

УДК 621.36 : 552.53

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТГОНКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2014 г. А.С. Колесников

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

Статья поступила в редакцию 21.09.13 г., доработана 26.12.13 г., подписана в печать 13.09.14 г.

Проведены экспериментальные кинетические исследования восстановления и отгонки цветных металлов в газовую фазу при комплексной переработке электроплавкой отхода металлургической промышленности – клинкера вельцевания окисленных цинковых руд АО «Ачполиметалл» (пос. Ачисай, Респ. Казахстан). Изучение механизма восстановления и отгонки свинца и цинка из клинкера вельцевания при его электроплавке проводилось в лабораторных условиях на печи Таммана в температурном интервале от 1773 до 1973 К. Установлено, что значения степени перехода (отгонки) Zn и Pb в газовую фазу при  $T = 1973$  К в течение 55 мин составляют соответственно  $\alpha_{Zn} = 98,6\%$  и  $\alpha_{Pb} = 99,6\%$ . Основное количество цинка (94–96 %) отгоняется в течение первых 28–32 мин, а свинца (94–96 %) – за 30 мин. Определены значения кажущейся энергии активации при отгонке цинка и свинца ( $\alpha_{Zn, Pb} = 70\%$ ):  $E_{каж} = 127,3$  и  $146,14$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** металлургический отход, клинкер вельцевания, кинетика степень перехода, цинк, свинец, электроплавка, газовая фаза.

Experimental kinetic studies of reduction and distillation of nonferrous metals into the gas phase during complex processing by electrosmelting of the metallurgical industry waste—the Waelz clinker of oxidized zinc ores of JSC «Achpolimetal» (settl. Achisai, Republic of Kazakhstan)—are performed. The investigation into the mechanism of reduction and distillation of lead and zinc from the Waelz clinker during its electrosmelting was performed in laboratory conditions using the Tamman furnace in a temperature range from 1773 to 1973 K. It is established that the degree of transition (distillation) of Zn and Pb into the gas phase at  $T = 1973$  K for 55 min are  $\alpha_{Zn} = 98,6\%$  and  $\alpha_{Pb} = 99,6\%$ , respectively. Zinc is mainly distilled (94–96 %) for first 28–32 min, while lead is mainly distilled (94–96 %) for 30 min. The apparent activation energies during the distillation of zinc and lead are determined ( $\alpha_{Zn, Pb} = 70\%$ ):  $E_{app} = 127,3$  and  $146,14$  kJ/mole.

**Keywords:** metallurgical waste, Waelz clinker, kinetics of the degree of transition, zinc, lead, electric smelting, gas phase.

### ВВЕДЕНИЕ

Способ получения ферросплава посредством переработки клинкера вельцевания [1–3] предусматривает одновременно отгонку Zn и Pb в газовую фазу. Ранее [3, 4] установлено, что в клинкерах вельцевания различных материалов железо находится в восстановленном состоянии в форме Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а цинк и свинец — в виде оксидов ZnO и PbO. В работе [5] отмечено, что в клинкере вельцевания железо содержится в виде цементита Fe<sub>3</sub>C. Наличие карбидов железа и оксида цинка в клинкере вельцевания ачисайской цинковой руды (АО «Ачполиметалл», пос. Ачисай, Респ. Казахстан) подтверждается рентгенограммой, приведенной на рис. 1. Ввиду

небольшой концентрации в нем PbO рентгенофазовый анализ не выявил данное соединение.

В литературе (например, в [6]) имеется информация о существовании карбидов железа в виде Fe<sub>4</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, FeC, FeC<sub>2</sub>, из которых практическое значение имеет Fe<sub>3</sub>C (цементит), но он термодинамически не устойчив при  $T < 1000$  К. Однако вследствие малой скорости своего распада, цементит может оказаться единственным продуктом восстановления оксидов Fe. В связи с этим представляют существенный интерес исследования, связанные с участием карбида железа в восстановлении Zn и Pb.

Целью работы являлась оценка влияния тем-

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.

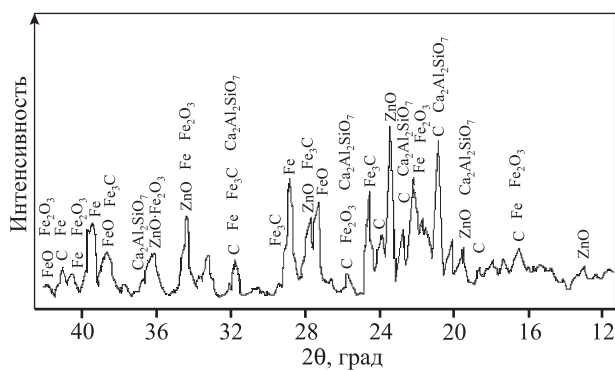


Рис. 1. Рентгенограмма клинкера вельцевания

ператеры и продолжительности опытов на степень отгонки цинка и свинца в газовую фазу из отхода металлургического предприятия АО «Ачполиметалл» — клинкера вельцевания — при его электроплавке с использованием печи Таммана.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Первоначально путем термодинамического моделирования с помощью программы «Астра 4» [7, 8] в системе ZnO—Fe<sub>3</sub>C определялась реакционная способность Fe<sub>3</sub>C по отношению к ZnO в сравнении с традиционными восстановителями (C, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и теми, которые образуются в процессе выплавки ферросилиция (SiC). Полученные результаты по восстановлению Zn из ZnO приведены на рис. 2, из которого следует, что минимальная температура полного восстановления Zn имеет следующие значения:

Восстановитель ...	SiC	C	Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> Si, Fe	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO
T <sub>пол.</sub> , К.....	1200	1232	1450	1550	1900	2050	

То есть реакционная способность восстановителей изменяется следующим образом: SiC > C > Fe<sub>3</sub>C > Fe<sub>3</sub>Si, > Fe > CH<sub>4</sub> > H<sub>2</sub> > CO. Из выявленного ряда следует, что Fe<sub>3</sub>C по восстановительной способности лишь немного уступает SiC и C. Поэтому следует ожидать заметного влияния Fe<sub>3</sub>C на восстановление цинка при переработке клинкера.

Исследования кинетических закономерностей восстановления и отгонки Zn и Pb в газовую фазу проводили на клинкере вельцевания окисленных цинковых руд, содержащем, мас. %: 1,5–2,0 Zn, 0,1–0,2 Pb, 13–16 CaO, 2–3 MgO, 16–20 SiO<sub>2</sub>, 3–5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20–23 Fe<sub>общ</sub> и 16–17 C, с использованием печи Таммана при температуре T = 1773, 1873 и 1973 К и продолжительности τ = 10, 15, 20, 28, 40 и

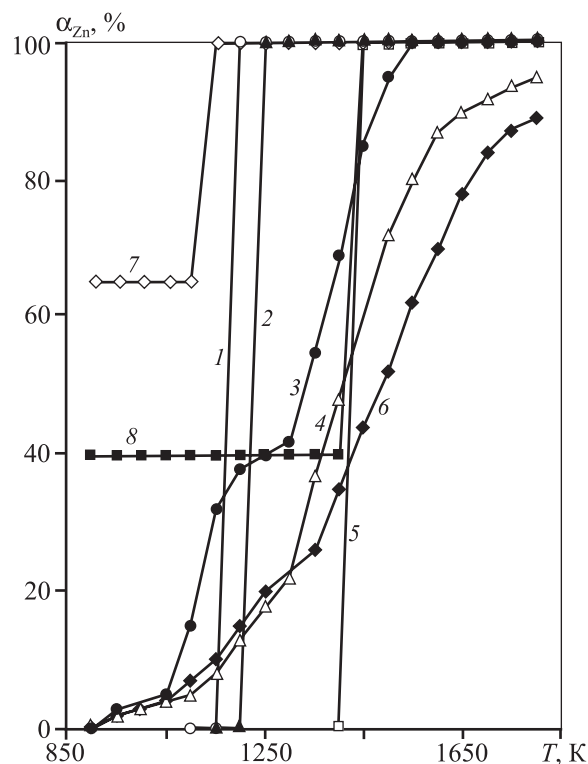


Рис. 2. Влияние температуры и типа восстановителя на степень образования элементарного Zn из ZnO. Восстановители: 1 — C, 2 — Fe<sub>3</sub>C, 3 — CH<sub>4</sub>, 4 — H<sub>2</sub>, 5 — Fe, 6 — CO, 7 — SiC, 8 — Fe<sub>3</sub>Si

55 мин. Степень отгонки Pb определяли по разнице между его количествами в исходном клинкере, шлаке и ферросилиции. Перед проведением опытов клинкер вельцевания подвергали сушке при t = 150 °C в течение 60 мин. Температура в печи измерялась термопарой ВР и регистрировалась с помощью милливольтметра типа МПП-154 М. Степень перехода Pb и Zn в возгоны определялась из выражения

$$\alpha_{Zn, Pb} = \frac{G_{кл} C_{Zn, Pb(кл)} - G_{спл} C_{Zn, Pb(спл)} - G_{шл} C_{Zn, Pb(шл)}}{G_{кл} C_{Zn, Pb(кл)}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где G<sub>кл</sub>, G<sub>спл</sub> и G<sub>шл</sub> — массы исходного клинкера, ферросплава и шлака, г; C<sub>Zn, Pb(кл)</sub>, C<sub>Zn, Pb(спл)</sub> и C<sub>Zn, Pb(шл)</sub> — соответственно содержания Zn, Pb в клинкере, сплаве и шлаке, мас. %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оценки влияния температуры и продолжительности опытов на степень перехода цинка (α<sub>Zn</sub>) из клинкера вельцевания позволяют констати-

ровать, что  $\alpha_{Zn} > 90 \%$  достигается при  $T = 1773 \text{ K}$  и  $\tau = 28 \text{ мин}$ , а  $\alpha_{Pb} > 90 \%$  — при  $T = 1773 \text{ K}$  и  $\tau = 40 \text{ мин}$ . При увеличении температуры до  $1973 \text{ K}$  в течение  $55 \text{ мин}$  величина  $\alpha_{Zn}$  возрастает до  $98,6 \%$ , а  $\alpha_{Pb}$  — до  $99,3 \%$ . При  $T = 1973 \text{ K}$  основное количество  $Zn$  ( $94\text{--}96 \%$ ) отгоняется в первые  $28\text{--}32 \text{ мин}$ .

Обработка полученных экспериментальных данных проведена при помощи уравнения [9]

$$\alpha = 1 - \exp[-kt^n], \quad (2)$$

которое часто применяется для описания различных процессов. Это связано с простотой методов расчета констант  $n$  и  $k$  и гибкостью самого уравнения [9]. В данных исследованиях оно использовано для получения математической зависимости  $\alpha_{Zn,Pb} = f(T, \tau)$ .

Для определения кажущейся энергии активации ( $E_{\text{каж}}$ ) процесса для фиксированных значений  $\alpha_{Zn}$  и  $\alpha_{Pb}$  определялась его скорость посредством дифференцирования уравнения (2) [10]:

$$V = d\alpha/d\tau = nk^{1/n}[-\ln(1 - \alpha)^{1 - 1/n}](1 - \alpha). \quad (3)$$

Согласно [10] при фиксируемом значении степени перехода и большом количестве восстановителя оценку  $E_{\text{каж}}$  можно проводить по зависимости  $\lg V = f(1/T)$ . По уравнению (2) получены значения  $n$  и  $k$ , на основании которых найдены зависимости  $n = f(T)$  и  $k = f(\tau)$ :

— для  $\alpha_{Zn}$ :

$$n = 0,0003T - 0,1002 \quad (R^2 = 0,999),$$

$$k = 0,0007T - 0,6795 \quad (R^2 = 0,97);$$

— для  $\alpha_{Pb}$ :

$$n = 0,0007T - 0,7797 \quad (R^2 = 0,995),$$

$$k = 0,00009T + 0,2791 \quad (R^2 = 0,964).$$

С их помощью установлены функции  $\alpha_{Zn,Pb} = f(T, \tau)$  и  $V_{Zn,Pb} = f(T, \tau)$ :

$$\alpha_{Zn} = 1 - \exp[-0,0007T - 0,6795\tau^{(0,0003T - 0,1002)}], \quad (4)$$

$$V_{Zn} = d\alpha/d\tau = (0,0003T - 0,1002) \times (0,0007T - 0,6795)^{1/(0,0003T - 0,1002)} [-\ln(1 - \alpha)^{1 - 1/(0,0003T - 0,1002)}](1 - \alpha), \quad (5)$$

$$\alpha_{Zn} = 1 - \exp[-0,00009T - 0,2791\tau^{(0,0007T - 0,7797)}], \quad (6)$$

$$V_{Zn} = d\alpha/d\tau = (0,0007T - 0,7797) \times (0,00009T + 0,2791)^{1/(0,0007T - 0,7797)} \times [-\ln(1 - \alpha)^{1 - 1/(0,0007T - 0,7797)}](1 - \alpha). \quad (7)$$

В табл. 1 сопоставлены значения  $\alpha_{Zn}$ , полученные экспериментально и расчетом по уравнению (2) с достоверностью аппроксимации ( $R^2$ ) от  $0,97 \%$  (для  $k$ ) до  $0,99 \%$  ( $n$ ). Как следует из приведенных данных, максимальная разница в  $\alpha_{Zn}$  составляет  $6,7 \%$  (при  $T = 1773 \text{ K}$  и  $\tau = 10 \text{ мин}$ ).

Из зависимости  $\lg V = f(1/T)$  определялась величина  $E_{\text{каж}}$  для различных значений  $\alpha_{Zn}$ . В табл. 2 приведена информация о скорости процессов и кажущейся энергии активации отгонки цинка при переработке клинкера вельцевания. Как следует из ее данных, по мере увеличения  $\alpha_{Zn}$  (при постоянной температуре) скорость процесса уменьшается, а при неизменном значении  $\alpha_{Zn}$  повышение температуры приводит к возрастанию  $V$ . Установлено, что  $E_{\text{каж}} = 127,3 \text{ кДж/моль}$  для  $\alpha_{Zn} = 70 \%$ .

Таблица 1  
Расчетные и экспериментальные значения степени перехода Zn в газовую фазу из клинкера вельцевания

$\tau$ , мин	$\alpha_{Zn}$ , %, при $T$ , К					
	1773		1873		1973	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
10	0,728	0,781	0,778	0,839	0,843	0,887
15	0,824	0,836	0,861	0,890	0,935	0,930
21	0,859	0,876	0,906	0,924	0,958	0,956
28	0,895	0,906	0,928	0,947	0,964	0,973
40	0,917	0,937	0,948	0,969	0,981	0,986
55	0,931	0,958	0,962	0,982	0,986	0,993

Таблица 2  
Значения скорости (%/мин) и энергии активации отгонки Zn при комплексной переработке клинкера вельцевания

$\alpha_{Zn}$ , %	Температура, К			$E_{\text{каж}}$ , кДж/моль
	1773	1873	1973	
70	0,019149	0,030435	0,045896	127,3
80	0,008712	0,014465	0,022666	139,2
90	0,002718	0,007232	0,011333	169,0

Таблица 3  
**Расчетные и экспериментальные значения степени перехода Рb в газовую фазу при комплексной переработке клинкера вельцевания**

τ, мин	α <sub>Рb</sub> , %, при T, К					
	1773		1873		1973	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
10	72,8	71,90	77,8	78,17	83,6	83,86
15	80,07	78,35	86,6	84,86	93,4	90,25
20	83,66	83,26	90,3	89,54	96,32	94,21
28	89,49	87,01	94,3	92,79	99,43	96,62
40	91,74	90,98	95,4	95,84	99,60	98,50
55	93,06	93,84	96,8	97,68	99,67	99,38

Таблица 4  
**Значения скорости (%/мин) и энергии активации отгонки Рb при комплексной переработке клинкера вельцевания**

α <sub>Рb</sub> , %	Температура, К			E <sub>каж</sub> , кДж/моль
	1773	1873	1973	
70	0,007015	0,012263	0,019117	146,14
80	0,003333	0,006329	0,010514	167,50
90	0,001097	0,002308	0,004146	193,84

Таблица 5  
**Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе при протекании реакции ZnO + Fe<sub>3</sub>C = Zn + 3Fe + CO**

T, К	Содержание, мас. %			
	CO	CO <sub>2</sub>	Zn	Fe
1600	23,97	6,720	69,29	—
1700	24,68	6,027	69,29	—
1800	25,46	5,240	69,29	0,003
1900	25,93	4,770	69,28	0,011
2000	26,28	4,409	69,27	0,037

В табл. 3 и 4 приведена информация о степени перехода Рb в газовую фазу при комплексной переработке клинкера вельцевания и скорости процессов для различных значений α<sub>Рb</sub>. Как следует из этих данных, характеры зависимостей α<sub>Рb</sub> = f(T) аналогичны рассмотренному случаю с Zn.

Восстановление оксида цинка до элементного металла происходит по базовой реакции ZnO + Fe<sub>3</sub>C = Zn + 3Fe + CO. Схема взаимодействия восстано-

вления цинка выглядит следующим образом (состав газовой фазы реакции приведен в табл. 5):

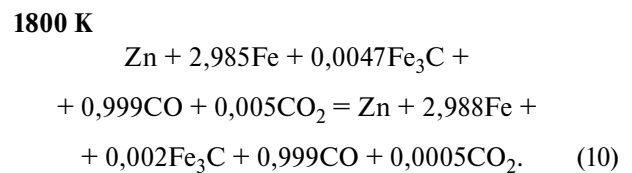
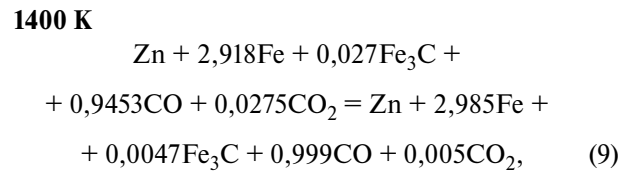
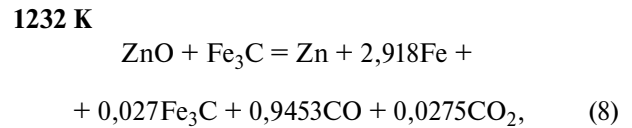
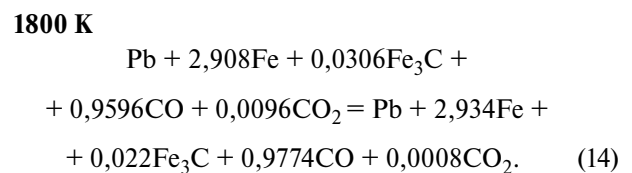
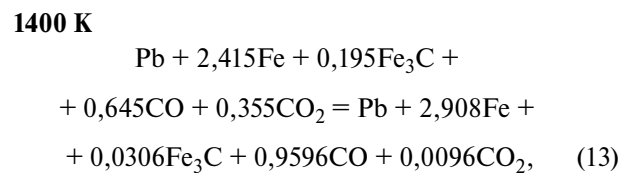
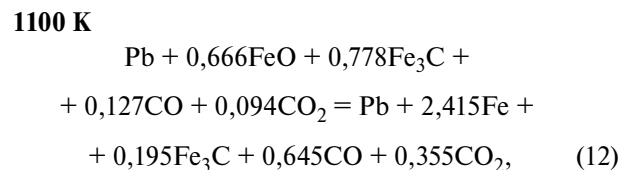
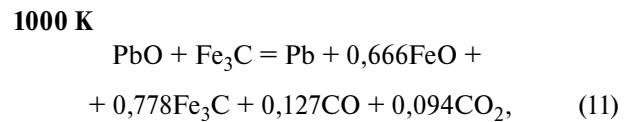


Схема взаимодействия восстановления свинца по базовой реакции PbO + Fe<sub>3</sub>C = Pb + 3Fe + CO имеет более сложный характер в отличие от восстановления цинка, который связан с промежуточным образованием FeO (и только затем Fe). С учетом промежуточных стадий она выглядит следующим образом:



Из уравнений (11)—(14) следует, что в системе PbO—Fe<sub>3</sub>C при T = 1000÷1800 К происходит полное восстановление свинца углеродом из Fe<sub>3</sub>C и образо-

вание элементарного Fe (80,5—97,8 %), а переход Fe → Fe<sub>3</sub>C составляет от 19,5 до 2,2 %. В газовой фазе этой системы при средних температурах присутствуют в основном CO и CO<sub>2</sub> (например, при T = 1000 К содержание CO — 57,28 %, CO<sub>2</sub> — 42,41 %). При увеличении температуры становится заметен переход Pb в газообразное состояние, и состав газовой фазы изменяется (например, при T = 1800 К она содержит, %: 72,57 CO, 27,14 Pb, 0,219 Pb<sub>2</sub> и 0,06 CO<sub>2</sub>).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные кинетические исследования отгонки Zn и Pb при переработке клинкера вельцевания электротермической плавкой позволяют сделать следующие выводы:

— степень перехода цинка и свинца в газовую фазу при температуре 1973 К в течение 55 мин составляет соответственно 98,6 % и 99,6 %;

— основное количество цинка (94—96 %) отгоняется в течение первых 28—32 мин, а свинца (94—96 %) — за 30 мин;

— отгонка цинка при  $\alpha_{Zn} = 70$  % характеризуется энергией активации  $E_{каж} = 127,3$  кДж/моль;

— отгонка свинца при  $\alpha_{Pb} = 70$  % имеет значение  $E_{каж} = 146,14$  кДж/моль и отличается более сложным характером протекания процесса по сравнению с восстановлением цинка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.С., Капсалямов Б.А., Колесникова О.Г. и др. // Вестн. ЮУГУ. 2013. Т. 13, № 1. С. 34—39.
2. Колесников А.С. // Актуальные инновационные исследования: Наука и практика: Эл. науч. изд. 2013. № 2. С. 12—17.
3. Пат. 16191 (РК). Шихта для получения ферросилиция / В.К. Бишимбаев, Б.А. Капсалямов, А.С. Колесников. 2005.
4. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинцовосодержащих материалов. М.: Металлургия, 1985.
5. Лоскутов Ф.М. Металлургия цинка. Учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1945.
6. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989.
7. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1962.
8. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МВТУ, 1984.
9. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1973.
10. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.

## УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ И ЧИТАТЕЛИ !

Предлагаем вам подписаться на журнал «Известия вузов. Цветная металлургия».

Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (индекс 70382) или объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 38610), а также непосредственно в редакции.

Стоимость подписки на I полугодие 2015 г. составляет 3900 руб.

**Тел./факс:** (495) 638-45-35. **E-mail:** izv.vuz@misis.ru