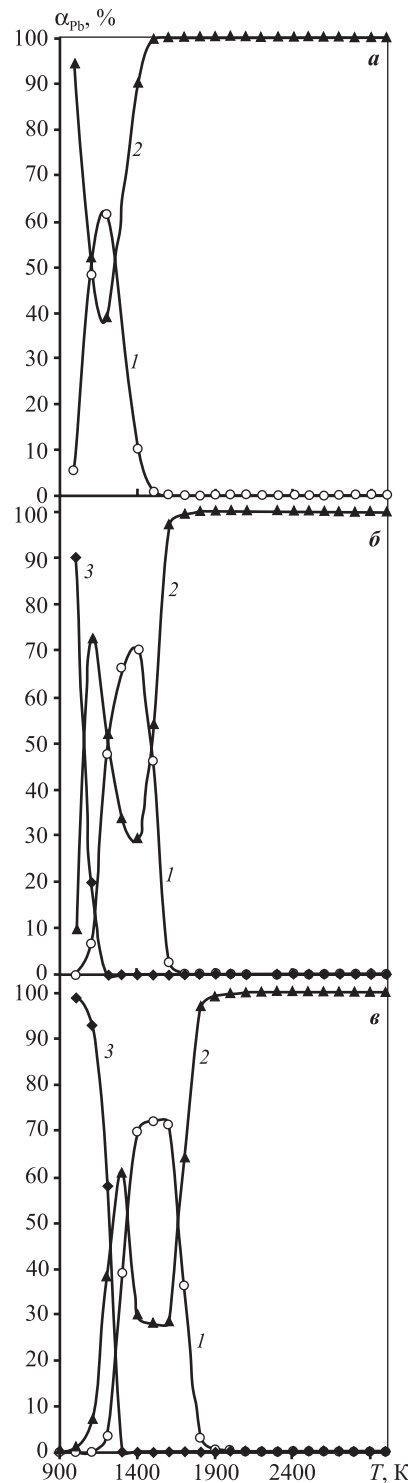


Рис. 4. Влияние температуры на степень распределения Pb в системе Zn-олиголитовая руда–кокс при 100 %-ном количестве углерода
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – Pb, 2 – PbS, 3 – Pb(к)

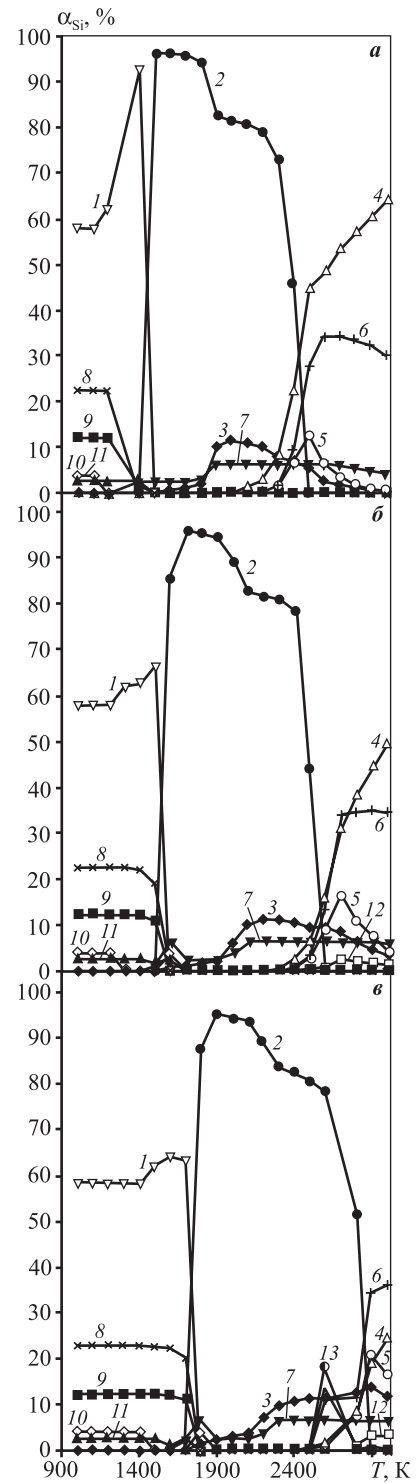


Рис. 5. Влияние температуры на степень распределения Si в системе Zn-олиголитовая руда–кокс при количестве углерода в 130 %
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – SiO₂(к), 2 – SiC(к), 3 – SiO, 4 – Si, 5 – Si₂C, 6 – SiC₂, 7 – SiS, 8 – Na₂Si₂O₃(к), 9 – K₂Si₄O₉(к), 10 – CaSiO₃(к), 11 – MgSiO₃(к), 12 – Si₂, 13 – Si₃C

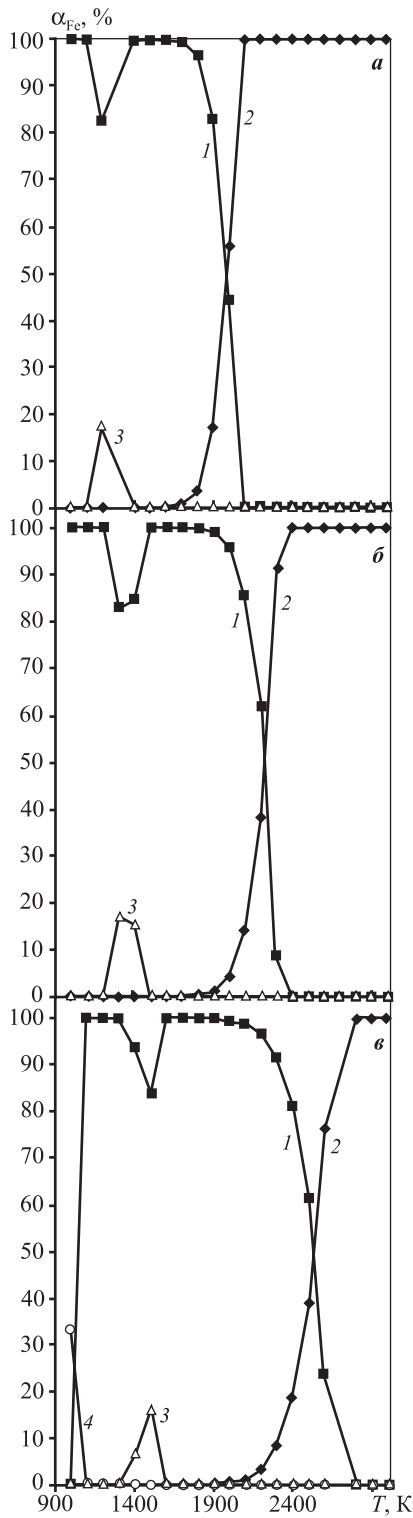


Рис. 6. Влияние температуры на степень распределения Fe в системе Zn-олигонитовая руда–кокс при количестве углерода в 130 %
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – $Fe_3C(к)$, 2 – Fe, 3 – $FeS(к)$, 4 – $Fe(к)$

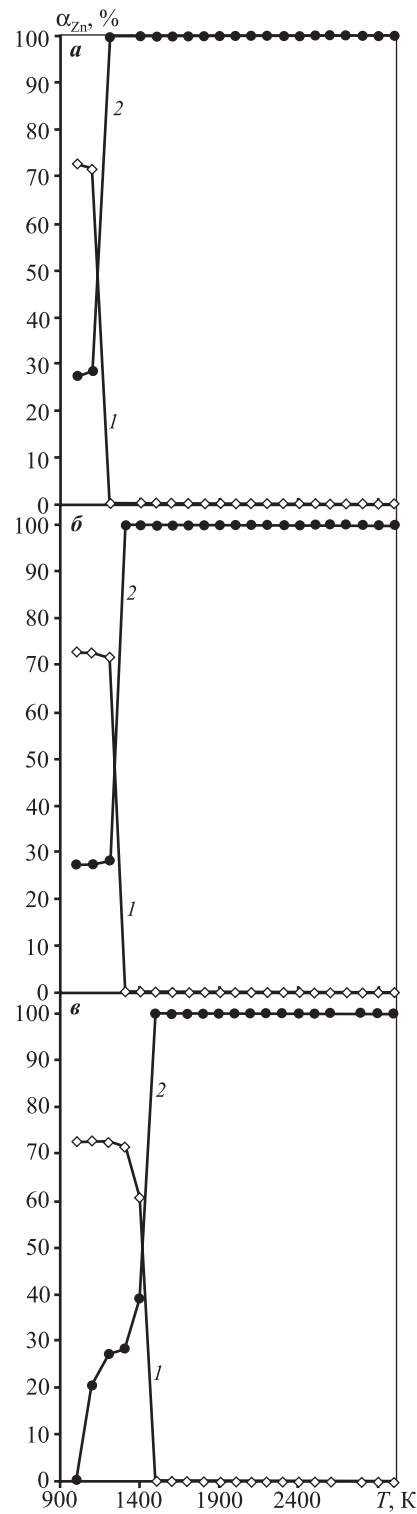


Рис. 7. Влияние температуры на степень распределения Zn в системе Zn-олигонитовая руда–кокс при количестве углерода в 130 %
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – $ZnO(к)$, 2 – Zn

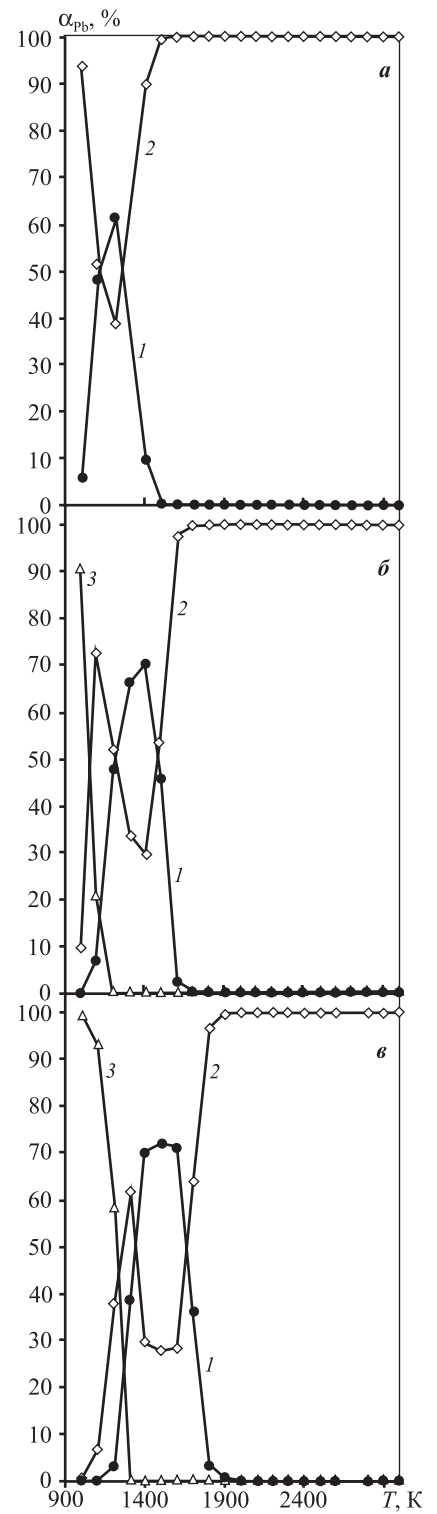


Рис. 8. Влияние температуры на степень распределения Pb в системе Zn-олигонитовая руда–кокс при количестве углерода в 130 %
a – $P = 0,001$ МПа, *б* – $0,01$ МПа, *в* – $0,1$ МПа
 1 – Pb, 2 – PbS , 3 – $Pb(к)$

Таблица 1
Температуры перехода Zn и Pb в газовую фазу и начала образования Si в зависимости от давления

P , МПа	T_{Zn} , К	T_{Pb} , К	$T_{нач. Si}$, К
0,1	1500	1900	2300
0,01	1300	1700	2100
0,001	1200	1500	1900

Таблица 2
Степень образования элементного кремния в зависимости от давления и расхода углерода ($T = 3000$ К)

P , МПа	C , %	α_{Si} , %
0,1	100	31,0
	130	24,0
0,01	100	65,3
	130	30,2
0,001	100	76,4
	130	63,0

Дальнейшее уменьшение давления ($P = 0,001$ МПа) снижает минимальную температуру перехода цинка в газовую фазу до 1200 К, свинца — до 1500 К, а для кремния (начало восстановления) — до 1900 К. Температура начала образования Si уменьшается до 2100 К. При $P = 0,001$ МПа заметного (>50 %) образования элементного кремния можно достичь при $T \approx 2450$ К.

На рис. 5–8 приведена информация о степени распределения Si, Fe, Zn и Pb в изучаемой системе в интервале давлений от 0,1 до 0,001 МПа при 130 %-ном расходе углерода. Увеличение массы восстановителя в 1,3 раза не изменяет характера влияния температуры и давления на распределение элементов (см. табл. 1).

Преимущественное (>50 %) образование элементного Si возможно при $P = 0,001$ МПа и $T \approx 2450$ К.

Повышенный расход углерода сказывается на выходе кремния в восстановленное (элементное)

состояние — величина α_{Si} уменьшается (см. табл. 2). То есть увеличение количества восстановителя приводит к снижению целевого выхода кремния, что обусловлено возрастанием доли кремния, связывающегося в карбиды и сульфиды.

При нехватке восстановителя элементный Si в системе руда—углерод не образуется. Основная часть кремния (в зависимости от давления) при $T > 1600 \div 1900$ К переходит в газообразный SiO. На поведение Si, Pb и Fe уменьшение количества восстановителя не оказывает существенного влияния [1].

ВЫВОДЫ

1. Увеличение количества восстановителя в шихте приводит к уменьшению степени перехода кремния в элементный Si (вследствие большего перехода его в карбиды).

2. Снижение содержания восстановителя в шихте обуславливает возрастание доли кремния, переходящего в SiO, и практически полное отсутствие восстановленного элементного Si.

3. С изменением давления в системе от 0,1 до 0,001 МПа уменьшаются температура полного перехода цинка (1500—1200 К), свинца (1900—1500 К) и температура начала образования кремния (2300—1900 К).

4. Заметное (>50 %) образование элементного Si возможно при $P = 0,001$ МПа и $T \approx 2450$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевко В.М., Капселямов Б.А., Колесников А.С. // Тр. респ. науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы Прибалхашья» (Балхаш, 11–13 сент. 2007 г.). Балхаш: БГТУ, 2007. С. 26.
2. Синярев Г.Б., Слынько Л.Е., Трусов Б.Г. // Тр. МВТУ. 1978. № 268. С. 4.
3. Слынько Л.Е., Трусов Б.Г. // Там же. С. 21.