МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЕЗОВА

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕОБОГАТИМЫХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ РУД

ШЫМКЕНТ – 2009

УДК 005.936.5:669.531.5:662.2-397.15
ББК 34.3
Ш - 37

Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Картбаев С.К. Физико – химические основы и технология электротермической переработки необогатимых цинксодержащих руд (монография)- Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауезова 2009. -232 стр.

ISBN 9965-19-174-3

В монографии приводятся результаты исследования закономерностей восстановления Fe, Si, Zn, Pb углеродом из простых и поликомпонентных систем, выполненых при помощи программного комплекса «Астра-4», кинетические закономерности совместного восстановления железа, кремния и цветных металлов из необогатимых цинковых руд месторождений Жайрем и Шалкия. Найдены оптимальные параметры электроплавки по получению из необогатимых оксидных цинковых руд ферросилиция марки ФС20, ФС25, ФС45 и цинк-свинецсодержащих возгонов.

Монография предназначена для студентов, магистрантов, аспирантов, докторантов, научно и инженерно- технических работников, специализирующихся в области теории и технологии металлургических процессов, комплексной технологии техногенного сырья, экологии.

Рекомендовано к изданию Южно-Казахстанским государственным университетом им. М.Ауезова.

Рецензенты

Шоинбаев А.Т. – доктор технических наук (АО «ЦНЗМО»)
Баешов А. Б. – доктор химических наук
(ИОК и Э им. Д. В. Сокольского)

ISBN 9965-19-174-3	©	ЮКГУ им. М. Ауезова
	©	Шевко В.М. Капсалямов Б.А. Колесников А.С. Картбаев С.К.

Содержание

Введение…… 6
1 Характеристика цинксодержащих руд месторождения Шалкия. Обогатимость руды…….. 8
2 Характеристика оксидных цинксодержащих руд месторождения Жайрем. Обогатимость руд…….. 14
3 Химико-металлургические методы переработки труднообогатимого и необогатимого Zn содержащего сырья. 19
4 Электротермическая переработка руд, концентратов и шлаков с отгонкой цинка..... 27
5 Термодинамические закономерности восстановления Fe, Zn, Si, из поликомпонентных систем……. 50
5.1 Методика исследования равновесия по изменению энергии Гиббса (ΔG_T^o)…….. 50
5.2 Методика исследования равновесия при помощи программного комплекса «Астра»…….. 52
5.3 Образование силицидов железа в системах SiO_2-Fe_3C-C, SiO_2-Fe_3C-FeO-C, SiO_2-Fe-C…… 56
5.4 Получение металлов и силицидов железа в присутствии субоксидов кремния и алюминия…… 61
5.4.1 Система SiO-Al_2O…… 63
5.4.2. Восстановление металлов субоксидами кремния и алюминия……..……. 70
5.4.3 Образование силицидов железа из Fe, FeO, Fe_3C присутствии SiO……..…… 73
5.4.4 Совместное образование силицидов железа и цинка из Fe и FeO в присутствии SiO…….…… 77
5.4.5 Взаимодействие сульфидов и смесей сульфидов с оксидами цветных металлов с SiO с восстановлением металлов и образованием силицидов железа……. 78
5.4.6 Реакционная способность восстановителей по отношению к ZnO…….…… 81
5.5 Моделирование взаимодействия в поликомпо-нентных цинксодержащих системах…….. 83
5.5.1 Система ZnO-ZnO·SiO_2-ZnO·Fe_2O_3-mC……. 83
5.5.2 Система ZnO-ZnO·SiO_2-ZnO·Fe_2O_3-xSiC…….……. 91
5.5.3 Система ZnO-$ZnSiO_3$-FeO-Fe_2O_3-Cu_2S-nC…….…… 97
5.5.4 Система цинк-олигонитовая жайремская руда-C……..... 102

6 Кинетические закономерности восстановления Zn из цинк-олигонитовой руды……... 113
7 Электротехнологические закономерности переработки труднообогатимой руды месторождения Шалкия……..…. 120
7.1 Электросопротивление твердой шихты……..…… 120
7.2 Электросопротивление расплава ванны печи…….. 123
7.3 Взаимосвязь электрических и технологических режимов электроплавки руды……. 130
8 Определение оптимальных параметров электроплавки руд месторождения Шалкия и Жайрем с получением ферросплавов и отгонкой цинка……. 135
8.1 Схема установки. Методика проведения опытов. Исходные реагенты…….. 135
8.2 Электроплавка руды месторождения Шалкия……. 137
8.3 Электроплавка цинк-олигонитовой руды месторождения Жайрем со средним содержанием SiO_2……. 147
8.4 Электроплавка руды месторождения Жайрем с высоким содержанием SiO_2……. 155
8.5 Электроплавка смеси руд месторождений Шалкия и Жайрем с высоким содержанием SiO_2…….…….. 159
9 Укрупненно-лабораторные, опытно-промышленные испытания электроплавки цинксодержащих руд. Экономические показатели процессов……..……. 163
9.1 Укрупненно-лабораторные испытания…… 163
9.1.1 Схема установки. Методика проведения опытов……. 163
9.1.2 Электроплавка руды месторождения Шалкия……..…… 166
9.2 Опытно-промышленные испытания переработки труднообогатимых руд, с получением ферросилиция Zn-Pb содержащих возгонов, карбида кальция……..……. 170
9.2.1 Схема установки…….. 170
9.2.2 Электроплавка оксидной руды месторождения Шалкия……..…… 173
9.2.3 Электроплавка цинк - олигонитовой руды месторождения Жайрем……... 178
9.2.4 Электроплавка труднообогатимой руды Жайремского месторождения с повышенным содержанием кремния в смеси с рудой месторождения Шалкия…….. 181
9.3 Технико-экономическая оценка переработки оксидных цинксодержащих руд месторождений Шалкия и Жайрем….. 188

Заключение……..…….. 191
Список литературы……... 193
Приложение А. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе SiO-Al_2O при давлении 0,1 МПа..... 208
Приложение Б. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения состава газовой фазы системы SiO-Al_2O при давлении 0,1 МПа..... 211
Приложение В. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе ZnO-SiO при давлении 0,1 МПа..... 214
Приложение Г. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения состава газовой фазы системы ZnO-SiO при давлении 0,1 МПа..... 219
Приложение Д. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе цинк-олигонитовая руда Жайремского месторождения- углерод при давлении 0,1 МПа..... 223

Введение

Сложившаяся в настоящее время структура металлургического производства, характеризуется узкой специализацией (производство черных металлов – черная металлургия, а цветных и редких металлов – цветная металлургия) и не способствует большой степени общности этих отраслей. Так, анализ переработки железорудного сырья показывает, что в черной металлургии попутно извлекается, лишь ванадий и полностью теряются цветные, и редкие металлы руд которых не хватает в цветной металлургии [1]. Такое положение производства в первую очередь обусловлено специфическими особенностями технологических процессов, существующих на отраслевых предприятиях и предусматривающих извлечение основных и потери (частично или полностью) сопутствующих металлов.

Подобную ситуацию можно в корне изменить, если сформировать качественно новое отношение к сырью. Оно должно выражаться в том, что нет руды отраслевого назначения – железная, цинковая, марганцевая и т.д., а есть рудные ресурсы, из которых необходимо извлекать все металлы.

Как правило, все руды – это рудные комплексы. Руды классифицируются по отраслевому признаку (по основному металлу или основным металлам), содержат кроме этого металлы-спутники, сопутствующие металлы, имеющие потребительскую ценность. Большое разнообразие металлов и разрозненность их по продуктам обогащения диктует необходимость комплексной переработки сырья с извлечением всех цветных составляющих в целевые продукты [2]. Анализ состава рудного сырья черной металлургии показывает, что во всех типах железистых руд сопутствующие металлы и другие полезные элементы присутствуют в количестве соизмеримом с содержанием железа [1].

К числу продукции, имеющей новые свойства относятся комплексные ферросплавы, в состав которых наряду с раскислителями (Si, Al) входят легирующие элементы (Ni, Cr, Co). Для их производства необходимо вовлечение в сферу производства соответствующее новое сырье, содержащее Si, Fe, Ni, Co и другие металлов. К такой категории руд относятся, так

называемые необогатимые (нефлотируемые) оксидные и труднообогатимые смешанные полиметаллические руды, объем которых в последнее время составляет ≈ 45% [3,4]. Комплексная переработка этих руд должна сопровождаться максимальным переводом Fe, Si в ферросплав, с одновременным извлечением Zn и Pb в товарную продукцию.

В монографии приводятся результаты исследований авторов, по комплексной переработке Zn-Pb-Si-Al содержащих руд электротермическим методом с получением ферросплавов и Zn-Pb содержащих возгонов.

Работа выполнена при поддержке Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан.

1 Характеристика цинксодержащих руд месторождения Шалкия. Обогатимость руды

Месторождение Шалкия расположено в юго-западном крыле ассиметричного антиклинория (хребет Каратау), локализовано в средней части разреза среднепалеозойской карбонатной формации на северо-западном замыкании Акуюкской синклинали и тяготеет к зоне глубинного Сырдарьинского разлома.

Основными рудными минералами являются сфалерит, галенит, пирит; редко встречается блеклая руда; спорадически – марказит, арсенопирит, бурнонит, буланжерит, халькопирит. Характерно наличие в рудах углеродистого вещества, предоставленного антраксолитом и полуантрацитом. В зоне гипергенного изменения пород, которая развита очень незначительно установлены гидрогетит (лимонит), гетит, лепидокрокит, реже встречаются церуссит, смитсонит, гидроокислы марганца, очень редки англезит и гипергенный галенит.

Сфалерит является наиболее распространенным рудным минералом. Его количество изменяется от редкой вкрапленности до 15-20%. Основная масса сфалерита вместе с пиритом и галенитом образует послойную или равномерную тонкую вкрапленность в породе.

Строение зоны окисления руды - зональное: до глубины 60 м развиты выщелоченные лимонитизированные породы с ничтожным количеством карбонатов свинца и цинка; от 60 до 70 м – убогие карбонатные цинка - свинцовые руды; глубже преобладают первичные сульфидные руды с участками смешанных руд в зонах дробления. В них, наряду с первичными сульфидами, развиты карбонаты цинка, свинца и вторичный галенит. Среди морфогенетических типов руд наибольшим распространением пользуются слоистые руды, менее развиты вкрапленные, гнездовое - вкрапленные и брекчиевые. Из слоистых текстур преобладает послойно – вкрапленные, неравномерно и ритмично – слоистые, реже наблюдаются косослоистые текстуры. Все типы руд часто наблюдаются в комбинации с прожилковым, но преобладающим морфогенетическим типом, определяющим промышленную ценность оруденения является слоистый тип руды. Сфалерит и

галенит во всех типах руд находятся в тесном срастании с породобразующими доломитом и кварцем, наблюдаются сростки сфалерита и пирита, сфалерита и галенита, а также тончайшие прорастания сульфидами углеродистого вещества.

Химический состав руд, в целом, довольно простой. Основными компонентами руд являются кремнезем 12,9 – 55,7% (среднее 44,7%), окись кальция 8,54 – 21,59 (13,13)%, окись магния 3.0 -17,71 (8,51)%, трех окись алюминия 0,53-2,96 (1,38)%, закись железа 0,11 – 1,78 (0,74)%, окись калия 0,25-0,74 (0,55)%, двуокись титана 0,05-0,35 (0,11)%. В сотых долях отмечаются окиси марганца, натрия, фосфора. Рудные компоненты, накапливающиеся в обогащенных частях пачки составляют: цинк 2,48-4,16 % (среднее 3,35%), свинец 0,33-1,68 % (0,86%), окись железа 0,77-6,58% (2,58%), сера 1-9 % (3,3%), кадмий 0,002-0,025% (0,014%), серебро 0,3-30,0 г/т (3,15г/т) , германий 0,0002 - 0,002% (0,0007%), золото 0,01-0,08г/т (0,05г/т), мышьяк 0,001-0,15% (0,023%) углерод 0,62-1,2%. Как примеси, не накапливающиеся в концентратах, присутствует медь, молибден, таллий, ртуть, висмут, кобальт, селен.

Запасы месторождения подсчитаны по состоянию на 1 августа 1979 г. таблица 1 и утверждены ГКЗ СССР

Таблица 1 – Запасы руд на месторождении Шалкия

Элементы подсчета	Единица измерения	Балансовые запасы по категориям			Забалансовые запасы по категориям	
		В	C_1	C_2	C_1	C_2
1	2	3	4	5	6	7
Запасы:						
руды	тыс. т	18993,1	63633,7	18420,7	3047,3	3699,3
свинца	-«»-	230,8	473,2	122,8	7,1	6,3
цинка	-«»-	617,1	2139,4	595,1	34,0	62,2
серы	-«»-	-	2716,4	606,0	-	-
серебра	-«»-	-	258,5	57,6	-	-
кадмия	-«»-	-	5242,8	1016,8	-	-
германия	-«»-	-	568,4	116,8	-	-
Содержание:						
свинца	%	1,22	0,74	0,67	0,23	0,17
цинка	-«»-	3,25	3,36	3,23	1,12	1,68
серы	%	-	3,29	3,29	-	-
серебра	г/т	-	3,13	3,13	-	-

1	2	3	4	5	6	7
кадмия	%	-	0,0063	0,0055	-	-
германия	-«»-	-	0,00069	0,00063	-	-
Примечание: запасам попутных компонентов категории C_1 соответствуют запасы руды категории $B+C_1$.						

Запасы промышленных категорий определялись в контурах структурно-геологических блоков, сосредотачивающих наиболее богатые и первоочередные по условиям отработки руды. Подсчет запасов свинцово-цинковых руд с выделением категорий В, C_1, C_2 и разделением на балансовые и забалансовые руды произведен по кондициям, утвержденным ГКЗ СССР 15.08.75 г. и предусматривающим:

- минимальное промышленное содержание условного цинка в подсчетном блоке – 2,7%; в оконтуривающей выработке – 2,3%;
- бортовое содержание условного цинка в пробе – 1,4%;
- минимальная мощность рудного тела – 3 м. при меньшей мощности, но повышенном содержании основных компонентов, руководствоваться соответствующим метро процентом;
- максимальная мощность прослоев пустых пород и некондиционных руд -5 м;
- запасы руд с бортовым содержанием условного цинка – 1% подсчитать отдельно и отнести их к забалансовым.

В таблице 2 приведены запасы руды и металлов по всему месторождению с разбивкой по горизонтам.

Прирост запасов возможен за счет их перевода из категории C_2 в примышленные категории. Кроме того, имеются прямые предпосылки на наличие свинцово-цинкового оруденения на продолжении рудовмещающего блока к северо-западу и югу-востоку от площади месторождения.

Таблица 2 - Распределение запасов руды и полезных основных компонентов по горизонтам рудника Шалкия

Наименование горизонта	Категория запасов	Запасы руды тыс. т	Среднее содержание, %		Запасы металлов, т	
			свинец	цинк	свинец	цинк
1	2	3	4	5	6	7
Балансовые запасы						
+163	В	4359,5	1,29	2,93	56069,7	127785,5
	C_1	5226,1	1,01	3,08	56797,2	173170,4
	$B + C_1$	9985,6	1,13	3,01	112866,9	300955,9
	C_2	79,0	1,48	4,44	1169,2	3507,6

Продолжение таблицы 2						
1	2	3	4	5	6	7
+100	В	8094,8	1,36	3,21	109929,1	259757,9
	C_1	11918,8	0,86	3,09	102930,0	368287,7
	$В + C_1$	20013,6	1,07	3,14	212859,1	628045,6
	C_2	2671,7	0,98	2,83	26104,0	75561,0
+40	В	4186,5	0,92	3,34	38613,7	139824,7
	C_1	6785,0	0,65	3,24	44392,5	219601,2
	$В + C_1$	10971,5	0,76	3,28	83006,2	359425,9
	C_2	2965,6	0,75	3,17	22241,1	94168,7
-20	В	2165,8	1,10	3,78	23785,6	81964,8
	C_1	12007,9	0,72	3,36	87058,5	403546,2
	$В + C_1$	14173,7	0,78	3,42	110844,1	485511,0
	C_2	5976,5	0,58	3,23	34966,4	192822,8
-80	В	186,4	1,29	4,16	2404,7	7754,6
	C_1	14931,5	0,69	3,66	103293,6	546654,6
	$В + C_1$	15117,9	0,70	3,67	105698,3	554409,2
	C_2	3891,9	0,61	3,43	23811,6	133350,2
-140	C_1	7024,4	0,66	3,43	46297,5	240863,0
	C_2	1915,2	0,60	3,35	11477,1	64244,9
-200	C_1	4670,0	0,63	3,48	29215,6	162,607,4
	C_2	322,8	0,53	3,41	1717,0	11008,2
-260	C_1	660,2	0,48	3,68	3202,2	24306,9
	C_2	370,4	0,31	3,03	1161,8	11215,0
-320	C_1	9,3	0,53	4,05	49,5	378,0
	C_2	295,5	0,51	3,80	1507,2	11229,8
Итого по месторождению балансовых запасов	В	18993,0	1,21	3,25	230802,8	617087,5
	C_1	693633,2	0,74	3,36	473236,6	2139415,4
	$В + C_1$	82626,2	0,85	3,34	704039,4	2756502,9
	C_2	18488,6	0,67	3,23	124155,4	597108,2
Забалансовые запасы						
163	C_1	272,3	0,36	1,07	979	2917
	C_2	490,7	0,24	1,84	1196	9023
100	C_1	1209,6	0,26	1,06	3190	12861
	C_2	764,8	0,21	1,45	1577	11058
40	C_1	833,5	0,21	1,14	1748	9470
	C_2	740,3	0,17	2,08	1260	15368
-20	C_1	546,0	0,18	1,16	990	6324
	C_2	933,2	0,15	1,89	1421	17683
-80	C_1	130,8	0,13	1,31	169	1709
	C_2	599,9	0,11	1,17	690	7049
-140	C_1	55,0	0,11	1,33	63	733
	C_2	156,8	0,09	1,15	145	1804
-200	C_2	13,4	0,10	1,13	13	152
Итого по месторождению забалансовых запасов	C_1	3047,2	0,23	1,12	7139	34014
	C_2	3699,1	0,17	1,68	6302	62137

Из таблицы 2 следует, что на долю забалансовых руд, в тос числе оксидных, приходится 6,7 млн.т руды или 3,2% от общих запасов.

Дериватографические исследования двух проб руды месторождения Шалкия (рисунок 1) свидетельствуют об удалении химическисвязанной воды из глинистых и доломитовых составляющих при Т=535-538°С. При 786-788°С происходит декарбонизация руды. Экзоэффект при 474°С очевидно связан с окислением сульфидов. Потеря массы руды при 1000°С составила 14,6-15,0%.

На Кентауской обогатительной фабрике (КООФ) были проведены исследования по обогащению не сульфидных руд месторождения Шалкия различными гравитационными методами :

1) На решето отсадочных машин с верхним расположением диафрагм подавалась измельченая руда . Восходяще-низходяший поток создавался водой. В качестве постели использовали буровую дробь. Исследования показали, что концентрация тяжелых частиц в нижних слоях постели в подрешетных камерах незначительна, т.е. четкого разделения минералов цинка и свинца от пустой породы не происходит.

2) На концентрационных столах, предварительно классифицированная по равнопадаемости шалкиинская не сульфидная руда , исследовалась на разделение по плотности. Были опробованы различные варианты обогащения на концентрационных столах. Варьировались угол наклона к деке стола (от 3 до 8 градусов), число качаний деки (от 230 до 270 качаний в минуту), длина хода деки (от 11 до 25 мм). Испытания не дали положительного результатов.

Обогащение в тяжелых средах не исследовалась, т.к. этот метод обогащения не эффективна для обогащения крупнотоннажных материалов. Тяжелая среда (тяжелые жидкости, водно-минеральные суспензии, четыреххлористый углерод, бромоформ, тетрабромэтан и т.д.) – дорогостоящая и практически «одноразовая», т.к. тяжелые жидкости в процессе эксплуатации насыщаются мельчайшими взвесями руды и меняют свою плотность и соответственно обогатительную способность.

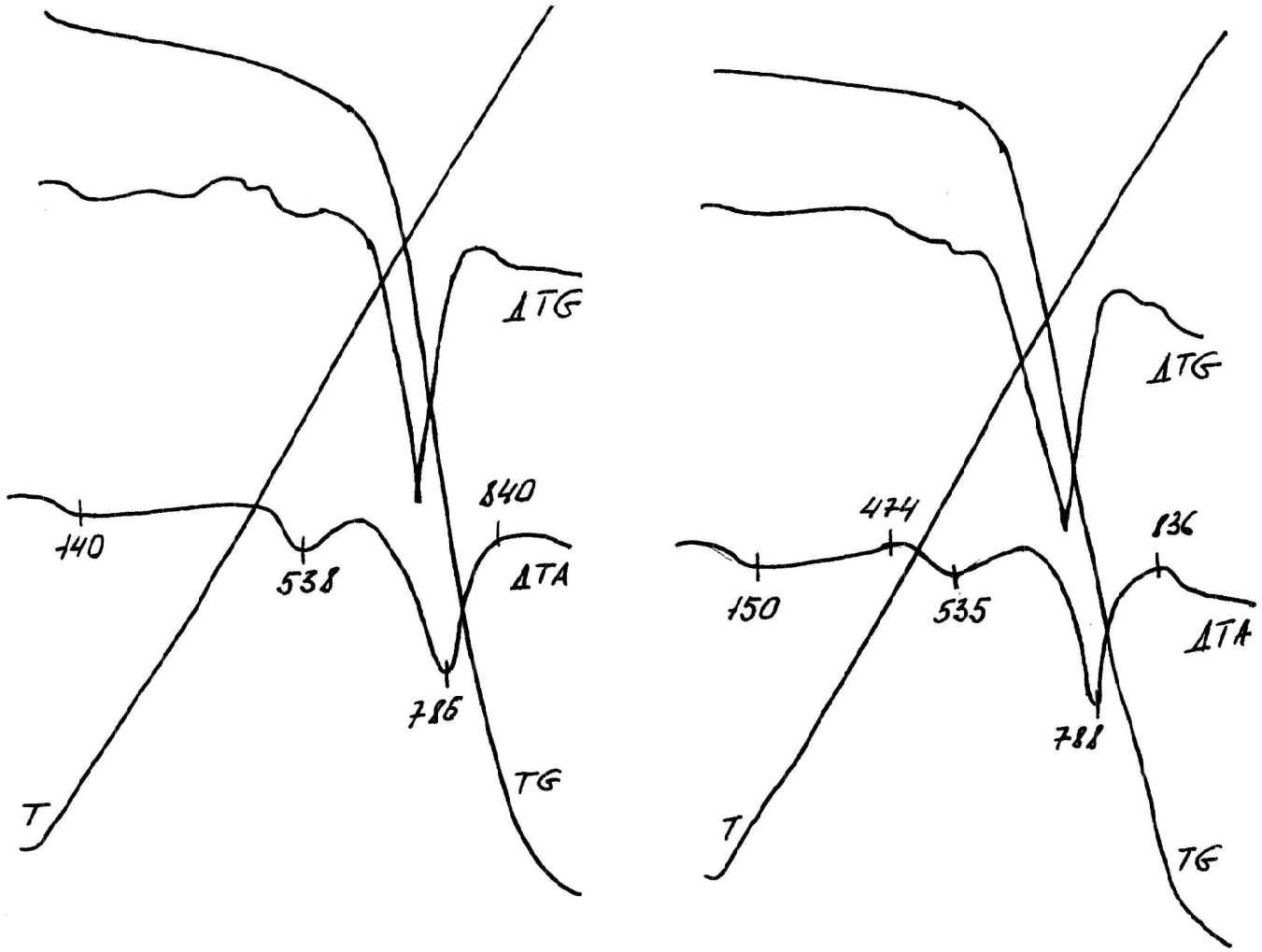


Рисунок 1-Дифференциально - термический анализ двух проб руды месторождения Шалкия

Ленинградский «Механобр» провел исследования блеклых руд и цинк-свинецсодержащих поверхностных пород месторождения Шалкия на обогатимость методом флотации. Установлено, что исследуемые породы, содержащие свинцово-цинковые минералы в виде смитсонита, церуссита и окислов являются гидрофильными. Чтобы повысить несмачиваемость поверхностей минеральных зерен были использованы различные собиратели (аполярные и гетерополярные). Исследование показали, что гетерополярные анионные, сульфидгидрильные собиратели ксантогенатного типа (ROCSSH), действуют лучше, чем аполярные собиратели. Однако, при этом, не удалось достичь нужной, приемлемой, степени несмачиваемости минералов. В лучших результатах удалось получить цинковый концентрат, с содержанием цинка 25-30 %, что далеко от ГОСТ-овских сортов сульфидного цинкового концентрата (содержание Zn > 50%).

2 Характеристика оксидных цинксодержащих руд месторождения Жайрем. Обогатимость руд

Жайремское месторождение свинцово-цинковых руд в Центральном Казахстане является одним из наиболее сложных полиметаллических месторождений, что объясняется как минералогическим составом руд, так и неравномерным распределением различных их типов по участкам рудного тела.

Как показала практика, первичные сульфидные руды Жайремского месторождения обогащаются намного лучше смешанных и оксидных [4]. По данным Жайремского ГОКа на территории месторождения находится 13,784 млн.т труднообогатимых руд, содержащих 380,2 тыс т Zn и 349,9 тыс т Pb (таблица 3).

Сложность вещественного состава жайремских руд, требует раздельной переработки всех типов руд. Причем вопрос о переработке цинковых карбонатных руд, в отличие от баритсодержащих руд Pb-Zn сульфидных, безбаритовых Pb-Zn первичных, баритсодержащие Pb-Zn смешанных, безбаритовые Pb-Zn смешанных до настоящего еще не решен [4].

Цинк-олигонитовое месторождение Жайрем относится к категории оксидных руд, в которых цветные металлы (Zn, Pb) представлены карбонатами. Цинк представлен смешанными карбонатами: (Zn, Pb, Mn, Ca)CO_3.

Таблица 3- Запасы цинка и свинца в труднообогатимых рудах месторождения Жайрем по данным Жайремского ГОКа

№№	Месторождение, сорт, участки	Количество руды, тыс.т.	Содержание, %		Количество, тыс.т	
			Pb	Zn	Pb	Zn
1	Дальнезападный -свинцово-цинковые смешанные коры выветривания - цинк-олигонитовая, окисленная	4228,8 1300,0	0,51 0,14	4,12 2,98	21,56 1,82	174,2 38,4
2	Западный - свинцово-цинковые коры выветривания	3628,3	1,20	3,48	43,53	126,26
3	Ушкатын – III - окисленные свинцово-цинковые баритовые - окисленные свинцовые	1485,3 555,8	10,1 7,75	- -	148,5 41,68	- -
4	Ушкатын -1 - свинцово-цинковые смешанные	2585,8	3,59	1,60	92,83	41,37
	Итого	13784			349,92	380,23

Основная часть Zn карбонатных руд сосредоточена в Западной части карьера №2 на горизонтах 329-249 м. Месторождение разрабатывается открытым способом. Наиболее характерный разрез карьера Дальне-Западного участка, где сосредоточены цинковые карбонатные руды, приведён на рисунке 3, а запасы Zn и Pb в труднообогатимых рудах месторождения "Жайрем" приведены в таблице 3.

Дериватографический анализ проб цинковой карбонатной руды приведён на рисунке 2, из которого следует, что при 90-

97°С наблюдается эндоэффект, связанный с испарением химически связанной влаги. Основная потеря массы наблюдается при 430-551°С и связана с потерей химически связанной воды из глинистых составляющих руды. Общая потеря массы при 1000°С составила 20-23%.

Обогащение смешанных свинцово-цинковых руд Жайремского месторождения в промышленном масштабе было начато на Текелийской и Кентауской фабриках по схеме прямой селективной флотации с получением свинцового и цинкового концентратов. С целью улучшения показателей флотации в институте «Казмеханобр» на полупромышленной установке была испытана коллективно-селективная схема, предусматривающая получение коллективного концентрата с последующей его селекцией на свинцовый и цинковый [5]. В коллективный продукт, содержащий 7% Pb и 17% Zn, извлекалось 78% Pb и 72 Zn. Сгущенный коллективный концентрат (60% твердого) после репульпации и доизмельчения до крупности 90% - 44 мкм направляли на селекцию. Сопоставление показателей испытанной схемы с применяемой на Кентауской обогатительной фабрике показано преимущество первой по измельчению металлов и качеству концентратов.

В 80-90-х годах прошлого века на обогатительных фабриках проводились исследования по получению концентратов из цинк-олигонитовых руд. В Кентауской обогатительной фабрике были проведены исследования по обогащению цинк-олигонитовых руд месторождения Жайрем различными гравитационными методами:

- на решето отсадочных машин с верхним расположением диафрагм подавалась измельченая руда. Восходяще-низходяший поток создавался водой. В качестве постели использовали буровую дробь. Исследования показали, что концентрация тяжелых частиц в нижних слоях постели в подрешетных камерах незначительна, т.е. четкого разделения минералов цинка и свинца от пустой породы не происходит.
- на концентрационных столах, предварительно классифицированная по равнопадаемости цинк-олигонитовая руда, исследовалась на разделение по плотности. Были опробованы различные варианты обогащения на концентрационных столах. Испытания не дали положительного

результата. В соответствии с [6], флотационное обогащение позволяет извлечь в концентрат 30% Zn. Концентрат содержит только 15- 16% Zn.

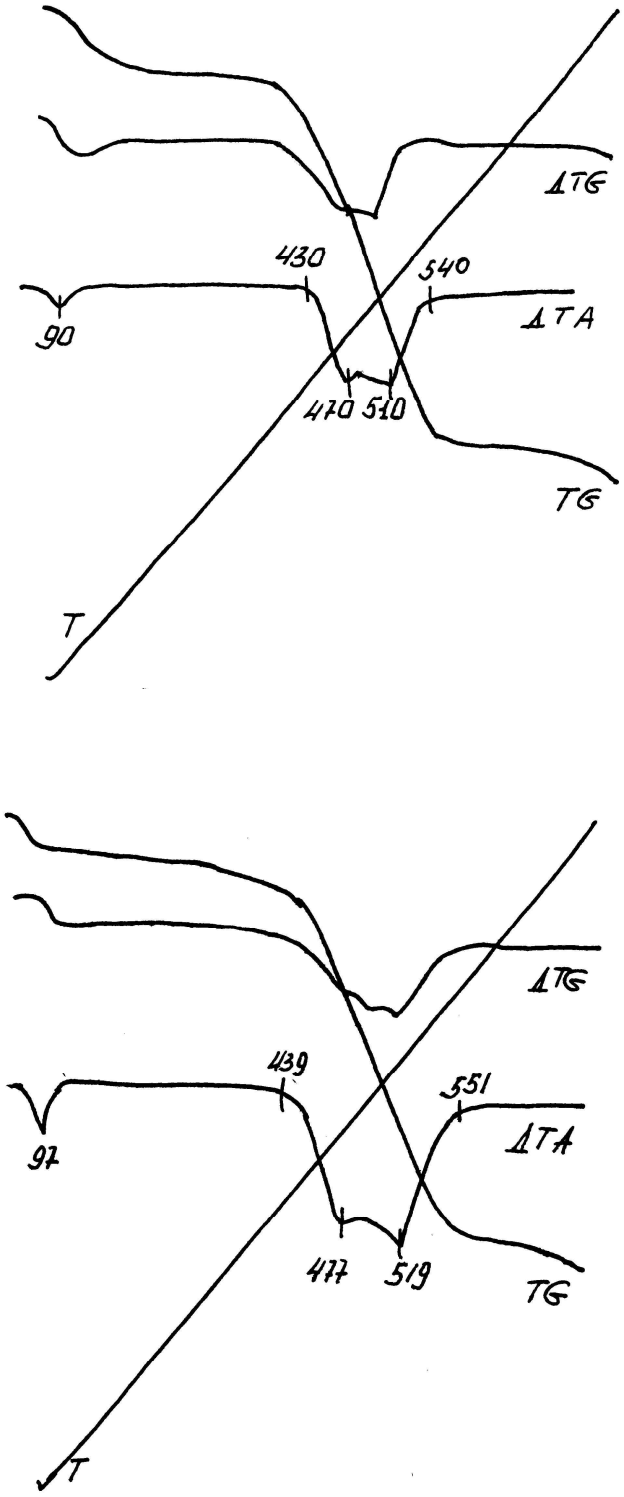


Рисунок 2- Дифференциально - термический анализ проб цинк - олигонитовой руды

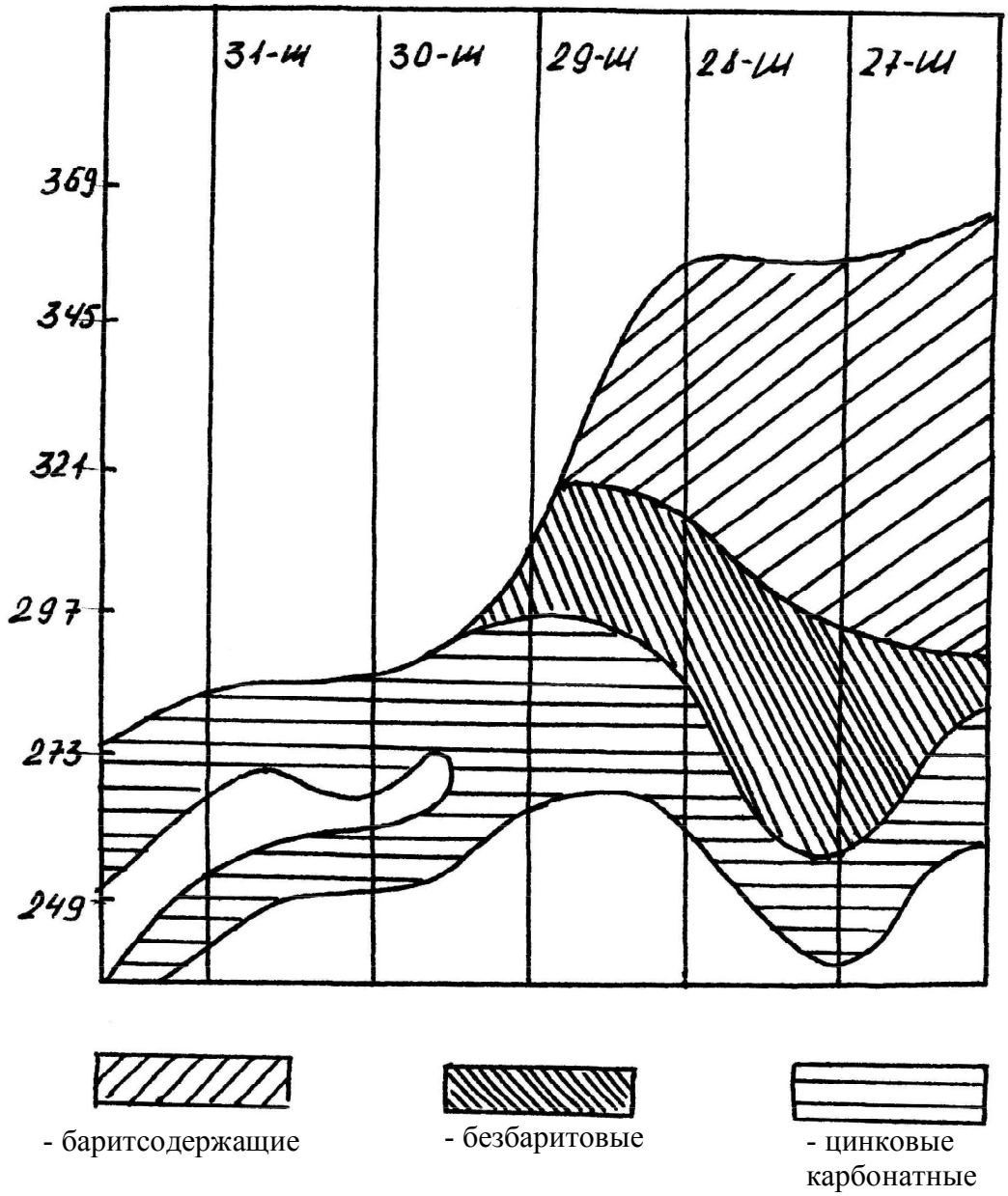


Рисунок 3- Вертикальный разрез Дальне – Западного карьера № 2 Жайремского месторождения

3 Химико-металлургические методы переработки труднообогатимого и необогатимого цинксодержащего сырья

Одним из вариантов переработки бедного труднообогатимого полиметаллического сырья являются химико-металлургические методы, позволяющие перевести цветные металлы в самостоятельную твердую, жидкую или газообразную фазу с получением коллективных или селективных концентратов или переводом нефлотируемых минералов в легкообогатимые формы. По мнению Н. Н. Масленицкого, создание безотходных технологий переработки труднообогатимых руд, возможно, на основе комбинированных методов, сочетающих в себе физические, физико-химические и химические методы [7]. Причем, химические процессы могут быть использованы в начале, середине или конце комбинированной схемы. Известен ряд комбинированных способов переработки труднообогатимых руд, основанный на выщелачивании растворами H_2SO_4, HCI, хлорного железа, аммиачными растворами [8-10] с последующим извлечением, например, меди цементацией [11], сорбцией [12], экстракцией [13].

В ИМиС АН КазССР предложен способ вскрытия труднообогатимых смешанных руд сульфатизацией крепкой серной кислотой при температуре до 553 К [14]. В укрупненно-лабораторных масштабах степень сульфатизации цинка составила 85-88 %, цинка — 94-96 %.

В ХМИ НЦ КПМС проверена автоклавная гидрощелочная схема переработки кремнийсодержащих цинковых хвостов обогащения свинцовой руды [23]. Способ значительно улучшает технологические показатели последующей флотации обескремненного продукта с получением кондиционного цинкового концентрата марки КЦ-2.

В ХМИ НЦ КПМС разработана технология обогащения оксидных медных руд гидротермальной сульфидизацией с последующей флотацией [16, 17], основанная на направленном минералсобразовании оксидных минералов в сульфидные. Показано, что переработка окисленной медной руды Бошекульского месторождения (Cu-0,3-3,0%) гидротермальным сульфидированием элементарной серой позволяет извлечь Cu, Pb, Zn, Ag и Au в концентрат на 85-91 % [18]. Для смешанной

Жайремской Pb-Zn руды со степенью окисления 20-30 % подобный прием позволил извлечь в концентрат 85,3 % Zn и только 55,6 % Pb [18].

В КазПТИ [6] было проведено предварительное сульфидирование цинк- олигонитовой руды пиритным концентратом (35- 40% Fe и 39 -50% S). При T= 650- 700°C степень сульфидирования Zn составила 80-90%. После обжига и магнитной сепарации получили цинковый концентрат с содержанием 45- 50%Zn. При этом степень извлечения цинка в концентрат составила 70%.

ВНИИЦВЕТМЕТ предложил использовать цинк-олигонитовую руду при вельцевании окисленной цинковой руды, в качестве кварцсодержащего материала. Однако, при вельцевании в трубчатых вращающихся печах, который характеризуется высоким расходом кокса, нижний предел содержания сырья экономически рентабельной переработки шихты должен быть не менее 8-9%. Поэтому, эта идея не получила применение.

В.И. Евдокимовым проведено сопоставление преимуществ и недостатков гидрохимических, микробиологических и термохимических способов разложения минерального сырья [19]. Показано; что наибольшей эффективностью при переработке полиметаллического сырья характеризуется метод хлоридовозгоночного обжига с последующей гидрометаллургической переработкой возгонов. Кроме того, необходимо отметить, что известные химико-металлургические методы переработки труднообогатимого сырья не предусматривают организацию выпуска товарной продукции из нерудной части сырья.

Высокая скорость, глубокое вскрытие и высокая степень извлечения цветных металлов, селективность процесса явились основой создания хлоридной технологии, реализуемой во вращающихся печах, печах кипящего слоя, шахтных печах. В настоящее время в ряде стран освоены промышленные процессы, основанные на хлоридовозгоночном обжиге. В Японии на предприятиях «Тобато», «Амагасаки» хлоридовозгоночным способом перерабатываются пиритные огарки годовой производительностью 600000 т. по огарку. В ФРГ в г. Дуйсбурге разработан процесс «УДК» для переработки пиритных огарков

годовой производительностью 200000 т. В Италии фирмой «Монт Эдисон» разработан процесс комплексной переработки полиметаллического сырья, основанный на хлоридовозгонке в «кипящем слое». По проекту этой фирмы в г.Уэльва (Испания) сооружен завод мощностью 300000 т в год по железорудным окатышам [20, 21].

В СССР хлоридная технология извлечения цветных металлов из труднообогатимого полиметаллического сырья развивалась по нескольким направлениям, отличающимся как основным хлоридовозгоночным агрегатом (печь КС, вращающаяся печь, шахтная печь), так и переработкой хлоридных возгонов (гидро- или пирометаллургическая).

В Ленинградском горном институте разработана комбинированная схема комплексной переработки сульфидной необогащаемой свинцово-цинковой руды [22], состоящей из окислительного обжига руды, выщелачивании огарка кислотой (5-20 г/дм^3), автоклавного выщелачивания остатка первичного выщелачивания серной кислотой (60-70 г/дм^3), хлорировании кека от автоклавного выщелачивания при 1173-1473 К. Способ позволяет извлечь из руды 98,6 % цинка и практически нацело - свинец. Значительная работа по хлоридовозгонке цветных металлов из пиритных огарков проведена в Гинцветмете И. Д. Резником [23-24]. Однако, несмотря на удовлетворительные показатели полупромышленных испытаний, процесс в промышленности не реализован.

В Гинцвегмете, под руководством М.С.Зака разработана технология комплексного извлечения цветных металлов из труднообогатимого полиметаллического сырья хлоридовозгоночным обжигом в кипящем слое [25-29]. Способ опробован в полупромышленных масштабах на окисленной свинцовой руде Ушкатын-1, клинкере УКСЦК, медно-оловянном огарке концентрата Солнечного ГОКа, огарка медно-цинковой руды Гайского месторождения. Мокрая система улавливания и переработки хлоридных возгонов обеспечивает сквозное извлечение в кек Cu -57,2-86,8%; Pb - 78,3-92,0%; Zn- 64,6-80,0%; Sn- 88,5%; Ag- 68,4-90,1% и Au- 83,2%. Б.И. Нудельманом с сотрудниками разработана технология получении вяжущих материалов из «хвостов» медного и свинцово-цинкового производств [30]. В ЮКГУ

разработана комплексная технология переработки труднообогатимых полиметаллических руд с использованием вращающихся печей и переработкой хлоридных возгонов пирометаллургическим способом с получением хлористого цинка, чернового свинца и строительных материалов [31-34]. Способ опробован в полупромышленном масштабе на окисленной свинцовой руде Ушкатын-1. Товарное извлечение свинца составило 86,6-87,7%, цинка- 67,1-69,3%. Цементный клинкер соответствует вяжущему марки М 400.

Исследования по переработке смешанной руды месторождения Шалкия, проведенные в ЮКГУ в 80-90х годах прошлого столетия показали, что для извлечения не менее 92% Zn процесс необходимо вести при 1453К в течение 70 минут в присутствии $CaCl_2$ [35-37].

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний окислительно-хлорирующего обжига труднообогатимой руды месторождения Шалкия, приведены в таблице 4. Шихта составлена таким образом, чтобы минеральная часть компонентов шихты по коэффицинту насыщения соответствовала цементному клинкеру.

Таблица 4-Технологические параметры процесса хлоридвозгонки металлов из руд месторождения «Шалкия»

Параметры процесса		Сырье	
		Проба 1	Проба 2
Температура, К	в зоне обжига ($\pm$ 30°С)	1463	1473
	ПГС на входе в циклон ($\pm$ 10°С)	843	933
	огарка на выходе из печи ($\pm$ 20°С)	713	713
Время пребывания шихты в зоне обжига , мин		65	60
Содержание в огарке, %	Zn	0,27	0,09
	Pb	0,01	0,01
Свойства огарка	марка цемента	400	400
Степень хлоридовозгонки металлов, %	Zn	92,9	95,4

Полупромышленные испытания окислительно-хлорирующего обжига цинк-олигонитовой руды Жайремского месторождения

проведены сотрудниками ЮКГУ на Ленгерском керамзитовом заводе, который был подвергнут реконструкции (в соответствии с выполненным нами технологическим регламентом). После реконструкции цех производительностью 2,5-3 т/час (по шихте) представляет комплекс, состоящий из отделения подготовки сырья, хлорирующего обжига подсушенной окомкованной шихты (с одновременной отгонкой хлоридов цветных металлов в ПГС и формированием керамзита) и водно-известковым улавливанием и переработкой ПГС. Установка такого типа в металлургической практике создана впервые [38-40].

Для проведения испытаний использовали руду, поставленную Жайремским ГОКом и содержащую 4% Zn и 0,19% Pb. В соответствии с укрупненно-лабораторными испытаниями была подготовлена партия шихты (5т), содержащая, %: руду-83; монтмориллонитовую глину-8,0; золу ТЭЦ-1,0; гидролизный лигнин-1,0 и хлорид кальция (в пересчете на сухой)- 7,0. Обжиг, проведенный при 1323±20К показал, что в течение 60 мин. степень хлоридовозгонки цинка составила только 72,4 %, Pb - 92,1%. Полученные показатели меньше, чем в период укрупненно-лабораторных испытаний. По видимому, уменьшение степени хлоридовозгонки цинка и свинца связано с уменьшением тонины помола. Следующая партия шихты (5т) подготовлена с большим количеством хлорида кальция: руда-80 %; глина-8 %; зола- 1,0; лигнин- 1,0; хлорид кальция- 10%. В этом случае степень хлоридовозгонки цинка составила 94,9% и свинца 95,8%.

Балансовые полупромышленные испытания проводились с 20 т шихты, содержащий 10% хлорида кальция. В процессе опыта, проведенного при 1323±50К степень хлоридовозгонки цинка составила 95,2%, свинца — 97,4%. Огарок обжига - пористый заполнитель с содержанием 0,18-0,20% цинка, 0,01-0,014% свинца, 0,15-0,19 хлора. По заключению института НИИкерамзит (г.Самара) пористый заполнитель характеризуется следующими свойствами (по ГОСТ 9759-80):

- насыпная плотность — 580-600 кг/м^{э};
- область применения — конструкционно-теплоизоляционный керамзито-бетон класса В 3,5 (М50) и В5 (М75) для изготовления наружных стеновых панелей.

ПГС из обжиговой лечи по теплоизолированному газоходу с температурой 1023К поступала в

теплоизолированный циклон. (Н - 6м, d = 1,4 м), откуда по газоходу в полый абсорбер (Н = 5,4 м; h = 1,8 м) с двумя ярусами форсунок и пенный аппарат, после которого через каплеуловитель и трубу очищенные тазы выбрасывались в атмосферу. Известковое молоко из бака приготовления подавалось в пенный аппарат, циркуляция абсорбента, в котором осуществлялась насосом. Перед возвратом в пенный аппарат абсорбент охлаждался в холодильниках типа труба в трубе. В пенном аппарате происходило доулавливание хлоридов, HCI, $C1_2$ и очистка газов до ПДК перед выбросом их в атмосферу. Обработанный до содержания CaO = 20-40 г/л насыщенный хлоридом кальция и разбавленный в два раза водой абсорбент подавали через форсунки в абсорбер, в котором происходило улавливание хлоридов цветных металлов хлора и HCI. Циркуляция абсорбента в полом скруббере проводилась насосами, а охлаждение двумя холодильниками (труба в трубе). После достижения pH абсорбента 1,5-2,5 он (абсорбент) сливался о нейтрализатор, куда из бака приготов-ления подавали известковую пасту. После нейтрализации суспензия сливалась в отстойник. Осветленная жидкость, через бак-сборник, насосом перекачивалась в бак хлорида кальция — компонента шихты окислительно-хлорирующего обжига сырья. Конечным продуктом, получаемым на полупромышленной установке, является гидратный кек отстойника. Ввиду отсутствия на полупромышленной установке системы фильтрования, промывки гидратного кека, сушки его и прокалки последние четыре технологические операции проводились *в* КазХТИ, с усредненной пробой гидратного кека массой 5 кг. Результаты полупромышленных испытаний улавливания и переработки ПГС, полученные при окислительно-хлорирующем обжиге цин-олигонитозой руды Жайремского месторождения приведены в таблице 5, из которой следует, что водно-известковая схема позволяет извлечь в раствор из ПГС 99,5 % цинка и 99,37 % свинца, а в гидратный кек, содержащий 14,74 % Zn, переходит цинк из ЛГС на 97,4 %. Необходимо отметить, что хлор, поступающий с ПГС выбрасывается в атмосферу на 0,63 % и 99,27 % хлора переходит в растворы. Причем уже на стадии отстаивания, в осветленную жидкость (раствор $CaCl_2$) переходит 84,9-86,4 %

хлора, а с учетом возвратных растворов (фильтрат и.вода промывки кека) степень возврата хлора (в виде $CaCI_2$) составляет 99,2 %. Содержание 0,08-0,11 % хлора в отфильтрованном, промытом, просушенном (Т=453±20 К), прокаленном (при 1053±20 К) кеке, в котором цинк представлен в виде ZnO, предопределяет использование кека в производстве цинковых белил.

Таблица 5- Основные технологические параметры полупромышленных испытаний водно-известкового улавливания и переработки паро-газовых хлоридных смесей

Степень извлечения из ПГС, %									Сквозное извлечение в кек,%		Содержание в кеке, %			
в кек			в осветленную жидкость			в выбрасываемые газы								
Zn	Pb	Cl	Zn	Pb	Cl	Zn	Pb	Cl	Zn	Pb	Zn	Pb	Cl	H_2O
97,4	98,7	13,2	2,1	1,6	86,4	0,5	0,63	0,63	(95,2)* 92,8	(97,4)* 96,2	14,74 34,0	0,88 2,13	1,97 0,1	61,6 4,4

*)- Степень хлоридовозгонки, % (с учетом возврата циклонной пыли).
**) Числитель- кек после отстаивания суспензии нейтрализатора
***) Знаменатель- кек после отстаивания, фильтрации, промывки, сушки

Состав прокаленного кека переработки ПГС цинк-олигонитовой руды, %: Zn-51,2; Pb-3,7; Ca-16,8; SiO_2-4,2; Al_2O_3-0,8; Fe-0,73; H_2O-0,43; Cl-0,08÷0,11.

На основании полупромышленных испытаний нами выполнен технологический регламент и было начато выполнение техпроекта реконструкции цеха Жайремского ГОКа с переводом его на хлоридную технологию.

Газы на уровне среза трубы содержали, мг/м^3: HCI — 0,18-0,28; CI_2 - 2,1-2,9; SO_2 - 2,1-2,9; SO_2— 56-67; Zn - 124-130; Pb - 2,2-2,9. Расчеты показали, что при высоте трубы 100 м, максимальная приземная концентрация вышеуказанных компонентов не выше разовой для установленной санитарными нормами СН 245-71 и СН 369-74.

На основании выполненной работы выдан технологический регламент и было начато составление техпроекта реконструкции цеха Жайремского ГОКа с переводом его на хлоридную технологию.

Работами [41-44] показано, что эффективным хлоридовозгоночным и топливным агентом при переработке Жайремской оксидной руды являются хлоруглеводороды,

позволяющие агломерационно-хлорирующим обжигом извлечь из руды 98,6% Zn и 98,2% Pb.

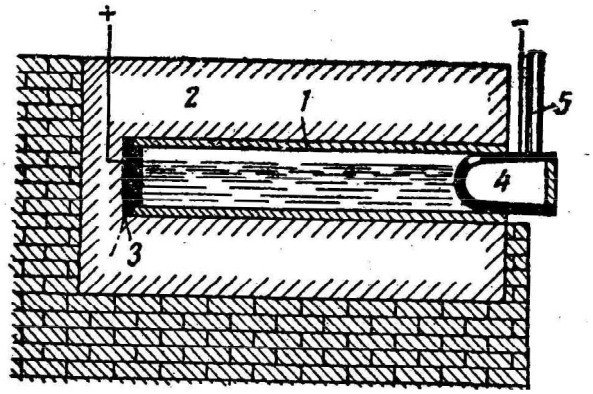
Обзор химико-металлургических способов переработки бедного труднообогатимого полиметаллического сырья позволил заключить следующее:

- разработанные методы химико-металлургического обогащения бедного, труднообогатимого полиметаллисеского сырья позволяют улучшить технологические показатели флотационных схем. Существенным недостатком известных химико-металлургических методов обогащения труднообогатимого сырья является невозможность, организации комплексной переработки руды с использованием полиметаллической и нерудной составляющих;
- самостоятельная комплексная переработка труднообогатимых полиметаллических руд с переводом всех составляющих сырья в товарную продукцию может быть организована хлоридовозгонкой во вращающихся печах, однако внедренее этого метода во многом зависит от эффективности работы системы обезораживания газов от хлора и HCl, хлоридов металлов. Поэтому необходим поиск более безопасного комплексного метода переработки необогатимых руд. Таким методом может стать восстановительно-возгоночный метод, способный при определенных температурах перевести Zn, Pb в газообразное состояние, а Fe- в чугун.

4 Электротермическая переработка руд, концентратов и шлаков с отгонкой цинка.

Электротермия используется в металлургии цинка с конца XIX столетия.

Первые исследования по использованию электрического тока для получения цинка из руды были выполнены братьями Коулс в 1885г [45]. Электрообогреваемая реторта братьев Коулс приведена на рисунке 4.



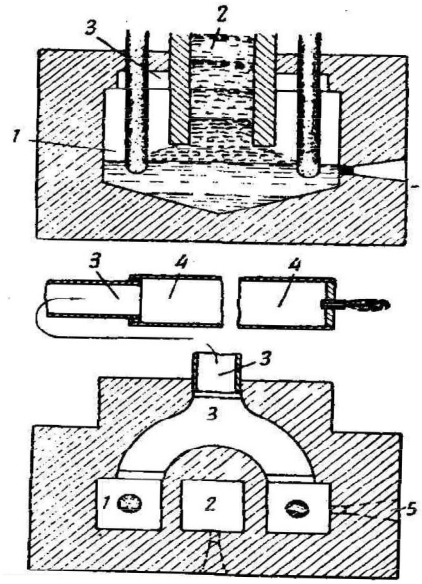
1 — реторта; 2 — изолирующая кладка; 3 — электрод; 4 — второй электрод, одновременно устройство с отверстием для газов; 5 — отводная трубка для отходящих газов

Рисунок 4- Электрообогреваемая реторта братьев Коулс

Глиняная реторта была закрыта с одной стороны угольной токоподводящей пробкой (электродом). В другой конец реторты вставлялся закрытый графитовый тигель, связанный с отверстием с внутренним пространством реторты. Графитовый тигель одновременно выполнял роль второго токоподводяшего электрода. Шихта (обожженная цинковая руда+электроламповый уголь) служила элементом сопротивления. Восстановленные пары цинка из реторты попадали через отверстие в тигель и конденсировались в нем. Реакционные газы выводились из тигля через трубу.

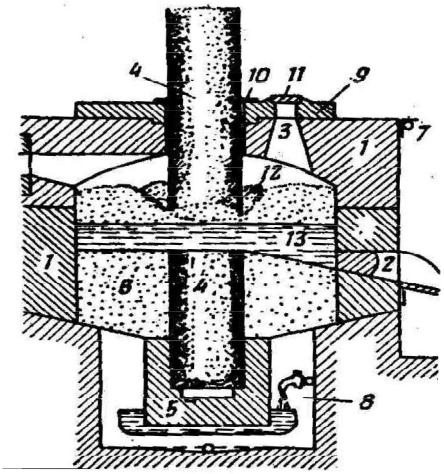
Дорземаген пытался получать в одной электрической печи цинк, а из остатков- карбид кремния [45]. Однако процесс оказался невыгодным из-за того, что себестоимость получаемого Zn и SiC была выше, чем себестоимость их раздельного производства.

В 1900 г Стансфальд в печи представленной на рисунке 5, проводил опыты по переработке смешанной руды Броккен-Хил с извлечением Zn, Pb и благородных металлов [47].



1— электроды, 2 — нерасплавленная шихта, 3 — отвод восстановительных газов, 4 — конденсатор, 5 — выпускное отверстие для шлака

Рисунок 5- Электропечь Стансфильда

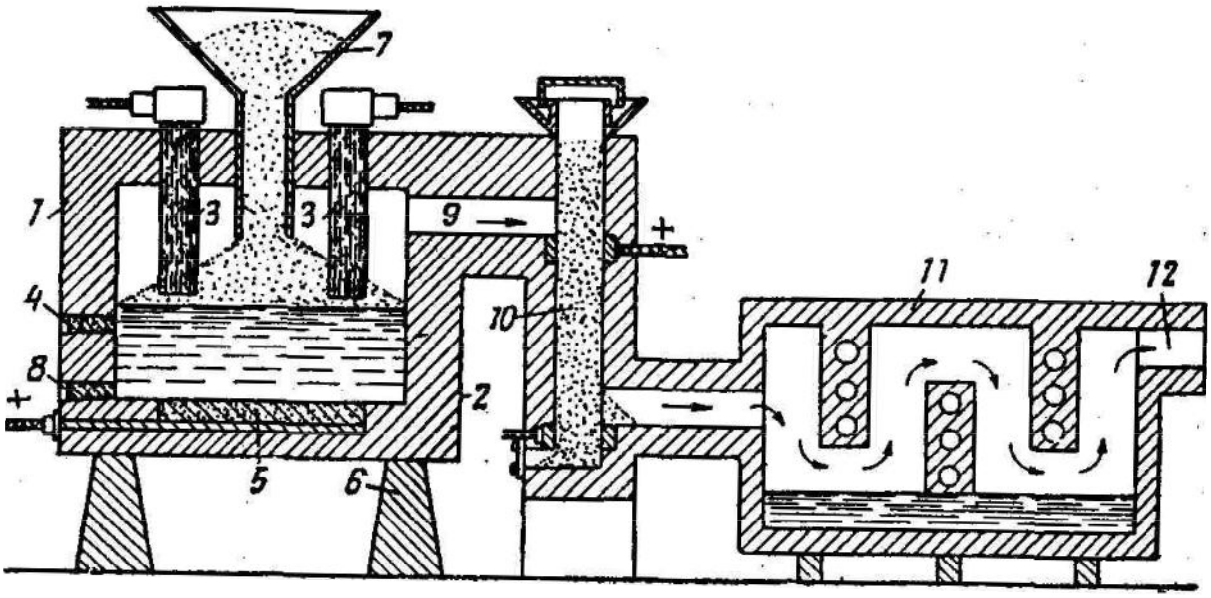


1- футеровка; 2 — выпускное отверстие для шлака; 3 — загрузочное отверстие; 4 — электроды; 5 — контактная шина; 6 — твердый шлак; 7 — крепление; 8 — охлаждающая вода; 9 — холодильник; 10 — уплотнение; 11— крышка; 12 — расплавленная шихта; 13 — расплавленный шлак

Рисунок 6- Электропечь Сальгью

Сальгью и начале XX века разработал технологию, позволяющую сжигать цинксодержащие газы до ZnO. Щлаки из печи (рисунок 6) выпускались в жидком виде [48].

В 1903г американский металлург Джонсон сконструировал непрерывно работающую печь, с погруженными в расплав электродами (рисунок 7). В печи перерабатывалась смешанная руда, содержащая Zn, Pb и Cu. Свинец при плавке осаждался на подине, медь формировала штейн а Zn после прохождения обогревающего коксового фильтра, конденсировался в жидком виде в конденсаторе. (Коксовый фильтр устанавливался для восстановления CO_2 до CO, тем самым уменьшалась вероятность перехода восстановленного Zn до ZnO по реакции $Zn+CO_2=ZnO+CO$ и облегчалась конденсация Zn).



1— кирпичная стена; 2— кожух печи; 3 — электроды; 4— отверстие для выпуска шлака; 5 — подовый электрод; 6 — опоры; 7 — загрузочная воронка; 8— отверстие для выпуска металла; 9— газоход; 10— коксовый фильтр; 11 — конденсатор; 12 — труба для отвода газов

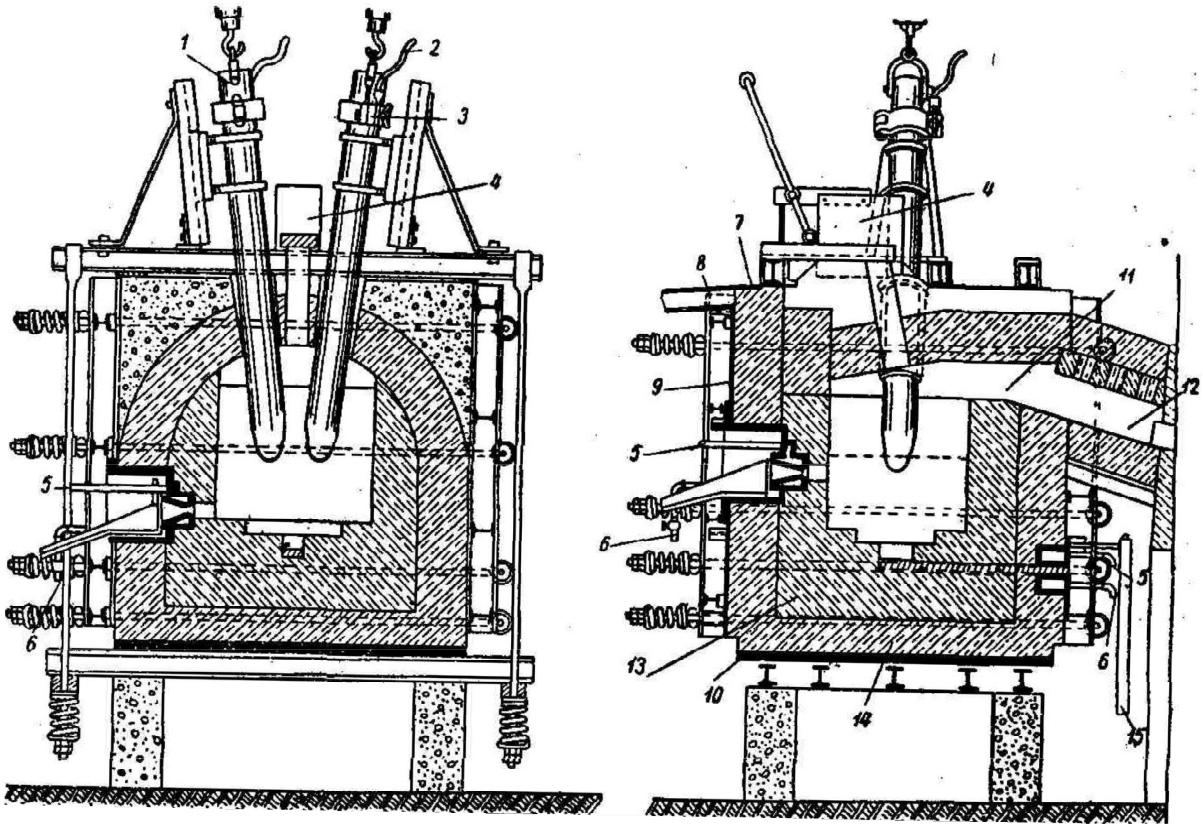
Рисунок 7- Печь Джонсона

В 1914г Джонсоном в Гартфорде (штат Каннектикут, США) была построена опытная печь (рисунок 8) в которой получали 250 кг Zn в сутки со степенью извлечения 78% и расходом электроэнергии 1645 кВт·час/т шихты [45].

Для получения цинка высокой чистоты Кот и Перрон предложили перерабатывать сульфидную цинковую руду в смеси с железом в электрической печи по реакции ZnS+Fe=FeS+Zn. При переработке карбонатных руд, собирающих CO_2 и H_2O печь дополнительно содержала коксовый фильтр (рисунок 9). Образующийся Zn дожигался до ZnO. В виду испарения FeS и кипение его до оксида железа, получаемая ZnO была окрашена в желтый цвет. В 1917г Кот и Перрон построили в Морене электрические печи мощностью 370 кВт каждая для переработки 16 т цинковой руды в сутки. Получение Zn в печах осуществлялось по реакции ZnS+CaO+C=Zn+CaS+CO [45].

В Ванкувере (1905г) и в Нельсоне (1908г) были построены шахтные электродные печи для плавки руды в печах конструкции Снайдера (рисунок 10). Печь производительностью 27 т руды в сутки предусматривала загрузку коксовой мелочи в непосредственной близости от электродов (таким образом

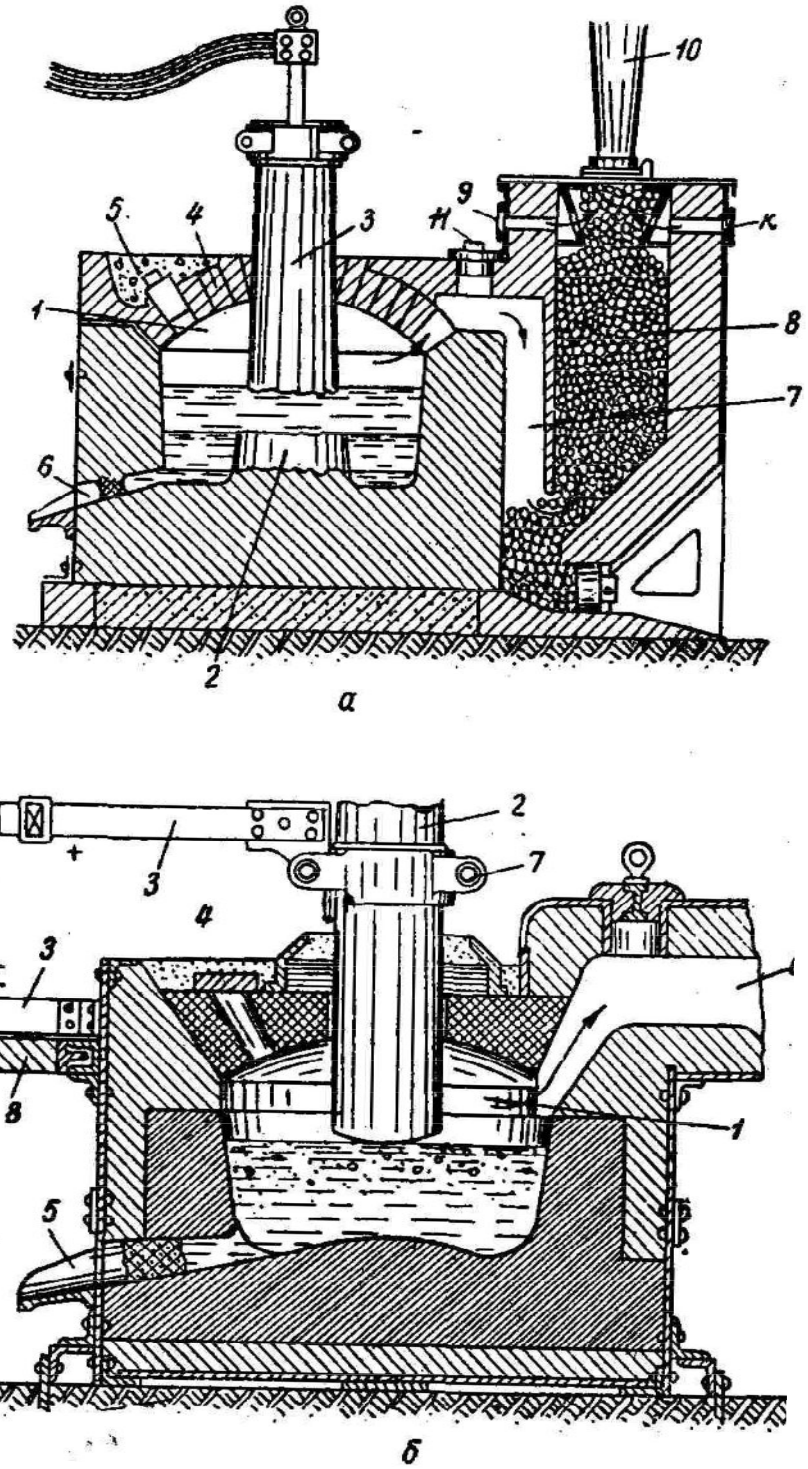
снижался расход электродов). Однако длинные электроды в высокой шахте ломались, а механические приспособления были не совершенны. В 1914г Снайдер в Чикаго построил печь мощностью 1500 кВт·час с полым электродом (рисунок 11). Производительность печи составила 32 т руды в сутки [45].



1 — угольный электрод; 2 — гибкая шина; 3 — водоохлаждаемые контактные щеки; 4 — загрузочное устройство; 5 — отвод воды; 6 — подвод воды; 7— плита толщиной 6 мм; 8— загрузочная площадка; 9— плита толщиной 9 мм: 10 — плита толщиной 15 мм; 11 — газоход; 12 — направление к конденсатору; 13 — магнезитовый кирпич; 14 — огне-упорный кирпич; 15 — медная шина

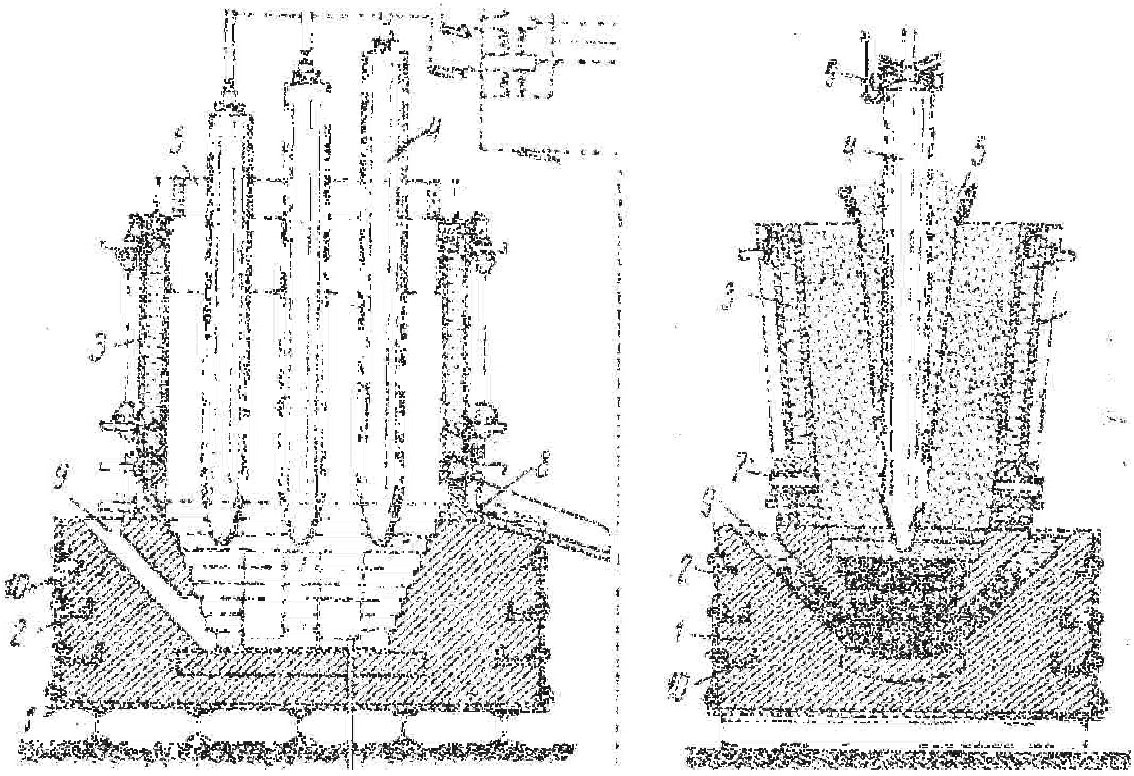
Рисунок 8- 0пытная печь, построенная в Гартфорде (США)

В 1916г Ист Сен-Луи (штат Иллиноис, США) была построена электропечь производительностью 2,3 т/сутки обогащенного цинкового концентрата, сбрикетированного с коксовой мелочью и каменноугольной смолой. Брикеты после коксования (450-500°С) нагревались в электропечах ретортного типа. Элементами сопротивления в печи служили сами брикеты. Отгонка Zn проходила без расплавления брикетов на 90% (Способ Фултона) [45].



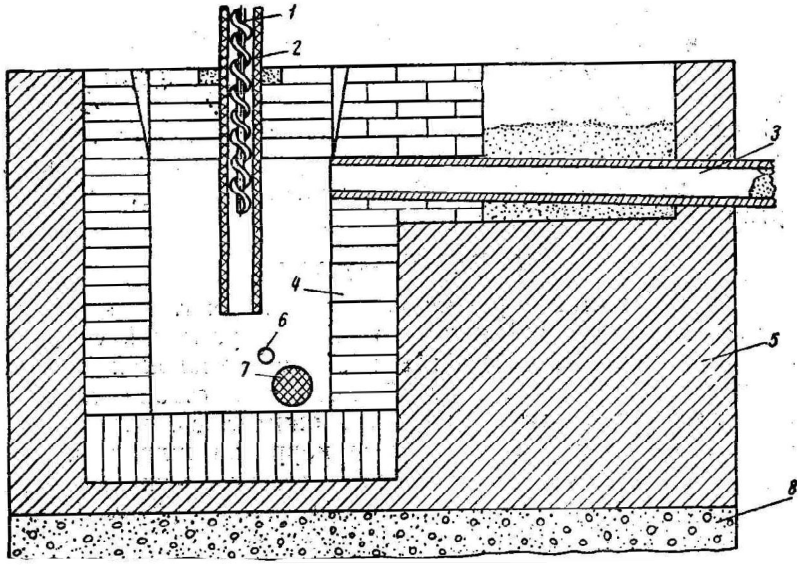
а — по обычной схеме: 1 — печное пространство; 2 — подовый электрод; 3 — верхний электрод; 4— свод; 5—загрузочное отверстие; 6 — выпускное отверстие; 7 — газоход; 8 — кокс; 9 — воздух; 10 - труба для отходящихгазов; 11- отверстие для чистки газохода; б — по схеме Компаунд; 1 — печное пространство: 2 —электрод; 3 — токовые шины; 4 — загрузочное отверстие; 5 — выпускное отверстие; 6 —газоход; 7 — контактные щеки; 8 — заземленная шина

Рисунок 9- Электрическая печь Кота и Перрона



1— огнеупорная кладка; 2 — кожух печи; 3 — водоохлаждаемые боковые стены; 4— электроды; 5 — загрузочная воронка для угля; 6 — токовая шина; 7 — каналы для выхода газов; 8 — отверстие для выпуска шлака; 9 — свинцовый сифон; 10 — крепление печн

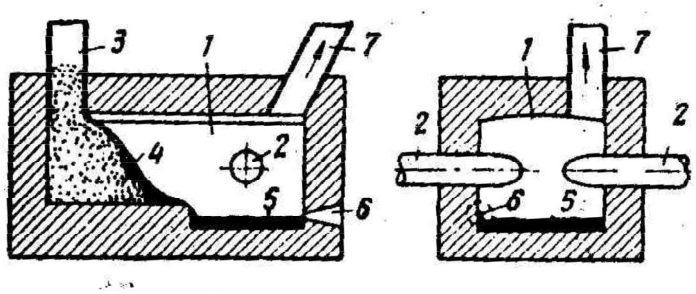
Рисунок 10- Электрическая печь Снайдера



1- шнек; 2-полый графитовый электрод; 3- конденсатор; 4 - динасовый кирпич; 5 - кладка из красного кирпича; 6 - выпускное отверстие; 7 - неподвижный графитовый электрод; 8 - бетон

Рисунок 11-Печь Снайдера

Заметны в электротермии цинка работы и печи Лаваля [45]. Его первая печь была дуговая (рисунок 12), с излучением тепла в шихту.



1 — печное пространство: 2 —электроды; 3 — загрузочная труба;
4 — плавящаяся шихта; 5 — расплавленная шихта:
6 — шлаковая летка; 7 — газоход

Рисунок 12- Первая электрическая печь Лаваля для выплавки цинка

На заводе в Тролхеттане (Швеция) с 1909 по 1925гг работали электропечи Лаваля мощностью 250 кВт с двумя погружными и одним подовым электродом (рисунок 13).

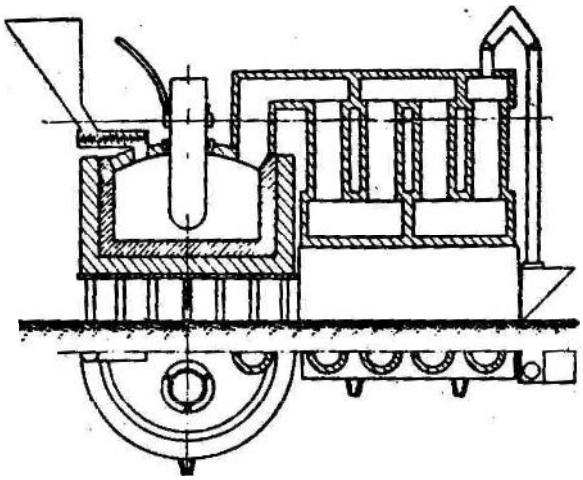
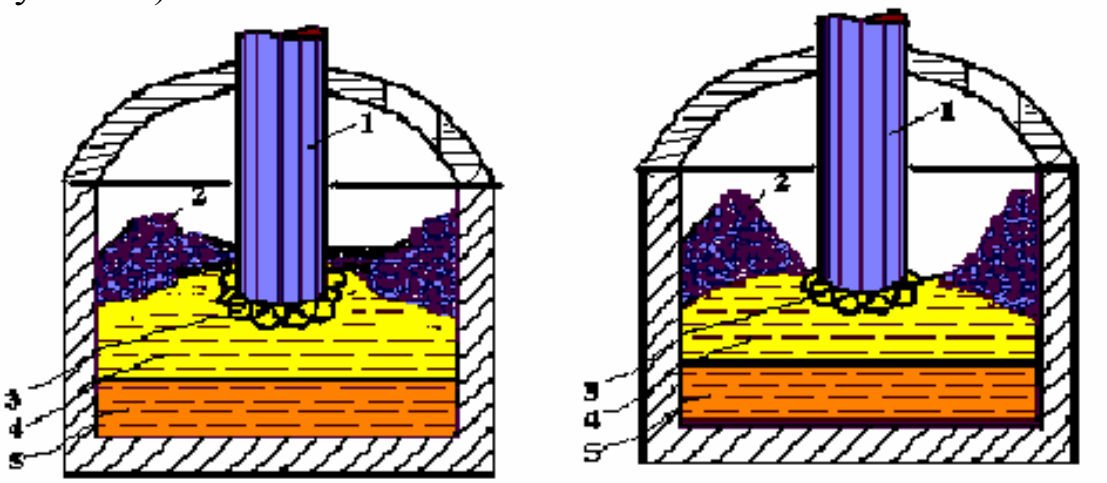


Рисунок 13- Печь на 260 ква с подовым электродом

Расход электрической энергии составлял 6740 кВт·час/т руды. Для плавки агломерированного цинксодержащего концентрата (Zn=52%) в Швеции была построена электропечь мощностью 4500кВт. Электроды были погружены в расплав. Шлак и штейн выпускали через одну летку. Печь работала с неглубоким (75-80%) восстановлением Zn, исключающим образование ферросилиция. Электроды в печи использовали самоспекающиеся.

В начале 90-х годов XX столетия в Палмортоне (США) разработан процесс, названный по имени рудника Стерлинг-процессом. Особенностью процесса является переработка в электропечах цинковых руд с высоким содержанием железа (соотношение Zn к Fe может колебаться от 1:1 до 20:1). После обжига огарок смешивается с углем и флюсами. Смесь подогревается во вращающейся печи до 900°С с восстановлением Fe_2O_3 до FeO и проплавляются в электропечи при температуре 1300-1350°С мощностью 6000 ква с тремя графитированными электродами d=600мм. Степень извлечения Zn из шихты при этом составила 95%, Pb-90%, а Fe в чугун≈ 70% [50]. В Палмортоне для восстановления и отгонки Zn из твердой шихты (до образования шлака) используют два технологических приема (рисунок 14).



1-электрод, 2- шихта, 3-дуга, 4- расплав, 5 ферросплав

Рисунок 14 Схема ванны электропечи плавки Zn содержащей шихты

В первом случае электроды погружаются в расплавленный шлак и тепло передается от шлака шихте по законам теплопроводности. Однако, в этом случае шлак имеет большую подвижность вследствие чего наблюдается сильная эрозия футеровки электропечи. Во втором случае электроды находятся над расплавом шлака. Между электродом и шлаком при Т= 3000-4000°С горит дуга, тепловая энергия которой по законам излучения и тепловой конвекции передается поверхности твердой шихты. На поверхности твердой шихты происходит восстановление и отгонка цинка. Температура ванны не

превышает 1450°С, так как, при большой температуре происходит восстановление Si.

Электротермическая переработка руд и концентратов позволила установить следующие ее преимущества:

- в электропечах в малом обьеме можно сконцентрировать большое количество энергии, следовательно, получить высокую температуру в реакционной зоне;

- электроплавка не связана с сжиганием топлива, и печные газы не содержат топочных газов; объем технологических газов как правило невелик, и следовательно, очистка их от пыли проста и дешева;

- электропечи легкоуправляемы, хорошо автоматизируются, нуждаются в небольшом по объему и стоимости аддютажу, поэтому требуют меньших по сравнению с другими агрегатами капиталовложений и удобны в эксплуатации;

- электроэнергия расходуемая в электропечах, получается на гидростанциях или тепловых станциях, сжигающих низкосортное топливо, в то время как шахтные печи требуют дорогой и дефицитный кокс; руднотермические печи работают при косинусе φ, близком к 1, поэтому электрический коэффициент полезного действия их весьма высок;

- отсутствие сточных вод, малый объем газов, простота их очистки делают электропечи наиболее совершенным агрегатом с точки зрения защиты биосферы.

Исходя из этих преимуществ электроплавки, а также имея в виду возможность переработки электроплавкой низкосортного концентрата (25-30% Zn, ~ 80% Fe), в 60-х годах XX столетия в Гинцветмете был разработан и внедрен на Беловском цинковом заводе электротермический метод переработки цинковых концентратов [51,52]. По этой технологии смесь цинковых концентратов подвергается обжигу в печи КС, при котором отгоняется Cd, Pb и часть Ag . В агломерате остается до 1% S. После агломерации огарка он прокаливается в смеси с коксом и известняком в трубчатой печи и подвергается плавке в электропечи. При этом в печь добавляют небольшое количество цинкового концентрата, необходимого для перевода меди в штейн. Электроплавка происходит в электропечи, номинальная мощность трансформаторов которой составляет 5500 ква. Рабочее напряжение составляет 150-165 в, а сила тока 12 кА.

Печь прямоугольная, трехфазнаяс мощностью ванны 26,5 $м^2$. Суточный проплав составляет 45-50 т шихты. Шихта состоит из 80% агломерата (60% Zn; 0,8% Pb; 0,8%), 15% кокса и 5% известнякаю Газообразный цинк порступает в конденсатор с разбрызгиваемым цинком. Цинк после ликвации отливается в чушковый металл. Извлечение цинка в металл составляет 90%. Пылевые продукты направляются в шихту агломерации. Газы после конденсатора промываются в скруббере и направляются в качестве топлива для прокалки шихты в трубчатой печи перед загрузкой в электропечь «горящего» огарка. При электроплавке свинец переходит из шихты в черновой свинец, медь- в штейн.

При полном обороте пылевых продуктов в пределах электротермической схемы извлечение Zn в металл составляет 95%; Cu-85%. Расход электроэнергии на 1 т цинка составляет 3400-3700 кВт·час. К недостаткам способа относятся:

- получение некондиционного и трудновосстанавливаемого медистого чугуна, содержащего кроме того Au и Ag;

- черновой цинк загрязнен примесями и требует дорогостоящего рафинирования.

В ИМЕТЕ были разработаны три варианта плавки полиметаллических Cu-Zn, Pb-Zn, Cu- Pb-Zn концентратов 1) с обжигом намертво концентрата и восстановлением основной массы содержащегося в нем железа до чугуна; 2) с обжигом намертвоконцентрата и переводом всего железа в шлак; 3) с неполным обжигом концентрата и переводом части железа в штейн и части — в шлак [51].

При плавке в электропечи намертво обожженного концентрата, содержащего 12% меди и 10% цинка, в возгоны перешло 98% цинка, в черновой металл было извлечено 80% всей сбалансированной меди. Около 20% меди перешло в чугун, причем содержание ее в чугуне тем меньше, чем больше степень его науглероживания, но не ниже 6—7%. Для науглероживания чугуна и выделения меди в самостоятельную фазу необходим трехкратный, против теоретического, расход кокса, а получаемая при этом медь сильно загрязнена железом. Целесообразность плавки концентратов на чугун весьма сомнительна.

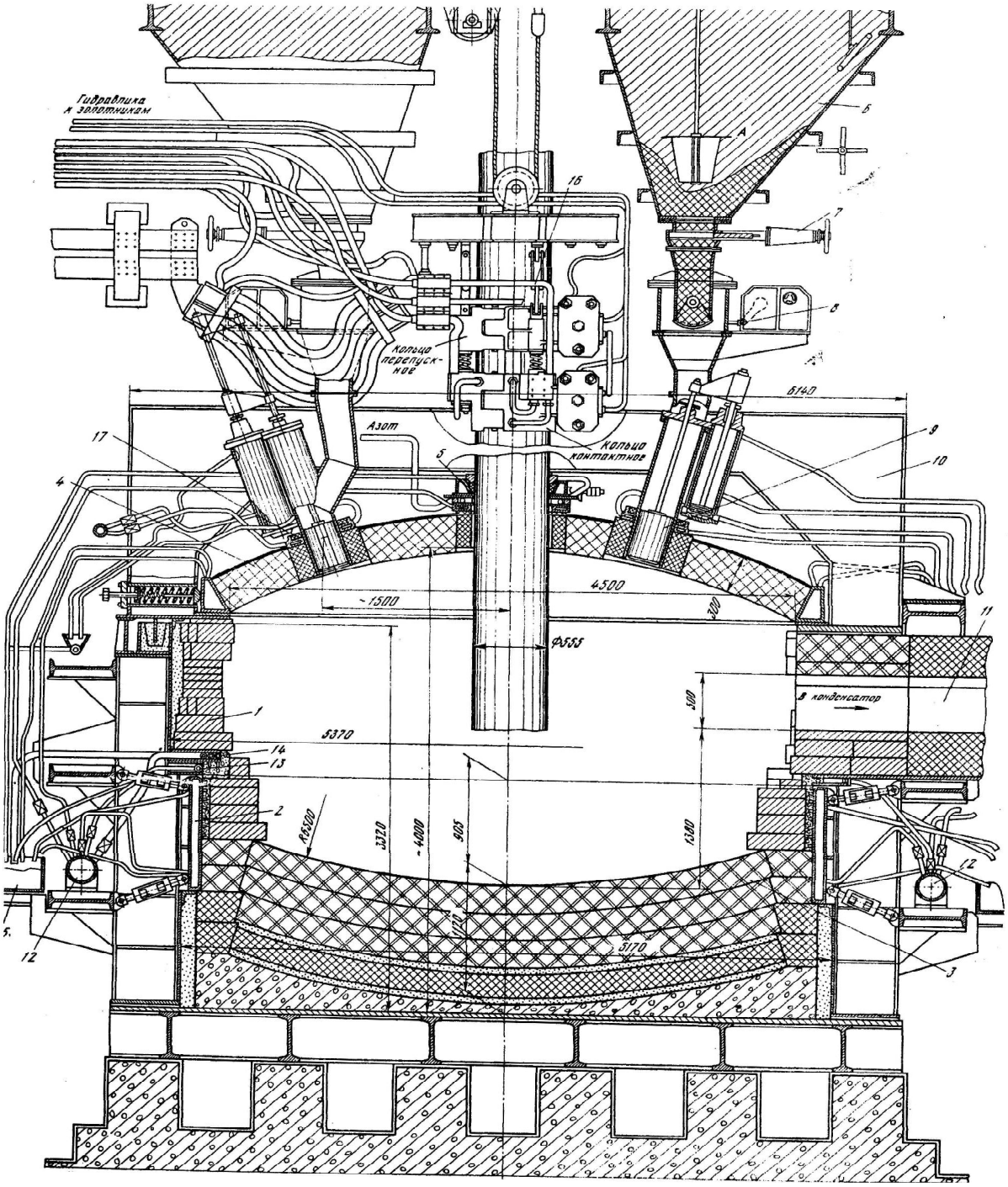
При плавке концентратов с ошлакованием всего железа выход шлака превысил 70% от массы агломерата и потери с ним металлов оказались чрезмерно большими. Кроме того, много

меди при этом переходит в свинец; что сильно осложняет его рафинирование и связано с большими его потерями. В исследованном концентрате было относительно мало железа. При содержании же его около 20-25% эти недостатки определяют неприемлемость схемы плавки с ошлакованием всего железа для большинства практически возможных коллективных концентатов.

Плавка с получением штейна позволяет регулировать распределение железа между штейном и шлаком в зависимости от состава концентрата. При этом получение отвальных по содержанию меди и цинка шлаков не препятствует извлечению в штейн более 80% меди с потерей с ним не более 5—7% цинка Одновременно около 60% свинца получается в виде достаточно чистого металла, в котором концентрируется основная масса благородных металлов. Более 85% цинка извлекается в возгоны, конденсируемые в виде жидкого цинка.

В промышленных условиях в печи мощностью 9МВт (рисунок 15). Перерабатывали коллективный концентрат, содержащий меди—2%, свинца—8,3%, цинка—18,6%, железа—21,7% и серы—31%. В шихту агломерации вводили 24% (по массе) известняка и 10% оборотных дроссов. Агломерат содержал меди —2%, свинца—7,6%, цинка—21,5% и серы — около 5%. В результате плавки с добавкой 8% кокса получили шлак, в котором меди было 0,15%, свинца — 0,20%, цинка — 2%, железа — 15% и кремнезема и окиси кальция — по 30%. Штейн содержал меди—10%, свинца—5%, цинка—2% и железа —50%. В цинке до ликвации было 2% свинца и 0,1% железа, а полученный из конденсатора свинец содержал 1,6% цинка и 0,024% меди. Прямой выход цинка в металл составил 64%, свинца—67%, меди в штейн—96%; в шлаке было потеряно 3% меди, 1,3% свинца и около 4% цинка.

При переработке медно-цинкового концентрата, полученного от перечистки низкокачественных медных и цинковых концентратов, были получены следующие результаты. Промежуточный продукт или коллективный концентрат содержал меди—10,5%, свинца—2,3%, цинка — 16,5%, железа—27% и серы—39%. При плавке такого продукта были получены: штейн, содержащий 22% меди, 0,8% свинца и 1,8% цинка, в штейн перешло 97% меди, 13% свинца и 6% цинка; шлак с



1 — стена; 2 — кессон; 3 — подина; 4 — свод; 5 — уплотнение электрода: 6 — бункер; 7 — шибер: 8 — привод маятникового питателя; 9 — поршневой затвор; 10 — рана каркаса; 11 — газоход; 12 — трубопровод охлаждающей воды; 13 — охлаждение нижней опорной балки; 14 — охлаждение верхней опорной балки; 15 — желоб для сливной воды; 16 — маслопровод

Рисунок 15- Поперечный разрез электропечи для плавки полиметаллических материалов

содержанием 0,2% меди, 0,15% свинца и 1,9% цинка, потери с шлаком составили 1% меди, 3% свинца и 6% цинка; в конденсированный металл перешло 86% цинка и 10% свинца. Извлечение свинца в металл составило 70%. Вывод промпродукта позволил заметно улучшить качество цинкового концентрата и соответственно повысить показатели при его переработке. Так как и промпродукт переработан с достаточно высокими показателями, то общее извлечение меди из руды повысилось на 3% и цинка — на 8%.

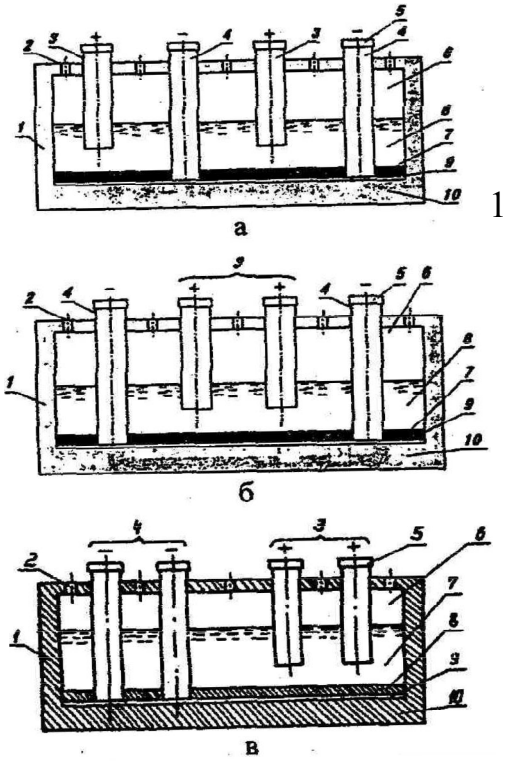
Наконец, в качестве примера можно привести плавку коллективного концентрата, полученного при обогащении упорных, не поддающихся селекции руд. При коллективной флотации достигается высокое извлечение металлов. Коллективный концентрат, полученный из этой руды, содержал меди—3%, свинца—7%, цинка—20%, железа—17%, серы—30% и кремнезема—7%. При плавке агломерата, полученного при обжиге и спекании концентрата с добавкой 20% известняка, были получены штейн, шлак, свинец, цинк, дроссы и пыль. В штейн, содержащий 15% меди, ее было извлечено 95%. Штейн содержал 5% свинца и 4% цинка. Шлак содержал 0,2% меди, 0,3% свинца и 2,2% цинка; с ним потеряно 2% меди, 1% свинца и 3% цинка. В чушковой металл было извлечено 75% цинка и 18% его перешло в обороты. В металлическклй свинец перешло 45% и в обороты 40% свинца.

Таким образом, плавка предварительно обожженных и агломерированных коллективных концентратов с различным содержанием меди, свинца, цинка и железа может успешно проводиться в достаточно хорошо освоенной аппаратуре, с высокими показателями по извлечению всех компонентов.

Технико-экономические расчеты, проведенные на основе описанных данных, показали, что во всех случаях, когда в перерабатываемом сырье сумма Металлов превышает 25%, процесс рентабелен.

Большая часть электротермических процессов, сопровождающаяся образованием шлака, сопряжена формированием настылей на подине печи. В ГИНЦВЕТМЕТе для уменьшения настылеобразования предложена технология переработки сырья на постоянном токе с поляризацией данной фазы (ПДФ) через один или несколько однополярных электродов,

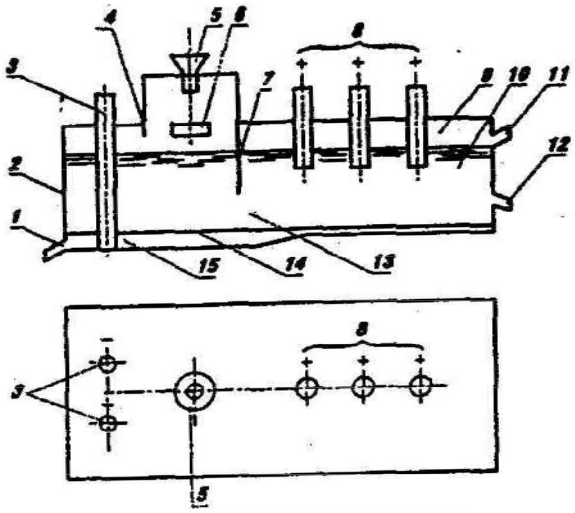
введенных сверху на подину печи. При катодной поляризации данной фазы и анодной поляризации электродов, погруженных в шлаковый расплав (рисунок 16), в результате электролиза в проанодной области из-за выделения окиси углерода образуется зона барботажа. так как в техже зонах выделяется и подавляющая часть вводимой мощности, катодная поляризация данной фазы дополнительно интенсифицирует отгонку из шлака летучих компонентов (Zn-Cd-Cu). Технология впервые в мировой практике позволяет реализовать электролиз расплавленных сред, включая электрохимическое восстановление металлов, интенсификацию возгонки летучих металлов и осаждение нелетучих металлов в данную фазу в результате электрокапиллярного эффекта [53-55].



1 —футерованный корпус; 2— загрузочное устройство; 3—аноды; 4 — катоды; 5— контактные щеки; 6 — газовое пространство; 7— штейн (металл); 8 — шлак; 9—защитная настыль; 10—подина печн

Рисунок 16- Схемы печей с поляризацией донной фазы

Для интенсификации КИВЦЕТ - процесса для переработки медно-цинковых и свинцово-цинковых материалов с использованием поляризации данной фазы, электроды, подключенные к одному полюсу установлены на подине в плавильной секции (катод), а подключенные к другому полюсу погружены в расплав электрохимической секции (анод)- рисунок 17 [56].



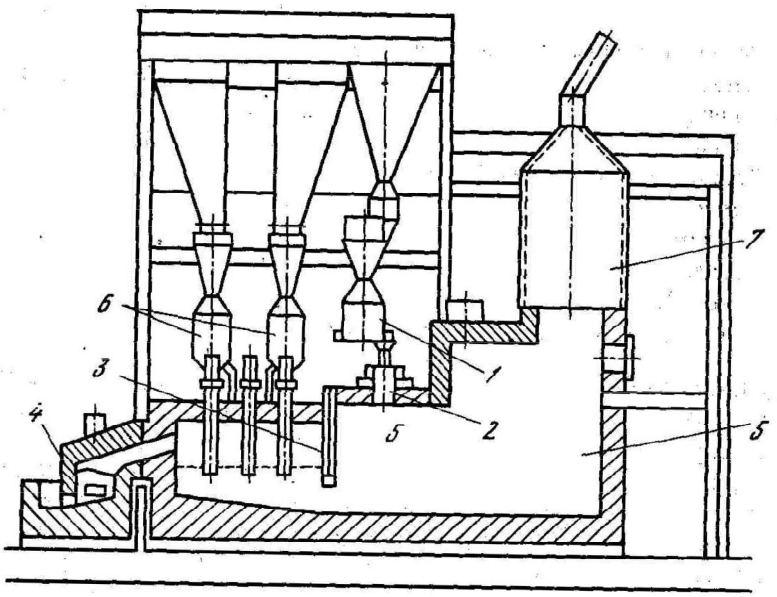
1—летка для выпуска металлизированной донной фазы (штейна, металла); 2 — корпус; 3—катоды; 4— плавильная секция; 5 — шихтово-кислородная горелка; 6 — отверстие для отвода технологических газов и пыли; 7— водоохдаждаемая неэлектропроводящая перегородка; 8-аноды; 9 — элехтротермическая секция; 10— шлаковый расплав; 11 — отверстие для отвода возгонов и технологических газов; 12 — летка для выпуска шлака; 13 — переточное окно; 14 — подина; I5 — металлизированная донная фаза

Рисунок 17- Схема печи КИВЦЭТ с поляризацией донной фазы

Постоянный ток был использован также при переработке цинксодержащего шлака в плазменно- дутьевом режиме с применением электродов с осевым каналом для ввода в шлак и образующуюся дугу природного газа и мелкодисперсного сырья. Zn при этом полностью отгоняется [57].

Во ВНИИЦВЕТМЕТе был разработан КИВЦЭТ процесса для переработки Cu-Zn сырья [58]. На рисунке 18 показана принципиальная аппаратурная схема кивцэтного (кислородно-взвешенно-циклонно-электротермического) агрегата [51]. Он состоит из питающего устройства 1, циклона 2 и плавильного пространства, отгороженного водоохлаждаемой перегородкой 3 от электротермической части и соединенной с ней конденсатором 4. В плавильной камере 5 собирается расплав, заполняющий ванну электротермической части агрегата, а газы через охлаждаемый воздухом стояк 7 поступают на очистку в два последовательно расположеннных электрофильтра, где осво-бождаются от пыли. После очистки газы могут быть использованы для производства элементарной серы, жидкого

сернистого ангидрида или, после смешения с бедными газами других процессов, для производства серной кислоты.



1— питающий бункер; 2 — циклон; 3 — перегородка; 4 — конденсатор; 5 —плавильная камера; 6— бункера для кокса и флюсов; 7 — воздухоохлаждаемый стояк для отвода газов циклона

Рисунок 18- Принципиальная схема кивцэтного агрегата

Пыль, уловленная в электрофильтрах, возвращается в шихту, а та ее часть, которая оседает на стенках стояка, возвращается в плавильную камеру и ассимилируется расплавом. Через бункера 6 в электротермическую часть агрегата загружают кокс и корректирующие шлак флюсы. При содержании в шихте не менее 20% серы и кислородном дутье плавка протекает автогенно, и газы содержат более 80% сернистого ангидрида. При воздушном дутье требуется добавка топлива. Механический унос пыли при плавке, с учетом неизбежной возгонки части металлов, составляет 5-6%.

Практически процесс проводят следующим образом. Высушенную до содержания 1% влаги шихту, состоящую, например, из медно-цинкового-концентрата и минимально необходимого количества измельченного кварцевого флюса, подают в бункер над печью, далее передают в питающий бункер, а из него — в циклонную камеру. Шихта подается с помощью-технического кислорода, придающего ей необходимое ускорение и центробежные усилия в циклоне. Обжиг и плавление шихты протекают на Стенках циклонной камеры, по которым расплав

стекает тонкой пленкой. Такой механизм плавления способствует минимальному пылевыносу. При плавке i окисляется и переходит в основном в шлак, а сульфиды меди и железа образуют штейн. Горячий расплав стекает в электротермическую часть агрегата и разделяется. Штейн оседает в донную фазу и по-мере накопления выпускается из печи. На поверхность шлака загружают кокс, восстанавливающий окись цинка из шлака. Цинковые пары поступают в конденсатор, в котором превращаются в жидкий металл, отливаемый в чушки.

При полупромышленных испытаниях плавки медно-цинкового концентрата, содержащего. %: Cu 14,26; Zn 8,75; Pb 2,46; Fe 27,6; S 34,0; SiO, 3,14 и CaO 1,6, с добавкой в качестве флюса кварцевого песка получили штейн, содержащий, %: Cu 45; Zn 2,3; Pb 3,0 ; Fe 21,5; S 22,0 и черновой цинк с содержанием основного металла 97,5 %. Извлечение в штейн составило, %: Cu 98,2; Pb 38; Zn 8,5. В черновой металл извлекалось 61 % Zn. Черновой цинк был загрязнен медью, свинцом, сурьмой, мышьяком и оловом и требовал дополнительной операции рафинирования.

При кивцэтной переработке медно-цинкового сырья с получением окисленных цинковых возгонов использовали коллективный концентрат с содержанием, %: Cu 25; Zn 9; Pb 2,6; Fe 23,5; S 35,2; SiO, 1,4; CaO 1.3. При плавке к концентрату подшихтовывали кварцевый песок, а в электротермическую часть добавляли известняк. Плавку вели на шлак состава, %: FeO 38; SiO, 37; CaO 9. В результате плавки получали штейны и цинковые возгоны, содержащие %: Cu 50; Zn 2,4; Pb 2; Fe 22; S 22 и Zn 73-75; Pb 4-5; Cd 0,1-0,2 соответственно. В штейн извлекали 98,1% Cu, 13% Zn, 65% Pb. Извлечение цинка в возгоны составило 71%.

В 1971 г. на Иртышском медеплавильном заводе была построена и введена в действие опытно-промышленная кивцэтная установка, на которой в последующие годы проводили промышленные испытания кивцэтной плавки медно-цинковых концентратов. В 1975 г. эта установка была сдана в промышленную эксплуатацию. Аппаратурная схема установки обеспечивает получение цинка в виде окисленных возгонов, улавливаемых в рукавном фильтре. Газы плавильной части агрегата с температурой 1300°С охлаждаются в стояке до 550—

600°С и обеспыливаются в электрофильтре без предварительной грубой очистки их в циклоне.

Проведенные в 1974 г. испытания показали, что при плавке медно-цинковой шихты а циклоне наблюдается высокая степень использования кислорода, так как процесс ведется при высокой температуре (1800°С) и при избытке сульфидной серы. При переработке концентратов, содержащих, %: Cu 25; Zn 10; Pb 1,7; Fe 24 и S 33, получали штейн, содержащий до 60 % Cu, и черновой цинк (96,2—97,2 % Zn) или возгоны (72—75 % Zn, 4—5 % Pb) с извлечением в продукты возгонки 70-75 % Zn.

Во всех случаях расход кислорода на плавку составлял 210-250 $м^3$ на 1т концентрата. Отходящие газы содержали 80-85 % сернистого ангидрида. Содержание меди в шлаках не превышало 0,4 %, цинка 3,5 %.

Испытания, проведенные в кивцэтном агрегате с различными видами сырья, показали перспективность процесса для переработки полиметаллических материалов. Вместе с тем установлено, что для отдельных видов" сырья необходима модификация кивцэтного агрегата. Например, автогенность процесса обеспечивается при содержании сульфидной - серы в шихте > 25 % при плавке в циклоне и > 16 % при плавке в плавильной камере с подачей в нее шихты через вертикальную горелку. При меньшем содержании серы необходимо углеродистое топливо [4].

Пылевые продукты направляются в шихту агломерации. Газы после конденсатора промываются в скруббере и направляются в качестве топлива для прокалки шихты в трубчатой печи перед загрузкой в электропечь «горящего» огарка. При электроплавке свинец переходит из шихты в черновой свинец, медь - в штейн.

При полном обороте пылевых продуктов в пределах электротермической схемы извлечение Zn в металл составляет 95%; Cu-85%. Расход электроэнергии на 1 т цинка составляет 3400-3700 кВт·час. К недостаткам способа относятся:

- получение некондиционного и трудновосстанавливаемого медистого чугуна, содержащего кроме того Au и Ag;

- черновой цинк загрязнен примесями и требует дорогостоящего рафинирования.

В промышленном масштабе были проведены испытания по переработке в КИВЦЭТ-ном агрегате медно-цинковых концентратов и клинкеров текущего поступления и из отвалов, содержащих 2,24-5,76% Cu, 0,68-1,66% Pb, 0,8-1,38% Zn, 16,2-27,7%C, 26,56-30,48%Fe, 5,45-6,06%S, 14,1-15,01%SiO_2, 1,42-2,38%CaO. При введении 10% клинкера извлечение Cu в штейн составило 91,22%. Цинковые возгоны содержали 72,18-72,96% Zn, 4,75-5,11 Pb, 1,3-1,38 Fe, Σ SiO_2+ CaO- 0,99-1,2%, Cd-0,2-0,25%, S- 0,43-0,46%. Процесс протекал без каких- либо технологических отклонений с расходом электроэнергии на 1 тонну шихты 2411,3 кВт·час. Однако, несмотря на это остаточное содержание Zn в шлаках составило 9,46-10,68%, Pb- 0,28-0,43% [59].

Одним из вариантов использования электротермии при извлечении Zn и Fe из техногенных отходов являются способы переработки шлаков цветной металлургии. Промышленная переработка шлаков электротермическим способом была начата в 1942г на заводе Геркулениум (США). При плавке шлака степень перехода Zn в металл марки "Прайм Вестерн" составила 80-90%. В штейне содержание Fe составило 58,1% [40]. Институтом ГИНЦВЕТМЕТ на ИМЗ проводились исследования по переработке шлаков, содержащих 11,5%Zn, 28%Fe, 2,2%Pb, 22,5%SiO_2, 14,5%CaO, 4% Al_2O_3. В черновой Pb было извлечено 82% свинца. Степень извлечения Zn в чушковой Zn составила 72% [60, 61] .

Перерабатываемые шлаки содержат большое количество железа. При восстановлении 85-90% Zn восстанавливалось 30-35%Fe, а при 100% восстановлении Zn, степень восстановления Fe составляет ≈ 50%. Длительная работа промышленной печи показала, что возможно ведение процесса, при котором восстанавливается >80% Zn при восстановлении Fe в пределах 5-10%. Такой режим оказался возможным благодаря взаимодействию соединений Zn с металлизированной железной настылью (ZnO+Fe= Zn+FeO). Тем не менее, при попытке получить шлаки с содержанием <3-4% Zn из-за недостаточной температуры в печи происходило настылеобразование.

Известна работа по электротермической переработке шлаков в печах с коксовой проводимостью [62, 63] . При переработке шлаков, содержащих 10-12% Zn, 27-29%Fe

извлечение Zn в возгоны составило 91-95%, Fe в чугун на 85-95%. Однако способ не прошел полупромышленную проверку в виду трудностей в аппаратурном оформлении.

При газоэлектротермическом способе переработки шлаков используется неконверсионный природный газ, который позволяет ускорить почти в 2 раза скорость восстановления металлов в сравнении со способами, используемыми твердые углеродистые восстановители. Этот способ позволяет извлечь в возгоны 98-99% Zn и 80-94% Fe в чугун. Однако этот способ не предусматривает извлечения из шлаков кремния [64, 65] .

В работах [66, 67] показана возможность переработки двухстадийного электротермического метода переработки шлаков с использованием на первой стадии 10% извести, 10% пирита и 3-4% коксика. После проплавления при T= 1200-1250^{o}C шихты содержание Cu в шлаках уменьшилось до 0,07-0,1%, а Fe сохранилась до 25-30%. На второй стадии из обедненного шлака (в присутствии 30% извести и 12% кокса) получена сталь с содержанием 0,8-1,2% углерода. Однако процесс этот длительный- 7 часов длится вторая стадия и 4 часа - первая.

В КазХТИ (ныне ЮКГУ) разработан электротермический хлоридный метод переработки отвальных шлаков свинцового производства. Переработка шлака (Zn=11-12,5%; Fe=16-20%; Pb=2-2,8%; Cu=0,3-0,53%) проводится совместно с хлоридами Ca, Na, коксом и кварцитом. При T=1300-1350^{o}C происходит в нейтрально- восстановительной атмосфере хлорирование и отгонка в виде хлоридов Zn на 96,3%, Pb на 97%, Cu на 68,2%. Благодаря нейтрально- восстановительной атмосфере железо на 60,8% переходит в чугун, который имеет следующий состав: Si- 1,5-2,1%; C- 0,5-2,0%; Cu- 0,6-1,0%; Zn- 0,1-0,3%; S- 0,05-0,06%; Pb- 0,05-0,07%; Fe- 94,4-96,0%. Несмотря на довольно высокую степень извлечения в возгоны Zn и Pb, наблюдается "размазывание" Cu и Fe между продуктами плавки и образование медистого чугуна [54,55].

Разработана шихта для переработки цинксодержащих материалов плавкой с использованием клинкера вельцевания цинксодержащих материалов и содержащая, мас.%: углеродистый восстановитель 5 – 9; окись кальция 2 - 6; клинкер вельцевания 3-10; цинксодержащий материал- остальное [70]. В приведенной шихте клинкер выполняет роль восстановителя и

одновременно железосодержащего материала. Использование предлагаемой шихты позволяет: снизить расход кокса с 12-16 до 5-9%; повысить извлечение Zn на 0,8% с 96 до 96,8%; уменьшить расход электроэнергии на 50-100 кВт·ч/т цинка с 3700 до 3650-3600 кВт·ч/т; увеличить производительность на 10%.

В ЮКГУ проведена работа по хлоридной продувке бедных шлаков цветной металлургии с использованием различных топливных агентов, в том числе клинкеров вельцевания [71-75]. При проведеннии полупромышленных испытаний по переработке шлаков ПВ (Zn-1,7%,; Pb-0,1%; Cu-0,5%) в присутствии 20% от шлака клинкера УКСЦК (Zn-1,3%,; Pb-0,7%; Cu-3,36%), 9,6% $CaCl_2$ и 10,8% кокса степень хлоридовозгонки Zn составила 96%,; Pb-96,5%; Cu -93,45%. Хлоридная продувка огненно-жидкого шлака шихтой, содержащей: 48,78 – 53,83% клинкера вельцевания цинксодержащих материалов; 16,59 – 18,12% хлорида кальция; 8,29 – 9,04% хлорида натрия; 5,68 – 7,62% кокса и 20,66 – 11,39% пыли доменного производства. Способ обеспечивает извлечение в хлоридные возгоны до 98% Zn, 97% Pb и 92,9% Cu с одновременным увеличением выхода хлоридных возгонов. Для уменьшения расхода углеродистого восстановителя и интенсификации процесса хлоридной продувки шлаков предназначена шихта при следующем соотношении компонентов мас. %: углеродистый восстановитель 6,32 – 7,88; хлорид кальция 19,5 -19,7; хлорид натрия 9,75 – 9,85; клинкер вельцевания 58,57- 59,17; шлаковые отходы электротермического производства силумина 5,86 – 3,40. Продувка шлаков такой шихтой позволяет извлечь в хлоридные возгоны 95,9% Cu, 97,1% Zn и 99,8% Pb.

Комбинированный хлоридно-электротермический способ переработки бедных цинксодержащих шлаков был разработан и опробован в ЮКГУ [76]. В соответствии с этим способом на первом этапе хлорид кальция предварительно подвергался термическому разложению в электродуговой при Т=2273-2773К печи в присутствии увлажненного воздуха. Газообразные продукты разложения (HCl, Cl_2) при помощи вертикальной фурмы вводится в жидкий шлаковый расплав, в который воздухом через вторую фурму вводили другие компоненты шихты. Способ позволяет в течении 15 минут извлечь в газовую фазу из шлака ПВ 96, 8% Cu, 92,8% Pb и 97,3%Zn.

В ИХН разработан цементационный способ переработки шлаков. Подобные методы изучались также в Польше и США [77]. Идея способа заключается в восстановлении металлов из шлаков при помощи науглераживаемого чугуна, в котором углерод обладает высокой активностью. Процесс проводится при температуре 1350-1450^{o}C и содержании углерода в чугуне 1,9-4,9%. Способ позволяет (на основании полупромышленных испытаний) извлечь из шлаков в возгоны 87-99% Zn, 96-99% Pb, 60-85% Fe в чугун.

В ИМиО был разработан карбидотермический способ переработки полиметаллического сырья, заключающийся в восстановлении Zn, Pb, Cu, Fe и переводе Fe и Cu в сплав, а Zn, Pb в возгоны. На примере отвальных шлаков отражательных печей Карсакпаевского медеплавильного завода, содержащего 1,14%Cu; 0,46%Pb; 0,42%Zn; 15,89%Fe; 49,69%SiO_2; 6,15%Al_2O_3; 10,56%CaO; 3,19%S; 0,92%MgO было установлено, что при электроплавке шлака в присутствии известняка и кокса степень извлечения Zn в возгоны составила 50%, Pb- 64%. В сплав перешло 90% Cu, 60% Fe, 22% Pb, и 7% Zn. В сплаве содержание Fe составило 75-82%, Cu- 6,8-8,2% и 3,5-7,1% Si. В возгонах (пылях) содержание Zn составляло 15-20%, Pb- 18-27%, Cu- 0,24-0,76%. Однако, очевидно, в виду недостаточной температуры, степень извлечения Si в сплав не превышала 3,8% [78, 79].

Проведенная информация свидетельствует о достаточно хороших перспективах электротермии в металлургии цинка. Однако возможности электротермии в металлургии цинка используются еще не в полной мере. Главные перспективы электротермии, на наш взгляд, связаны с разработкой комплексной технологии, позволяющей за один электротермический цикл извлекать в возгоны не только Zn, Pb, Cd, но и одновременно переводить Si, Fe, Al в товарную продукцию – ферросплавы. В связи с этим представляет интерес рассмотрения современных тенденций получения кремнийсодержащих сплавов на основе нетрадиционного сырья.

В соответствии [80-101] при выплавке ферросплавов вместо дефицитного и дорогостоящего кокса могут быть использованы полукокс [80], торф [81], гидролизный лигнин [82], тощий каменный уголь [83-85], низкозольный бурый уголь [86], древесная шепа и кора [87], целлолигнин [88], шунгитовые

породы [89-91], углекварцитовый кокс [92], оксидокарбидный материал [90], отходы графитированных печей [93], отходы производства ферросилиция [95], спецкокс [96-98], карбида кремния [99], длиннопламенные угли [100-101]. Вводимые в состав шихты, отмеченные углеродсодержащие материалы позволяют не только уменьшить расход кокса, но и интенсифицировать процесс, в частности за счет более высокого удельного электросопротивления ряда материалов процесс ведется при более низкой посадке электродов, за счет чего уменьшаются потери Si с газами и увеличивается степень восстановления SiO_2.

Наряду с использованием новых видов восстановителей, при выплавке ферросплавов используются борсодержащие материалы [102, 103], минеральной части углей [104], железорудные окатыши [105], отходы обогащения железных руд [106], а также различные технологические процессы по последовательности загрузки шихтовых компонентов [107, 108].

Представленный обзор электротермической плавки Zn-содержащего сырья и новых способов получения ферросплавов свидетельствует о том, что:

- при переработке Zn-Si-Fe содержащего полиметаллического сырья в целевые продукты (чушковый цинк, оксид цинка, чугун) извлекаются Zn и Fe, кремний при этом в целевой продукт не извлекается, а переходит в шлак;
- полиметаллические руды не рассматриваются как сырьевой источник при выплавке ферросилиция;
- интенсификация извлечения Si в ферросплав возможна, если в шихте для его выплавки использовать углеродсодержащие материалы с высоким электросопротивлением, способствующим более низкой посадке электродов и укрытию дугового разряда.

5 Термодинамические закономерности восстановления Fe, Zn, Si, из поликомпонентных систем

5.1 Методика исследования равновесия по изменению энергии Гиббса (ΔG_T^o)

Термодинамическая вероятность восстановления металлов определялась посредством расчета изменения энергии Гиббса (ΔG_T^o) по программе, разработанной в ЮКГУ [109]. Расчет ΔG_T^o проводили в температурном интервале 300-2100К по уравнению:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \Delta Cp_1 dT \pm L_{ФП_1} + ... + \int_{T_i}^{T} \Delta Cp_i dT - T(\Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \frac{\Delta Cp_1}{T} dT \pm \frac{L_{ФП_1}}{T_1} \pm ... + \int_{T_i}^{T} \frac{\Delta Cp_i}{T} dT); \quad (1)$$

где ΔH_{298}^o - тепловой эффект химической реакции при 298К, представляющий разницу между суммой теплоты образования продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta H_{298}^o = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(нач)} \quad ; \quad (2)$$

ΔCp - изменение теплоемкости системы, представляющие собой разницу между теплоемкостями конечных и исходных реагентов:

$$\Delta Cp = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(нач)} . \quad (3)$$

Обычно теплоемкость веществ зависит от температуры по следующему уравнению:

$$Cp = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} . \quad (4)$$

Для расчета $\int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT$ необходимо ΔCp выразить посредством уравнения 2 в виде:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot T + \Delta c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta a dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta b \cdot 10^{-3} dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} dT ; (5)$$

где Δa - разница между суммой коэффициентов “a” конечных веществ и суммой коэффициентов “a” исходных компонентов:

$$\Delta a = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(исх)} ; \quad (6)$$

Δb - разница между суммой коэффициентов “b” конечных веществ и суммой коэффициентов “b” исходных компонентов:

$$\Delta b = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(исх)} ; \quad (7)$$

Δc - разница между суммой коэффициентов “с” конечных веществ и суммой коэффициентов “с” исходных компонентов:

$$\Delta c = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(исх)} ; \quad (8)$$

ΔS^o_{298} - энтропия реакции при 298К, подсчитывается как разница стандартных энтропий продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta S^o_{298} = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n S^o_{298})_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (S^o_{298})_{(исх)} ; \quad (9)$$

$L_{ФП}$ - теплота фазовых переходов (для продуктов) берется со знаком + (плюс), а для исходных — (минус).

Количество интегралов в уравнении 1 зависит от количества фазовых переходов от 298 до Т. Необходимые для расчета термодинамические параметры были взяты из [110-112]. Некоторые термодинамические параметры для силицидов железа были получены нами расчетным способом, а теплота плавления некоторых силицидов рассчитана нами по методике, опубликованной Г. Морачевским [113].

При анализе равновесия реакций по ΔG_T°, исходили из того, что термодинамическим условием равновесия химической реакции является равенство $\Delta G_T^\circ = 0$. Если $\Delta G_T^\circ < 0$, тогда равновесие смещено вправо. При $\Delta G_T^\circ \geq 0$ прямая реакции тернодинамически невероятна. В соответствии с [114] Если $\Delta G_T^\circ \leq -30$ кДж/моль, тогда оценку термодинамической вероятности реакций можно вести по ΔG_T°, т.к. при реальных значениях концентраций реагента величины ΔG_T° должны быть меньше нуля. Если $\Delta G_T^\circ > 0$ (например, 5-10кДж/моль) это вовсе не означает, что реакция термодинамически невероятна. Она вероятна, но имеет малую степень превращения. Даже при сравнительно больших положительных значениях ΔG_T° (например, 30 кДж/моль) реакцию можно сдвинуть вправо, отводя продукт. Такие процессы известны, но они не относятся к равновесным и рассматриваться не будут. Для правильного вывода о степени сдвига равновесия (по величине ΔG_T°) необходимо отнести ΔG_T° к 1 молю вещества, например, к 1 молю

ферросплава, или к 1 атому восстановленного металла, или 1 молю кислорода.

5.2 Методика исследования равновесия при помощи программного комплекса «Астра»

Исследования равновесия посредством расчета изменения энергии Гиббса не позволяют учесть многообразие реакций, возможных в изучаемой системе. Этот метод можно отнести, в большей мере, к первичному термодинамическому инструменту. Большими возможностями в настоящее время обладают программные комплексы типа «Селектор» [115], «Астра» [116], предназначенные для моделирования химических многокомпонентных реакций. В ХМИ НЦ КПМЦ доработан равновесно-кинетический анализ химических реакций, который позволяет из зависимостей $\alpha=f(T, \tau)$ извлечь полную не только кинетическую, но и термодинамическую информацию [117].

В настоящей работе нами использован программный комплекс «Астра-4», разработанный в МВТУ им. Н.Э.Баумана [116, 118]. Алгоритм многоцелевого программного комплекса «Астра-4» основан на универсальном термодинамическом методе определения характеристик равновесия гетерогенных систем на основе фундаментального принципа максимума энтропии.

Впервые использовать максимум энтропии в качестве критерия равновесия изолированной системы предложил Гиббс [119]. Своей работой Гиббс показал полную несостоятельность принципа Бертолле для анализа равновесия реакции по её тепловому эффекту. В поисках основы универсального метода расчета поликомпонентных систем в работах был сформулирован принцип максимума энтропии как единой основы способа расчета равновесного состояния. Исходя из современных представлений статистической физики, энтропия связана со степенью упорядоченности энергетического состояния микрочастиц (атомов, молекул, ионов) рабочего тела. При этом равновесному состоянию в макроскопической системе соответствует наименее упорядоченное, наиболее хаотичное из всех возможных распределений частиц по уровням энергий. Такое распределение при большем числе частиц является наиболее вероятным и может бытъ рассчитано на основании законов теории вероятности. При помощи законов статистической физики можно

найти число дискретных состояний, которыми реализуется данное макросостояние. Сопоставление этой величины с энтропией, позволяет установить, что энтропия является мерой состояния системы. Поэтому и максимум энтропии отвечает условиям равновесия рассматриваемой совокупности частиц. Равновесие закрытой системы, в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной системы (M,, моль/кг), температура (T) и давление (P). Удельный объем (V) и внутренняя энергия (U) при этом остаются независимыми переменными т.е. dV=0 и dU=0 или V=const и U=const. Постоянство полной внутренней энергии выражает закон сохранения энергии для равновесных систем, не совершающих механическую работу по отношению к окружающей среде. При установлении равновесия происходит выравнивание термодинамических параметров системы по объему и такое изменение состава, при котором заселение энергетических уровней микрочастиц будет соответствовать наиболее вероятному. Связь между вероятностью состояния системы и её энтропией позволяет сформулировать экстремальное условие, определяющее равновесное состояние системы в виде:

$$S = S_{niax} \text{ при } M; = \text{const}, U = \text{const}$$

При этом энтропия S всей системы определяется выражением:

$$S = \sum_{i=1}^{K} (S_i^o - R_0 Ln \frac{R_o \times T}{V} \times M_i) \times M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^o \times M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} S_{n_1}^o \times M_{n_1} -$$

$$- \sum_{n_1=1}^{N_1} R_o \times M_{n_1} Ln \frac{M_{n_1}}{M_{x_1}} + \sum_{n_2=1}^{N_2} S_{n_2} \times M_2 - \sum_{n_2=1}^{N_2} R_o \times M_{n_2} \times Ln \frac{M_{n_2}}{M_{x_2}} \rightarrow S_{\max} \quad (10)$$

Внутренняя энергия U определяется из уравнения:

$$U - \sum_{i=1}^{K} M_i U_i - \sum_{r=1}^{R} M_r U_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} U_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} U_{n_2} = 0 \quad (11)$$

В приведенных уравнениях: К - количество газообразных компонентов в равновесной системе; R - количество конденсированных компонентов, образующих отдельные фазы: N_1 и N_2- - количество компонентов 1 -го и 2-го конденсированных растворов: M_{x1}, и M_{x2} - количество молей веществ в 1-ом и 2-ом конденсированных растворах; U_i, U_{n1}, U_{n2}

- полная внутренняя энергия индивидуальных веществ, отнесенная к 1 молю и включающая в себя энтальпию образования:

$$U_d = \int_{T_0}^{T} C_{Va} \times dT + \Delta H_f^0(T_0)_a \qquad (12)$$

Удельный объем определяется соотношением:

$$V - \frac{R_0 \times T}{P} \times \sum_{i=1}^{K} M_i = 0 \qquad (13)$$

Приведенные уравнения могут рассматриваться как ограничения или связи, накладываемые на область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия при достижении максимума энтропии системы. Дополнительные ограничения термодинамических степеней свободы обусловлены постоянством массы химических элементов и электронейтральностью всей системы:

$$-\left[эл_j\right] + \sum_{i=1}^{K} n_{j_i} \times M_i + \sum_{r=1}^{R} n_{j_r} \times \sum_{n_1=1}^{N_1} n_{j_{n_1}} \times M_{n_1} + \sum_{m_2=1}^{N_2} n_{j_{n_2}} \times M_{n_2} = 0 \qquad (14)$$

(j=1, 2, …, m)

где: n_{ji}, n_{jr}, n_{jn1}, n_{jn2},- стехиометрические коэффициенты, т. е. числа атомов j- го элемента в соответствующем индивидуальном веществе - компоненте системы.

Параметры равновесия термодинамической системы могут быть определены посредством решения задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей. Для решения этой задачи составляется функция Лангранжа:

$$\begin{aligned} Л = &\left[\sum_{i=1}^{K}\left(S_i^0 - R_0 \ln\frac{R_0 T M_i}{V}\right)M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^0 M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1}\left(S_{n_1}^0 - R_0 \ln\frac{M_{n_1}}{M_{x_1}}\right)M_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2}\left(S_{n_2}^0 - R_0 \ln\frac{M_{n_2}}{M_{x_2}}\right)M_{n_2}\right] + \\ &+\left[-U + \sum_{i=1}^{K} U_i M_i + \sum_{r=1}^{R} U_r M_r + \sum_{n_1}^{N_1} U_{n_1} M_{n_1} + \sum_{n_2}^{N_2} U_{n_2} M_{n_2}\right]\lambda_u + \left[PV - R_o T \sum_{i=1}^{K} M_i\right]\lambda_{PV} + \sum_{i=1}^{K} n_{ei} M_i \lambda_e + \\ &+\left(-\left[эл_j\right] + \sum_{j=1}^{K} n_{ji} M_i + \sum_{k=1}^{K} n_{jk} M_k + \sum_{n_1}^{N_1} n_{jn_1} M_{jn_1} + \sum_{n_2}^{N_2} n_{n_2} M_{n_2}\right)\lambda_j + \left(M_{X_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1}\right)\lambda_{x_1} + \left(M_{X_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2}\right)\lambda_{x_2}. \end{aligned} \qquad (15)$$

В этом выражении λi (j=1. 2. ….m), λ_e, λ_u, λ_{PV}, λ_{x1}, λ_{x2}, P - неопределенные множители Лангранжа. Для отыскания экстремума величины S, производится дифференцирование полученной функции Лангранжа по всем независимым переменным (M_i (i=1,2,.....,К), M_r (r=1,2,……R), Mx_1, Mn_1

(n_1=1,2,……N_1), Mx_2 , Mn_2 (n_2=1,2,……N_2), λ_j (j=1,2,……m), λ_e, λ_u, λ_{pv}, λx_1, λx_2, P, T, U) и найденные выражения приравниваются к нулю. Из приведенных параметров только V и U могут рассматриваться как зависимые переменные, поскольку их величины при всех рассматриваемых превращениях остаются неизвестными, хотя в общем случае и неизвестными величинами.

Подробно метод решения этой задачи изложен в [116,118]. Необходимо отметить только, что в результате преобразований и частичных подстановок получается совокупность R+Ni+N+m+7 уравнений, описывающих свойства и состав исследуемой многокомпонентной, многофазной системы. Полученная система уравнений является трансцендентной. Для ее решения исполь-зуется метод Ньютона - метод последовательных приближений.

Метод, требуя минимальную информацию о самой системе и о ее окружении, представляют уникальную возможность обобщенного описания высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимой от условий и способов достижения равновесия. Основу информации о базе данных составляют термодинамические свойства индивидуальных веществ, систематизированных в Институте высоких температур РАН и Национальном бюро стандартов США [119,120], опубликованные в периодической печати, монографиях и справочниках [121-123].

Программа «Астра» построена так, что выходной параметр распределения компонентов имеет размерность (моль/кг рабочего тела). Это довольно отвлеченная и абстрактная размерность, по которой наглядное поведение элементов имеет низкую наглядность. С целью увеличения наглядности полученных результатов нами предложен ряд формул, используя которые можно судить о степени распределения (или степени перехода) каждого элемента системы по исходным веществам, или продуктам плавки. Формула имеет вид:

$$\alpha_{э(B)} = \frac{nэ(B) \cdot CB}{Бф} \cdot 100\%; \qquad (16)$$

Где α - степень распространения элемента в продукт или исходное вещество;

Э – символ элемента, Fe, Ni, Ag и т.д.;

В – вещество, в которое распространяется элемент;

n – число атомов элемента в веществе;

Бф – брутто-формула рабочего тела по элементу;
СВ – содержание вещества в системе, моль / кг рабочео тела;
Распределение будет выполнено верно, если сумма степени распределения по всем веществам будет составлять 100%. Например, необходимо при Т=1800к определить степень распространения (α) железа в системе FeO-C при получении Fe_3C по реакции: $3FeO+4C= Fe_3C+3CO$. Т.е. Э = Fe, В = FeO, Fe_3C, n = 1 (для FeO) и = 2 (для Fe_3C).
Бф (как выходной параметр, определяемый системой «Астра») по железу равна 11,6349; СВ (как выходной параметр системы «Астра») по $Fe_3Cк$ = 2,03868, Fe_k = 5,51852 и Fe_r = 0,000356. В соответствии с этими данными:

$$\alpha_{Fe(Fe3C_K)} = \frac{3 \cdot 2{,}03868}{11{,}6349} \cdot 100\% = 52{,}56\%;$$

$$\alpha_{Fe(Fe_K)} = \frac{1 \cdot 5{,}51852}{11{,}6349} \cdot 100\% = 47{,}43\%;$$

$$\alpha_{Fe(Fe_r)} = \frac{0{,}000356 \cdot 5{,}51852}{11{,}6349} \cdot 100\% = 0{,}01\%.$$

$$\sum (\text{по Fe}) = 52{,}56 + 47{,}43 + 0{,}01 = 100\%$$

Подобным образом рассчитывается степень распределения в системе углерода и кислорода. На основании полученных распределений элементов определяются уравнения химического взаимодействия

5.3 Образование силицидов железа в системах SiO_2-Fe_3C-C, SiO_2-Fe_3C-FeO-C, SiO_2-Fe-C

Известно [124], что в системе Fe-Si образуется ряд силицидов Fe_2Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$. В настоящей работе совмещением использования рототабельных планов второго порядка [125, 126] и термодинамических расчетов определялись условия вероятности образования силицидов железа. Первоначально рассчитаны изменения энергии Гиббса (ΔG_T^o) (таблица 6).

Таблица 6- Влияние температуры и отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде –Fe/Si на изменение ΔG_T^o их образования.

Реакция	Fe/Si	ΔG_T^o(кДж/моль O_2)			
		1573,K	1773,K	1973,K	2173,K
$Fe+SiO_2+2C=FeSi+2CO$	1,0	61,87	-7,86	-80,64	-151,90
$Fe+2SiO_2+4C=FeSi_2+4CO$	0,5	103,63	37,95	-26,65	-89,80
$3Fe+SiO_2+2C=Fe_3Si+2CO$	3	26,87	-36,38	-77,39	-82,50
$5Fe+3SiO_2+6C=Fe_5Si_3+6CO$	1,67	45,09	-23,02	-88,72	-152,76

Используя полученные результаты влияния отношения количества атомов железа к количеству атомов кремния в силициде и температуры на изменение энергии Гиббса (ΔG_T^o) образования силицидов железа были выбраны границы измерения факторов и составлена матрица планирования экспериментов (таблица 7, таблица 8).

Таблица 7- Исходные данные для планирования экспериментов.

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид	
	X_1	X_2	Fe/Si	T
Нижний уровень	-1	-1	0,82	1473
Верхний уровень	+1	+1	2,65	1873
Нулевой уровень	0	0	1,735	1673
Интервал варьирования	Δ	Δ	0,915	200
Плечо + α	+1,44	+1,44	3,029	1955
Плечо – α	-1,44	-1,44	0,441	1390

Как видно из таблицы 8 отклонение теоретического результата от расчетного не превышает 4,72%, что говорит о хорошей их сходимости. На основании проведенных по плану исследований найдено адекватное уравнение регрессии:

$$\Delta G_T^o = 759{,}42 - 87{,}56 \cdot (Fe/Si) - 0{,}397 \cdot T + 15{,}75 \cdot (Fe/Si)^2 + 0{,}0000088 \cdot T^2 \quad (17)$$

Об одновременном влиянии температуры и отношения Fe/Si на форму поверхности изменения ΔG_T^o можно судить по рисунку 19. Форма поверхности имеет экстремальный характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 20. Как видно начало образования силицидов наблюдается по линии А-Б-В и затем в области А-Б-В-Г, т.е. при $T \geq 1650$ и соотношения $Fe/Si \leq 3$. Причем, получение высококремнистого

силицида требует большей температуры. Образование силицидов Fe в порядке возрастания температуры начала образования подчиняется следующей последовательности: $Fe_3Si \rightarrow Fe_5Si_3 \rightarrow FeSi \rightarrow FeSi_2$.

Таблица 8- План проведения исследований влияния соотношения Fe/Si и температуры (Т,К) на ΔG_T^o образования силицидов

№ опыта	Fe/Si (X_1)	Т,К (X_2)	$\Delta G_{T\ теор.}^o$	$\Delta G_{T\ расч}^o$	*Отклонение,%*
1	0,82 (-1)	1473 (-1)	133	127,6	4,08
2	2,65 (+1)	1473 (-1)	68	67,4	0,91
3	0,82 (-1)	1873 (+1)	-19,9	-20,7	-4,07
4	2,65 (+1)	1873 (+1)	-79	-80,94	-2,41
5	3,029 (+α)	1673 (0)	-6,1	-6,39	-4,72
6	0,441 (-α)	1673 (0)	77	78,74	-2,26
7	1,735 (0)	1955 (+α)	-90	-94,05	-4,50
8	1,735 (0)	1390 (-α)	120	115,41	3,82
9	1,735 (0)	1673 (0)	10	9,80	2,03
10	1,735 (0)	1673 (0)	9,5	9,80	-3,13
11	1,735 (0)	1673 (0)	9,5	9,80	-3,13
12	1,735 (0)	1673 (0)	9,5	9,80	-3,13
13	1,735 (0)	1673 (0)	10	9,80	2,03

Возможность образования силицидов железа (Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$) в присутствии Fe_3C и углнрода в литературе в достаточной мере не описана. Для определения возможности образования силицидов железа рассматривались системы: $nSiO_2$-mFe_3C-fC; $lSiO_2$-rFe_3C-tFeO-bC.

Результаты определения ΔG_T^o для реакций группы $nSiO_2$-mFe_3C-fC показали, что в температурной области 1690-1895К становится вероятным образование всех силицидов (1690К-FeSi, 1770К-Fe_3Si, 1895К-$FeSi_2$). Причем, вероятность образования 1 моля силицида (например, при Т=1873К) имеет вид: Fe_3Si>FeSi>$FeSi_2$. При этом в соответствии с рисунком 21, на температуру начала образования силицида (T_H) влияет соотношение количества атомов Fe (n_{Fe}) к количеству атомов Si (m_{Si}) в силициде по следующей зависимости:

$$T_H = 1798 \cdot (m_{Fe} / n_{Si})^{-0,0619}. \qquad (18)$$

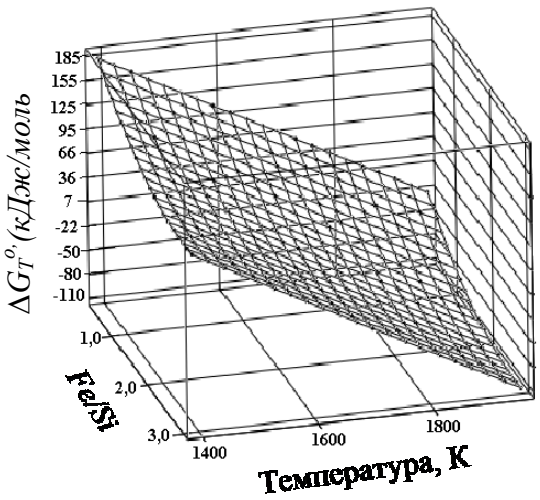
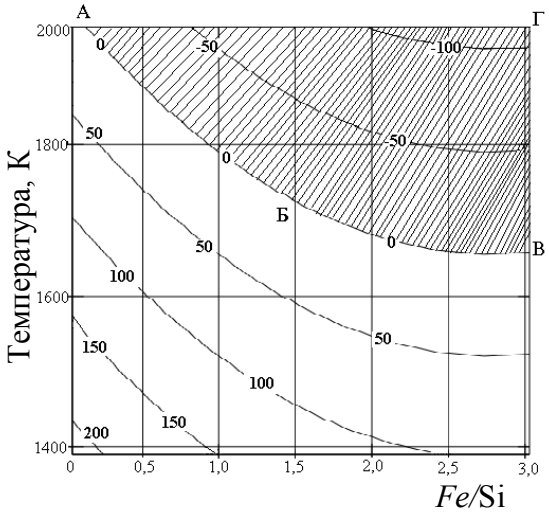


Рисунок 19- Влияние отношения *Fe/*Si в силициде и температуры на форму поверхности отклика- ΔG_T^o их образования



Цифры на линиях- ΔG_T^oобразования силицидов

Рисунок 20- Влияние отношения в силициде *Fe/Si* и температуры на форму изолиний– ΔG_T^o их образования

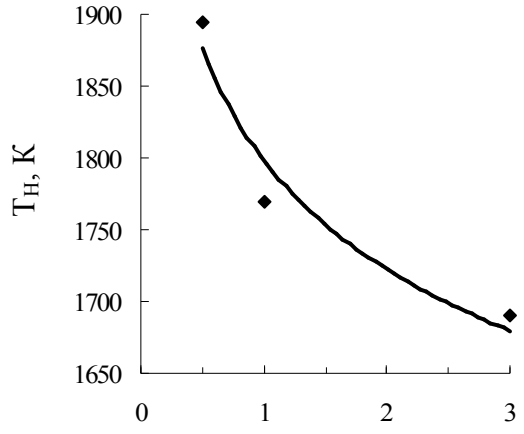


Рисунок 21- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования (T_H) в системе $nSiO_2$-mFe_3C-fC

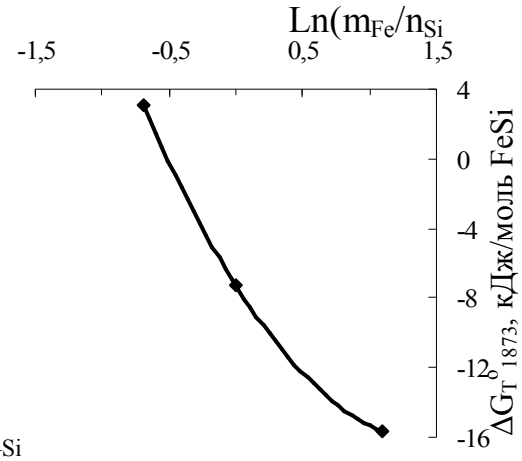


Рисунок 22- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_{T\,1873}^o$ его образования в системе $nSiO_2$-mFe_3C-Fc

То есть при увеличении соотношения Fe/Si T_H уменьшается. Соотношение Fe/Si в силициде зависит также и ΔG_T^o их образования в системе $nSiO_2$-mFe_3C-fC (рисунок 22):

$$\Delta G_T^o{}_{1873} = -10{,}176 - 12{,}772 \cdot (m_{Fe}/n_{Si}) + 9{,}1728 \cdot (m_{Fe}/n_{Si})^2. \quad (19)$$

Установленные закономерности объясняются тем, что при увеличении соотношения Fe/Si в силициде возрастает доля более легковосстанавливаемого железа в сравнении с Si.

В системах $lSiO_2$-rFe_3C-tFeO-bC температурный интервал начала образования силицидов наблюдается при 1450-1840К (1450К-Fe_3Si, 1685К-FeSi, 1840К-$FeSi_2$). Т.е. по мере увеличения Fe в ферросплаве температура начала его образования уменьшается. На 1 моль образования силицидов железа вероятность имеет вид: Fe_3Si>FeSi>$FeSi_2$.

В соответствии с рисунком 23, влияние соотношения количества атомов Fe (r_{Fe}) к количеству атомов Si (l_{Si}) на температуру начала образования силицида (T_H) в силициде происходит по зависимости:

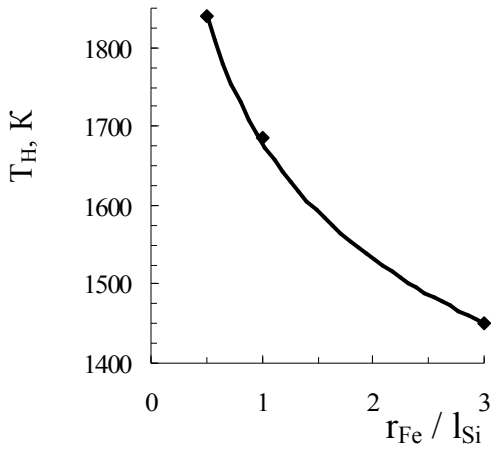


Рисунок 23- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования (T_H) в системе $lSiO_2$-rFe_3C-tFeO-bC

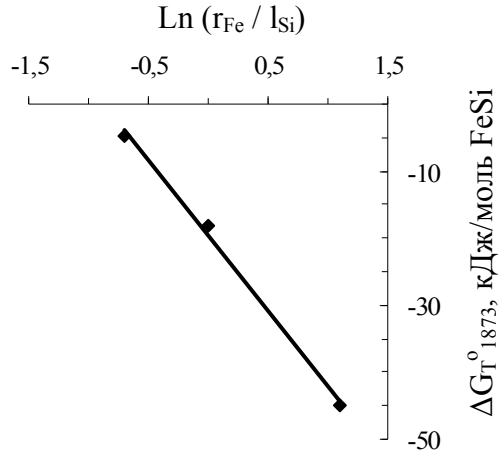


Рисунок 24- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T^o{}_{1873}$ его образования в системе $lSiO_2$-rFe_3C-tFeO-bC

$$T_H = 1680{,}4 \cdot (r_{Fe} / l_{Si})^{-0{,}1333}. \quad (20)$$

из которой, видно, что при увеличении соотношения Fe/Si T_H уменьшается. Соотношение Fe/Si в силициде зависит и от ΔG_T^o их образования в системе $lSiO_2$-rFe_3C-tFeO-bC (рисунок 24) и имеет следующую зависимость:

$$\Delta G_T^o{}_{1873} = - 19{,}542-(22{,}495 \cdot Ln(r_{Fe} / l_{Si})). \qquad (21)$$

5.4 Получение металлов и силицидов железа в присутствии субоксидов кремния и алюминия

Необогатимые руды месторождения Шалкия и Жайрем (цинколигонитовые) содержат до 78% SiO_2, до 21% Al_2O_3, до 16% $Fe_{общ}$, а также цветные металлы (1-3% Zn и 0,3-1,6% Pb). Для определения объективной картины совместного восстановления металлов при электроплавке необогатимых руд необходимо проведение анализа имеющейся информации по данному вопросу. В частности технологическая эффективность получения кремний- и алюминий содержащих сплавов во многом зависит от степени формирования газообразных оксидов SiO и Al_2O. Причинами образования оксидов SiO и Al_2O по [127, 128] являются реакции:

$$SiO_2+CO = SiO_г+CO_2;$$
$$SiO_{2ж}+C = SiO_г+CO;$$
$$SiO_{2ж}+Si = 2SiO_г;$$
$$2SiO_2+SiC=3SiO_г+CO;$$
$$SiO_2+C= SiO_2+CO;$$
$$Al_2O_3+4Al =3Al_2O;$$
$$Al_2O_3+SiC=3Al_2O+SiO+CO.$$

Поэтому, например, равновесная газовая фаза системы Al_2O_3-Al содержит при 2300К 79,1% Al_2O, 20,78% Al и 0,17% Al_2 [125], а система Si-Al-O-C при 2073К содержит 30% SiO; 18% Al_2O и 525 CO [128]. В работах [129, 130] представлены результаты полного термодинамического анализа системы Fe – Si-Al-O-C в температурной области 300-2900К. Наиболее характерные реакции, сгруппированные по температурным зонам, имеют вид:

$\underline{T = 1673 – 1923К}$

$$SiO_{2тв} + C = SiO + CO;$$
$$SiO_2 + 2C + Fe = FeSi + 2CO;$$
$$SiO + C = Si + CO;$$

$SiO + 2C = SiC + CO;$
$SiO_2 = SiO + 0{,}5O_2;$
$SiO_2 + CO = SiO + CO_2;$
$Al_2O + C = 2Al + CO;$

<u>T = 1923 – 2323 K</u>
$SiO_{2т} + Si_{ж} = 2SiO;$
$SiO_г + SiC_{тв} = 2Si + CO;$
$Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO;$
$2/3Al_2O_3 + 2SiC + Fe = Si + 4/3Al + 2C;$
$Al_2O_3 + 2C = Al_2O + 2CO;$
$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO;$
$Al_2O_3 + SiC = Al_2O + SiO + CO;$
$SiO_2 + SiC = SiO + Si + CO;$

<u>T > 2323 K</u>
$Al_2O_3 + SiC = 4Al + SiO + CO;$
$Al_2O + SiC = 2Al + Si + CO.$

<u>В зонах фильтрации</u>
$SiO + SiC = 2Si + CO;$
$SiO + C = Si_{ж} + CO;$
$SiO + 2C = SiC + CO;$
$Al_г \rightarrow Al_{ж};$
$2SiO = Si + SiO_2;$
$SiO + 2Al = Al_2O + Si;$
$3Al_2O = 4Al + Al_2O_3;$

Для последних четырех реакций суммарный процесс описывается уравнением:

$$3SiO+3Al+Al_2O+2Si+5Al+SiO_г+Al_2O_3.$$

На основании выполненной работы авторами сделан вывод о благоприятной температурной зоне (2373– 2573К) для извлечения Si и Al. При большой температуре возрастают потери Si до 30-45% и Al до 70- 80%, а при меньшей температуре идет образование SiC и шлакокарбидной массы. В работе [130] также указано, что при T >1873К переход Si и Al в газовую фазу связан

с реакцией $SiC+Al_2O3=Al_2O+SiO+CO$, при этом повышение эффективности получения комплексного Si-Al содержащего сплава связана с реакцией $Al_2O+SiC = Si+2Al+CO$.

Несмотря на всесторонность анализа данных, полученных методом термодинамического анализа, в приведенных работах отсутствует информация о ряде реакций с участием Al_2O и SiO и железосодержащих соединений. Вопросы восстановления Zn, Pb и образования силицидов железа в присутствии субоксидов Si и Al в специальной литературе [131] также не описаны. В связи с этим нами были проведены исследования по взаимодействию Al_2O и SiO; по возможности образования силицидов железа из систем, содержащих SiO, Fe, FeO, Fe_3C, а также по восстановлению Fe, Zn, Pb из оксидов и сульфидов при помощи SiO, Al_2O применительно к совместному восстановлению Si, Al, Fe, Zn и Pb из оксидного и смешанного необогатимого и труднообогатимого сырья.

5.4.1 Система $SiO-Al_2O$

Первоначально нами было рассчитано изменение энергии Гиббса получения элементных Si и Al (таблица 9).

Таблица 9- Влияние температуры (Т) на изменение энергии Гиббса (ΔG_T^o) взаимодействия оксида кремния (II) с оксидом алюминия (I)

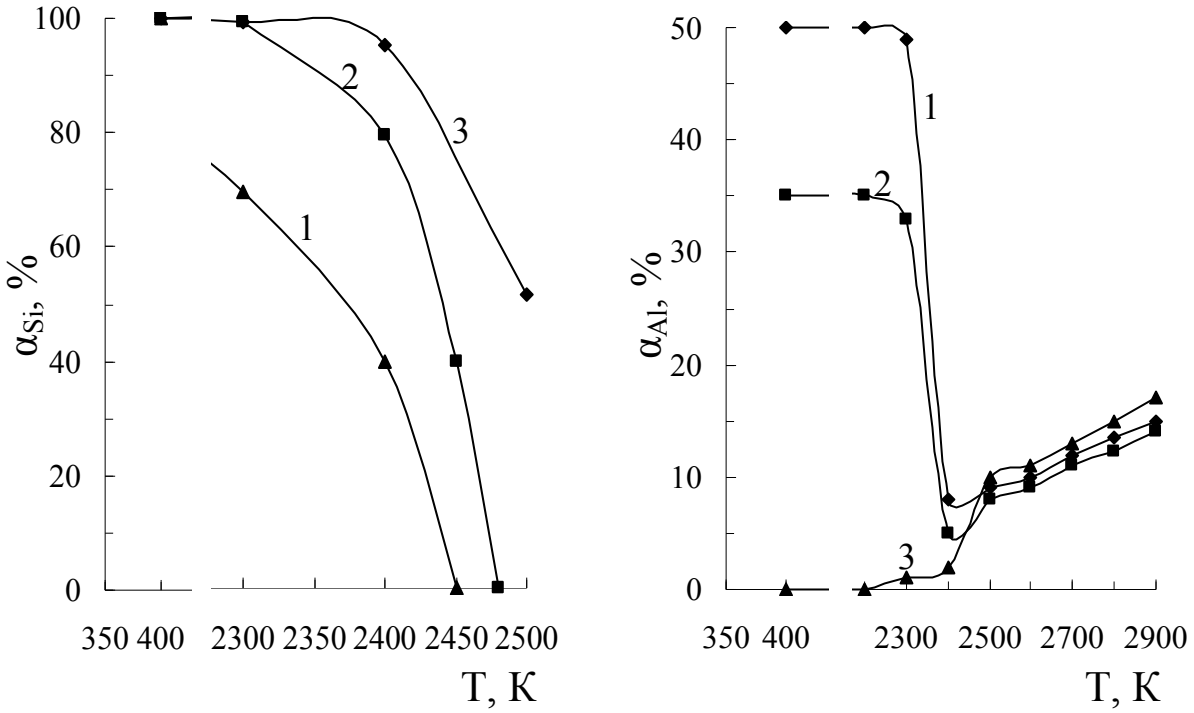
Реакция	ΔG_T^o(кДж/г-ат металла) при Т, К							
	373	873	1373	1873	1973	2373	2473	2673
$2SiO_г+Al_2O_г =$ $= 2Si+Al_2O_3$	-537,1	-393,0	-282,6	-127,8	-105,3	-15,4	+4,6	+43,8
$SiO_г+Al_2O_г=$ $=2Al+ SiO_2$	-244,7	-155,8	-77,5	-3,9	+10,4	+52,3	+66,1	+93,2

Из таблицы 9 следует, что при температуре 373К взаимодействие SiO и Al_2O может сопровождаться образованием элементных Si и Al. Причем образование Si более предпочтительно. По мере увеличения температуры вероятность образования Si и Al уменьшается. При Т>1900К (для образования Al) и при Т>2450К (для образования Si) равновесие реакции смещается вправо. Поэтому, предварительно можно предположить, что газообразные субоксиды Si и Al способны в температурном

интервале 373 – 1900К и 373 – 2450 К образовывать элементные Si и Al.

В виду того, что расчет ΔG_T^o не позволяет учесть все возможные комбинации взаимодействия в рассматриваемых процессах, нами выполнен полный термодинамический анализ взаимодействия в системе $SiO\text{-}Al_2O$ при помощи программы «Астра-4». При расчетах мольное отношение SiO/Al_2O изменялось от 0,5 до 2,0. (В приложении А в качестве примера представлен первичный материал, полученный комплексом «Астра» для определения распределения элементов в системе $SiO\text{-}Al_2O$)

На рисунке 25 приведена информация о влиянии температуры и мольного соотношения SiO/Al_2O в системе $SiO\text{-}Al_2O$ на степень образования элементного Si, из которого следует, что независимо от отношения SiO/Al_2O при Т= 400К степень перехода (α) кремния в элементное состояние составляет 100%.



1- SiO/Al_2O=0,5; 2- SiO/Al_2O=1,0; 3- SiO/Al_2O=2,0

Рисунок 25- Влияние температуры и соотношения SiO/Al_2O в системе $SiO_г$- $Al_2O_г$ на степень образования (α) элементных Si и Al при Р=0,1 МПа

При увеличении отношения SiO/Al_2O от 0,5 до 2 температура максимального перехода Si в элементное состояние ($T_м$ $Si_{эл}$) кремния в системе возрастает. Например, для уровня $\alpha_{Si} \geq 98\%$, эта температура изменяется следующим образом:

SiO/Al_2O	0,5	1	2
$T_м Si_{эл}$, К	2220	2330	2400

и описываются уравнением:

$$T_M Si_{эл} = 2187{,}4 \times \exp[0{,}0488(SiO / Al_2O)] \qquad (22)$$

В рассматриваемой системе в зависимости от Т и SiO/Al_2O присутствуют следующие элементы и соединения Si, SiO, SiO_2, Si_2, Si_3, Al, Al_2, Al_2O_3, Al_2O_2, Al_2O, AlO, AlO_2. Поэтому нами помимо кремния рассмотрено влияние температуры и соотношения SiO/Al_2O в системе SiO -Al_2O на поведение алюминия. Из рисунка 25 следует, что в температурном интервале 400–2300К температура не влияет на степень образования элементного алюминия. Однако увеличение мольного соотношения SiO/Al_2O от 0,5 до 2 в температурном интервале 400-2300 в системе SiO -Al_2O уменьшает α_{Al} в элементное состояние от 50 до 60% по уравнению:

$$\alpha_{Al}(эл) = 68{,}3\text{-}33{,}8 \cdot (SiO_г/Al_2O_г). \qquad (23)$$

В температурном интервале 400-2400К при исходном $SiO/Al_2O=2$ взаимодействие протекает по схеме:

$$2SiO_г + Al_2O_г = 2Si + Al_2O_3. \qquad (24)$$

Затем при увеличении температуры, равновесие начинает смещаться влево и в продуктах реакции появляется $SiO_г$ и $Al_2O_г$. Например, при Т= 2700К взаимодействие происходит по схеме:

$$2Si + Al_2O_3 = 0{,}2356Al_г + 0{,}82Al_2O_г + 0{,}0614Al_2O_3 + \\ + 4{,}9939SiO_г + 0{,}0061Si_г. \qquad (25)$$

То есть продуктами обратной реакции кроме $SiO_г$, $Al_2O_г$ являются также газообразный Al и конденсированный оксид-Al_2O_3.

В температурном интервале 400-2300К при $SiO_г/Al_2O_г=1$ взаимодействие не происходит по прогнозируемой реакции:

$$SiO_г+Al_2O_г= 2Al + SiO_2. \quad (26)$$

Она характеризуется образованием не только Al , но и Si и Al_2O_3. При этом в системе SiO_2 не образуется. Например, при 1700К взаимодействие описывается уравнением:

$$SiO_г+Al_2O_г=0,668Al+0,666Al_2O_3+Si. \quad (27)$$

При Т>2300 становится заметным смещение равновесия влево с образованием SiO и $Al_2O_г$. Например, при Т= 2700К взаимодействие происходит по схеме:

$$0,668Al + 0,666Al_2O_3 + Si = 0,2166Al_г+ 0,8334Al_2O_г + \\ +0,0583Al_2O_3+0,9963SiO_г+0,0037Si_г \quad (28)$$

При мольном соотношении $SiO_г/Al_2O_г=0,5$ взаимодействие описывается уравнениями:

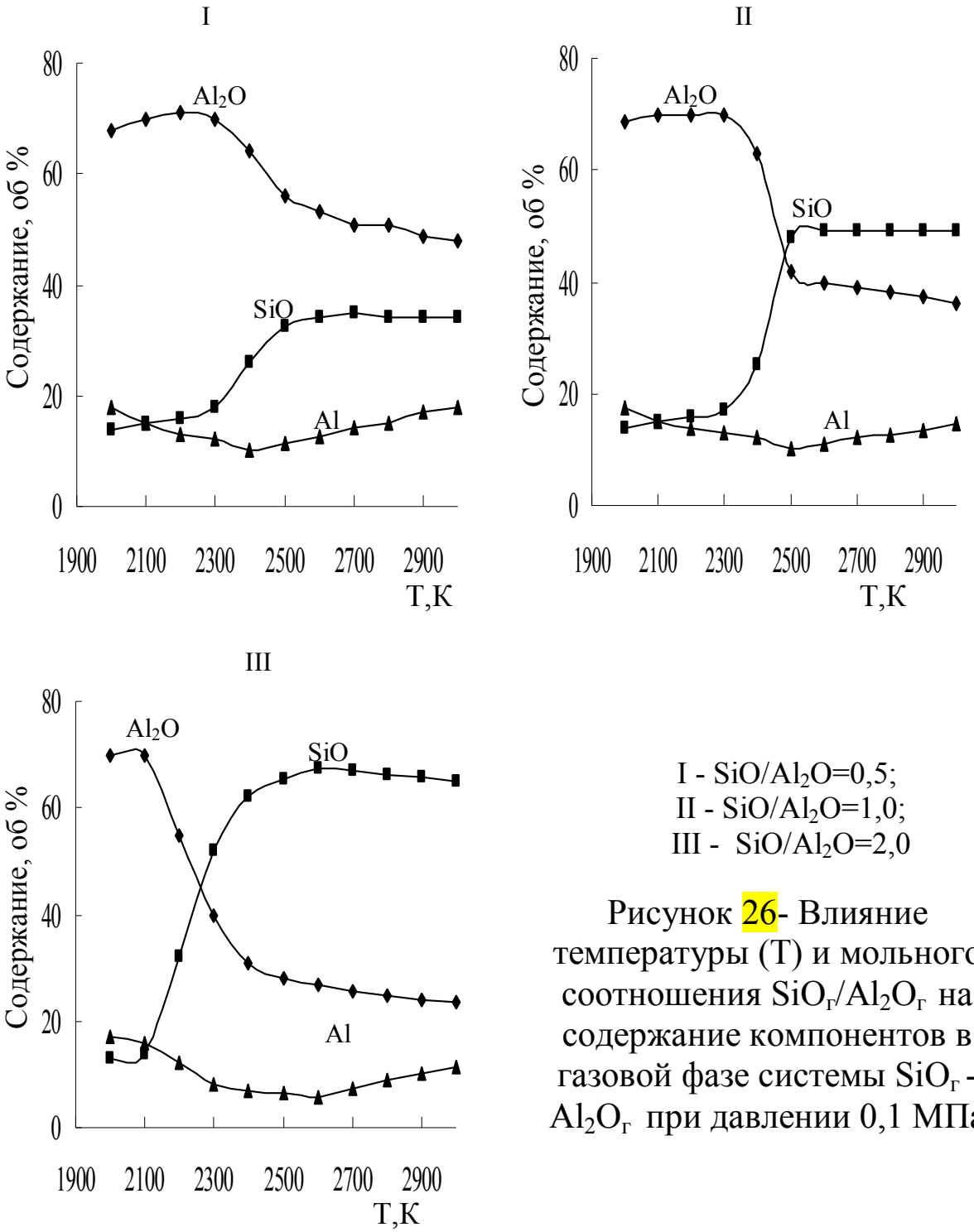
<u>Т=1700К</u>

$0,5SiOг+Al_2Oг =Al+0,5Al_2O_3+Si;$ (29)

<u>Т=2700К</u>

$Al+0,5Al_2O_3+Si=0,204Al_г+0,8434Al_2O_г+0,0556Al_2O_3+$
$+0,9957SiO+0,0043Si_г.$ (30)

Состав газовой фазы системы SiO-Al_2O зависит от температуры и соотношения $SiO_г/Al_2O_г$ и содержит AlO, Al_2O_2, AlO, Al_2O, AlO_2, Al , Al_2, SiO, SiO_2, Si, Si_2, Si_3 (см. приложение Б). На рисунке 26 приведена информация о содержании основных компонентов в газовой фазе (SiO, Al_2O и Al) в зависимости от Т и соотношения, SiO/Al_2O.



I - $SiO/Al_2O=0,5$;
II - $SiO/Al_2O=1,0$;
III - $SiO/Al_2O=2,0$

Рисунок 26- Влияние температуры (Т) и мольного соотношения $SiO_г/Al_2O_г$ на содержание компонентов в газовой фазе системы $SiO_г$ - $Al_2O_г$ при давлении 0,1 МПа

Различия в составе газовой фазы (в зависимости от соотношения SiO/Al_2O) начинают проявляться при Т>2300К; При увеличении соотношения SiO/Al_2O от 0,5 до 2,0 содержание SiO возрастает, а содержание Al_2O-уменьшается.

Проведенная работа позволила сделать следующие выводы о взаимодействии в системе $SiO_г$-$Al_2O_г$:

- при охлаждении субоксидов Si и Al с мольным отношением $SiO_г/Al_2O$ от 0,5 до 2,0 менее 2300К из них

выделяется практически полностью элементный кремний, а степень выделения элементного Al зависит от мольного соотношения $SiO_г/Al_2O$ в соответствии с выражением: α_{Al}=68,3-33,8·[$SiO_г/Al_2O_г$].

Для установления граничных условий получения Si в системе $SiO\text{-}Al_2O$ нами был использован метод планирования исследований [125, 126]. В таблице 10 приведена информация об интервалах варьирования независимых факторов: температура (Тк) и мольное отношение SiO/Al_2O, а в таблице 11 результаты влияния переменных факторов на образование элементного Si.

Таблица 10- Интервалы варьирования независимых факторов в кодированном и натуральном видах при исследовании получения Si из системы $SiO\text{-}Al_2O$

Переменные	T_1К (x_1)	SiO/Al_2O (x_2)
Основной уровень	2400 (0)	1,25 (0)
Верхний уровень	2469 (+1)	1,77 (+1)
Нижний уровень	2331 (-1)	0,73 (-1)
Интервал варьирования	69	0,52
Верхнее «звездное» плечо	2500 (+1,44)	2300 (+1,44)
Нижнее «звездное» плечо	2300 (-1,44)	0,5 (-1,44)

На основании данных таблицы 11 (по $Si_{(ис)}$) были получены следующие адекватные уравнения соответственно в натуральном и кодированном видах:

$$\alpha_{Si} = 72{,}16\text{-}37{,}25\cdot x_1+16{,}82\cdot x_2\text{-}10{,}88\cdot x_1^2\text{-}2{,}01\cdot x_2^2+9{,}65\cdot x_1\cdot x_2 \quad (31)$$

$$\alpha_{Si} = \text{-}19560{,}13+17{,}17\cdot z_1\text{-}525{,}19\cdot z_2\text{-}0{,}003\cdot z_1^2\text{-}33{,}58\cdot z_2^2+0{,}26\cdot z_1\cdot z_2 \quad (32)$$

отражающих влияние Т и SiO/Al_2O на получение Si из системы $SiO\text{-}Al_2O$. Используя уравнение (32) была получена поверхность отклика – степень образования Si (рисунок 27) и ее горизонтального сечения (рисунок 28). Из рисунка следует, что Si формируется до Т, отношением SiO/Al_2O, обозначенных линиями А, Б, В, Г, т.е. при SiO/Al_2O = 0,98, Т = 2300К (точка А), SiO/Al_2O=1,25, Т=2316К (точка В), и при SiO/Al_2O=2 и Т=2400К (точка Г). Условия невозможности получения элементного Si в системе $SiO\text{-}Al_2O$ обозначены линией ДЕ (рисунок 28), т.е. от SiO/Al_2O =0,5, Т = 2446К (точка Д), до SiO/Al_2O =1,3 (точка Е).

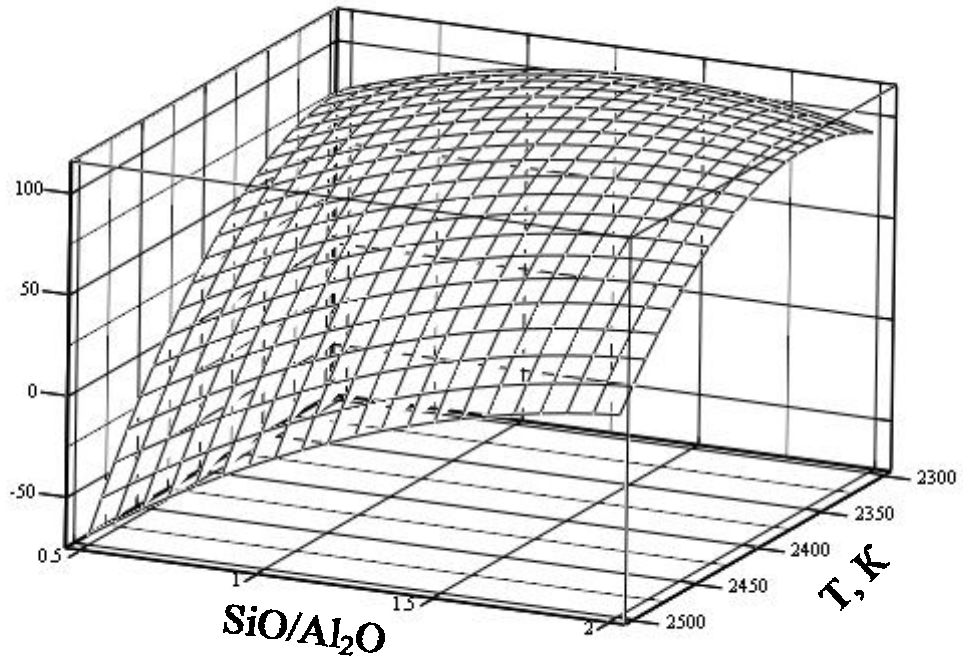
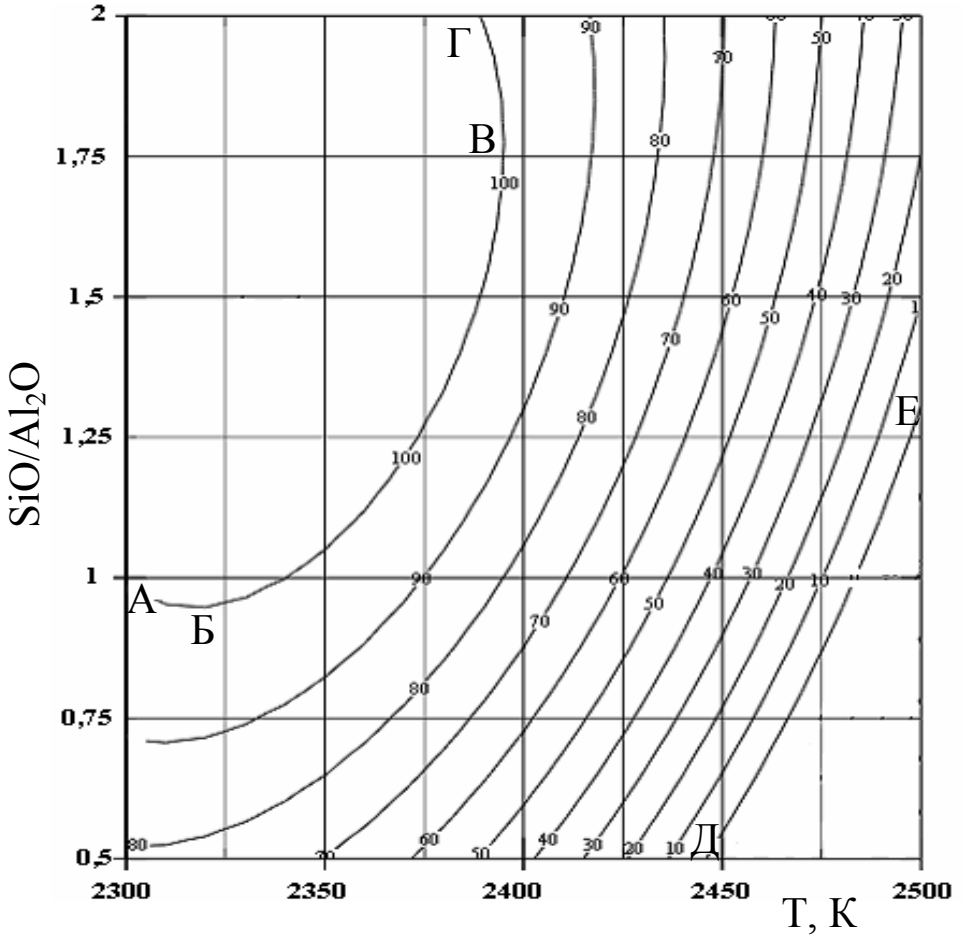


Рисунок 27-Форма поверхности отклика- степень образования Si из системы SiO/Al_2O



цифры у линий- степень образования Si, %

Рисунок 28-Горизонтальные сечения поверхности отклика в координатах SiO/Al_2O - Т, К

Таблица 11- Матрица планирования и результаты исследований получения Si из системы SiO-Al_2O

№ п/п	X_1	X_2	T_1К	SiO/Al_2O	Si % (ис)	Si % (расч)
1	-	-	2331	0,73	97,6	89,3
2	+	-	2469	0,73	0,0	-4,4
3	-	+	2331	1,77	100,0	103,6
4	+	+	2469	1,77	41,0	48,4
5	+1,44	0	2500	1,25	0,0	-2,2
6	-1,44	0	2300	1,25	100,0	103,07
7	0	+1,44	2400	2,0	100,0	91,9
8	0	-1,44	2400	0,5	35,5	44,3
9	0	0	2400	1,25	87,0	72,16
10	0	0	2400	1,25	86,9	72,16
11	0	0	2400	1,25	85,6	72,16
12	0	0	2400	1,25	86,0	72,16
13	0	0	2400	1,25	85,3	72,16

5.4.2. Восстановление металлов субоксидами кремния и алюминия

Влияние температуры на изменения $\Delta G_T°$ и $\Delta H_T°$ восстановления металлов монооксидом кремния приведено в таблице 12, из которой следует, что Pb, Zn, Fe из оксидов восстанавливаются с выделением энергии в температурном интервале 273–2673К. Причем ряд вероятности восстановленных металлов в температурной области 1723-2972К имеет вид: Pb>Zn>Fe.

Таблица 12- Влияние температуры на термодинамические характеристики восстановления оксидов монооксидом кремния

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1773	2273	2673
$FeO + SiO_{(r)} = Fe + SiO_2$	*-490,0/ -544	-389,5/ -542	-394,2/ -529	-201,0/ -547	-109,2/ -514	-38,8/ -504
$ZnO + SiO_{(r)} = Zn + SiO_2$	-316,8/ -331*	-270,5/ -330	-266,1/ -325	-242,7/ -325	-220,2/ -384	-191,3/ -393
$PbO + SiO_{(r)} = Pb + SiO_2$	-546,4/ -593-	-461,4/ -586	-379,3/ -606	-270,3/ -607	-203,4/ -594	-135,2/ -589
$CaO + SiO_{(r)} = Ca + SiO_2$	-131,6/ -177	-49,4/ -172	+25,3/ -151	+92,8/ -142	+156,2/ -118	+204,2/ -111

* - числитель $\Delta G_T°$ кДж/мольО$_2$, знаменатель - $\Delta Hк$ кДж/мольО$_2$

Кальций из CaO монооксидом кремния может быть восстановлен только в температурной области 273 – 1104К. Установленный ряд восстановления связан с ΔG_T° образования их оксидов. Например, при Т = 177К ΔG°_{1773} для Pb = - 180,5 кДж/мольO_2, ΔG°_{1773} ZnO=-375.8 кДж/мольO_2, ΔG°_{1773} FeO = -379.4 кДж/мольO_2 и ΔG°_{1773} CaO =-958,3 кДж/мольO_2.

Полный термодинамический анализ системы ZnO-SiO (базовая реакция ZnO+SiO=Zn+SiO_2), выполненный системой «Астра» (Приложения В, Г и рис. 29) подтвердил высокую реакционную способность SiO по отношению к ZnO. Zn восстанавливается по этой реакции в температурном интервале 400-2400К. При температуре >2400К становится заметным образование вторичного SiO:

$$SiO_{2k} \rightarrow SiO_{\text{ã}} + 1/2O_2,$$

а при температуре > 2700К образование газообразного SiO_2:

$$SiO_{2K} \rightarrow SiO_{2\text{ã}}$$

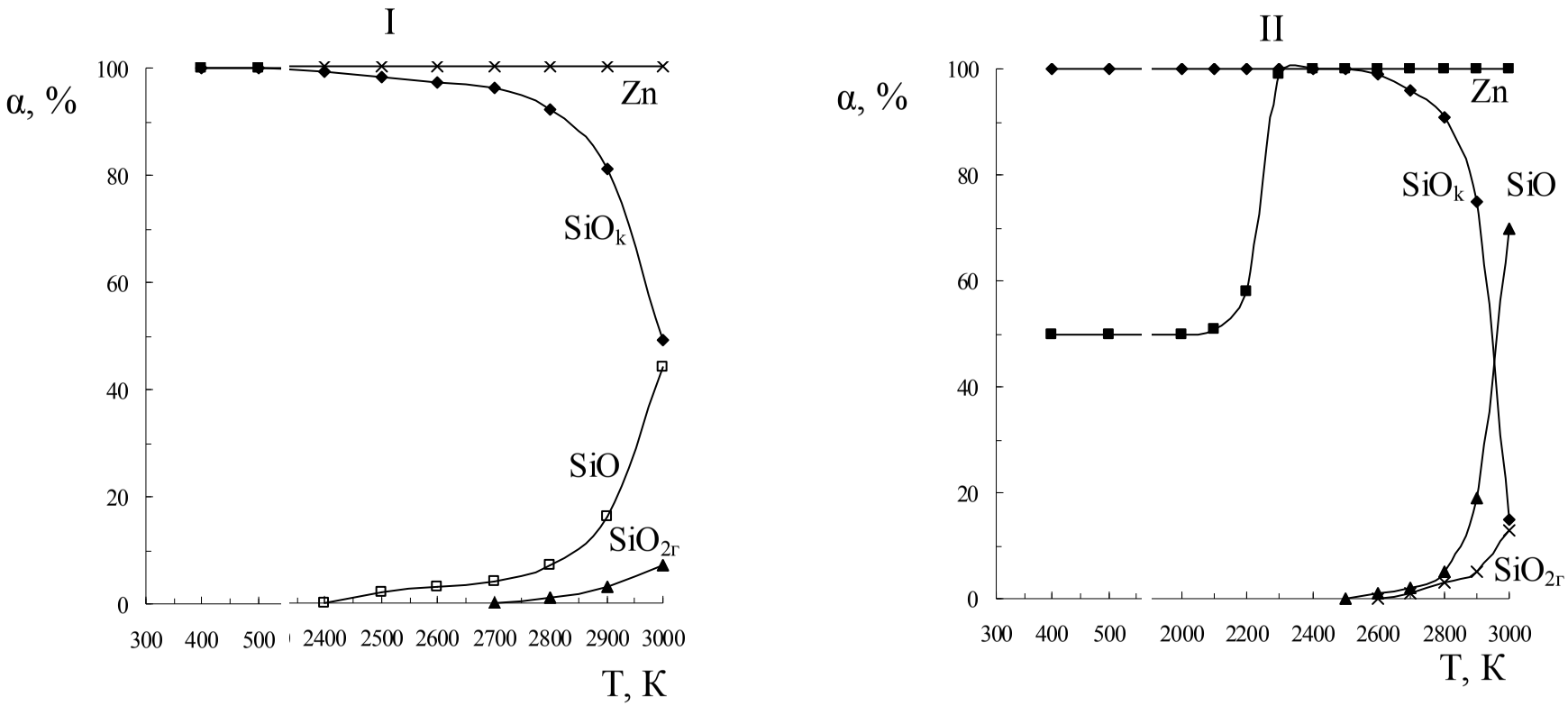
На рисунке 29 и в таблице 13 приведена информация о восстановлении металлов субоксидом алюминия, из которой следует, что Al_2O восстанавливает Zn, Fe и Pb в интервалах 273-2673, а Ca до Т = 1154К.

Из сравнения данных таблиц 12 и 13 следует, что реакционная способность Al_2O по отношению к FeO, ZnO и PbO выше, чем у SiO.

Таблица 13- Влияние температуры на ΔG_T° и ΔH_T° (кДж/моль O_2) восстановления оксидов субоксидом алюминия

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1773	2273	2673
2FeO+Al_2O=2Fe+Al_2O_3	*-588,6/ -883,1	-747,8/ -498,5	-618,8/ -412,5	-492,0/ -328,0	-364,9/ -243,3	-284,2/ -189,4
2ZnO+Al_2O=2Zn+Al_2O_3	-536,8 /-375,8	-549,0/ -366	-562,3/ -375,0	-575,5/ -383,7	-586,9/ -391,2	-589,0/ -327,2
2PbO+Al_2O=2Pb+Al_2O_3	-996,0/ -664	-891,6/ -594,1	-790,2/ -526,8	-671,8/ -447,7	-553,4/ -368,9	-476,8/ -317,8
2CaO+Al_2O=2Ca+Al_2O_3	-167,5/ -111,6	-67,5/ -45	+20,9/ +13,9	+95,6/ +63,7	+165,9/ +110,6	+201,9/ +134,6

*) - числитель ΔG_T°, знаменатель - ΔH_T°



II- ZnO/SiO=1 II- ZnO/SiO=0,5

Рисунок 29- Влияние температуры и мольного отношения ZnO/SiO в системе ZnO-SiO на степень распределения (α) металлов

5.4.3 Образование силицидов железа из Fe, FeO, Fe_3C присутствии SiO

В таблице 14 приведена информация о влиянии температуры на ΔG_T^0 образования силицидов железа из систем nSiO-mFe-fC, из которого следует, что образование силицидов железа (Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$) возможно в широком диапазоне температур, причем термодинамически образование всех силицидов железа вероятно при довольно низких температурах.

Таблица 14- Влияние температуры на термодинамические характеристики образования силицидов железа в присутствии SiO из систем nFe-mSiO-zC

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1773	2273	2673
3Fe+SiO+C= =Fe_3Si+CO	-106/-105	-110,7/ -101	-118,6/ -99	-120,6/ -207	+11,2/ -1248	+390,2/ -3411
5Fe +3SiO+3C= =Fe_5Si_3+3CO	-283,4/ -280	-298,1 -271	-309,8/ -290	-321,7/ -270	-321,4/ -314	-325,3/ -280
Fe +SiO+C= =FeSi+CO	-89,9/-91	-90,3/ -89	-89,4/ -94	-92/-19	-109,8/ -27	-124,8/ -23
Fe +2SiO+2C= =$FeSi_2$+2CO	-101,6/ -105	-99/-101	-95,8/ -107	-92,5/ -102	-87,4/ -107	-84,7/ -96
10Fe+7SiO+7C= =Fe_3Si+Fe_5Si_3+FeSi+ +$FeSi_2$+7CO	-580,9/ -582	-598/ -564	-613,6/ -589	-626,7/ -597	-507/ -1697	-144,1/ -3809

*) числитель - ΔG_T^0 , знаменатель - ΔH_T^0

Учитывая, что средняя рабочая температура реакционной зоны составляет 1773-1973К, нами определено, что между ΔG_T^0 и атомарным отношением Fe/Si в силициде существует связь (таблица 15, рисунок 30), в соответствии с которой при уменьшении Fe/Si в образующимся силициде термодинамическая вероятность процесса уменьшается.

Таблица 15- Влияние отношении Fe/Si в силициде на ΔG_t^0 (кДж/моль O_2) образования при Т=1873К

Силицид (Fe/Si)	Fe_3Si (3)	Fe_5Si_3 (1,667)	FeSi (1)	$FeSi_2$(0,5)
ΔG^0_{1873}, кДж/моль O_2	-223,6	-214,1	-191,4	-91,5

При этом зависимость ΔG^0_{1873}=f(Fe/Si) имеет вид:

$$\Delta G^0_{1873} = -72{,}75 \cdot (2{,}27 + \lg \cdot (Fe/Si)). \quad (33)$$

Из таблицы 14 также следует, что одновременно получение силицидов возможно от 273 до 2673 К.

Как следует из таблицы 16, монооксид кремния способен взаимодействовать с Fe_3C с образованием силицидов железа. Причем при образовании Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$, процессы термодинамически возможны в температурном интервале 273-2673К, и Fe_3Si – 2201К.

Таблица 16- Влияние температуры на термодинамические характеристики образования силицидов железа из систем nFe_3C-mSiO-fC

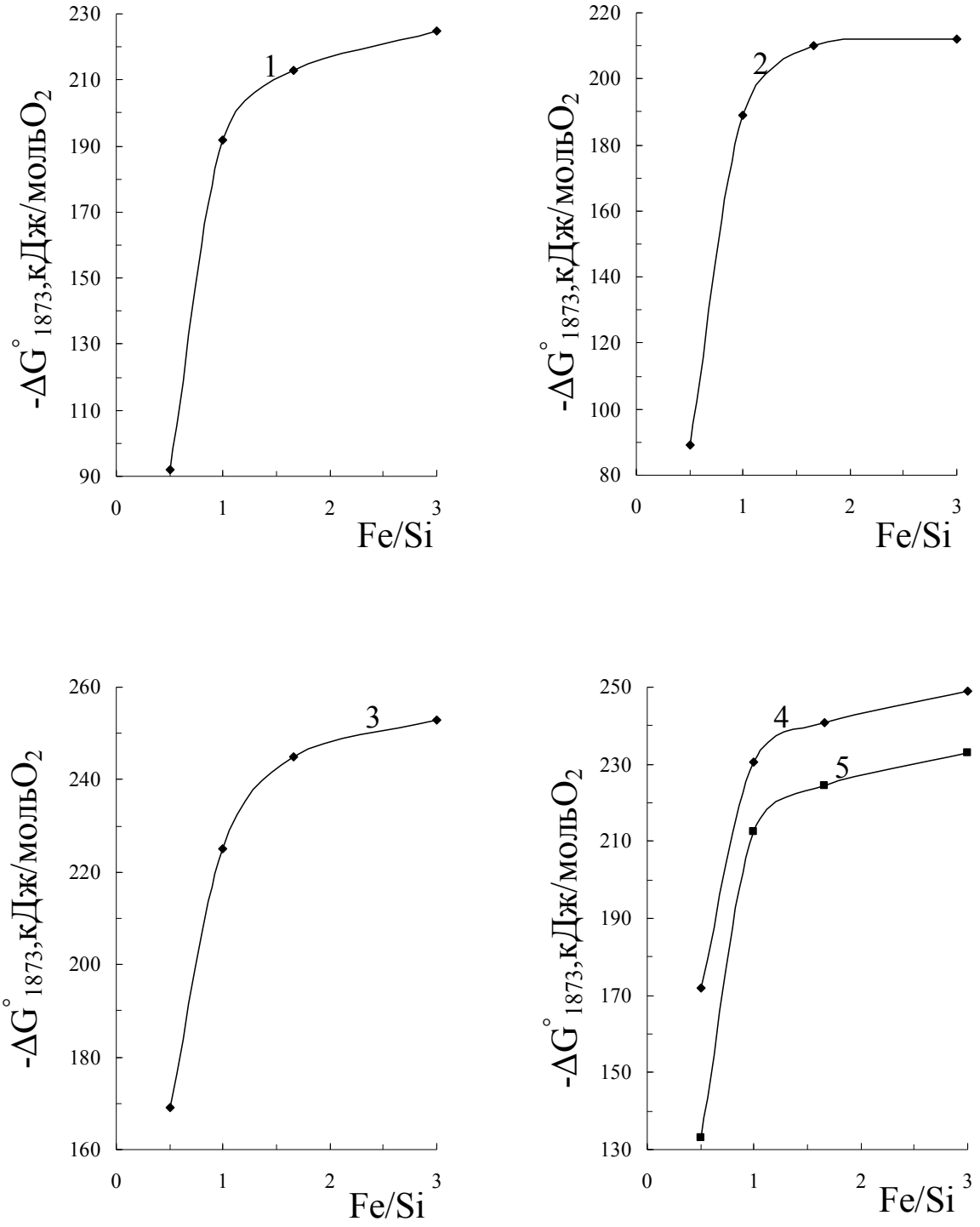
Реакция	Температура, К						Содержание Si в силициде, %
	273	773	1273	1773	2273	2673	
$Fe_3C+SiO=Fe_3Si+CO$	*-126,4/ -252,8	-117,7/ -235,4	-116,1/ -232,2	-114/ -228	7,7/15,4	375,8/ 751,6	14,3
$5Fe_3C+9SiO+4C=$ $=3Fe_5Si_3+ 9CO$	-952,2/ -211,6	-928,8/ -206,4	-16,9/ -203,7	-932,1/ -207	-981,5/ -218,1	-1048,2/ -232,9	23,0
$Fe_3C+3SiO+2C=$ $=3FeSi+3CO$	-290,6/ -193,7	-277,8/ -185,2	-265,8/ -177,2	-269,6/ -179,7	-332,9/ -221,9	-388,8/ -259	33,3
$Fe_3C+6SiO +5C=$ $=3FeSi_2+6CO$	-325,2/ -117,4	-304/ -101,3	-284,9/ -94,9	-270,9/ -90,3	-265,4/ -88,5	-268,6/ -179,2	50
$8Fe_3C+19SiO+11C=$ $=Fe_3Si +3Fe_5Si_3+$ $+3FeSi +3FeSi_2 +19CO$	-1694/ -178,3	-1628/ -171,4	-1583,7/ -166,7	-1586/ -166,9	-1572,2/ -165,5	-1329,8/ -139,9	34,5

*) числитель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2, знаменатель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2

Полученные данные свидетельствуют о том, что с термодинамической точки зрения, вероятность образования силицида железа возрастает при увеличении в нем атомарного отношения Fe/Si и уменьшением массового содержания Si в силициде. Так, при Т=1873К влияние отношения Fe/Si на ΔG_T^0 имеет следующую тенденцию (таблица 17, рисунок 30)

Таблица 17- Влияние атомарного отношения Fe/Si в силициде на ΔG_T^0(кДж/моль O_2) его образования при Т=1873 К.

Силицид (Fe/Si)	Fe_3Si (3)	Fe_5Si_3 (1,667)	FeSi (1)	$FeSi_2$(2)
ΔG^0_{1873}, кДж/моль O_2	-212,1	-208,4	-187,4	-89,7



1-системы SiO-Fe-C, 1- системы SiO-Fe_3C-C, 3- системы SiO-FeO-C,
4- системы SiO-ZnO-Fe-C, 5- системы SiO-ZnO-FeO-C

Рисунок 30- Влияние отношения Fe/Si в силицидах железа на ΔG°_{1873} их образования

Зависимость изменения ΔG^0_{1873} образования силицидов от отношения Fe/Si в нем описывается уравнением:

$$\Delta G^0_{1873} = -67{,}36[2{,}35+\lg(Fe/Si)]. \quad (34)$$

При формировании силицидов железа из систем xFeO-ySiO-zC на основании данных таблицы 18 установлено, что увеличение температуры позволяет сдвинуть равновесие всех реакции вправо.

Таблица 18- Влияние температуры на ΔG_t^0 образования силицидов железа из систем xFeO-ySiO-zC

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1873	2273	2673
3FeO +SiO+4C= =Fe_3Si+4CO	* 231,8/ 115,9	-9,6/-4,8	-248,3/ -124,1	-503,8/ -251,9	-548,8/ -274,4	-335,4/ -167,7
5FeO+3SiO+8C= =Fe_5Si_3+8CO	279,7/ 69,9	-129,4/ -32,3	-526,1/ -131,5	-975,7/ -243,8	-1254,7/ -313,7	-1534,7/ -383,6
3FeO +SiO +2C= =FeSi +2CO	22,6/ 22,6	-56,6/ -56,6	-132,7/ -132,7	-226,4/ -226,4	-296,6/ -296,6	-366,7/ -366,7
FeO +2SiO+3C= =$FeSi_2$+3CO	11/7,3	-65,4/ -43,6	-139/-106	-222,2/ -148,1	-274/ -182,6	-326/ -217,3

*) числитель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2, знаменатель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2

При температуре 1873К ΔG_T^0 становится более отрицательным при увеличении отношения Fe/Si в силициде от 0,5 до 3,0 (рисунок 30). Уравнение $\Delta G^0_{1873}=\alpha(Fe/Si)$ для этих систем имеет вид:

$$\Delta G^0_{1873} = -57{,}111\cdot[3{,}58+\lg(Fe/Si)]. \quad (35)$$

Необходимо отметить, что в случае одновременного формирования всех силицидов процесс термодинамическии возможен до 2673К. Из сравнения влияния отношении Fe/Si на ΔG_T^0 в системах nFe-mSiO-fC, nFe_3C-mSiO-fC и xFeO-ySiO-zC, следует, что наиболее вероятно образование силицидов в системах xFeO-ySiO-zC, затем из систем nFe-mSiO-fC и из систем nFe_3C-mSiO-fC

5.4.4 Совместное образование силицидов железа и цинка из Fe и FeO в присутствии SiO.

Влияние температуры на ΔG_T^0 совместного образования силицидов железа и цинка из систем xFe-yZnO-zSiO-nC приведено в таблице 19, а из систем xFe-ySiO-ZnO–zC в таблице 20 из которых следует, что эти процессы возможны в широком диапазоне температур.

Таблица 19- Влияние температуры на ΔG_T^0 совместного образования силицидов железа и цинка из систем xFe-yZnO-zSiO--nC

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1873	2273	2673
$3Fe + SiO_2 + ZnO + 2C = Fe_3Si + ZnO + 2CO$	*81,9/ 81,9	-18,5/ -18,5	-124,5 /-124,5	-232,6/ -232,6	-183,6/ -183,6	134,7/ 114,4
$5Fe + 3SiO_2 + ZnO + 4C = Fe_5Si_3 + Zn + 4CO$	-95,5/ -47,7	-205,6/ -102,8	-317,5/ -158,7	-443/ -221,5	-516,2/ -258,1	-580,9/ -290,4
$Fe + SiO + ZnO + 2C = FeSi + Zn + 2CO$	98/98	1,9/1,9	-95,4/ -95,4	-216,5/ -216,5	-304,7/ -304,7	-380,3/ -380,3
$Fe + 2SiO + ZnO + 3C = FeSi_2 + ZnO + 3CO$	86,4/ 57,6	-6,8/ -4,5	-101,7/ -71,3	-212,3/ -134,2	-282/ -188	-340,3/ -226,9

*) числитель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2, знаменатель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2

Как и в предыдущих системах ΔG^0_{1873} зависит от атомарного отношения Fe/Si в силициде. Зависимость $\Delta G^0_{1873}=f(Fe/Si)$ приведенная из рисунка 30 для систем xFe-yZnO-zSiO–nC описывается уравнением:

$$\Delta G^0_{1873}=18{,}831\cdot(Fe/Si)^2-80{,}768\cdot(Fe/Si)-137{,}1. \qquad (36)$$

Таблица 20- Влияние температуры на ΔG_T^0 и ΔH_T^0 совместного образования силицидов железа и цинка из систем xFe-ySiO-ZnO--zC

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1873	2273	2673
$3Fe + SiO + ZnO + 5C = Fe_3Si + Zn + 5CO$	*419,8/ 167,9	89,5/33	-254,3/ -101,7	-624,6/ -249,8	-743,7/- 297,7	-590,9/ -236,4
$5Fe + 3SiO_2 + ZnO + 9C = Fe_5Si_3 + Zn + 9CO$	467,7/ 103,9	-37,4/ -8,3	-532/ -118,2	-1096,5 /-237,7	-1449/- 322	-1790,3/ -397,8
$Fe + SiO + ZnO + 3C = FeSi + Zn + 3CO$	210,6/ 140,4	35,5/ 23,7	-138,6/ -92,5	-347,6/ -231,7	-491,2/- 327,5	-622,2/ -441,5
$Fe + 2SiO + ZnO + 4C = FeSi_2 + Zn + 4CO$	198,8/ 99,4	26,8/ 13,4	-144,9/ -72,4	-342,9/ -171,4	-468,8/- 233,4	-582,1/ -291

*) числитель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2, знаменатель - ΔG_T^0 кДж/моль O_2

А для систем xFe-ySiO-ZnO–zC эта зависимость имеет вид:

$$\Delta G^0_{1873}=13{,}056\ (Fe/Si)^2-64{,}263(Fe/Si)-173{,}31. \qquad (37)$$

Согласно последним уравнениям увеличение отношения Fe/Si в силициде позволит увеличить термодинамическую вероятность одновременно получения силицидов железа и цинка.

Из рисунка 30 следует, что при Т=1873К вероятность образования силицидов Fe и Zn из систем xFe-ySiO-ZnO–zC более вероятна, чем из систем xFe-yZnO-zSiO–nC

5.4.5 Взаимодействие сульфидов и смесей сульфидов с оксидами цветных металлов с SiO с восстановлением металлов и образованием силицидов железа.

Влияние температуры на изменение ΔG_T^0 взаимодействия сульфидов Zn, Pb, Fe с SiO приведено в таблицах 21-23, из которых следует, что увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия всех реакций влево.

Таблица 21- Влияние температуры на ΔG_T^0 (кДж/моль O_2) образования силицидов железа из FeS в присутствии SiO.

Реакция	Температура, К						
	273	473	673	873	1073	1273	1873
$FeS +2SiO +5Fe= =2Fe_3Si + SO_2$	-139,9	-107,1	-72,1	-39,4	-8,1	24	156,2
$FeS+2SiO+Fe= =2FeSi + SO_2$	-107,8	-72,2	-34	4,6	43,3	82,4	186,4
$FeS +2SiO= =FeSi_2 +SO_2$	-29,6	7,4	46,9	86,7	126,7	165,6	288,5

Таблица 22- Влияние температуры на ΔG_T^0 (кДж/моль O_2) образования силицидов железа и элементного свинца из PbS в присутствии SiO.

Реакция	Температура, К						
	273	473	673	873	1073	1273	1873
$PbS +2SiO+6Fe= =Pb+2Fe_3Si + SO_2$	-143,9	-113,5	-84,4	-37,6	-32,5	-5,9	120
$PbS +2SiO + 2Fe= =Pb+FeSi +SO_2$	-111,9	-78,4	-45,5	-13,5	19,1	52,5	152,7
$PbS +2SiO +Fe = =Pb+FeSi_2 +SO_2$	-33,6	1	35,4	68,6	101,9	135,5	252,6

Таблица 23- Влияние температуры на ΔG_T^0 (кДж/моль O_2) образования силицидов железа и элементного цинка из ZnS в присутствии SiO.

Реакция	Температура, К						
	273	473	673	873	1073	1273	1873
$ZnS+2SiO+6Fe= =Zn+2Fe_3Si+SO_2$	-43	-14,5	13,1	37,5	59,8	83,6	182,4
$ZnS+SiO+2Fe= =Zn+FeSi+SO_2$	-10,9	20,6	51,9	81,6	111,4	141,8	214,6
$ZnS+2SiO+Fe = =Zn+FeSi_2+SO_2$	67,4	100,4	132,9	163,6	194,2	224,8	314,5

При взаимодействии FeS с SiO максимальная температура возможности протекания реакций (Тм) зависит от отношения Fe/Si образующегося силицида (таблица 24, рисунок 31)

Таблица 24- Связь Тм с атомарным отношением Fe/Si в силициде в системах FeS - SiO

Fe/Si	3	1	0,5
Тм, К	1123	849	433

При этом зависимость Тм= f(Fe/Si) имеет вид:

$$Тм=378,66\ [1,143 + \lg(Fe/Si)]. \qquad (38)$$

Тенденция увеличения Тм при уменьшении отношения Fe/Si в силициде наблюдается и при взаимодействии SiO с ZnS и PbS (таблица 25, рисунок 31)

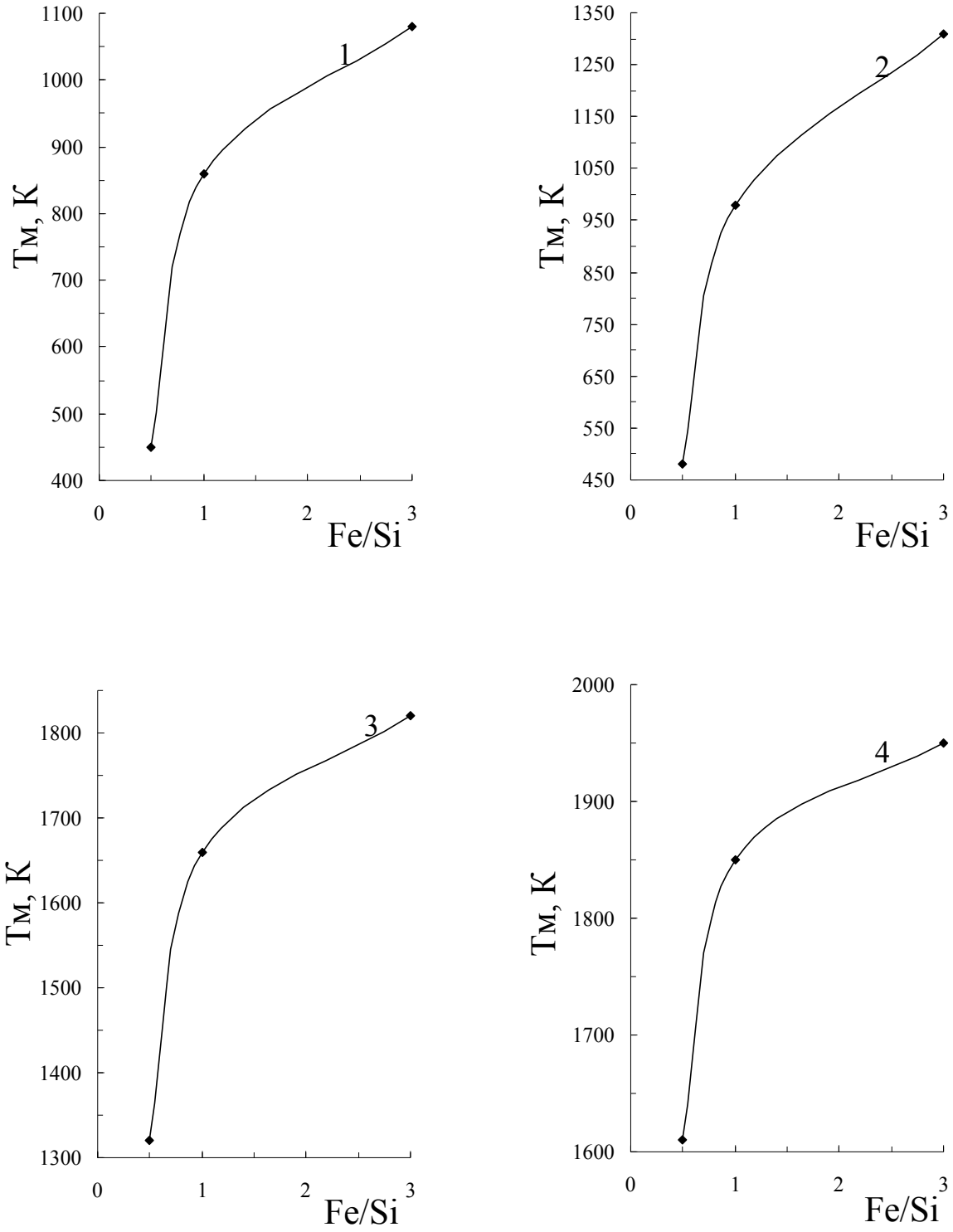
Таблица 25- Связь Тм с атомарным отношением Fe/Si в силициде в системах ZnS- SiO- Fe и PbS- SiO- Fe

Fe/Si	3	1	0,5
Тм, К в системах ZnS- SiO- Fe	531	309	-
Тм, К в системах PbS- SiO- Fe	1315	959	467

Для системы PbS- SiO- Fe зависимость Тм= f(Fe/Si) имеет вид:

$$Тм=324,05\ [2,959 + \lg(Fe/Si)]. \qquad (39)$$

Необходимо отметить, что из 3-х рассмотренных сульфидов наибольшей реакционной способностью обладает PbS, затем FeS и ZnS проявляет минимальную реакционную способность.



1- Системы FeS-SiO-Fe; 2- Системы PbS-SiO-Fe;
3- Системы ZnO-ZnS-SiO-Fe; 4- Системы FeO-FeS-SiO-Fe

Рисунок 31- Влияние отношения Fe/Si в силицидах железа на температуру их максимального образования (Тм)

Субоксид кремния в присутствии железа способен восстановить Zn из системы ZnO – ZnS с образованием силицидов железа. (таблица 26).

Таблица 26- Влияние температуры на ΔG_T^0 (кДж/моль O_2) образования силицидов железа и цинка из систем ZnO–ZnS–nSiO –mFe

Реакция	Температура, К					
	273	773	1273	1573	1773	2073
$ZnO + ZnS + 3SiO + 6Fe = 2Zn + 2Fe_3Si + SO_2 + SiO_2$	-228,8	-152,5	-86,8	-48,7	-17,6	73
$ZnO + ZnS + 3SiO + 2Fe = 2Zn + 2FeSi + SO_2 + SiO_2$	-213	-132,1	-57,6	-13,8	10,9	42,1
$ZnO + ZnS + 3SiO + Fe = 2Zn + FeSi_2 + SO_2 + SiO_2$	-173,6	-91,3	-16,1	22,9	65,2	100,3

Причем одновременное образование Zn и силицида железа для Fe_3Si наблюдается до 1802К, FeSi – 1653К и $FeSi_2$ – 1394К. При этом зависимость Тм= f(Fe/Si) имеет вид:

$$Тм=1586,7+219,33\lg(Fe/Si) \qquad (40)$$

Из системы FeO–FeS в присутствии Fe, Fe_3Si формируется до 1913К, FeSi–1841К и $FeSi_2$–1604К. (таблица 27, рисунок 31). Зависимость Тм= f(Fe/Si) имеет вид:

$$Тм=1764,1+ 162,73 \lg(Fe/Si) \qquad (41)$$

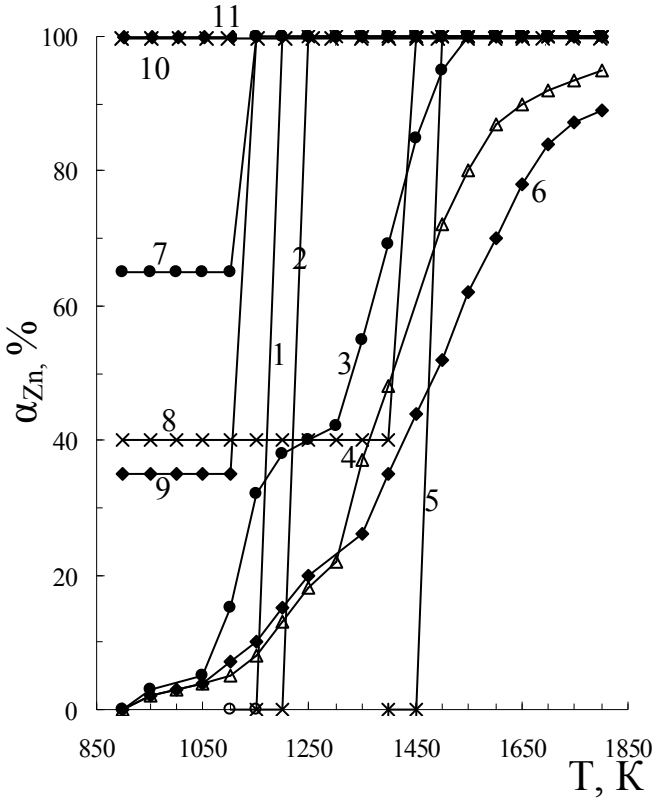
Таблица 27- Влияние температуры на ΔG_T^0 (кДж/моль O_2) образования силицидов железа из систем FeO–FeS–SiO–nFe

Реакция	Температура, К					
	273	1273	1573	1773	1873	2073
$FeO + FeS + 3SiO + 4Fe = 2Fe_3Si + SO_2 + SiO_2$	-314,9	-135,1	-83,8	-41,1	-12,8	165,2
$FeO + FeS + 3SiO = 2FeSi + SO_2 + SiO_2$	-289,5	-105,9	-48,8	-12,7	3,2	34,6
$FeO + FeS + 3SiO = FeSi_2 + SO_2 + SiO_2$	-259,8	-64,3	-7,2	33,2	53,4	92,4

5.4.6 Реакционная способность восстановителей по отношению к ZnO

На рисунке 32 приведена информация о восстановлении Zn из ZnO различными веществами в температурном интервале 900-

1800К и давлении 0,1МПа, из которого следует, что при температуре 900К наибольшей реакционной способностью обладают SiO и Al_2O, затем- CaC_2 и SiC.



1- C, 2- Fe_3C, 3- CH_4, 4- H_2, 5- Fe, 6- CO, 7- SiC, 8- Fe_3Si, 9- CaC_2, 10- Al_2O, 11-SiO

Рисунок 32- Влияние температуры и типа восстановителя на степень образования элементного Zn из ZnO

Остальные восстановители заметно уступают SiO, Al_2O, CaC_2, и SiC в начальной реакционной способности. Однако и они по температуре 1% степени восстановления образуют следующий ряд: CH_4>H_2>CO>Fe_3C(Fe)>Fe_3C(FeO)>Fe. При сравнительно невысокой температуре (1200К) реакционная способность восстановителей имеет ряд: Al_2O, SiO, SiC, CaC_2>Fe_3Si>CH_4>CO>H_2>C>Fe_3C>Fe, а при температуре 1800К этот ряд имеет вид: Al_2O, SiO, SiC, CaC_2, Fe_3C, Fe_3Si, CH_4, C> H_2>CO.

Восстановление Zn из ZnO исследуемыми восстановителями происходит по различным схемам и с различной степенью влияния температуры на процесс. Взаимодействие ZnO с SiO и Al_2O с образованием Zn наблюдается от 273 до 1850К. При использовании SiC, Fe_3Si, Fe_3C, C и Fe полное завершение

процесса происходит скачкообразно в сравнительно небольшом температурном интервале (для SiC от 1160 до 1170К, С - от 1170 до 1180К, Fe_3C(продуктом Fe) от 1230 до 1240К , Fe_3Si от 1470 до 1480К, и Fe от 1480 до1490К), а в присутствии CH_4, CO и H_2 происходит плавное развитие процесса, с завершением его в присутствии Fe_3C (продукт FeO) при 1460К, CH_4-1550К, H_2-1900К и CO- ≈ 2050К.

Таким образом, следует ожидать, что в зоне фильтрации SiO и Al_2O будут восстанавливать Zn с сокращением потерь Si и Al металлов с газами при сравнительно невысоких температурах 1250-1300К Fe_3C будет довольно полно восстанавливать Zn из ZnO. При этом по реакционной способности Fe_3C уступает не намного только SiC и С.

5.5 Моделирование взаимодействия в поликомпонентных цинксодержащих системах

5.5.1 Система ZnO-$ZnO{\cdot}SiO_2$-$ZnO{\cdot}Fe_2O_3$-mC

В оксидных рудах Zn присутствует в различных формах. В виду отсутствия информации о восстановлении Zn из смеси оксидных соединений, нами рассмотрено восстановление Zn углеродом из смеси ZnO, $ZnO{\cdot}SiO_2$, $ZnO{\cdot}Fe_2O_3$

В исследуемой системе в качестве базовой рассматривалась реакция:

$$ZnO+ZnO{\cdot}SiO_2+ZnO{\cdot}Fe_2O_3+6C=3Zn+2Fe+6CO+SiO_2 \qquad (42)$$

Кроме базовой реакции рассматривались системы с недостатком восстановителя на 75% и 50% (т.е. с участием 4,5 и 3 атомов углерода).

На рисунке 33 приведена информация о влиянии температуры (от 800 до 1800К), давления (от 0,001 до 0,1МПа) и количества углерода на степень перехода Zn в газовую фазу. Из рисунка 33 следует, что при постоянном количестве углерода уменьшение давления позволяет уменьшить температуру перехода Zn в газовую фазу. Так, для базовой реакции уменьшение Р позволяет уменьшить минимальную температуру максимального перехода Zn в газовую фазу ($T_{пол}\alpha_{Zn}$) от 1300 до 1000К. Уменьшение количества восстановителя (С) от 100% до 50% от стехиометрически необходимого приводит к осложнению

процесса, который при P=0,1МПа заканчивается только при T=1500К. При этом зависимость $T_{пол}\alpha_{Zn}=f(P,C)$ в соответствии с рисунком 34 имеет вид:

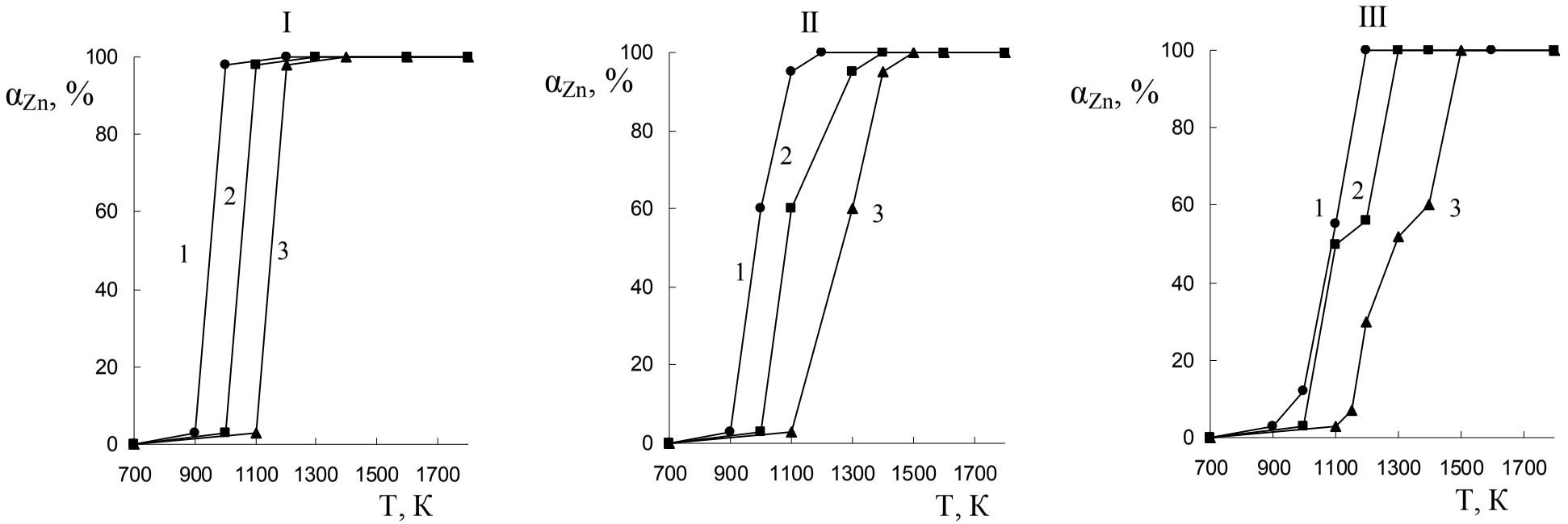
$$T_{пол}\alpha_{Zn}=2018,9\cdot C^{-0,1836}\cdot\exp[(0,3792-0,1371\cdot C+0,016\cdot C^2)\cdot lgP] \quad (43)$$

Подобная закономерность наблюдается и для начального восстановления и перехода Zn в газовую фазу ($T_{нач}\alpha_{Zn}$), определенная по температуре 1%-ного перехода Zn в газовую фазу. Зависимость $T_{нач}\alpha_{Zn}=f(P,C)$ приведена на рисунке 6. Уравнение этой зависимости имеет вид:

$$T_{нач}\alpha_{Zn}=(1315,9-23,133\cdot C)\cdot\exp[(0,1263-0,0015\cdot C)\cdot lgP]. \quad (44)$$

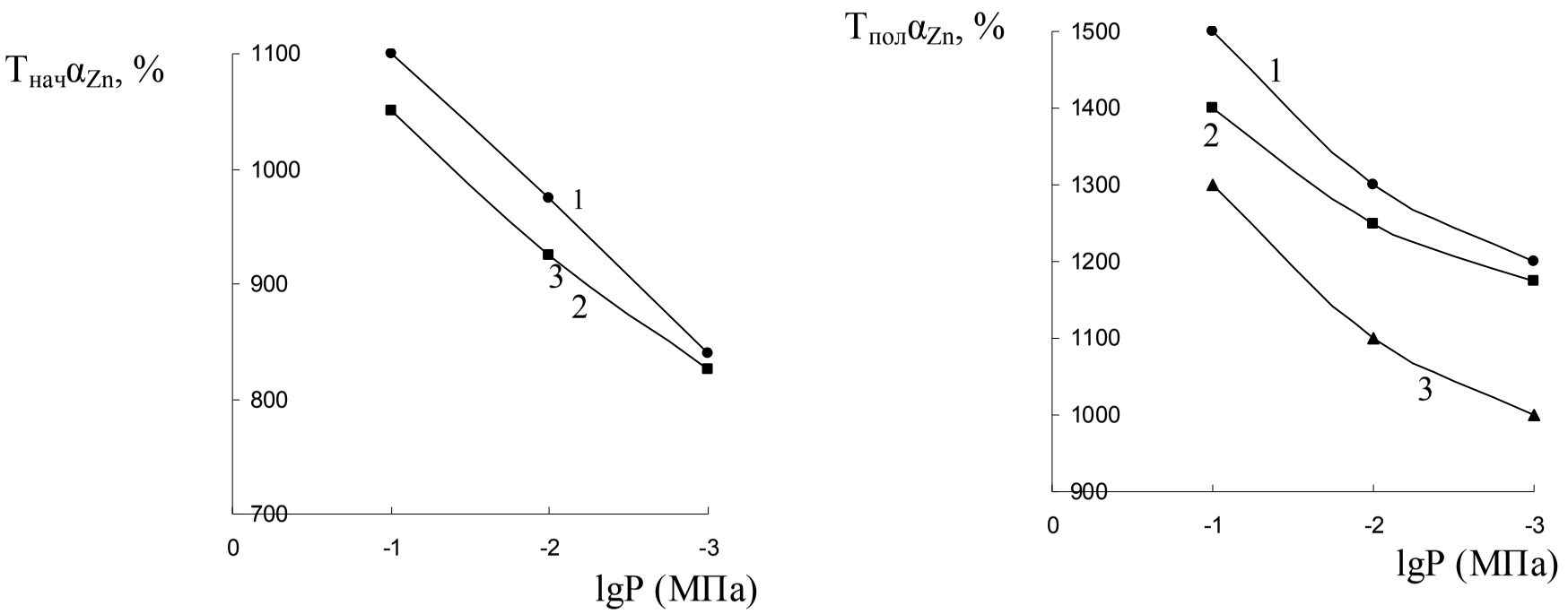
Для определения температурной последовательности восстановления и отгонки Zn необходима информация о поведении железа в системах. В соответствии с полученными результатами в продуктах взаимодействия железо находится в виде Fe, Fe_3C, FeO и Fe_3O_4. На рисунке 35 приведены результаты расчета поведения железа из которого видно, что уменьшение давления способствует образованию элементного Fe при более низких температурах. Так, при P=0,1МПа эта температура составляет 1700К, а при P=0,001МПа – 1100К. При этом (при низких температурах) продуктом восстановления является только Fe_3C. Уменьшение количества углерода не изменяет характер образования элементного железа при изменении давления и увеличивает $T_{пол}\alpha_{Fe}$ при уменьшении количества углерода (рисунок 36). При недостатке восстановителя железо в системах (кроме Fe и Fe_3C) представлено FeO (рисунок 37). Причем если при количестве атомов углерода равным 4,5 при $T\geq1400$К давление не влияет на степень перехода Fe в FeO, то при количестве углерода=3 подобная закономерность соблюдается при ≥1500К в интервале давлений 0,01-0,1МПа. При P=0,001МПа все железо переходит в FeO уже при T=1200К.

Исходя из полученной картины поведения железа, оно по мере увеличения температуры для базовой реакции при P=0,1МПа имеет следующую температурную последовательность:



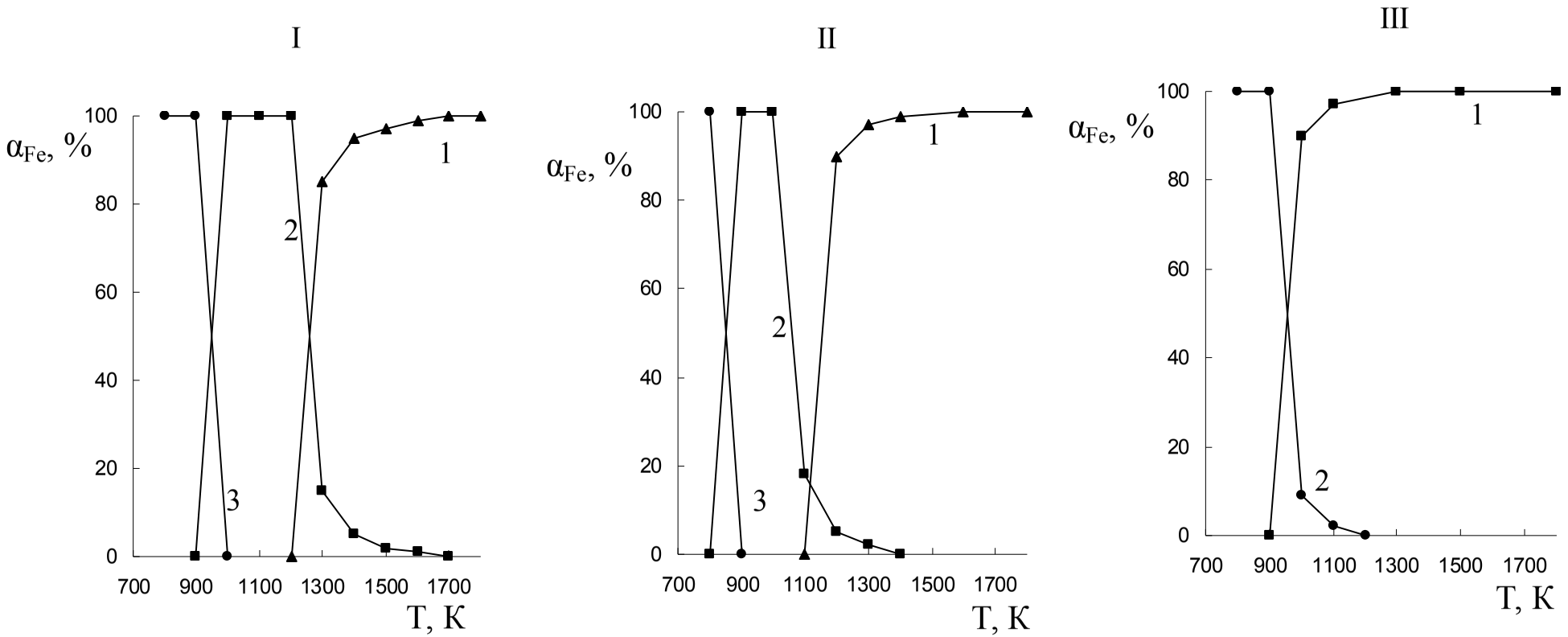
1 – P=0,0001 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,1 МПа
I – m=6; II – m=4,5; III – m=3

Рисунок 33 – Влияние температуры (T), давления (P) и количества углерода (m) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}mC$ на степень перехода Zn в газовую фазу (α_{Zn})



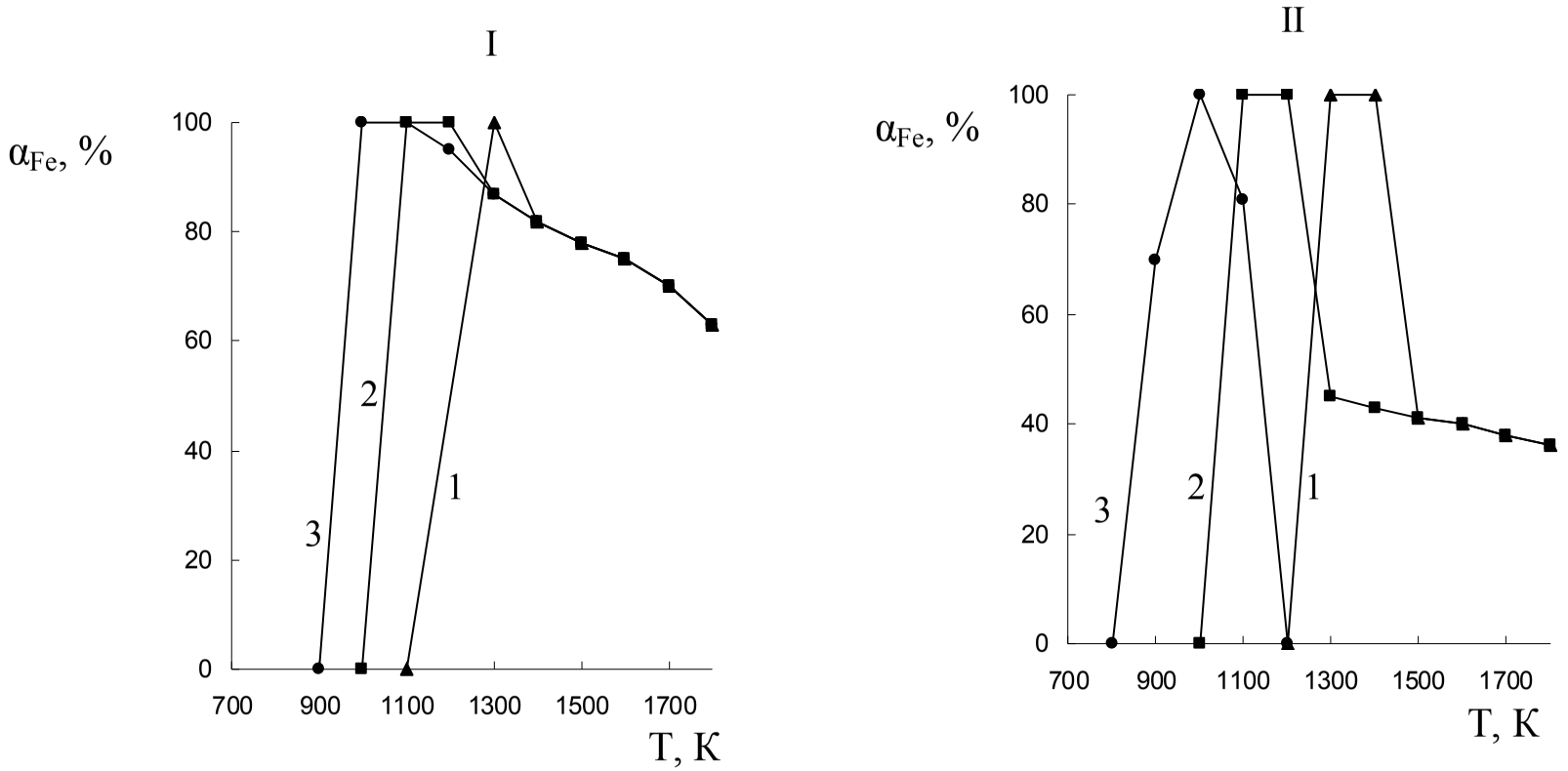
1 - m=3; 2 - m=4,5; 3 - m=6

Рисунок 34 – Влияние давления и количества углерода на температуру начальной отгонки Zn ($T_{нач}\alpha_{Zn}$, %) и минимальную температуру полной отгонки Zn ($T_{пол}\alpha_{Zn}$, %) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}mC$



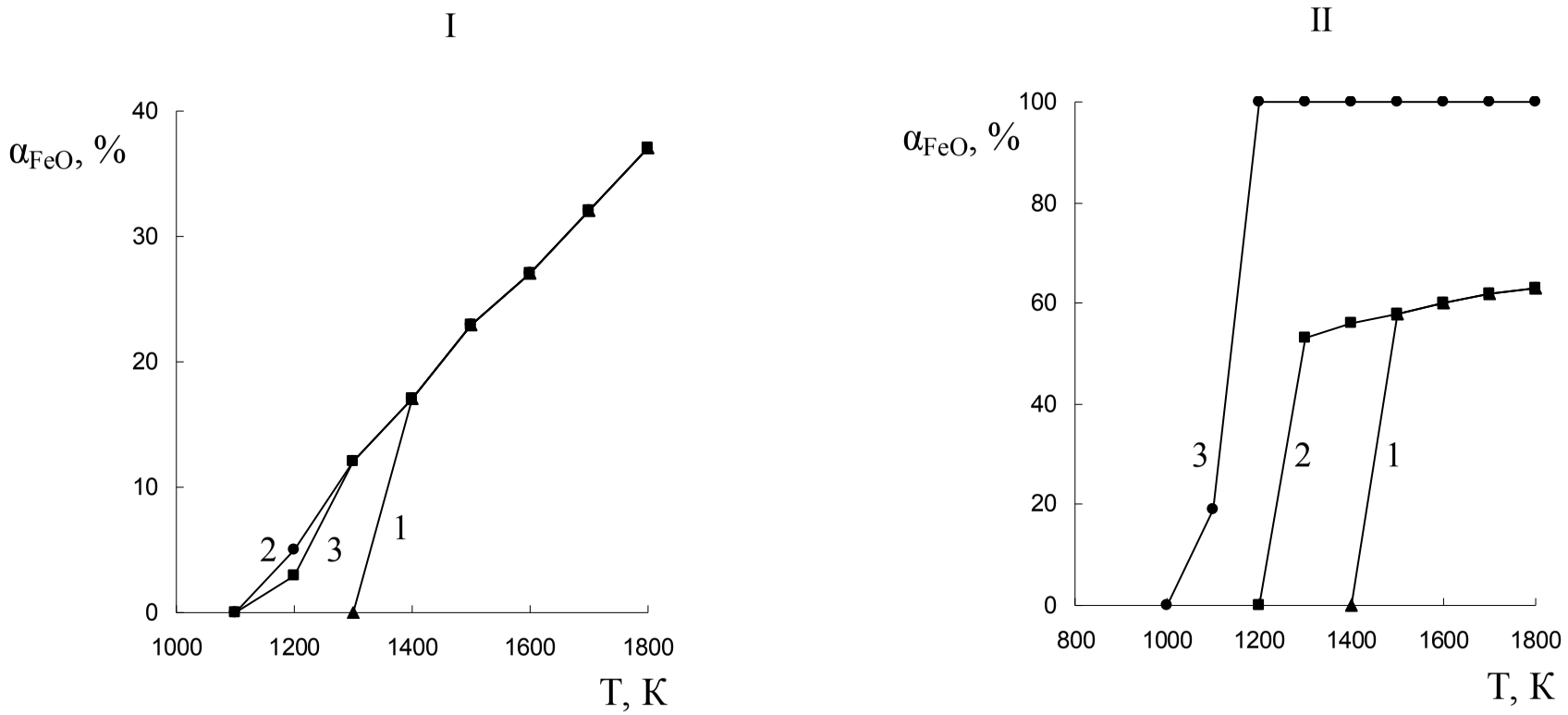
1 – P=0,1 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,001 МПа
I – Fe; II – Fe_3C; III – Fe_3O_4

Рисунок 35 – Влияние температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения Fe (α_{Fe}) в системе ZnO-$ZnO{\cdot}SiO_2$-$ZnO{\cdot}Fe_2O_3$-6C



1 – P=0,1 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,001 МПа
I – m=4,5; II – m=3,0

Рисунок 36 – Влияние температуры (Т), давления (Р) и количества углерода в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}mC$ на степень восстановления железа до элементного (α_{Fe})



1 – P=0,1 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,001 МПа
I – m=4,5; II – m=3,0

Рисунок 37 – Влияние температуры (T), давления (P) и количества углерода в системе (m) ZnO-$ZnO{\cdot}SiO_2$-$ZnO{\cdot}Fe_2O_3$-mC на степень образования FeO (α_{FeO})

$ZnO \cdot Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (от 800 до 1000К)$\rightarrow$ Fe_3C (от 900 до 1600К)$\rightarrow$ Fe (от 1200 до 1800К).

Цинк начинает восстанавливаться при Т≥1000К, т.е. после того, когда в системе исчезает Fe_3O_4 и железо полностью переходит в Fe_3C.

Для определения температурной последовательности протекания реакции необходимо определение распределения углерода. В таблице 28 приведена информация об этом распределении.

Таблица 28– Влияние температуры на степень распределения углерода в системе $ZnO\text{-}ZnO \cdot SiO_2\text{-}ZnO \cdot Fe_2O_3\text{-}6C$ при Р=0,1МПа

Железо-содержа-щие вещества	Температура, К							
	800	900	1000	1200	1400	1600	1700	1800
C	97,08	96,64	50,00	-	-	-	-	-
CO	0,28	1,15	27,67	86,27	98,76	99,74	99,88	99,85
CO_2	2,64	2,21	11,21	2,61	0,39	0,18	0,12	0,15
Fe_3C	-	-	11,12	11,12	0,58	0,08	-	-

Из таблицы 28 следует, что в восстановлении Zn при Т›1200К принимает участие как элементный углерод, так и углерод Fe_3C.

Исходя из полученного распределения Zn, Fe и C получены следующие химические уравнения:

Т=1000К (образование Fe_3C восстановлением Fe_2O_3 углеродом)

$$ZnO+ZnO \cdot SiO_2+ZnO \cdot Fe_2O_3+6C=3ZnO+0{,}6667Fe_3C+3C+$$
$$+1{,}66CO+0{,}6726CO_2+SiO_2. \quad (45)$$

Т=1200К (восстановление Zn углеродом)

$$3ZnO+0{,}6667Fe_3C+3C+1{,}66CO+0{,}6726CO_2+SiO_2=2{,}4834Zn+$$
$$+0{,}5166ZnO+0{,}6667Fe_3C+SiO_2+5{,}1762CO+0{,}1566CO_2. \quad (46)$$

Т=1300К (довосстановление Zn углеродом Fe_3C и формирование Fe)

$$2{,}4834Zn+0{,}5166ZnO+0{,}6667Fe_3C+SiO_2+5{,}1762CO+0{,}1566CO_2=$$
$$=3Zn+0{,}0996Fe_3C+SiO_2+5{,}7948CO+0{,}1056CO_2+1{,}90Fe. \quad (47)$$

Т=1700К (полное восстановление Zn и Fe)

$$3Zn+0{,}0996Fe_3C+SiO_2+5{,}7948CO+0{,}1056CO_2+1{,}90Fe=$$
$$=3Zn+2Fe+SiO_2+5{,}9928CO+0{,}0072CO_2. \quad (48)$$

Исходя из полученных уравнений, довосстановление Zn происходит по схеме:

$$ZnO+Fe_3C=Zn+3Fe+CO; \quad (49)$$

а полное восстановление Fe по схеме:

$$Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO. \quad (50)$$

5.5.2 Система ZnO-$ZnO\cdot SiO_2$-$ZnO\cdot Fe_2O_3$-$xSiC$

При выплавке кремнийсодержащих ферросплавов побочным процессом является образование SiC. Поэтому необходима оценка влияния SiC на восстановление Zn из цинксодержащих соединений, присутствующих в сырье.

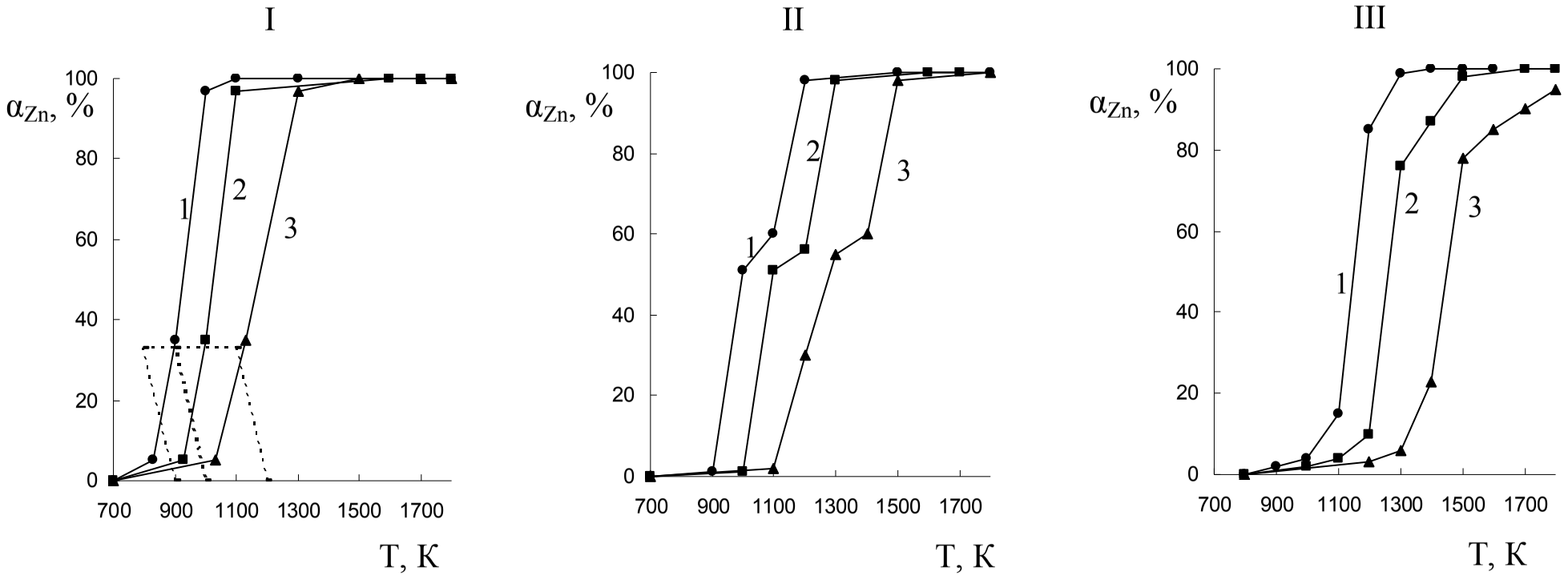
В качестве базовой рассматривалась реакция, учитывающая восстановление карбидом кремния Zn и Fe до элементного состояния:

$$ZnO+ZnO\cdot SiO_2+ZnO\cdot Fe_2O_3+2SiC=3Zn+2Fe+2CO+3SiO_2. \quad (51)$$

Кроме этой реакции рассматривались системы с 1,5 SiC и 1 SiC. Информация о влиянии температуры у числа молей SiC и давления на степень перехода Zn в газовую фазу приведена на рисунке 38, из которого следует, что при постоянном числе молей SiC уменьшение давления позволяет извлечь максимум Zn в газовую фазу при меньшей температуре, а уменьшение числа молей SiC перемещает этот максимум в зону более высоких температур. Так, для базовой реакции уменьшение Р от 0,1 до 0,001МПа позволит уменьшить $T_{пол}\alpha_{Zn}$ от 1300 до 900К. Причем зависимости $T_{пол}\alpha_{Zn}=f(P,SiC)$ и $T_{нач}\alpha_{Zn}=f(P,SiC)$ имеют вид, приведенный на рисунке 39, а математические зависимости между указанными выше параметрами описываются уравнениями:

$$T_{пол}\alpha_{Zn}=(2752{,}1-639{,}7\cdot SiC)\cdot\exp[(0{,}1932-0{,}0315\cdot SiC)\cdot lgP]; \quad (52)$$

$$T_{нач}\alpha_{Zn}=(1558{,}8-464{,}3\cdot SiC+160{,}6SiC^2)\cdot\exp[(0{,}3027-0{,}3199\cdot SiC+$$
$$+0{,}1238SiC^2)\cdot lgP]. \quad (53)$$

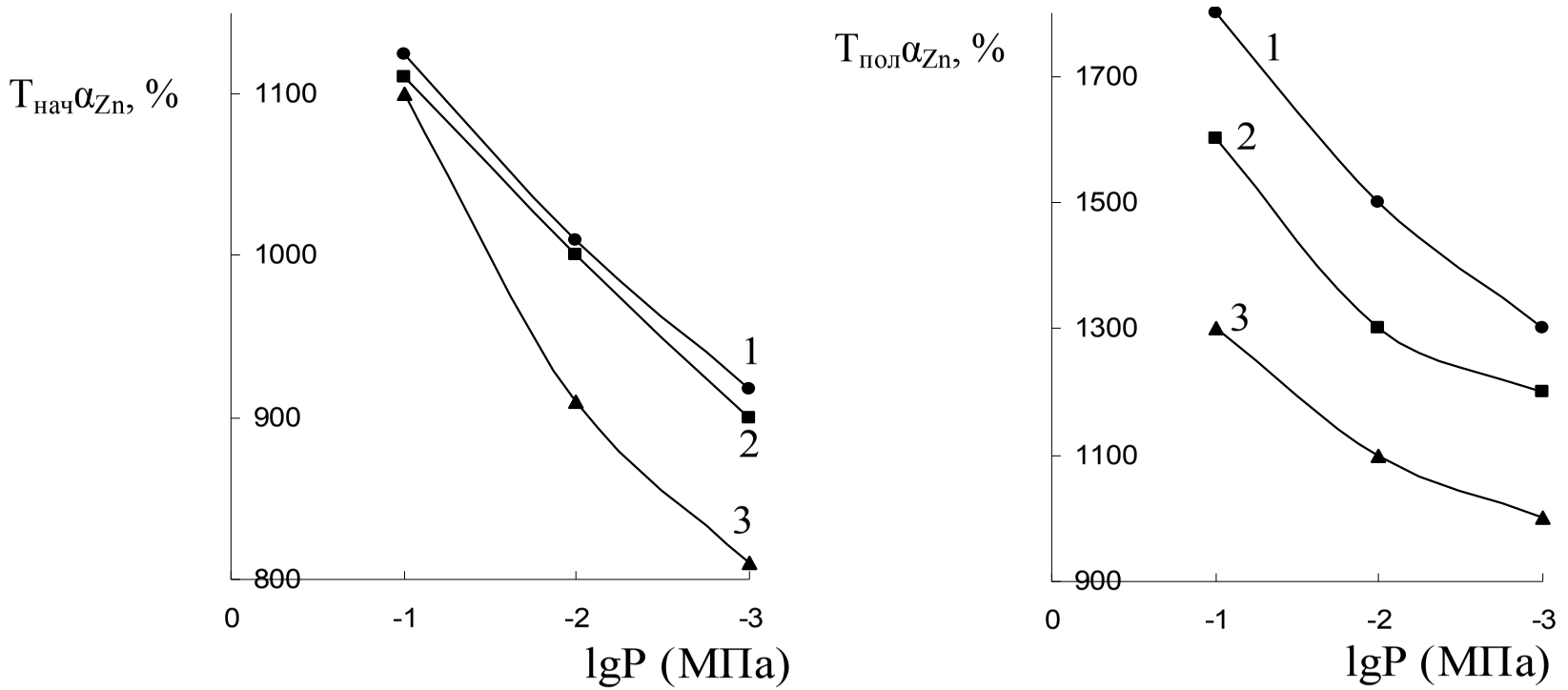


1 – P=0,1 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,001 МПа

I – x=2; II – x=1,5; III – x=1,0

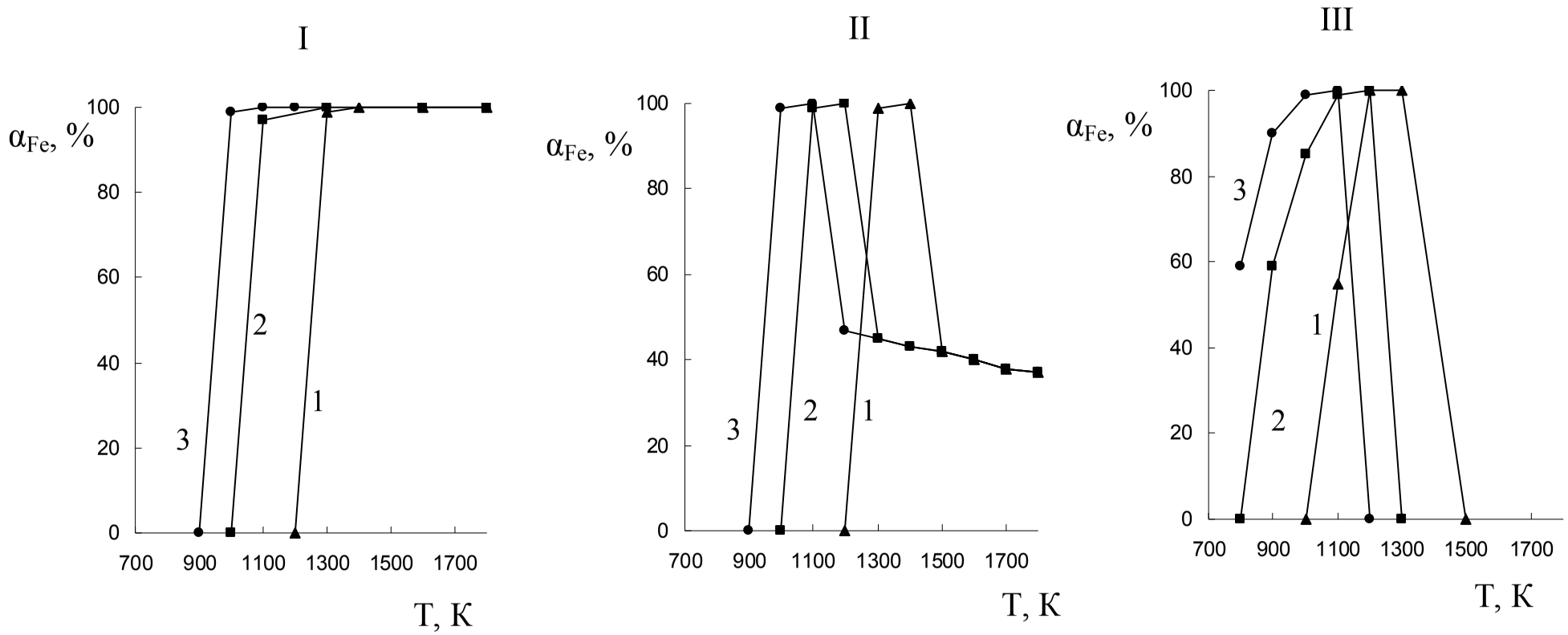
Пунктирной линией отмечена степень перехода Zn в конденсированное состоян

Рисунок 38 – Влияние температуры (T), давления (P) и количества углерода (x) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}xC$ на степень перехода Zn в газовую фазу (α_{Zn})



1 - x=1,0; 2 - x=1,5; 3 - x=2,0

Рисунок 39 – Влияние давления и числа молей SiC (x) на температуру начальной отгонки Zn ($T_{нач}\alpha_{Zn}$, %) и минимальную температуру полной отгонки Zn ($T_{пол}\alpha_{Zn}$, %) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}xC$



1 – P=0,1 МПа; 2 – P=0,01 МПа; 3 – P=0,001 МПа
I – x=2; II – x=1,5; III – x=1,0

Рисунок 40 – Влияние температуры (T), давления (P) и количества SiC (x) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}xSiC$ на степень образования элементного Fe (α_{Fe})

Необходимо отметить, что в присутствии SiC Zn образуется первоначально в среднетемпературной области (рисунок 39). Так, при P=0,1МПа и SiC=2 степень образования конденсированного Zn от 800 до 1100К составляет 33%.

На рисунке 40 приведены результаты исследования влияния температуры, давления, числа молей SiC на степень образования элементного Fe, из которого следует, что при постоянном числе молей SiC уменьшение давления позволяет уменьшить температуру образования элементного Fe. Причем при SiC=1 создаются условия, когда элементное железо в системе не образуется. На рисунке 41 показано одновременное влияние давления и числа молей SiC на $T_{пол}\alpha_{Fe}$, из которого следует, что при P=const увеличение количества приводит к увеличению $T_{пол}\alpha_{Fe}$, а при SiC=const уменьшение P приводит к уменьшению $T_{пол}\alpha_{Fe}$.

Математически эта взаимосвязь имеет вид:

$$T_{пол}\alpha_{Fe}=(865,08+399,4\cdot SiC)\cdot\exp[(0,0203+0,074\cdot SiC)\cdot lgP] \quad (54)$$

Для определения температурной стадийности восстановления Zn и Pb в рассматриваемой системе необходимо определить влияние температуры на распределение углерода и железа в карбид и оксиды. (Информация приведена в таблице 29). Исходя из полученных параметров распределения Zn, Fe и C уравнения взаимодействия в рассматриваемой базовой системе при P=0,1МПа и SiC=2 имеют вид:

T=1000К (полное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3C и частичное Zn карбидом кремния)

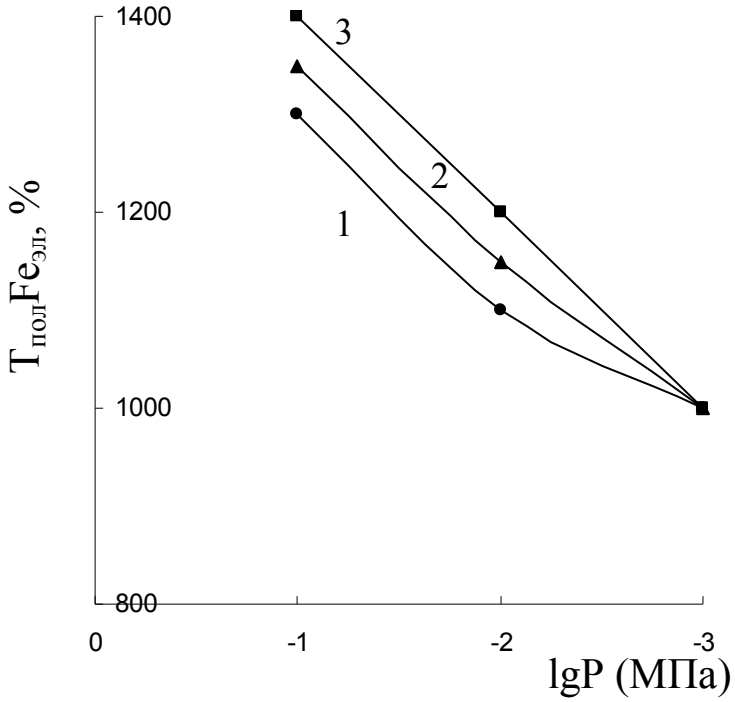
$$ZnO+ZnO\cdot SiO_2+ZnO\cdot Fe_2O_3+2SiC=Zn+2ZnO+0,6667Fe_3C+$$
$$+1,3333C+2SiO_2. \quad (55)$$

T=1200К (дальнейшее восстановление Zn углеродом)

$$Zn+2ZnO+0,6667Fe_3C+1,3333C+2SiO_2=2,34Zn+0,64ZnO+$$
$$+0,6667Fe_3C+1,312CO+0,0196CO_2+2SiO_2. \quad (56)$$

T=1300К (восстановление Zn карбидом железа с образованием элементного Fe)

$$2{,}34Zn+0{,}64ZnO+0{,}6667Fe_3C+1{,}312CO+0{,}0196CO_2+2SiO_2=$$
$$=3Zn+1{,}9802Fe+0{,}0198Fe_3C+1{,}9714CO+0{,}0218CO_2+2SiO_2. \quad (57)$$



1 - x=1 и 1,5; 2 – x=1,75; 3 - x=2

Рисунок 41 – Влияние давления и числа молей SiC (x) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}xC$ на минимальную температуру полного восстановления железа до элементного состояния ($T_{пол}Fe_{эл}$, %)

Таблица 29– Влияние температуры на степень распределения углерода и железа в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}ZnO\cdot Fe_2O_3\text{-}2C$ при давлении 0,1МПа

Эле-мент	Вещества	Температура, К								
		1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
C	C	66,58	66,58	-	-	-	-	-	-	-
	CO	-	-	65,60	98,57	99,26	99,26	99,26	99,25	99,24
	CO_2	-	-	0,98	1,09	0,74	0,74	0,74	0,75	0,76
	Fe_3C	33,42	33,42	33,42	0,34	-	-	-	-	-
Fe	Fe	-	-	-	99,01	100	100	100	100	100
	Fe_3C	100	100	100	0,99	-	-	-	-	-
Si	SiO_2	100	100	100	100	100	100	100	100	100

5.5.3 Система $ZnO-ZnSiO_3-FeO-Fe_2O_3-Cu_2S-nC$

При пирометаллургическом производстве цветных металлов сырье, как правило, содержит (в большей или меньшей мере) оксидные и сульфидные соединения [4]. Представляет теоретический технологический интерес определения основных закономерностей поведения цветных металлов при их карботермическом совместном восстановлении их из оксидно-сульфидных систем. В настоящей разделе приведены результаты исследований совместного восстановления Zn, Cu, Fe, Si в системе $ZnO-ZnO\cdot SiO_2-FeO-Fe_2O_3-2Cu_2S-nC$. Исследования проводили в температурном интервале 1000-1200К. В качестве базовой реакции рассматривалась реакция (при n=7):

$$ZnO+ZnO\cdot SiO_2+FeO+Fe_2O_3+2Cu_2S+7C= \\ =2Zn+3Fe+4Cu+6CO+CS_2+SiO_2. \qquad (58)$$

Кроме этой реакции рассматривалось взаимодействие при количестве молей углерода (n) равные 4, 8, 12.

В соответствии с приложением Д в рассматриваемой системе, в зависимости от от температуры, давления, количества молей углерода во взаимодействии принимают участие 26 элементов и соединений: ZnO, $ZnO\cdot SiO_2$, ZnS, Zn, FeO, Fe_2O_3, Fe_3S, Fe, FeS, Cu_2S, SiO_2, SiO, SiS, SiS_2, C, CO, CO_2, COS, CS, CS_2, S, S_2, S_3.

На рисунке 42 приведена информация о влиянии температуры и числа молей углерода на степень распределения Zn, из которой следует, что Zn независимо от числа молей углерода, преимущественно находится в виде $ZnS_к$ в температурном интервале 1000-1400К. Затем, при увеличении температуры , основной его формой является газообразный Zn. Т.е. наблюдается следующая последовательность присутствия Zn в системах:

$ZnO+ ZnO\cdot SiO_2 \longrightarrow ZnS_к \longrightarrow Zn$ с восстановлением Zn из ZnS. При этом зависимость между температурой и начала восстановления ($T_{нач.}$) Zn и числа молей углерода имеет вид:

$$T_{нач.Zn} = 1174{,}1 \cdot exp[-0.0097 \cdot n] \qquad (59)$$

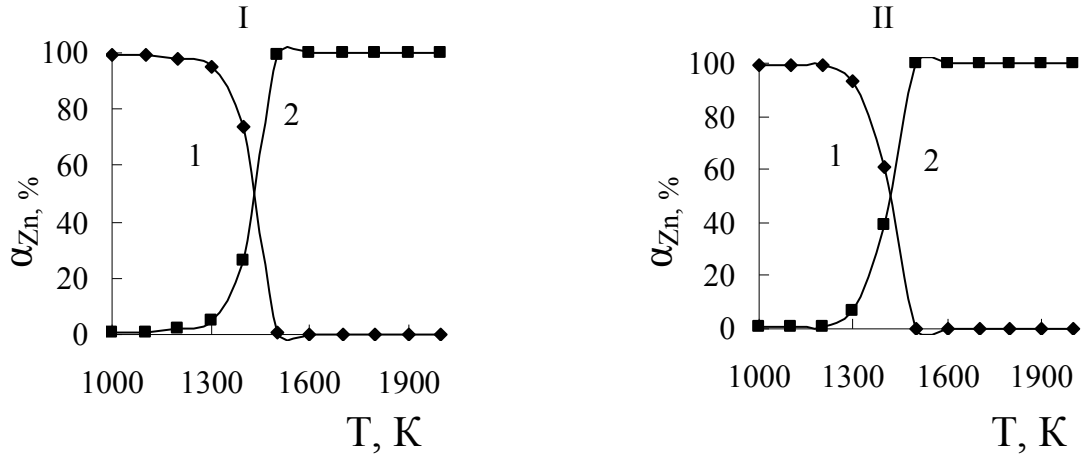
Исходя из рисунка 43 следует, что в рассматриваемой системе при n=4 наблюдается следующее превращение по меди:

$$Cu_2S_к \longrightarrow Cu_к;$$

а при n=7, 8 и 12:

$$Cu_2S_к \longrightarrow Cu_к \longrightarrow Cu_2S_к \longrightarrow Cu_к.$$

Причем первоначально, независимо от n в температурном интервале 1000-1200К медь полностью из Cu_2S переходит в элементную. Затем происходит образование из Cu вторичного сульфида меди (Cu_2S). При n=4 (недостаток восстановителя) максимальный переход Cu во вторичный сульфид меди находится при Т≥1500К.



I–n=4, II- n=2;

1-ZnS, 2-$Zn_г$

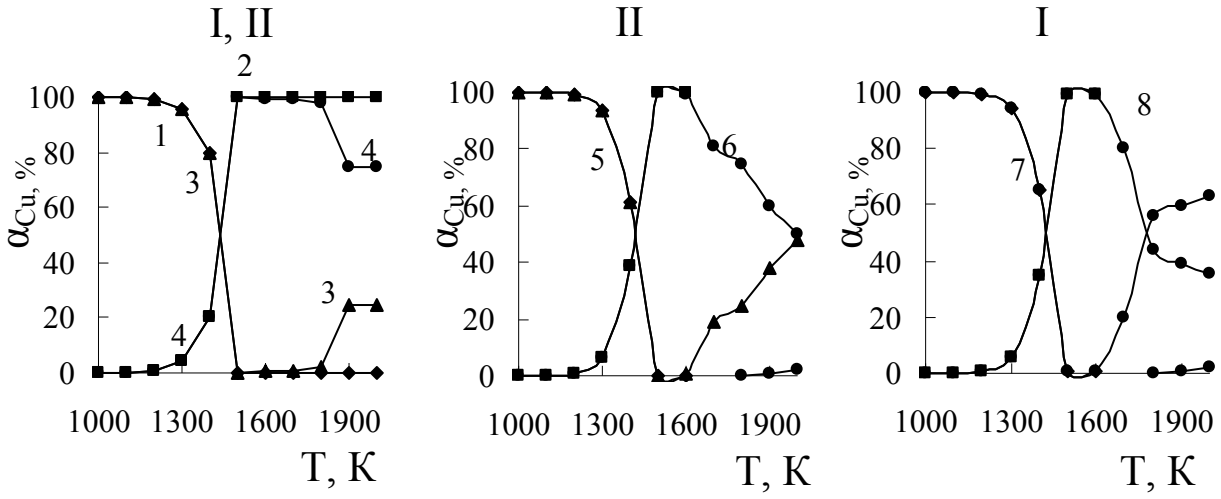
Рисунок 42- Влияние температуры (Т), числа молей С (n) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}2Cu_2S\text{-}nC$ на распределение Zn

При n=7 – в области 1500-1700К и при n=8 и 12 – в области 1500-1600К. Увеличение температуры более 1700(при n=7) и более 1600 (при n=8 и 12) приводит вновь образованию элементной конденсированной меди. Этот процесс при 2000К и Р= 0,1МПа зависит от числа молей углерода (n) в соответствии с выражением

$$\alpha_{Cu_к} = 0{,}232 \cdot exp[0{,}5361 \cdot n] \qquad (60)$$

При постоянстве восстановителя (n=4) в системе при Т>1000К формируются Fe (с максимумом при Т=1100К) и FeO. При Т=3000К α_{Fe} и $\alpha_{FeO} \approx$ равны (рисунок 44). При n=4 Fe_3C в системе существует в ограниченной температурной области (1000-1100К). При n=7 и n=8 в системах железо полностью представлено Fe_3C

соответственно до 1700 и 1800К. При увеличении температуры начинает формироваться железо элементное. При n=12 в исследуемой системе железо в температурном интервале 1000-2000К представлено цементитом Fe_3C (рисунок 44).



I– 4 моль С, II– 7 моль С, III–8 моль С, IV-12 мольС
1 и 2- $Cu_к$ и $Cu_2S_к$ при n=4, 3 и 4- $Cu_к$ и $Cu_2S_к$ при n=7,
5 и 6- $Cu_к$ и $Cu_2S_к$ при n=8, 7 и 8- $Cu_к$ и $Cu_2S_к$ при n=9

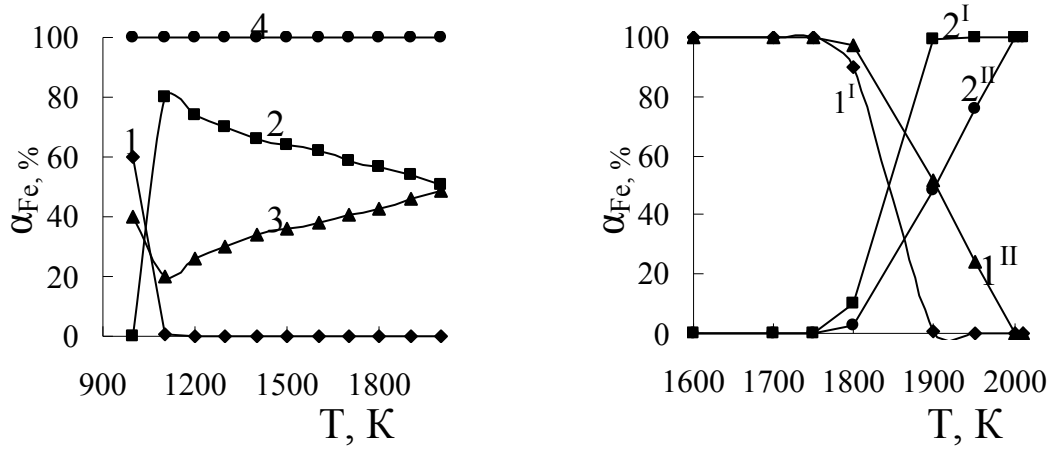
Рисунок 43- Влияние температуры (Т), числа молей углерода (n) в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}Cu_2S\text{-}nC$ на распределение меди при давлении 0,1МПа

Полученное распределение элементов позволяет определить закономерности равновесного механизма взаимодействия в рассматриваемой системе. В частности взаимодействие объявленной базовой реакции происходит по схемам:
Взаимодействие Cu_2S с ZnO в присутствии С с образованием ZnS и Cu при Т=1000К и восстановление Fe до Fe_3C:

$$ZnO+ZnSiO_3+FeO+Fe_2O_3+2Cu_2S+7C=4Cu+2ZnS+Fe_3C+ \\ +SiO_2+1{,}334C+3{,}32CO+1{,}421CO_2 \qquad (61)$$

Образование при Т>1200К вторичного сульфида Cu (Cu_2S) посредством взаимодействия ZnS с Cu, например, при температуре 1500К:

$$4Cu+2ZnS+Fe_3C+SiO_2+1{,}354C+3{,}22CO+1{,}421CO_2= \\ =2Zn+2Cu_2S+Fe_3C+SiO_2+5{,}986CO+0{,}0098CO_2. \qquad (62)$$



1– Fe_3C при n=4; 2- Fe при n=4; 3-FeO при n=4; 1^I– Fe_3C при n=7; 2^I-Fe при n=7; 1^{II}– Fe_3C при n=8; 2^{II}– Fe_3C при n=8; 4 Fe_3C при n=12

Рисунок 44- Влияние температуры (Т) и числа молей углерода (n) в в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}Cu_2S\text{-}nC$ при Р=0,1МПа на распределение железа

Взаимодействие Cu_2S с SiO_2 и цементита с образованием сульфидов кремния, SiO и Fe например при Т=1900К:

$$2Zn+2Cu_2S+Fe_3C+SiO_2+0{,}5986CO+0{,}0098CO_2=2Zn+1{,}04Cu+$$
$$+1{,}48Cu_2S+0{,}4462SiS+0{,}0266SiS_2+0{,}479SiO_2+0{,}0479SiO+3Fe+$$
$$+6{,}9886CO+0{,}0041CO_2+0{,}0054COS+0{,}001CS_2+0{,}0048S_2. \quad (63)$$

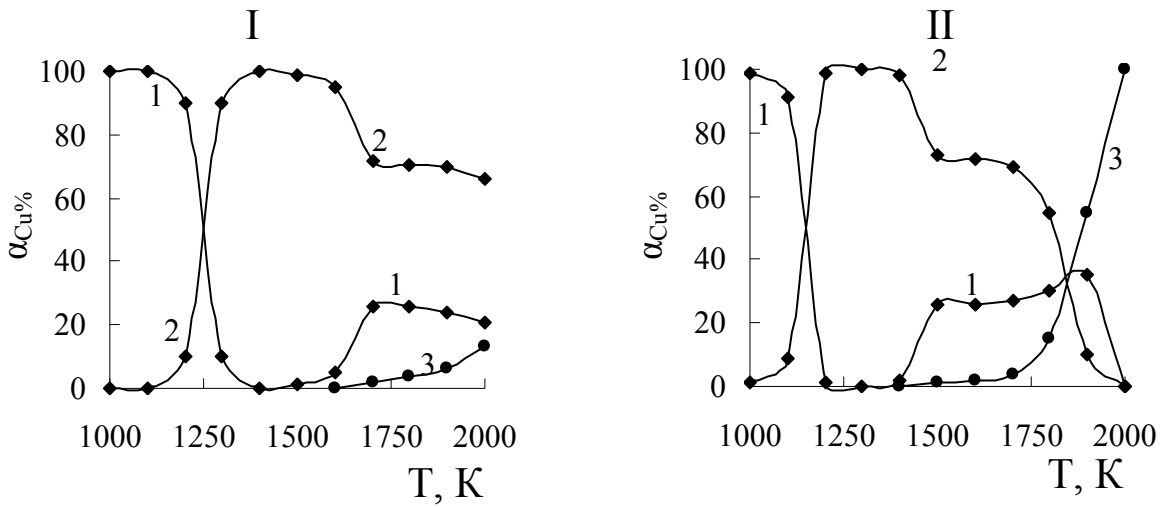
Взаимодействие в системе с образованием SiS, SiS_2, SiO, Cu и Fe без учета образования небольших количеств COS, CS_2 и S_2 можно представить как:

$$Fe_3C+SiO_2=0{,}479SiO_2+0{,}0479SiO+0{,}4728Si+CO0{,}4728Si+$$
$$+2Cu_2S=0{,}4462SiS+0{,}0266SiO+1{,}04Cu+1{,}48Cu_2S. \quad (64)$$

При уменьшении давления минимальная температура полного перехода Zn в газообразное состояние ($T_{полн.}$) уменьшается от 1500К до 1200К (таблица 30) в соответствии с уравнением:

$$T_{полн.}Zn = 1701 \cdot exp[0{,}1116 \cdot \lg P] \quad (65)$$

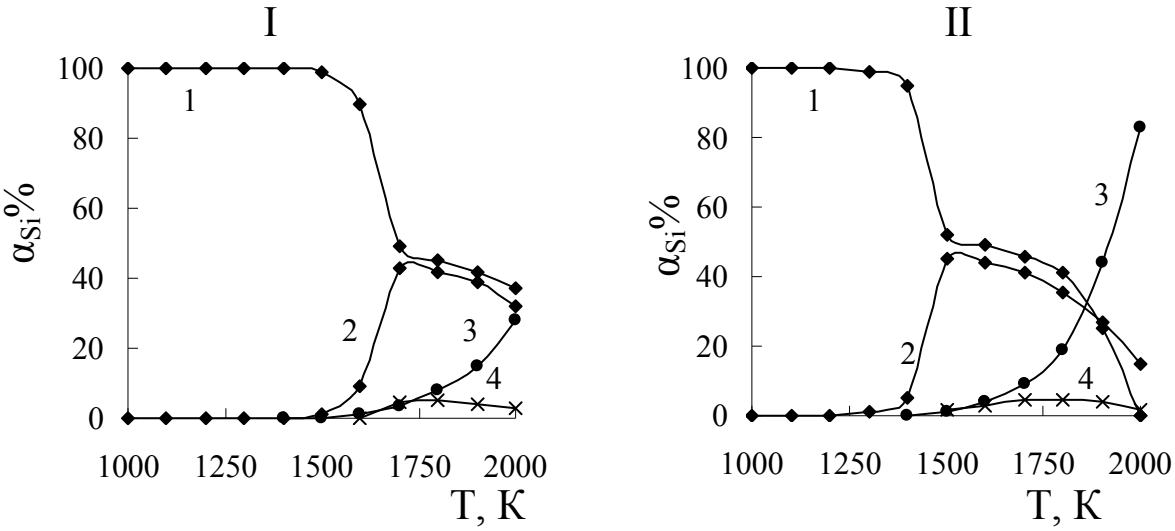
Уменьшение давления позволяет уменьшить минимальную температуру полного (вторичного) образования Cu_2S (рисунок 45) в соответствии с выражением 66:



I-P= 0,01МПа, II-0,001МПа

1-$Cu_к$, 2-$Cu_2S_к$, 3-$Cu_г$

Рисунок 45- Влияние температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения (α) меди в системе $ZnO-ZnO\cdot SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Cu_2S-nC$ при n=7



I-P= 0,01МПа, II-0,001МПа

1-$SiO_{2к}$, 2-$SiS_г$, 3-$SiO_г$, 4-$SiS_{2г}$

Рисунок 46- Влияние температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения (α) кремния в системе $ZnO-ZnO\cdot SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Cu_2S-nC$ при n=7

$$T_{полн.}Cu_2S = 1701 \cdot exp[0{,}1116 \cdot \lg P] \quad (66)$$

Таблица 30- Влияние температуры и давления (Р) на степень распределения (α) цинка в системе $ZnO\text{-}ZnO\cdot SiO_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}2Cu_2S\text{-}nC$ при n=7

Р,МПа	Элемент, соединение	Температура, К						
		1000	1100	1200	1300	1400	1500	2000
0,1	$ZnS_к$	99,92	99,9	99,08	92,98	59,87	0,0	0,0
	$Zn_г$	0,08	0,1	0,92	7,02	40,13	100	100
0,01	$ZnS_к$	99,90	99,63	90,41	10,53	0,0	0,0	0,0
	$Zn_г$	0,10	0,37	9,59	9,47	100	100	100
0,001	$ZnS_к$	99,4	91,14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$Zn_г$	0,6	8,86	100	100	100	100	100

Уменьшение давления не изменяет степень перехода Si в $SiS_г$, но перемещает этот максимум в зону более низких температур (рисунок 46). Это изменение описывается уравнением:

$$T_{макс.}SiS = 2143{,}4 \cdot exp[0{,}1183 \cdot \lg P] \quad (67)$$

Подобным образом уменьшается температура максимального ($\alpha_{100\%}$) перехода Si в SiO_2 (рисунок 46):

$$T_{макс.}SiO_2 = 1949{,}8 \cdot exp[0{,}1341 \cdot \lg P] \quad (68)$$

При давлениях до 0,01- 0,001МПа железо в рассматриваемой системе присутствует в виде элементного. При этом $T_{полн.}Fe$ смещается от 1900К до 1500К.

5.5.4 Система цинк-олигонитовая жайремская руда-углерод

Для предварительного определения механизма восстановления цинка, свинца, кремния и железа из реального сырья нами было проведено термодинамическое моделирование восстановления Zn, Pb, Si и Fe углеродом из цинк-олигонитовой руды, содержащей масс. % 44,5% SiO_2; 8,52% Al_2O_3; 3% $CaCO_3$; 1,7% $MgCO_3$; 6,21% $FeCO_3$; 4,3% FeS; 2,43% $ZnCO_3$; 0,31% $PbCO_3$; 3,18% K_2CO_3 и 8,91% $NaCO_3$.

Температурный интервал составил 2000 градусов (от 1000 до 3000К), и давлений - от 0,001 до 0,1 МПа. Моделирование

проводилось при помощи программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии.

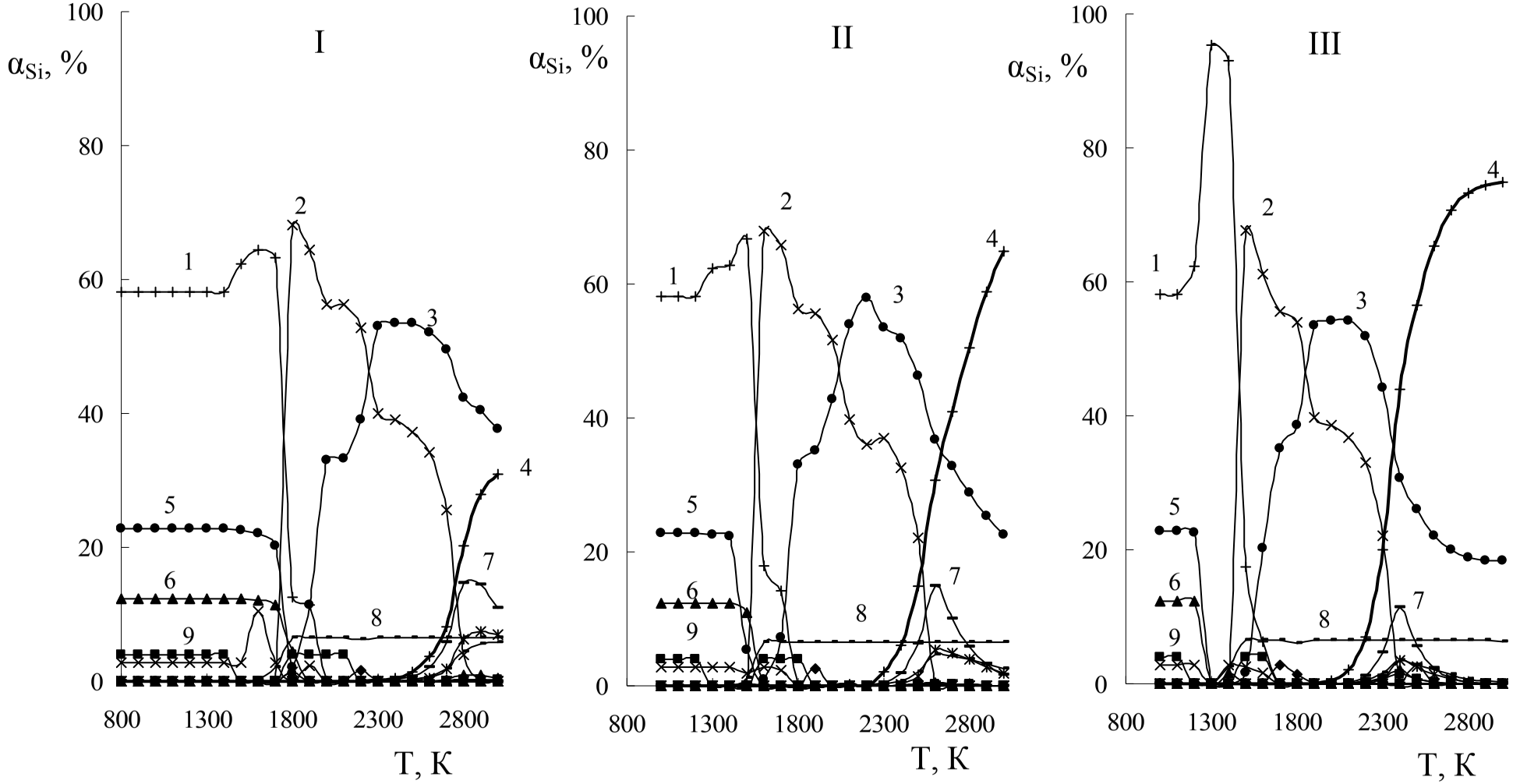
На рисунках 47-49 приведена информация о влиянии температуры и давления на степень распределения Zn, Fe, Pb и Si между исходными компонентами и продуктами системы руда-углерод при условии 100% расхода углерода на восстановление металлов.

При давлении 0,1МПа цинк полностью переходит в газообразное состояние при Т=1500К, Pb-1900К (причем конденсированный Pb в системе отсутствует при Т ≥ 1300К). Железо от 1700 до 2600К находится в виде Fe_3C, а при Т ≥ 1900К еще и в элементном состоянии. При Т ≥ 1700К основными соединениями, содержащий кремний являются SiO, SiC. При Т ≥ 2300К в системе появляется восстановленный Si. При уменьшении Р 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. Температура начала образования Si уменьшается до 2100К. При Р=0,001МПа заметного (>50%) образования элементного Si можно достичь при Т ≈ 2450К.

На рисунках 50-52 приведена информация о распределении Zn, Fe, Pb и Si в изучаемой системе в интервале давлений от 0,1 до 0,001МПа при 130% количестве углерода. Увеличение массы восстановителя в 1,3 раза не изменяет характера влияния Т и Р на распределение элементов:

Р=0,1МПа	($T_{полZn}$=1500К;	$T_{полPb}$=1900К;	$T_{нач}$ Si=2300К)
Р=0,01МПа	($T_{полZn}$=1300К;	$T_{полPb}$=1700К;	$T_{нач}$ Si=2100К)
Р=0,001МПа	($T_{полZn}$=1200К;	$T_{полPb}$=1500К;	$T_{нач}$ Si=1900К)

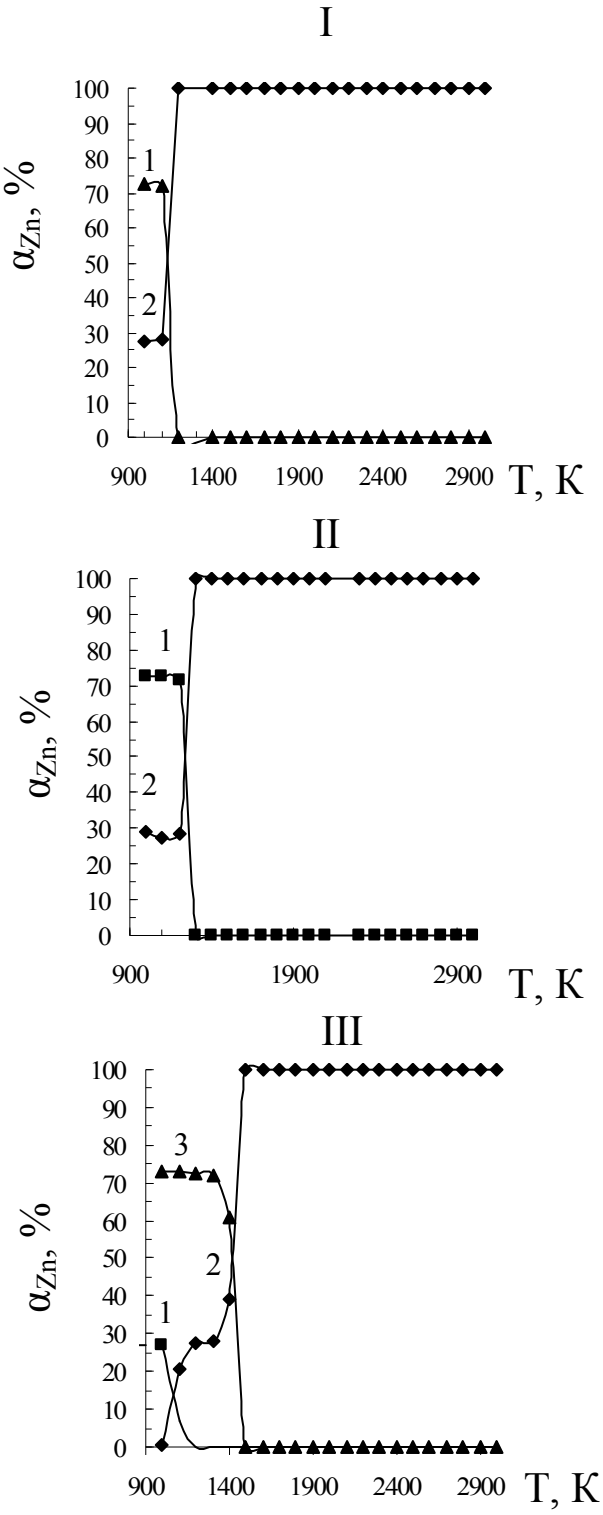
Увеличение количества углерода оказывает влияние на выход Si в восстановленное (элементное) состояние. Так при Т=3000К изменение Р и количества углерода (С) следующим образом влияет на степень образования элементного Si (α_{Si}).



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

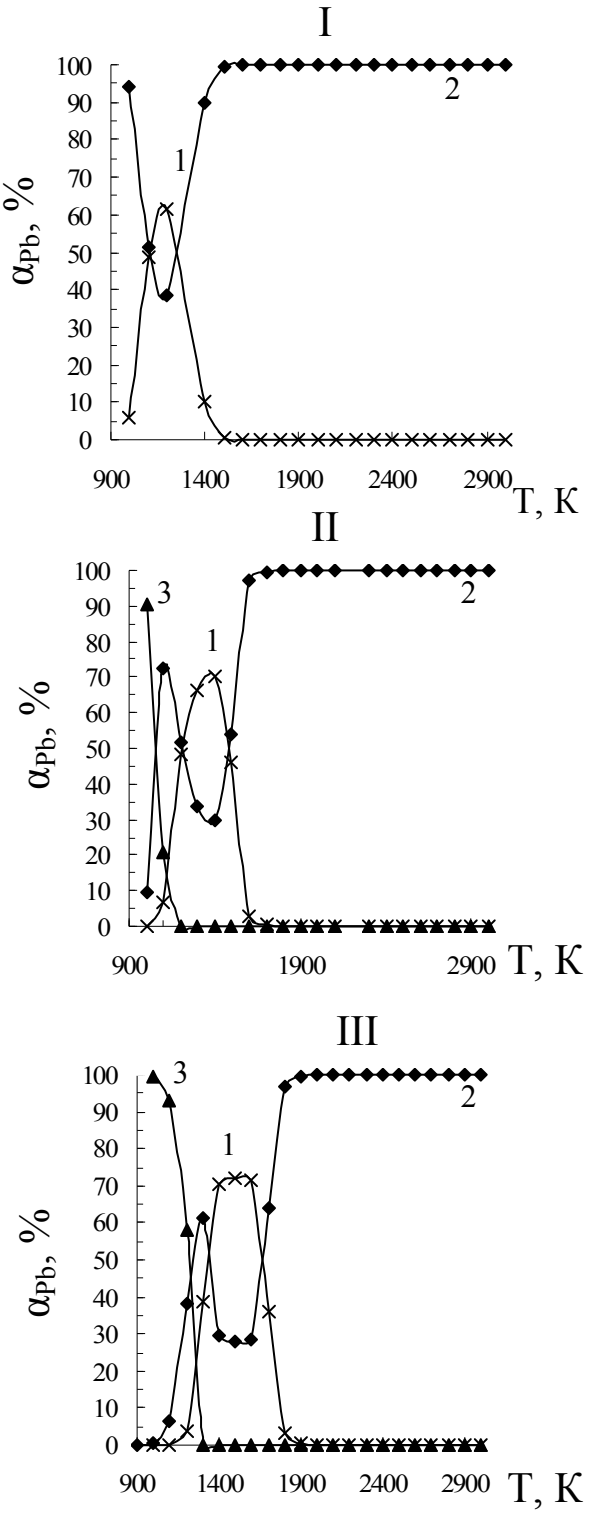
1- SiO_2, 2- SiC, 3- SiO, 4- Si, 5- $Na_2Si_2O_5$,6- $K_2Si_4O_9$, 7- Si_2C, 8- SiS, 9- $CaSiO_3$

Рисунок 47- Влияние температуры (Т) на степень распределения Si (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс при количестве углерода = 100%



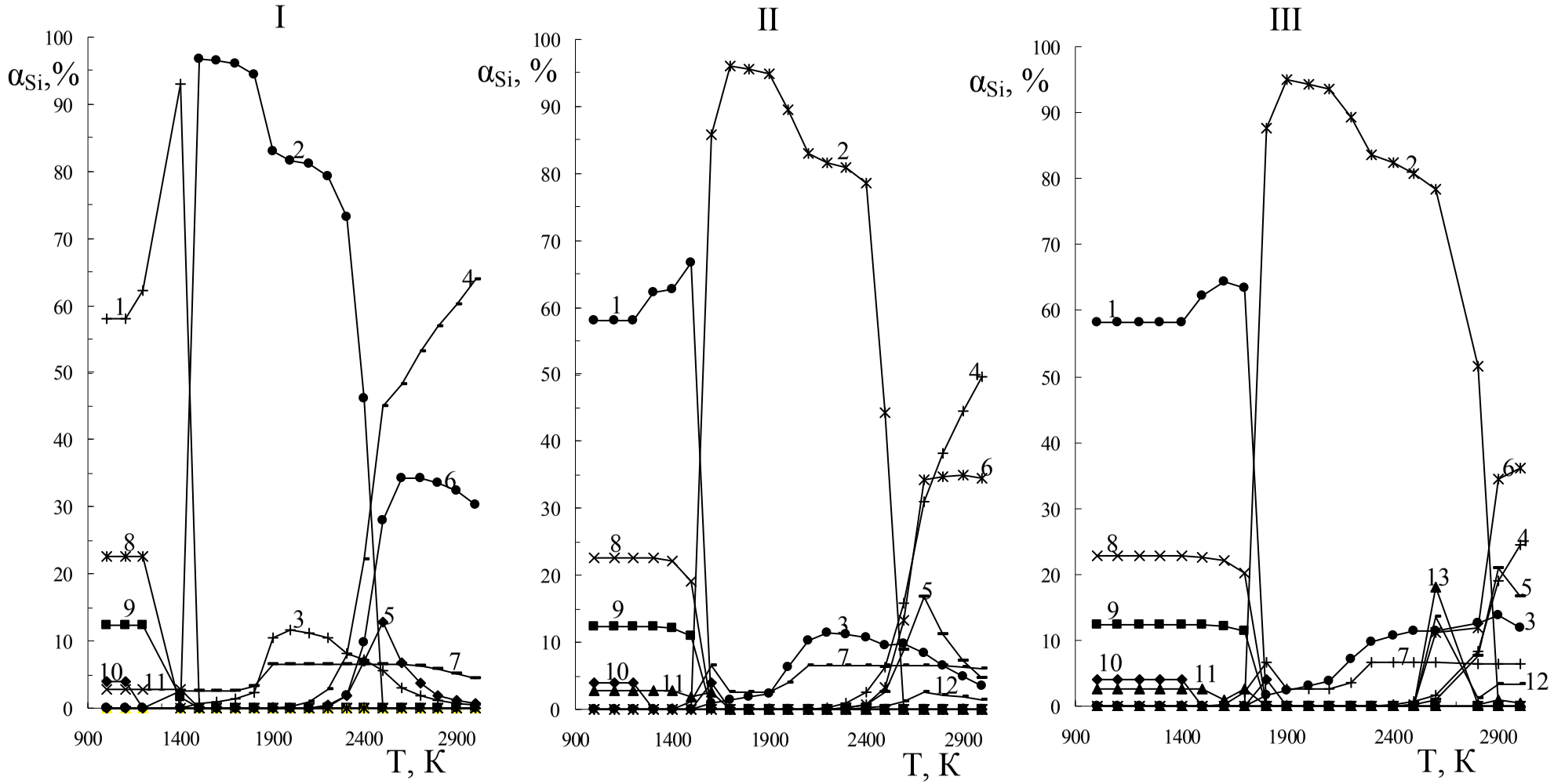
I- P=0.001МПа, II- P=0.01МПа,
III- P=0.1МПа
1-ZnOk, 2-Zn, 3-ZnSk

Рисунок 48- Влияние температуры (Т) на степень распределения Zn (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс, при количестве углерода = 100%



I- P=0.001МПа, II- P=0.01МПа,
III- P=0.1МПа
1-Pb, 2-PbS, 3-Pbk

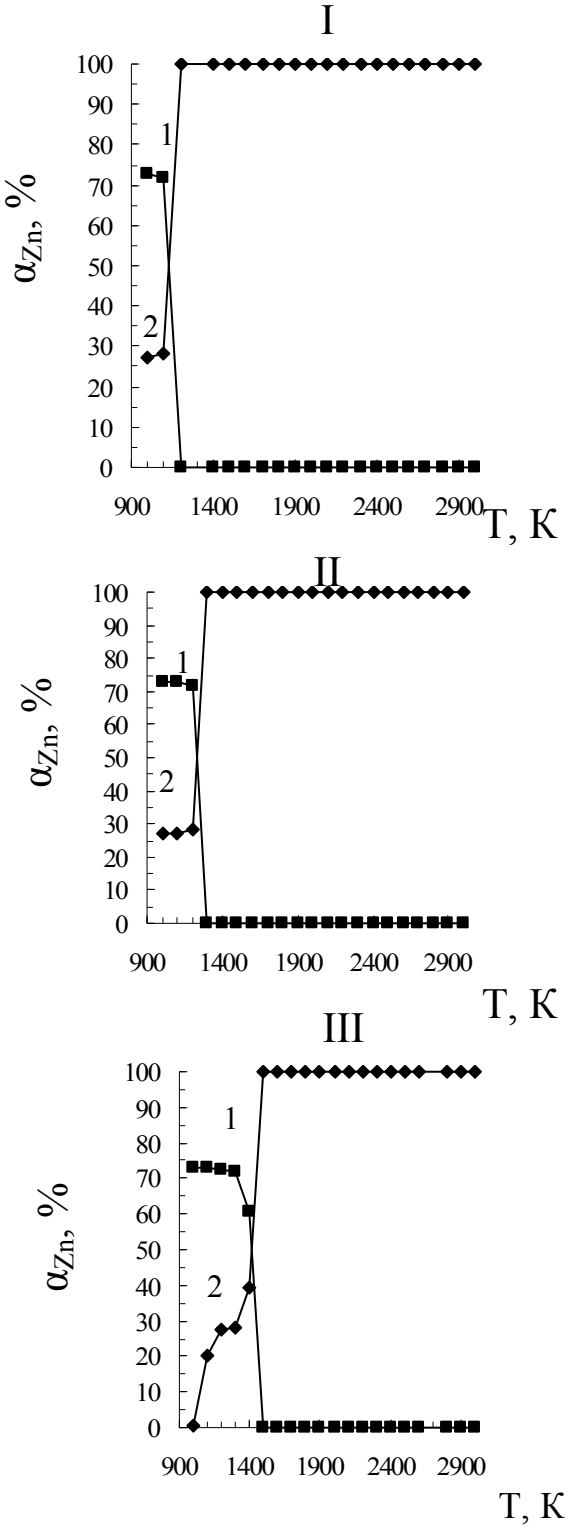
Рисунок 49- Влияние температуры (Т) на степень распределения Pb (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс, при количестве углерода = 100%



I- P=0.001МПа, II- P=0.01МПа, III- P=0.1МПа

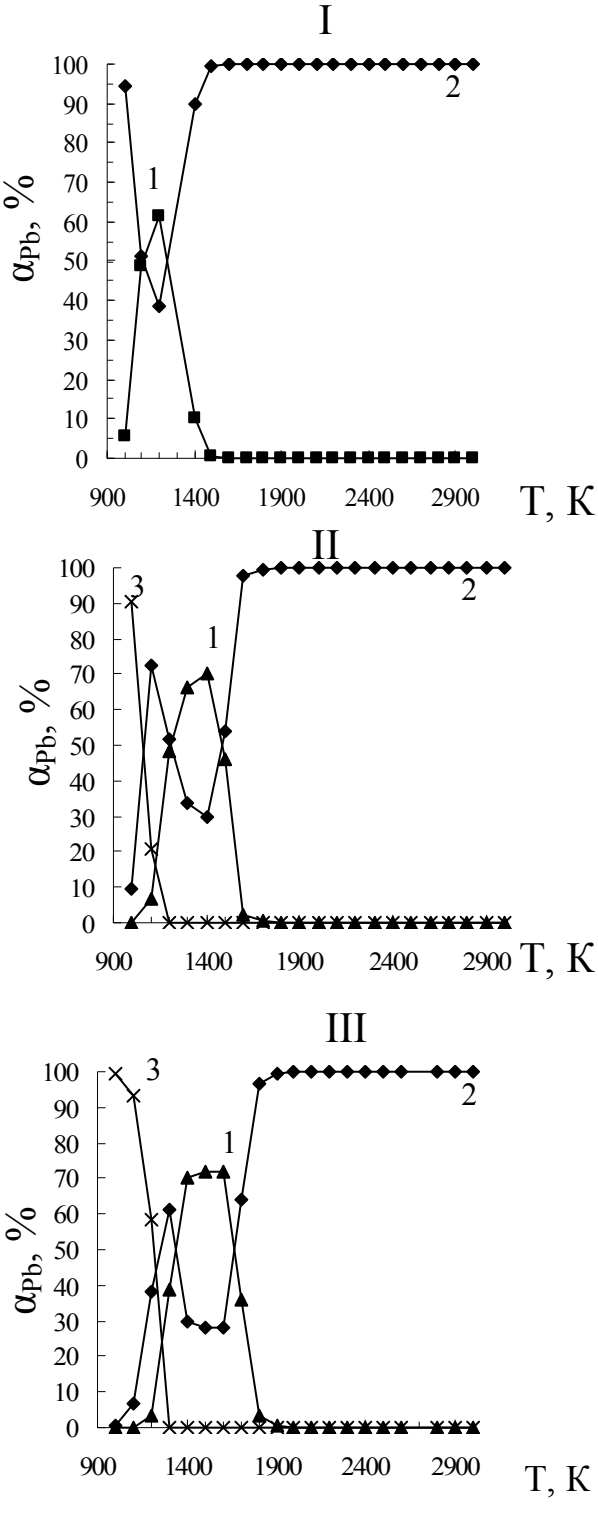
1-SiO_2 k, 2-SiCk, 3-SiO, 4-Si, 5-Si_2C, 6-SiC_2 7-SiS, 8-$Na_2Si_2O_5$k, 9-$K_2Si_4O_9$k, 10-$CaSiO_3$k, 11-$MgSiO_3$k, 12- Si_2, 13-Si_3C

Рисунок 50- Влияние температуры (Т) на степень распределения Si (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс, при количестве углерода = 130%



I- P=0.001МПа, II- P=0.01МПа,
III- P=0.1МПа
1-ZnOk, 2-Zn,

Рисунок 51- Влияние температуры (Т) на степень распределения Zn (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс, при количестве углерода = 130%



I- P=0.001МПа, II- P=0.01МПа,
III- P=0.1МПа
1-Pb, 2-PbS, 3-Pbk

Рисунок 52- Влияние температуры (Т) на степень распределения Pb (α) в системе Zn- олигонитовая руда- кокс, при количестве углерода = 130%

P = 0,1МПа (C=100%, α_{Si} = 31%; C=130%, α_{Si} = 24%)
P = 0,01МПа (C=100%, α_{Si} = 65,3%; C=130%, α_{Si} = 30,2%)
P = 0,001МПа (C=100%, α_{Si} = 76.4%; C=130%, α_{Si} = 63%)

То есть увеличение восстановителя приводит к уменьшению целевого выхода Si, что связано с увеличением доли Si, связывающегося в карбиды и сульфиды.

При нехватке восстановителя (элементный Si в системе руда-углерод не образуется. Основная часть Si (в зависимости от P) при T >1600 -1900К переходит в газообразный SiO. На поведение Si, Pb и Fe уменьшение количества восстановителя не оказывает существенного влияния.

Таким образом, увеличение количества восстановителя в шихте приводит к уменьшению степени перехода кремния в элементный (за счет увеличения перехода его в карбиды), а уменьшение количества восстановителя приводит к возрастанию доли Si, переходящего в SiO и практически полным отсутствием восстановленного элементного Si. Несмотря на полученные положительные результаты, отдельные вопросы отгонки Zn еще полностью не ясны, в частности необходимо выяснить как влияют одновременное изменение P и T на αZn в рассматриваемой системе. Поэтому нами на основе совмещения метода планирования эксперимента и термодинамического моделирования проведено исследование по влиянию давления (от 0,1 до 0,001 МПа), температуры (от 1000 до 3000К) на степень отгонки Zn в газовую фазу в системе цинк-олигонитовая руда-углерод на степень отгонки Zn в газовую фазу. С этой целью на первичном этапе при помощи программного комплекса «Астра» получена информация о восстановлении и переходе Zn в газовую фазу. Работа проводилась с использованием рототабельного планирования второго порядка. В качестве целевой выходной переменной выбрана степень изменения цинка в газовую фазу (α_{Zn}), %. Независимыми параметрами (факторами) являлись:

Температура [кодированный вид - X_1, натуральный – *T*, К];

Давление [кодированный вид – X_2, натуральный – *LgP*(МПа)]

Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 31.

Таблица 31- План проведения исследований, полученные результаты моделирования системой «Астра» возгонки цинка

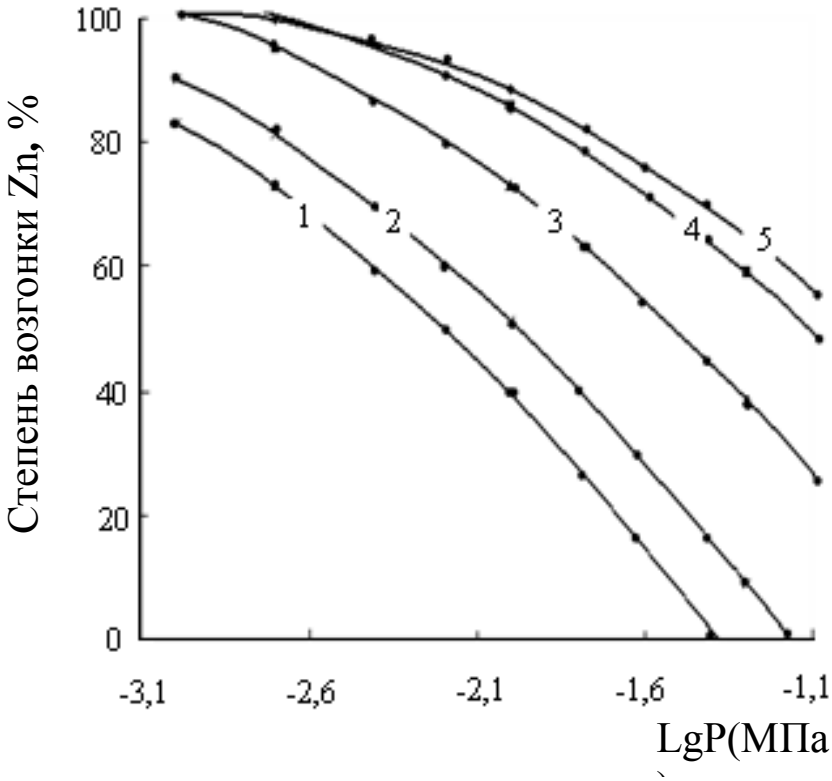
№ опыта	$T\ (X_1)$	$LgP\ (X_2)$	$\alpha_{Zn},\%_{(ис)}$	$\alpha_{Zn},\%_{(рас)}$
1	1160 (-1)	-2,7 (-1)	55,21	59,06
2	1440 (+1)	-2,7 (-1)	99,1	100,0
3	1160 (-1)	-1,3 (+1)	10,12	8,91
4	1440(+1)	-1,3 (+1)	85,1	81,33
5	1500(+1,44)	-2 (0)	99,2	100,0
6	1100 (-1,44)	-2 (0)	22,4	20,54
7	1300 (0)	-1,0 (+1,44)	36,1	39,63
8	1300 (0)	-3,0 (-1,44)	92,2	88,57
9	1300 (0)	-2 (0)	71,3	73,24
10	1300 (0)	-2 (0)	74,8	73,24
11	1300 (0)	-2 (0)	71,6	73,24
12	1300 (0)	-2 (0)	75,7	73,24
13	1300 (0)	-2 (0)	72,8	73,24

На основании проведенных по плану исследований найдено уравнение регрессии:

$$\alpha_{Zn} = 1{,}16 \cdot T - 163{,}66 \cdot LgP - 0{,}00031 \cdot T^2 - 9{,}30610 \cdot LgP^2 + 0{,}07825 \cdot T \cdot LgP - 1001{,}457 \quad (69)$$

Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимы. Использование критерия Фишера подтвердило адекватность математической модели. На рисунках 53-55 приведена информация о влиянии температуры и давления в системе на отгонку цинка из цинк-олигонитовой руды при получении ферросплава. Как следует из рисунка 53 в интервале давлений *LgP* (-3÷-1), отгонка цинка из цинк-олигонитовой руды возрастает с уменьшением давления и увеличением температуры.

Об одновременном влиянии температуры и давления на форму поверхности отклика- степень отгонки Zn при получении ферросилиция можно судить по рисунку 54. Форма поверхности имеет выпукло-возрастающий характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 55. Как видно из рисунка полная отгонка Zn наблюдается по линии А-Б-В и правее ее (заштрихованная область) т.е. при Т от 1430 до 1500К и *LgP* от -1,8 (0,016 МПа) до -3() (0,001 МПа).



1-1100К, 2-1160К, 3-1300К, 4-1440К, 5-1500К

Рисунок 53- Влияние температуры и давления на степень отгонки цинка

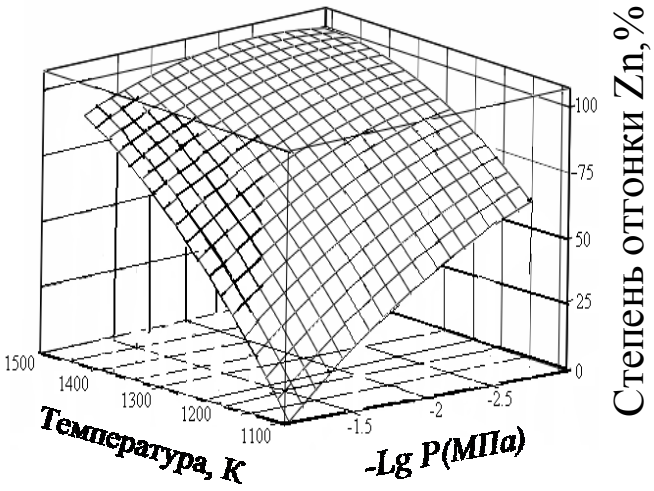
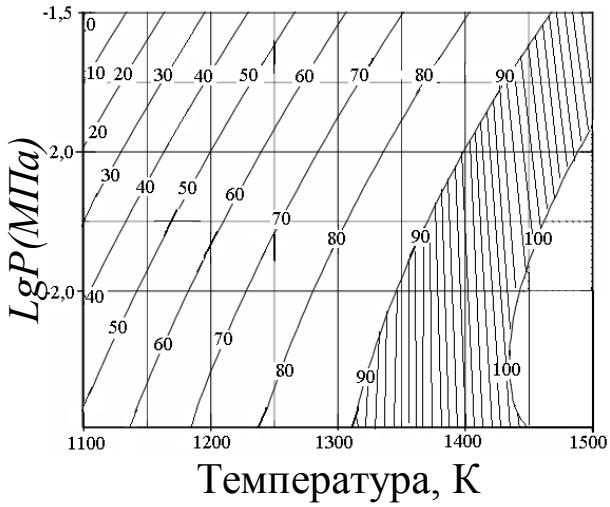


Рисунок 54- Влияние температуры и давления на форму поверхности отклика – степень отгонки Zn при получении ферросилиция.



Цифры на линиях - степень отгонки Zn

Рисунок 55- Влияние температуры и давления на форму изолиний- степень отгонки Zn

Аналогичным образом была изучена степень возгонки Pb при получении ферросплава из цинк-олигонитовой руды (рисунок 56). В качестве целевой выходной переменной выбрано α_{Pb} – степень перехода Pb в газовую фазу, %. Входными параметрами (факторами) являлись: Температура, (К); давление системы, (LgP)

Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 32.

Таблица 32- План и результаты экспериментов

№ опыта	К *(X_1)*	LgP *(X_2)*	αPb, % (ис)
1	1216,3 (-1)	-2,7 (-1)	53,9
2	1783,6 (+1)	-2,7 (-1)	100
3	1216,3 (-1)	-1,3 (+1)	21,1
4	1783,6 (+1)	-1,3 (+1)	63,6
5	1901,092 (+1,44)	-2 (0)	100
6	1098,808 (-1,44)	-2 (0)	22,2
7	1499,95 (0)	-1,010 (+1,44)	39,3
8	1499,95 (0)	-2,990 (-1,44)	98,9
9	1499,95 (0)	-2 (0)	48,1
10	1499,95 (0)	-2 (0)	53,6
11	1499,95 (0)	-2 (0)	49,1
12	1499,95 (0)	-2 (0)	53,9
13	1499,95 (0)	-2 (0)	49,4

На основании данных таблицы 35 адекватные уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

$$\alpha_{Pb} = 50{,}82+24{,}828\cdot x_1-19{,}185\cdot x_2+3{,}777\cdot x_1^2+7{,}777x_2^2 \ . \qquad (70)$$

Натуральный вид:

$$\alpha_{Pb} = 32{,}523-0{,}05\cdot k_1+36{,}028\cdot \lg P_2+0{,}00005\cdot k_1^2+15{,}85714\cdot \lg P_2^2 \ . \qquad (71)$$

На рисунке 56 приведена информация о влиянии температуры и давления на форму поверхности отклика-содержания Pb в газовой фазе при получении ферросилиция Форма поверхности имеет провисающий характер. Вертикальные сечения поверхности показаны на рисунке 57. Как видно из

рисунка наибольшей ~ 100% отгонке свинца отвечает область с LgP≤ -2,5 и температура процесса более 1600К.

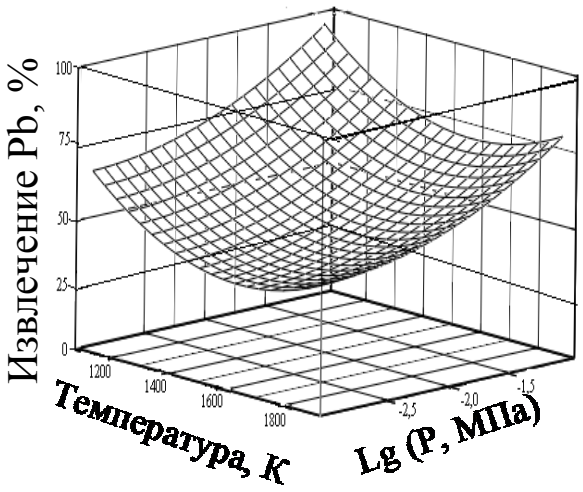
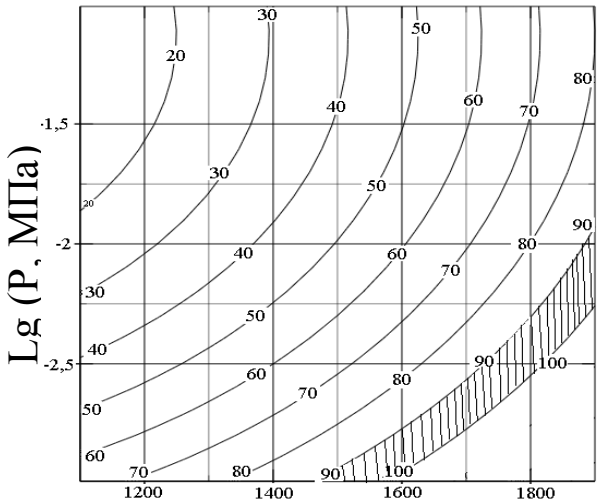


Рисунок 56- Влияние температуры и давления на форму изолиний- извлечение Pb в газовую фазу



Цифры на линиях - Извлечение Pb в газовую фазу, %

Рисунок 57- Влияние температуры и давления на форму изолиний - извлечение Pb в газовую фазу

6 Кинетические закономерности восстановления Zn из цинк-олигонитовой руды

Предложенный нами способ переработки руды предусматривает одновременное восстановление Zn, Pb, Si и Fe с отгонкой Zn и Pb в газовую фазу и переводом Si и Fe в ферросплав. Поэтому для определения оптимальных параметров извлечения цинка из руды необходима информация о кинетических закономерностях его восстановления.

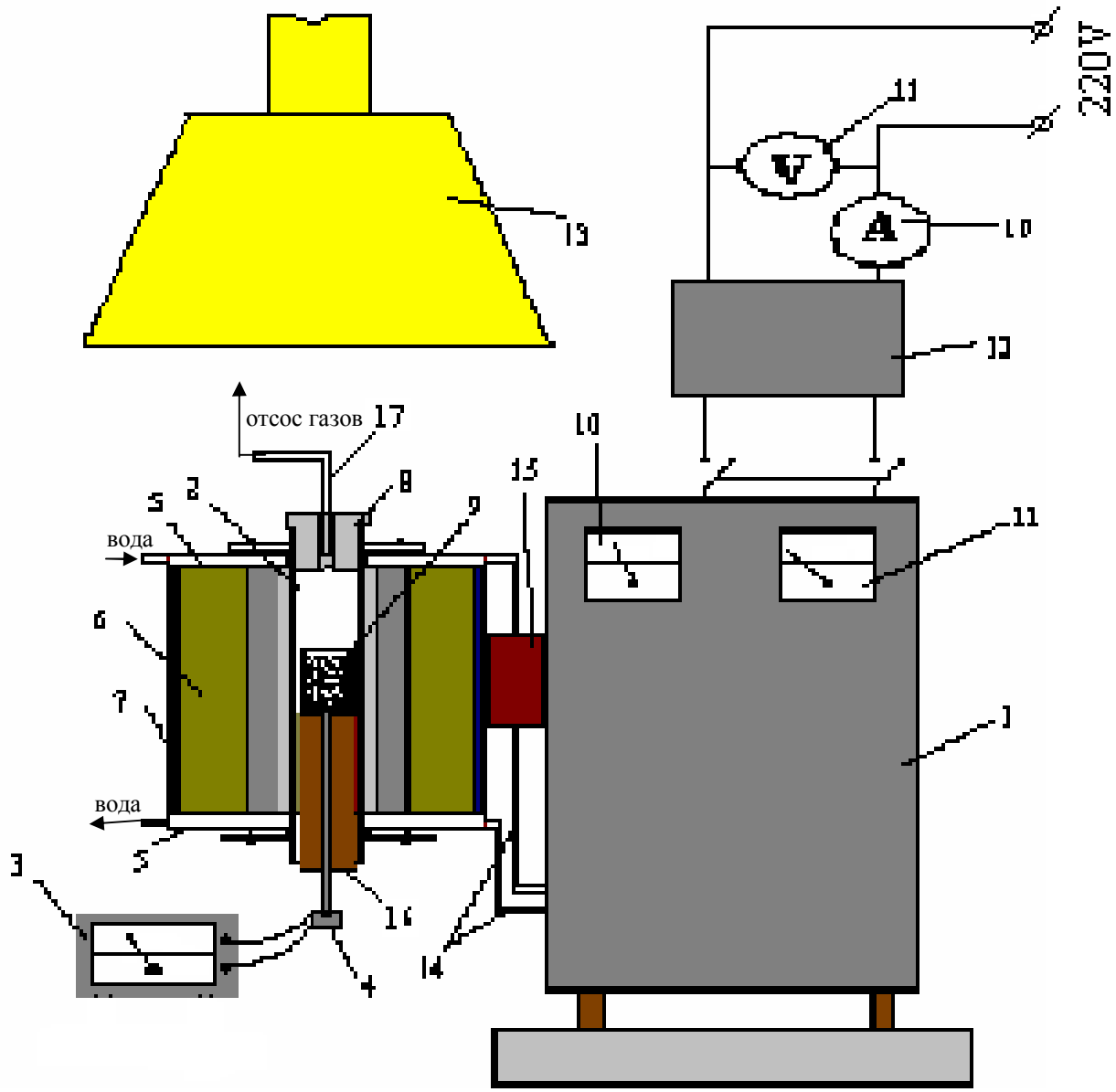
Исследования проводили на печи Таммана при температуре (Т)- 1773, 1873, 1973К и продолжительности (τ)- 10, 15, 20, 28, 40, 55 мин. Схема установки приведена на рисунке 58. Степень отгонки Zn определяли по разнице между его количеством в исходной руде, шлаке и ферросилиции. Перед проведением опытов руду подвергали сушке при температуре 150°С в течение 60 мин. Руду массой 100г помещали в графитовый тигель с внутренним диаметром 5 см, высотой 10 см и толщиной стенки 0,5 см (9), который загружали в печь, разогретую до необходимой температуры. Телом сопротивления в печи является графитовая труба- нагреватель (2), имеющая внешний диаметр 8 см, толщину стенки 0,8 см и высоту 70 см. В течение плавки проводили отсос газов из реакционного пространства через кварцевую трубку (17). После проведения опытов графитовый тигель извлекался из печи и охлаждался. Остаток в тигле (металлизированная фаза и шлак) подвергались анализу на Zn, Fe и Si атомно- абсорбционным методом на приборе ААС и по методике [115]. Степень извлечения цинка в газовую фазу (α_{Zn}) определялась по разнице масс загруженного с клинкером металла и металла перешедшего в шлак и сплав. Температура в печи измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Регистрация температуры осуществлялась милливольтметром типа МПП-154 М , а переход Zn в возгоны определяли из выражения:

$$\alpha_{Zn} = \frac{G_{кл.} \times C_{Zn}(p) - G_{спл.} \times C_{Zn}(спл) - G_{шл.} \times C_{Zn}(шл)}{G_{кл.} \times C_{Zn}(p)} \times 100; \qquad (72)$$

где: $G_{спл}$- масса получаемого ферросплава, г;

$G_{шл}$- масса получаемого шлака, г;

G_P- масса исходной руды, г;
C_{Zn}(р)- соответственно содержание в руде Zn, %;
C_{Zn}(спл)- соответственно содержание в сплаве Zn,%;
C_{Zn}(шл)- соответственно содержание в шлаке Zn,%.



1-трансформатор, 2-графитовая труба-нагреватель, 3-миливольтметр, 4-термопара, 5-верхняя и нижняя крышки с водяным охлаждением, 6-изоляция, 7-кожух, 8-пробка, 9-графитовый тигель с шихтой,10-амперметр, 11-вольтметр, 12-терристорное устройство, 13-вытяжной зонт, 14- шланги для водяного охлаждения,15-медная шина, 16-поставка из огнеупорного материала, 17- кварцевая трубка

Рисунок 58- Схема лабораторной установки

В опытах использовали цинк-олигонитиовую руду, содержащую: ??% ZnO; 1,7% PbO; 42,6% SiO_2; 12,9% Al_2O_3; 20,2 Fe_2O_3. Уголь Шубаркульского месторождения, характеризовался следующими характеристиками: $V_г$=35-44%; A^c=4-8%; W^p=12-14%; $C^г$=72-76%; $H^г$=5-6%; $S^г$=0,3-0,5%; $O^г$=24-27%; $Q^г$=7200-7400 ккал/кг. Зола угля содержит 54-57%SiO_2; 25-29%Al_2O_3; 8-11%Fe_2O_3; 4-5%$\sum$ CaO+MgO; 2-3%$\sum K_2O+Na_2O$; 0,05-0,2% P. Кокс содержал 86%C; 10,9% золы; 1,8% летучих; 0,8%H_2O; 0,5%S.

На рисунке 59 и в [116], приведена информация о влиянии температуры и продолжительности опытов на α_{Zn} из руды, из которого следует, что α_{Zn}>90% наблюдается при T=1773К и τ=12 мин. При увеличении температуры до 1973К в течение 40 мин α_{Zn} возрастает до 99,0%. При этой температуре основное количество Zn (96%) отгоняется в первые 20-22 мин.

Обработка полученных экспериментальных данных проведена при помощи уравнения [131]:

$$\alpha = 1 - \exp[-k \times t^n]; \qquad (73)$$

Как правило, уравнение (73) часто используется для описания различных процессов. Это связано с простотой методов расчета констант "n" и "k" и гибкостью уравнения (97) [118]. В данной работе уравнение (73) использовано для получения математической зависимости α_{Zn}= f(T,τ), в которой "n" и "k" носят эмпирический характер. Для определения "кажущейся энергии активации" ($E_{каж}$) процесса в соответствии с [132-134] нами для фиксированной α_{Zn} определялась скорость процесса (V) посредством дифференцирования уравнения (73) [135]:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \times k^{1/n}[-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \times (1-\alpha). \qquad (74)$$

Для определения параметров «k» и «n» при каждой температуре строились зависимости в координатах lg[-lg(1-α)]-lg τ (рисунок 60).

После обработки линий (рисунок 61) получили следующие значения «n» и «k»

1773К	n = 0.4144;	k =0,583156
1873К	n = 0.4432;	k =0,657507
1973К	n = 0.472;	k =0,732348

Затем было определено влияние Т на изменение коэффициентов «n» и «k» (рисунок 61)

$$n = 0{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}0962 \quad (75)$$

$$k = 0{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}7395 \quad (76)$$

Подставляя выражение (75) и (76) в уравнение (73) получим обобщенную зависимость $\alpha_{Zn} = f(T,\tau)$:

$$\alpha_{Zn} = 1 - \exp[-(0{,}0003 \times T - 0{,}0962) \times \tau^{(0{,}0007 \times T - 0{,}7395)}]. \quad (77)$$

Сопоставление полученных значений α_{Zn} экспериментальными приведено в таблице 33.

Таблица 33- Сопоставление экспериментальных и расчетных значений α_{Zn} из цинк-олигонитовой руды.

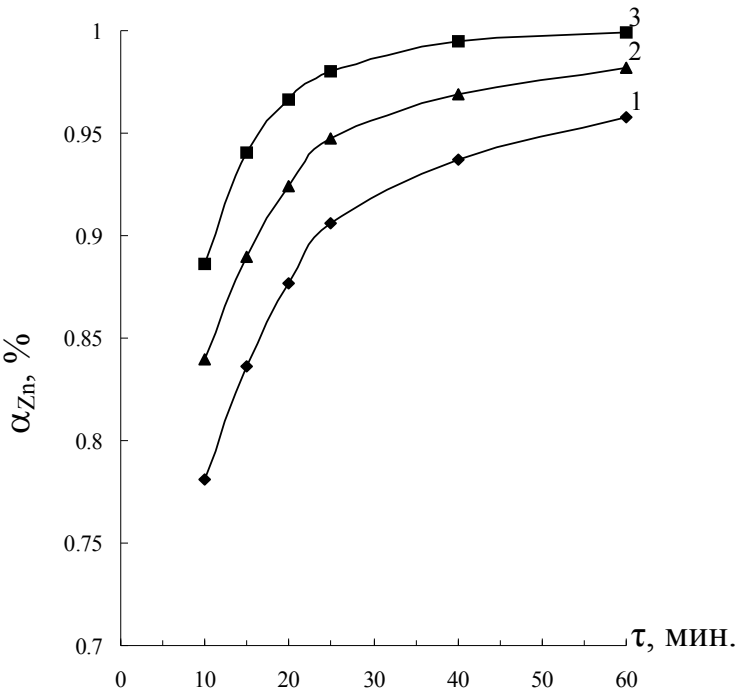
τ, мин.	1773К			1873К			1973К		
	эксп.	расчет	откл.,%	эксп.	расчет	откл.,%	эксп.	расчет	откл.%
10	0,78	0,76	2,5	0,84	0,82	1,8	0,87	0,88	0,1
15	0,84	0,82	2,3	0,89	0,89	0,2	0,93	0,94	-1,1
20	0,88	0,86	2,0	0,92	0,92	-0,04	0,96	0,97	-1,0
25	0,91	0,89	2,0	0,95	0,951	0,05	0,97	0,98	-0,7
40	0,94	0,94	-0,1	0,97	0,98	-1,0	0,99	0,99	-0,9
60	0,96	0,97	-0,9	0,98	0,99	-1,0	0,99	0,99	-0,6

Как следует из таблицы 33 полученное уравнение довольно хорошо описывает влияние Т и τ на α_{Zn}. (Максимальное отклонение составляет +2,5%). Это послужило поводом для определения скорости процесса (V_{Zn}), которое определялось дифференциированием уравнения (2):

$$V_{Zn} = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \times k^{1/n} \times [-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \times (1-\alpha) \quad (78)$$

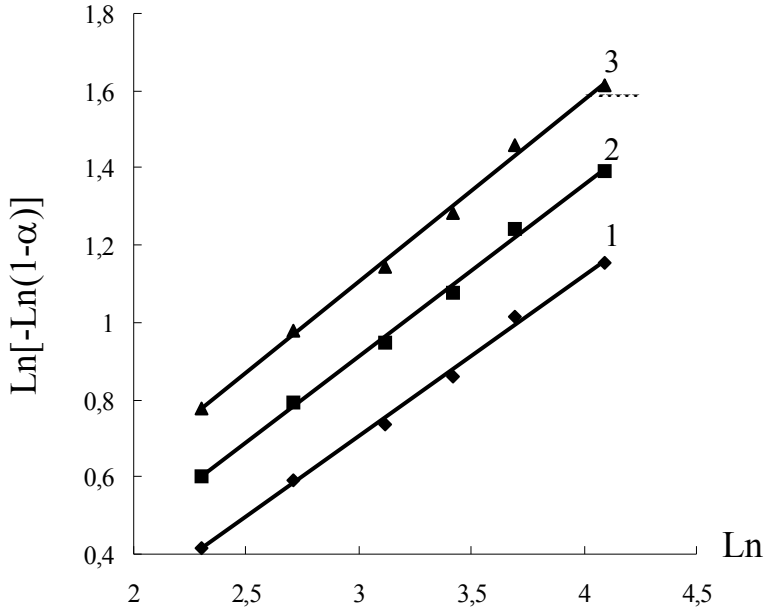
Поставляя выражения (72) и (73) в уравнение (78) получили зависимость изменения скорости отгонки Zn (доли/мин) [36]:

$$V_{Zn} = \frac{d\alpha}{d\tau} = (0{,}0007 \times T - 0{,}7395) \times (0{,}0003 \times T - 0{,}0962)^{1/(0{,}0007 \times T - 0{,}7395)} \times$$
$$\times [-\ln(1-\alpha)^{1-1/(0{,}0007 \times T - 0{,}7395)}] \times (1-\alpha) \quad (79)$$



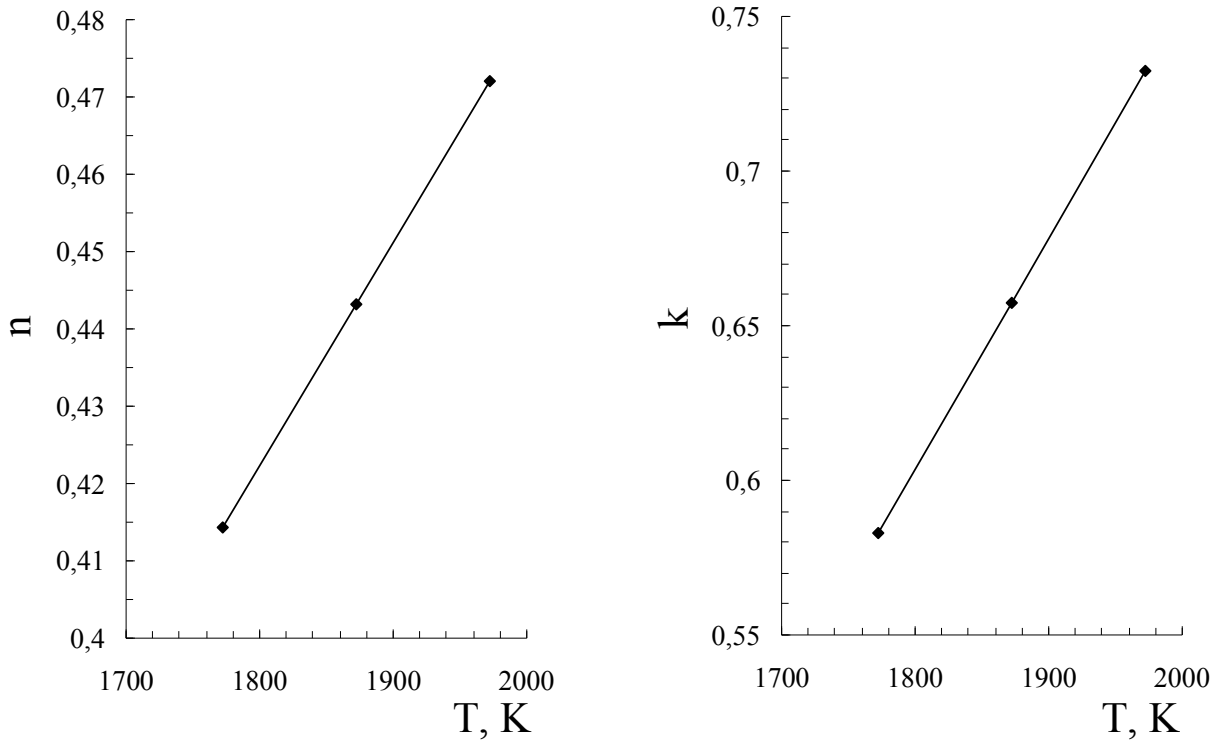
1- 1773К, 2- 1873К, 3- 1973К,

Рисунок 59- Влияние температуры (Т) и продолжительности опытов (τ) на степень отгонки (α_{Zn}) из шихты следующего состава: цинк - олигонитовая руда-60%, $Fe_{стружка}$-18%, кокс- 7% и уголь-15%



1- 1773К, 2- 1873К, 3- 1973К,

Рисунок 60- Применимость уравнения $\alpha = 1-\exp(-k\cdot\tau^n)$ для описания отгонки цинка (α_{Zn}) из шихты следующего состава: цинк-олигонитовая руда-60%, $Fe_{стружка}$-18%, кокс- 7%, и уголь-15%



1- параметр «n»; 2- параметр «k»

Рисунок 61- Влияние температуры на параметры «n» и «k» уравнения () при восстановлении Zn из руды месторождения Жайрем

На основании уравнения (79) была рассчитана скорость процесса α=0,7; 0,8 и 0,9 долей (таблица 34)

Таблица 34- Влияние температуры на скорость восстановления Zn из руды при фиксированной степени протекания процесса

Т, К	V, доля/мин		
	V(0,7)*	V(0,8)	V(0,9)
1773	$26{,}02\cdot10^{-3}$	$11{,}51\cdot10^{-3}$	$3{,}47\cdot10^{-3}$
1873	$40{,}88\cdot10^{-3}$	$18{,}93\cdot10^{-3}$	$6{,}05\cdot10^{-3}$
1973	$59{,}47\cdot10^{-3}$	$28{,}65\cdot10^{-3}$	$9{,}59\cdot10^{-3}$

*)- В скобках доля протекания процесса

Параметр $E_{каж}$ определялся нами (из зависимости lgV=f(1/T)) для нескольких уравнений α: 0,7; 0,8 и 0,9. Полученные следующие значения $E_{каж}$ (таблица 36).

Таблица 35- Влияние степени восстановления Zn из руды месторождения Жайрем на $E_{каж}$ процесса.

α_{Zn}, %	70	80	90
$E_{каж}$, кДж/моль	120	132	148

Полученные значения $E_{каж}$ (таблица 35) свидетельствуют о том, что процесс отгонки Zn из цинк-олигонитовой руды сдерживается соответственно восстановлением Zn [136] (а не последующей его отгонкой). Причем по мере развития процесса роль собственно восстановления возрастает. В этом случае для интенсификации процесса необходимо увеличить температуру.

7 Электротехнологические закономерности переработки труднообогатимой руды месторождения Шалкия

Являясь разновидностью пирометаллургических процессов, электротермический процесс обладает одной отличительной особенностью – использования электрической энергии для достижения необходимой технологической температуры. Оптимальные условия достижения этой температуры определяются особенностями преобразования электрической энергии в тепловую, в частности электрическими свойствами твердых шихт, расплавов, а также условий горения электрической дуги. В настоящем разделе приведены результаты исследований электрических эакономерностей переработки труднообогатимых руд.

7.1 Электросопротивление твердой шихты

Известно, что основным свойством шихты, влияющим на распределение тока и мощности в ванне руднотермической печи является ее электропроводность, которая в свою очередь зависит от ряда электротехнологических параметров: материала, гранулометрического состава, давления столба шихты и температуры среды [136].

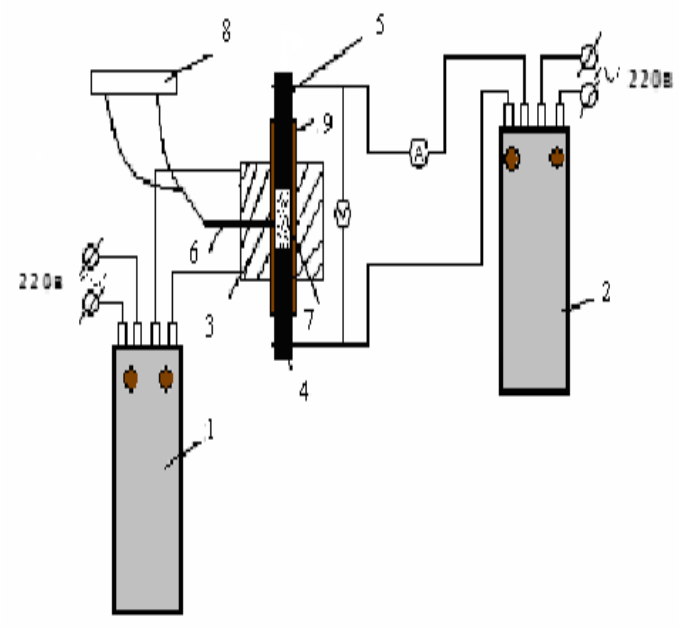
В работе исследовалось влияние температуры, типа восстановителя (кокс, смесь кокс+уголь) на удельное электросопротивление шихт на основе руды Шалкия, рассчитанных для получения ферросилиция марок ФС25. Состав изучаемых шихт представлен в таблице 36.

Таблица 36- Состав шихты для получения ферросилиция различных марок

Шихта для ферросилиция марки	Состав шихты, %			
	руда	железная стружка	Кокс	Уголь
ФС25	55	31	14	-
ФС25	51,4	28,97	6,54	13,08

Схема установки представлена на рисунке 62. В схеме, силовой участок включает в себя трансформатор РНО-250 (1,2) и электропечь (3). Измерительный участок содержит графитовые электроды (4,5), исследуемый материал (7), вольтметр и

амперметр. Для измерения температуры использовались термопара (6) и милливольтметр марки МПП-154 М (8). Давление, оказываемое верхним электродом на столб шихты составило 0,19 кг/см^2.



1,2-автотрансформаторы РНО, 3-электропечь, 4,5-графитовые электроды, 6-термопара, 7-исследуемый материал, 8-милливольтметр, 9- электроизоляционная труба.

Рисунок 62- Схема установки для изучения электросопротивления шихты

Исследование электросопротивления проводили следующим образом: на нижний измерительный электрод, находящийся в электроизоляционной трубе засыпали пробу (шихту). На пробу устанавливали второй измерительный электрод с грузом. Включали электропечь и производили замеры тока и напряжения. Удельное электросопротивление (ρ) шихты, определяли по формуле:

$$\rho=(U/I) \cdot (S/h), \qquad (80)$$

где: U-напряжение на измерительных электродах, В;

I- сила тока в измерительной цепи, А;

S-площадь поперечного сечения измерительной ячейки, см^2;

h-высота измерительной ячейки, см.

В нашем случае S/h= 2,419 см, поэтому р (ом•см) определялось из выражения

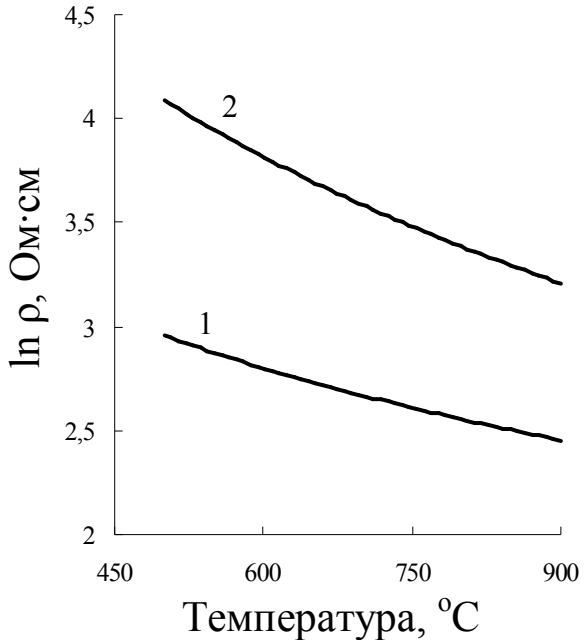
$$\rho=(U/I) \cdot (2{,}419). \qquad (81)$$

Определение влияния температуры на удельное электросопротивление проводили в интервале температур от 450 до 900^{o}C, т.е., в интервале соответствующем процессам зоны твердофазовых процессов [137], в которой происходит высокоскоростной пиролиз угля [138].

На рисунке 63, показана зависимость ρ шихты получения ФС25 от температуры. Как видно ρ при использовании смеси угля с коксом выше чем при использовании только кокса. Зависимость ρ=f(T) для шихты получения ФС25 имеет вид:

Шихта на коксе: $\ln \rho = 8{,}2682 - 0{,}8547 \cdot \mathrm{Ln}(t)$ (82)

Шихта на коксе и угле: $\ln \rho = 13{,}418 - 1{,}501 \cdot \mathrm{Ln}(t)$ (83)



1- восстановитель-кокс, 2- восстановитель-кокс+уголь

Рисунок 63- Влияние температуры и типа восстановителя на удельное электросопротивление шихты для получения ферросилиция марки ФС25

Таким образом, на основании изучения ρ шихты получения ферросилиция установлено, что добавление угля к коксу увеличивает ρ. Использование угля в качестве восстановителя при выплавке ферросилиция в руднотермической печи позволяет увеличить зону твердофазовых процессов, а также добиться более низкой посадки электродов, что благоприятно отражается

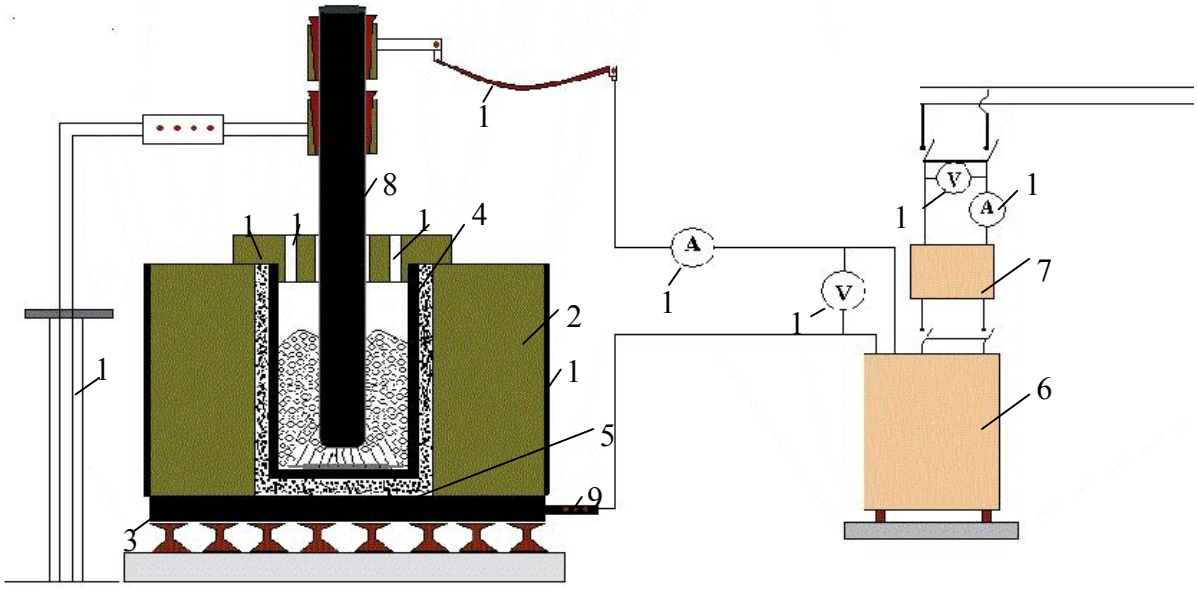
на протекании процесса (в частности на уменьшение перехода кремния в печные газы и увеличение в ферросплав) [139].

7.2 Электросопротивление расплава ванны печи

Электротермическая восстановительно-возгоночная переработка металлсодержащего сырья с получением конденсированных продуктов (штейн, свинец, ферросплавы) и отгонкой легколетучих соединений и элементов [140, 50, 136] отличается образованием значительного количества расплава, формирующегося из исходных сырьевых компонентов и шлаков. Состав такого расплава (а следовательно и его проводимость) не постоянны. Природа проводимости расплавов в таких процессах до настоящее время в полной мере не ясна [141], т.к. по-видимому расплав наряду с ионной проводимостью обладает и электронной проводимостью, обусловленной наличием в расплаве капель исходной железной стружки и образующегося ферросплава. На проводимость расплава в печи оказывает влияние и дуговой разряд, который укрыт расплавом. Для определения влияния компонентов шихты на проводимость ванны необходимо проведение исследований в идентичных условиях, с одним и тем же погружением электрода в расплав. В настоящей работе нами приводятся результаты исследований проводимости расплава при переработке труднообогатимой руды месторождения Шалкия с получением ферросплава и цинксодержащих возгонов. Схема установки, на которой проводились исследования, приведена на рисунке 64. Методика определения электросопротивления заключалась в следующем: после полного проплавления шихты и образования расплава, электрод опускался в низ до упора для определения положения электрода при нулевом расстоянии электрод - под. Далее при работающей печи электрод поднимался и в момент исчезновения тока в цепи определялась высота расплава. Затем электрод заглублялся в расплав на необходимую величину и замерялись сила тока *(I)* и напряжение *(U)*. Период проплавления шихты составлял 45 мин. Удельное электросопротивление расплава (ρ) определялось по формуле:

$$\rho = R \cdot \pi \cdot d_э = \frac{U}{I} \cdot \pi \cdot d_э \qquad (84)$$

где: $d_э$ – эквивалентный диаметр электрода, который в виде полусферы, погружен в расплав.



1– Кожух печи, 2– хромомагнезитовая футеровка, 3– углеграфитовая подина, 4 – графитовый тигель,5 – углеграфитовая «подушка», 6 – трансформатор ОСУ-80, 7 – терристорный регулятор, 8 – графитовый электрод,9 – нижний токоподвод, 10 – 13 контролирующие амперметры и вольтметры, 14 – механизм перемещения электрода, 15 – гибкая часть короткой сети, 16 – отверстие для вывода газов, 17 – отверстие для загрузки шихты, 18 – крышка печи.

Рисунок 64- Схема установки для электроплавки руды и замера проводимости расплава

Использование этой формулы основано на предположении, что механизм стекания тока, погруженного в расплав, подобен механизму стекания тока с электрода, имеющего форму полусферы с диаметром $d_э$ (рисунок 65). Определение $d_э$ проводили исходя из равенства $S_э = S_т + S_б$

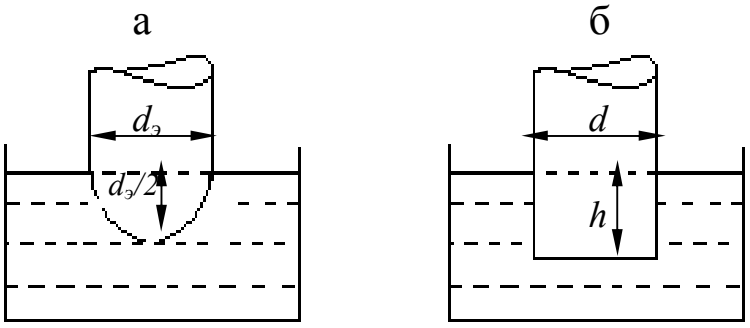
где: $S_э$- площадь полусферы с эквивалентным радиусом $R_э = d_э/2$ (по рисунку 65);

$S_т$ – площадь торца электрода экспериментальной установки с радиусом = d/2 см;

$S_б$ – площадь боковой части электрода, экспериментальной установки, погруженного в расплав на глубину h

Или $$S=2\cdot\pi\cdot R_э^2=\pi\cdot(d/2)^2+\pi\cdot d\cdot h. \quad (85)$$

Имея в виду, что d и h соответственно равны 3,25 и 2 см, получили, что $R_э$=3,43 см и $d_э$=6,86 см.



$d_э$- эквивалентный диаметр электрода; d- реальный диаметр электрода;
h- глубина заглубления электрода в расплав
а) – модельный вариант, б) –реальный вариант

Рисунок 65 –Разрез ванны печи

Исследование проводили методом планирования экспериментов [125, 126]. Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии оценивалась с использованием критерия Стьюдента. Проверка адекватности математической модели проводилась с использованием критерия Фишера. Для автоматизации обработки результатов использовалась специальная программа для персонального компьютера на базе системы MsExcel, используемая в среде системы MsWindowsXP. Это позволило в ходе диалога практически мгновенно получать все необходимые результаты расчетов и обеспечить поиск оптимальных режимов проведения процесса.

В качестве целевой выходной переменной выбрано удельное электросопротивление (ρ) расплава, ом·см, а независимыми переменными - количество железной стружки (Z_1), кокса (Z_2) и угля (Z_3),% от массы руды. В опытах использовали труднообогатимую руду Шалкиинского месторождения, содержащую, масс.% 42,5-SiO_2, 12,9-Al_2O_3, 18,1-Fe_2O_3., 2,8-CaO, 1,2-MgO, 1,62-Zn, 1,78-Pb, 0,23-S. В качестве длиннопламенного газового некоксующегося угля использовали уголь Шубаркульского месторождения фракции 5-10 мм, который характеризовался следующими характеристиками: $V_г$=35-44%; A^c=4-8%; W^p=12-14%; $C^г$=72-76%; $H^г$=5-6%; $S^г$=0,3-0,5%; $O^г$=24-27%; $Q^г$=7200-7400 ккал/кг. Зола угля содержит 54-57%SiO_2; 25-

29%Al_2O_3; 8-11%Fe_2O_3; 4-5%∑ CaO+MgO; 2-3%∑K_2O+Na_2O; 0,05-0,2% P. Кокс фракции 5-10 мм содержал 86%C; 10,9% золы; 1,8% летучих; 0,8%H_2O; 0,5%S. В опытах использовали железную стружку углеродистой стали фракции 3-5 мм. Перед шихтовкой руда была раздроблена до фракции 3-10 мм и просушена при температуре 130 ± 5°C в течение 1,5 часа. Исходные компоненты тщательно перемешивались. Подготовленная шихта массой 5 кг порциями загружалась в графитовый тигель d = 20 см, находящейся в электрической однофазной одноэлектродной печи. Печь питалась от однофазного печного трансформатора марки ОСУ- 80, с терристорным регулятором мощности. Мощность печи регулировалась от 0 до 30 кВт. На основе предварительных экспериментов выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 37).

Таблица 37- Исходные данные для планирования экспериментов

Переменные	Кодированный вид			Натуральный вид		
	X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	Z_3
Нижний уровень	-1	-1	-1	25	5	10
Верхний уровень	+1	+1	+1	55	20	40
Нулевой уровень	0	0	0	40	12,5	25
Интервал варьирования	Δ	Δ	Δ	15	7,5	15
Плечо + α	+1,68	+1,68	+1,68	65	25	50
Плечо – α	-1,68	-1,68	-1,68	15	0	0

План и результаты проведенных экспериментов в натуральном масштабе переменных приведены в таблице 38.

Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимы. Использование критерия Фишера подтвердило адекватность математической модели. На основании данных таблицы 39, получены следующие уравнения регрессии:

Кодированный вид:

$$\rho_{эк}=0,71032-0,074549\cdot x_1-0,067513\cdot x_2-0,189288\cdot x_3-0,017976\cdot x_1^2-$$
$$-0,005575\cdot x_2^2+0,0458\cdot x_3^2+0,00125\cdot x_1\cdot x_2-0,01375\cdot x_1\cdot x_3-$$
$$-0,01625\cdot x_2\cdot x_3. \qquad (86)$$

Натуральный вид:

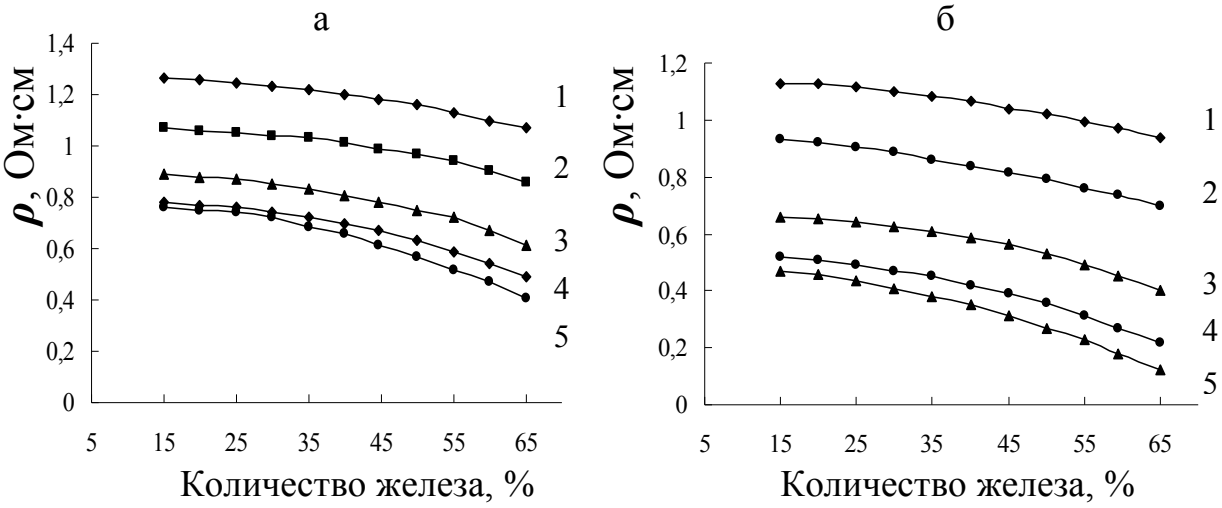
$$\rho_н = 1{,}220319 + 0{,}002941 \cdot z_1 - 0{,}00328 \cdot z_2 - 0{,}018721 \cdot z_3 - 0{,}000082 \cdot z_1^2 - -0{,}000103 \cdot z_2^2 + 0{,}000206 \cdot z_3^2 + 0{,}000011 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0{,}000061 \cdot z_1 \cdot z_3 - -0{,}0001 \cdot z_2 \cdot z_3. \quad (87)$$

Таблица 38- План и результаты экспериментов

№ опыта	Железная стружка, %	Кокс, %	Уголь, %	$\rho_{экс}$, (ом·см)	$\rho_{рас}$, (ом·см)
1	55	10	40	0,39	0,38
2	25	10	40	0,57	0,56
3	55	5	40	0,44	0,42
4	25	5	40	0,62	0,60
5	55	10	10	0,82	0,86
6	25	10	10	0,93	0,98
7	55	5	10	0,88	0,88
8	25	5	10	0,98	1,01
9	65	12,5	25	0,49	0,47
10	15	12,5	25	0,74	0,72
11	40	25	25	0,53	0,53
12	40	0	25	0,76	0,73
13	40	12,5	50	0,42	0,39
14	40	12,5	0	1,2	1,16
15	40	12,5	25	0,67	0,64
16	40	12,5	25	0,668	0,64
17	40	12,5	25	0,65	0,64
18	40	12,5	25	0,67	0,64
19	40	12,5	25	0,66	0,64
20	40	12,5	25	0,67	0,64

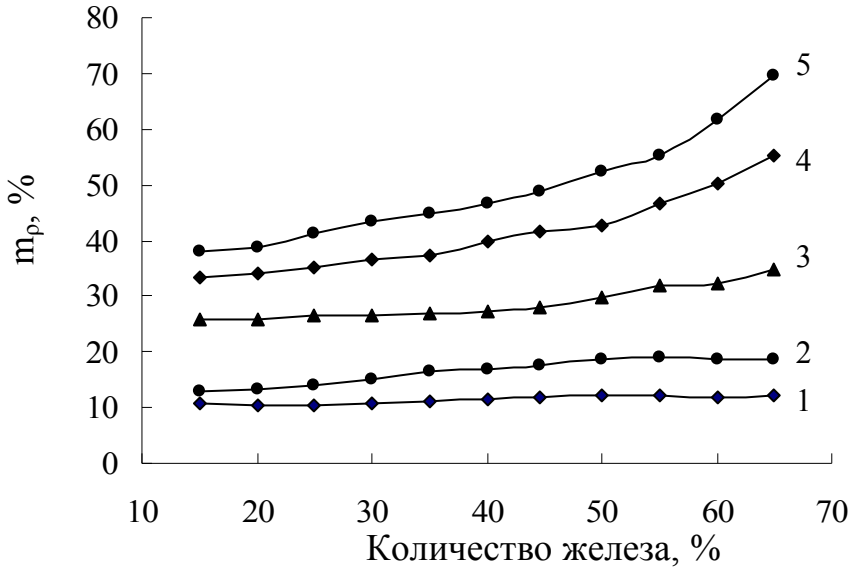
На рисунке 66 представлена информация о влиянии количества железа и угля на удельное электросопротивление расплава при отсутствии и максимальном (25-%) содержании кокса. В зависимости от соотношения шихты удельное электросопротивление изменяется от 1,25 до 0,13 ом·см. Как следует, из рисунка 66, с повышением содержания железной стружки при постоянном содержании кокса, электросопротивление расплава снижается, причем при постоянном содержании железа с увеличением содержания угля приводит к уменьшению электросопротивление расплава. Повышение содержания кокса также приводит к снижению электросопротивление расплава. Рассмотрение зависимостей

электросопротивление от количества железа и угля при увеличении содержания кокса до 25% показывает, что степень уменьшения сопротивления (m_ρ) с ростом доли угля в шихте возрастает (рисунок 67).



Содержание кокса в шихте а)- 0%; б)-25%, содержание угля: 1-0%; 2 -10%; 3 -25%; 4 -40%; 5 -50%

Рисунок 66 -Влияние количества железа, кокса и угля на удельное электросопротивление (ρ) расплава ванны



Содержание угля: 1-0%; 2 -10%; 3 -25%; 4 -40%; 5 -50%

Рисунок 67- Влияние количества железа на степень изменения удельного электросопротивления (m_ρ) расплава ванны

Степень уменьшения сопротивления (m_ρ) определяли по формуле:

$$m_\rho = \frac{\rho_0 - \rho_{25}}{\rho_0} \cdot 100\% \cdot \qquad (88)$$

где: ρ_0 –удельное электрическое сопротивление расплава при отсутствии кокса в шихте;

ρ_{25} –удельное электрическое сопротивление расплава при 25% содержании кокса в шихте;

Из рисунка 67 видно, что если в отсутствии угля степень уменьшения ρ составляет 10 -12%, то при 50% - интервал изменения степени уменьшения ρ возрастает до 35 – 70%.

На рисунке 68 приведена информация о влиянии кокса, угля при (15 и 65% содержании железа) на поверхность отклика, из которого следует, что влияние составляющих шихт на ρ носит сложный и неоднозначный характер.

Форма поверхности имеет нелинейный провисающий характер. Причем по мере увеличения содержания кокса влияние угля на сопротивление усиливается и поверхность имеет тенденцию резкого роста.

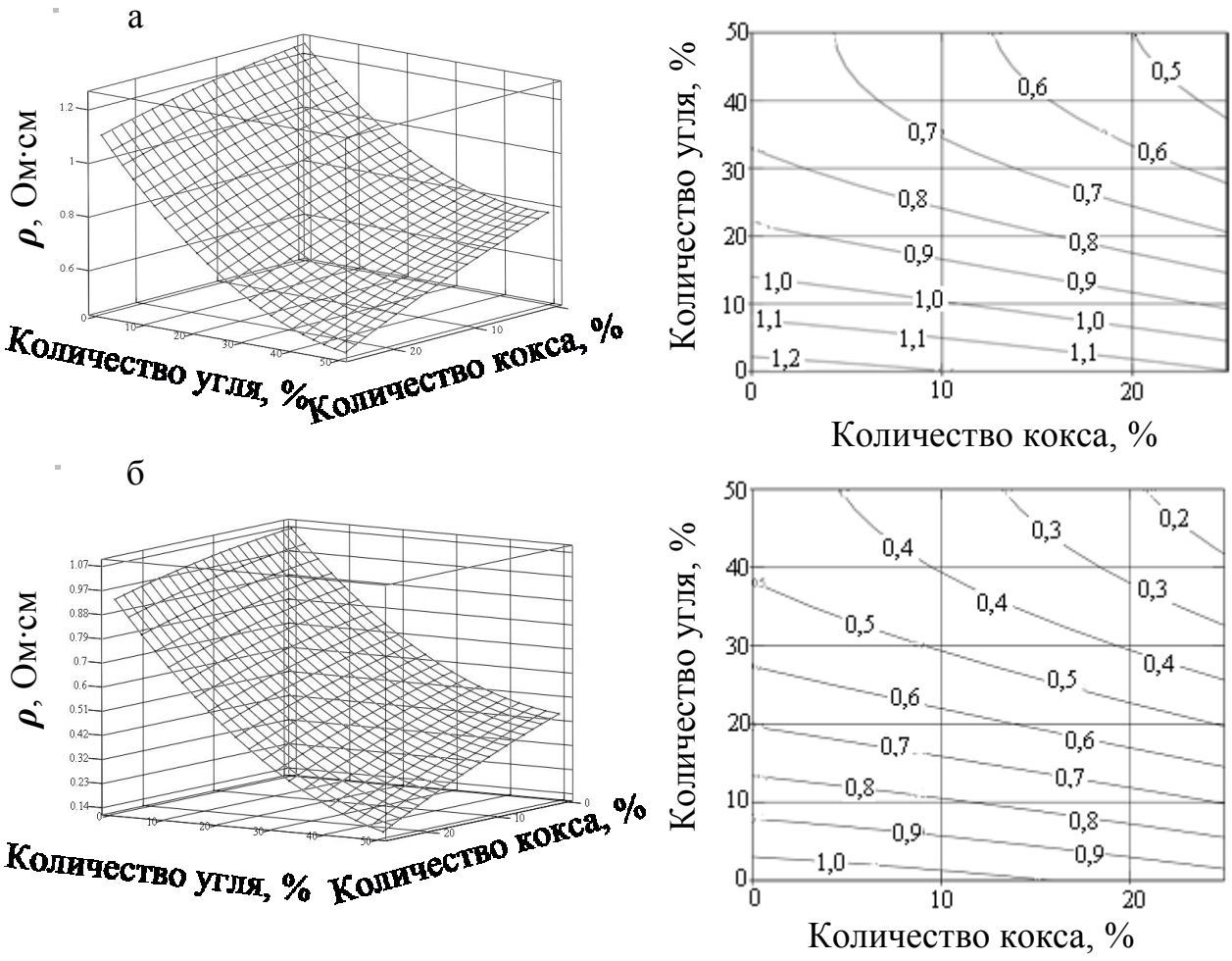
Для определения границ составов шихты на сопротивление расплава нами выполнены вертикальные сечения поверхности, показанные на рисунке с получением изолиний содержания сопротивление в ферросилиции с шагом в 0,1ом·см, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Полученные результаты приведены на рисунке 68, из которого следует, что при увеличении содержания железа в шихте значение сопротивление снижается. На увеличение сопротивление в большей мере оказывает влияние содержание угля в шихте нежели кокса [142, 143].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

-удельное электрическое сопротивление расплава ванны при получении ферросплава из шихты, содержащей руду Шалкии, кокс, уголь и Fe-стружку изменяется от 0,124 до 1,265 ом·см;

-при постоянном содержании кокса и угля в шихте увеличение железной стружки способствует уменьшению сопротивление;

-при постоянном содержании железа в шихте на изменение сопротивление в большей мере оказывает влияние содержание угля (в сравнении с коксом).



Содержание железа а) -15%, б) – 65% ;
Цифры на линиях- значение ρ (ом·см) расплава.

Рисунок 68- Влияние железной стружки, кокса и угля на форму поверхности отклика и форму изолиний значения ρ расплава

7.3 Взаимосвязь электрических и технологических режимов электроплавки руды

Важной характеристикой переработки рудного или техногенного сырья электроплавкой является оптимальный тип электрического режима (дуговой, сопротивления, смешанный), обеспечивающий максимальный выход продукта с минимальными экономическими показателями. Для различных процессов существуют свои оптимальные соотношения между мощностью, выделяемой в дуговом разряде, шихте и расплаве. Причем мощность, выделяемая в дуге, должна быть ограничена возможностями превращения целевого продукта (например

ферросплава) в парообразное состояние [140, 136]. В соответствии с современным состоянием вопроса определения оптимального электрического режима работы печи, определяющим является зависимость рабочего напряжения $(U_П)$ от мощности печи $(P_П)$ в виде:

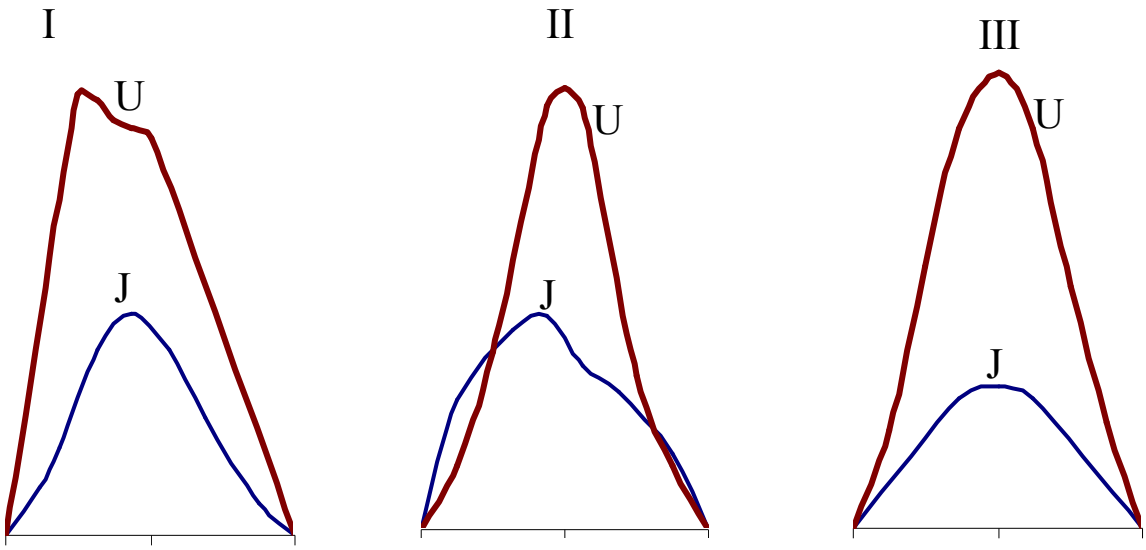
$$U_{\ddot{I}} = C \cdot Ð_{\ddot{I}}^{\ n}, \qquad (89)$$

в которой параметр «n» характеризует распределение мощности в ванне в зависимости от вида процесса. Для многошлаковых процессов (фосфор, ферромарганец, Cu-Ni штейн) n= 0,25 , а для бесшлаковых (ферросилиций, карбид кальция) n= 0,33 [144]. Параметр «с» в уравнении 89 связан с тепловым эффектом, скоростью протекания процесса, плотностью восстановителя, размерами (длина и поперечный размер) зоны в которой происходит преобразование электрической энергии в тепловую, т.е. выражение 89 отражает взаимосвязь электрических и технологических параметров процесса.

Исследование проводили посредством снятия осциллограмм тока и напряжения (и определения по ним развитие дугового разряда) с последующим анализом влияния дугового разряда на технологические показатели. Исследования проводили на установке, состоящей из одноэлектродной печи объемом 0,036м^3, (L=0,3м, h=0,4м). Шахта печи футеровалась хромомагнезитовым кирпичом. Подинный электрод был выполнен из графита. Электрод (d=0,075м) был также из графита. Печь имела летку для слива расплава и отверстие в крышке для электрода, загрузочных течек и отвода газов. Осцилографирование проводили при помощи осциллографа С1-55.

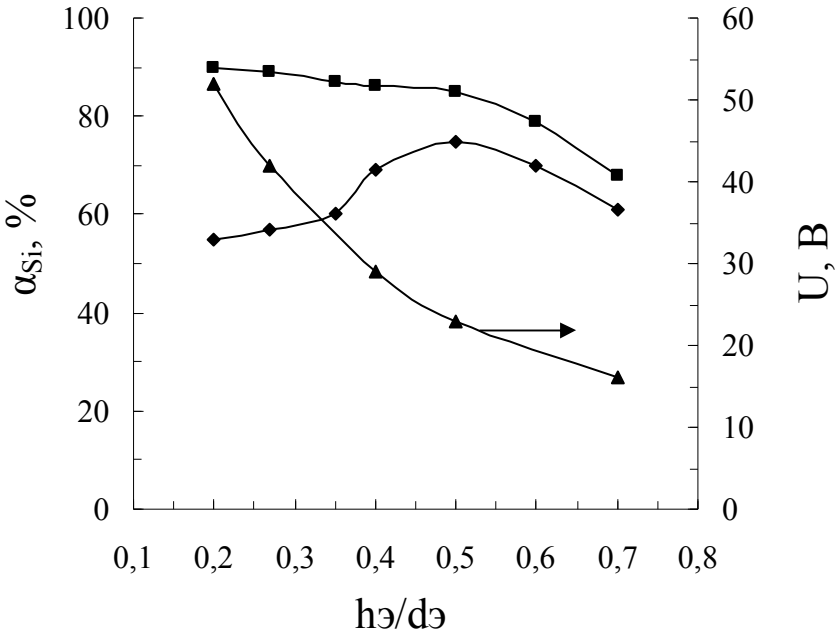
На рисунке 69 приведена осциллограмма электроплавки руды при постоянной мощности трансформатора равной 15 кВт, но с различным заглублением электрода в расплав, а следовательно с различными напряжением и током.

Как следует из рисунка 69 при небольшом заглублении электрода в расплав (≈1-1,5 см) с соотношением глубины погружения электрода в расплав ($h_э$) к диаметру электрода ($d_э$) равным 0,266 электропечь при U=40В и I=365А работает в достаточно явном дуговом режиме (имеются два максимума на кривой напряжения и отклонения тока от синусоиды при переходе его через ноль).



I) J=480A, U=30B; II) J=650A, U=23B; III) J=1000A, U=15B

Рисунок 69- Осциллограмма тока и напряжения электроплавки руды месторождения Шалкия



1-общее извлечение Si; 2- извлечение Si в сплав; 3- напряжение

Рисунок 70- Влияние отношения погружения электрода в расплав к диаметру электрода (hэ/dэ) на изменение напряжения и извлечение кремния

При этом режиме степень восстановления Si из клинкера составила 90,4%. Однако в ферросплав перешло только 57,0% Si (рисунок 70). Остальное его количество (33,4%) перешло в газовую фазу в виду высокой среднемассовой температуры в зоне дуги, связанной с потенциалом ионизации Si (7,946) и Fe (7,836) формулой Хренова [142]:

$$T_g = \frac{\left(U_{Si} - U_{Fe}\right)}{2} \qquad (90)$$

и равной 6313К, которая значительно превышает температуру кипения Si (2953К) [145].

На рисунке 69 приведены кривые напряжения и тока, а также вольт-амперная характеристика электроплавки руды при отношении $h_э/d_э$=0,5, силе тока 650А и напряжении 23В. Как следует из рисунка кривые напряжения имеют форму незаконченной синусоиды, а токовая кривая небольшие искажения при переходе тока через ноль. Это свидетельствует о том, что при $h_э/d_э$=0,5, I=650А и U=23В в ванне существует дуговой разряд не большой интенсивности. В этих условиях степень восстановления Si составила 88,9%, а в ферросплав перешло 77,6% Si. Потери Si с газом составили 11,3%.

При более глубоком погружении электрода в расплав (при $h_э/d_э$=0,7 и I=1000А, U=15В) кривая тока носит почти синусоидальный характер, а кривые напряжения имеют небольшие горизонтальные участки рисунок 70. В этом режиме печь работает в смешанном режиме (с большой долей режима сопротивления). При этом степень восстановления Si составила 68,4%. В сплав перешло 63,6% Si, а в газовую фазу 4,8%. Не высокая степень восстановления Si в этом случае объясняется практически отсутствием дугового разряда и недостаточно высокой температуры в зоне реакции.

Полученные данные показывают, что наиболее благоприятный режим переработки клинкера на ферросилиций характеризуется U=23В, I=650А и $h_э/d_э$=0,5.

Приняв для исследуемого шлакового процесса n=0,25 и учитывая, что для экспериментальной печи cosφ=0,92 и ξ= 0,85 получим выражение для расчета U_n:

$$U_n = C \cdot \left(U \cdot I \cdot \cos\varphi \cdot \xi\right)^{0,25}. \qquad (91)$$

Откуда $$C = \frac{U_n}{(U_n \cdot I \cdot \cos\varphi \cdot \xi)^{0,25}} = \frac{23}{(23 \cdot 650 \cdot 0,9 \cdot 0,86)^{0,25} \cdot 10^{-3}} = 12,43B \qquad (92)$$

т.е выражение зависимости $U_n = f(P_n)$ имеет вид:

$$U_П = 12,43 \cdot P_П^{0,25} \qquad (93)$$

Таким образом, проведенные исследования электрического режима электроплавки руды позволяют сделать следующие выводы:

-выплавка ферросилиция протекает в смешанном электрическом режиме, в котором степень развития дугового разряда возрастает при уменьшении заглубления электрода в расплав;

- степень перехода Si в сплав зависит от погружения электрода в и составляет максимальное значение при $h_э/d_э$= 0,5;

- между напряжением и полезной мощностью при электроплавке руды месторождения Шалкия найдена взаимосвязь [146]:

$$U_П = 12,43 \cdot P_П^{0,25} \qquad (95)$$

8 Определение оптимальных параметров электроплавки руд месторождения Шалкия и Жайрем с получением ферросплавов и отгонкой цинка

На основании установленных физико-химических закономерностей восстановления Fe, Si, Zn, Pb из поликомпонентных систем определялись оптимальные технологические параметры электроплавки оксидных цинксодержащих руд, месторождений Шалкия и Жайрем. Исследования проводили методом планирования эксперимента. Химический состав исходных материалов приведен в таблице 39.

Таблица 39- Химический состав исходных материалов

Компоненты	Материалы					
	Руда Шалкия	Руда * Жайрем(С)	Руда ** Жайрем(В)	Кварцит (ЮКО, п. (Высокое)	Кокс	Уголь
SiO_2	42,5	44,5	72,4	97,0	4,9	3,5
CaO	2,81	1,8	1,2	0,7	1,5	0,2
MgO	1,2	0,5	0,2	0,3	0,4	0,03
Al_2O_3	12,9	8,5	1,9	0,7	1,8	0,3
Fe_2O_3	18,1	-	6,6	0,8	2,2	1,0
Zn	1,62	2,43	2,8	-	-	-
Pb	1,78	0,31	0,3	-	-	-
S	0,23	0,03	-	-	0,8	0,3
H_2O	13,7	3,8	-	0,2	1,1	5,3
C	-	-	-	-	86,0	53,1
Прочие	5,16	30,23	14,6	0,3	1,3	36,3

*)C- руда со средним содержанием SiO_2

**)B- руда свысоким содержанием SiO_2

8.1 Схема установки. Методика проведения опытов. Исходные реагенты

Лабораторные опыты проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 69. Химический состав исходных материалов приведен в таблице 40. Печным агрегатом, в котором происходил процесс переработки сырья, являлась однофазная электропечь, питающаяся от трансформатора ОСУ-80 (6).

Футеровка электропечи (2) – хромомагнезитовая, подина (3)-углеграфитовая. Пространство между кожухом печи и футеровкой было заполнено листовым асбестом. На подине печи была уложена пастель из углеграфитовой пыли (5) фракции <1 мм, на которую устанавливался графитовый тигель внутренним диаметром 15 или 20 см (4). Толщина стенок тигля – 1-1,5 см, толщина дна тигля – 1-1,5 см, высота -28см. Пространство между кожухом печи и футеровкой было заполнено листовым асбестом. Пространство между футеровкой и графитовым тиглем было заполнено графитовым боем фракций 1-5 см (5). В верхней части футеровки была установлена крышка из огнеупорного материала (17) с отверстиями: для засыпки шихты – 2 отверстия , для ввода электрода и для отвода отходящих газов (16). Электрод использовали графитированный, диаметром 7,5 см (8). Наращивание электрода происходило при помощи графитовых ниппелей. Механизм поддерживания электрода состоял из кольцеобразной опоры, в пространство между которой и электродом вставлялись железные конические клинья. Опора через изолятор соединялась со штангой механизма перемещения электрода (14). Выше кольцеобразной опоры находилось токоподводящее кольцо. В пространство между кольцом и электродом вводились медные конические клинья. Токоподводящее кольцо соединялось через гибкую короткую медную сеть с шиной, идущей от трансформатора ОСУ-80. Вторая шина от трансформатора через медную шпильку (9) соединялась с углеграфитовой подиной. Между трансформатором и электропечью было установлено терристорное устройство (7), позволяющее регулировать мощность от 0 до 40 кВт. Контролирующие устройства (амперметры и вольтметры) были установлены на входе и выходе из трансформатора (6). Газы из электропечи через коробчатый конденсатор – холодильник отсасывались дымососом. Перед проведением опытов кокс и кварцит дробились до фракции 0,5-0,8 см, а основное сырье – 0,7-1 см. Шихта тщательно перемешивалась в противне. Розжиг печи осуществлялся при помощи дугового разряда между электродом и дном графитового тигля, на который предварительно засыпался коксик фракции 0,5-1 см. Розжиг печи осуществляли в течение 70-80 мин при силе тока 600-800 А и напряжении 40-45В. После розжига печи в

течение 12-17 мин через загрузочные отверстия загружали порциями шихту. Масса проплавленной шихты составляла 6-7 кг. Электроплавку проводили в течение 60 мин. При этом мощность, подаваемая в печь, регулировалась исходя из прогнозируемой марки ферросилиция. После плавки электрод поднимался из шихты. Тигель вместе с продуктами охлаждался естественным методом в течение 15-20 часов. Затем тигель извлекался из печи и разбивался. Продукты плавки взвешивались и подвергались анализу. Марка ферросилиция определялась стандартным пикнометрическим методом с пробой в 100г [147]. Кроме того, ферросилиций подвергался рентгенофазовому анализу на приборе ДРОН-3, микроскопическому на приборе «JOEL». Некоторые разрезы тиглей фотографировались.

8.2 Электроплавка руды месторождения Шалкия

Для поиска оптимальных условий получения ферросилиция из руды с попутной возгонкой цинка нами был применен метод планирования экспериментов [125, 126].

В качестве целевой выходной переменной выбрано процентное содержание кремния в ферросилиции, $Si_ф$ (%).

Входными параметрами (факторами) являлись:

Ст – Количество стальной стружки, % от массы руды;

К - Количество кокса, % от массы руды;

У - Количество угля, % от массы руды.

На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 40).

Таблица 40- Исходные данные для планирования экспериментов.

	X_1	X_2	X_3	Ст	К	У
Нижний уровень	-1	-1	-1	25	5	10
Верхний уровень	+1	+1	+1	55	20	40
Нулевой уровень	0	0	0	40	12,5	25
Интервал варьирования	Δ	Δ	Δ	15	7,5	15
Плечо + α	+1,68	+1,68	+1,68	65	25	50
Плечо – α	-1,68	-1,68	-1,68	15	0	0

План и результаты проведенных экспериментов в натуральном масштабе переменных приведены в таблице 41.

На основании данных таблицы получены следующие адекватные уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

$$У_{(м)} = 23,7- 6,81\cdot x_1+ 6,62\cdot x_2+ 4,46\cdot x_3+ 0,35\cdot x_1^2+ 0,62\cdot x_2^2-1,43\cdot x_3^2- 2,13\cdot x_1\cdot \cdot x_2-1,2\cdot x_1\cdot x_3+ 1,68\cdot x_2\cdot x_3 \quad (95)$$

Натуральный вид:

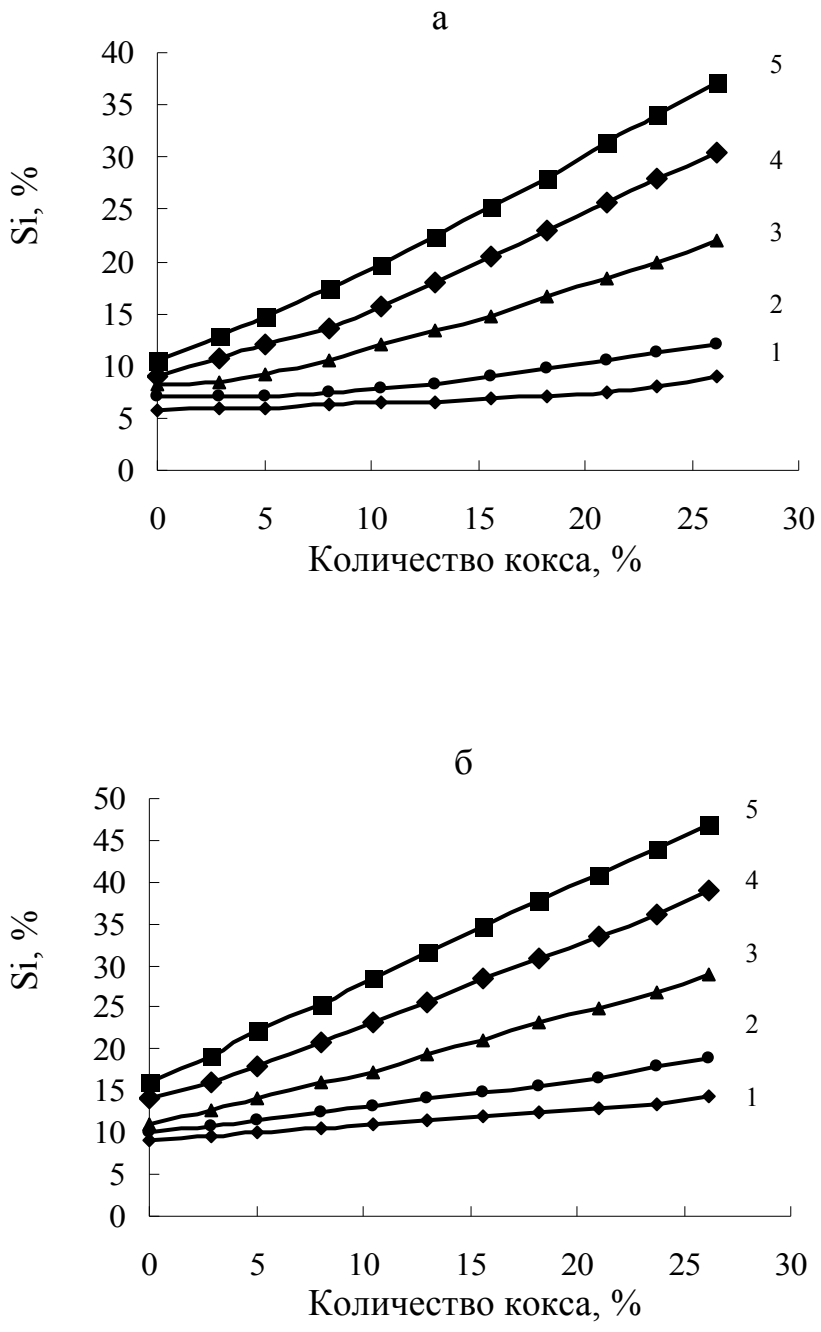
$$У_{(м)} = 15,7+ 0,03\cdot z_1+ 0,37\cdot z_2- 0,31\cdot z_3+ 0,000006\cdot z_1^2- 0,0018\cdot z_2^2- 0,00029\cdot z_3^2+0,00001\cdot z_1\cdot z_2+0,00045\cdot z_1\cdot z_3+0,00073\cdot z_2\cdot z_3 \quad (96)$$

Таблица 41- План и результаты экспериментов

№ опыта	Z_1 (Ст)	Z_2 (К)	Z_3(У)	$Si_ф$ (экс),%	$Si_ф$ (рас),%
1	55	10	40	8,3	8,0
2	25	10	40	7,5	7,1
3	55	5	40	6,7	6,3
4	25	5	40	5,7	5,4
5	55	10	10	18,8	17,8
6	25	10	10	17,2	16,8
7	55	5	10	15,7	16,0
8	25	5	10	15,4	15,1
9	65	12,5	25	13,8	14,1
10	15	12,5	25	13	12,6
11	40	25	25	17,5	17,1
12	40	0	25	9,5	9,0
13	40	12,5	50	5,3	5,0
14	40	12,5	0	20,1	21,3
15	40	12,5	25	13,7	13,3
16	40	12,5	25	13,8	13,3
17	40	12,5	25	13,6	13,3
18	40	12,5	25	13,7	13,3
19	40	12,5	25	13,8	13,3
20	40	12,5	25	13,7	13,3

Результаты сравнения результатов эксперимента и расчета по полученной математической модели показывают высокую точность модели (относительная ошибка не превышает 3,3%).

На рисунке 72, 73 приведена информация о влиянии количества кокса, железа и угля на содержание Si в ферросилиции.

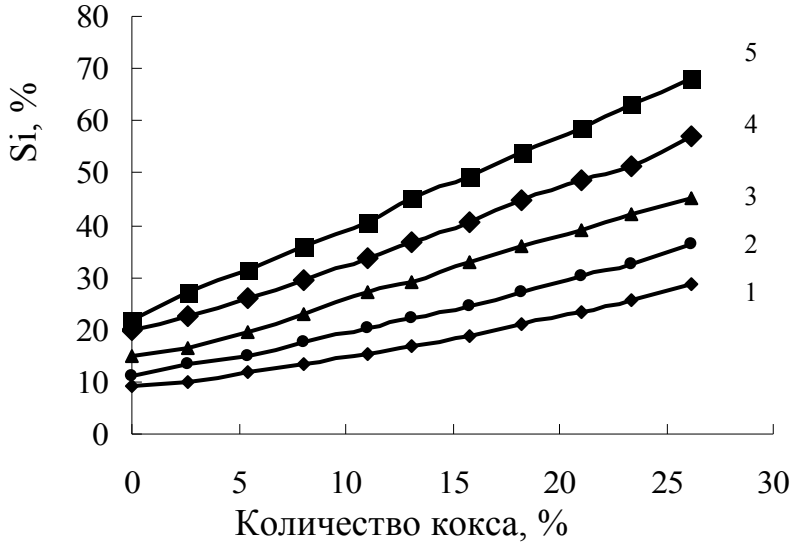


Содержание железа: 1-65%; 2-55%; 3-40%; 4-25%; 5-15%

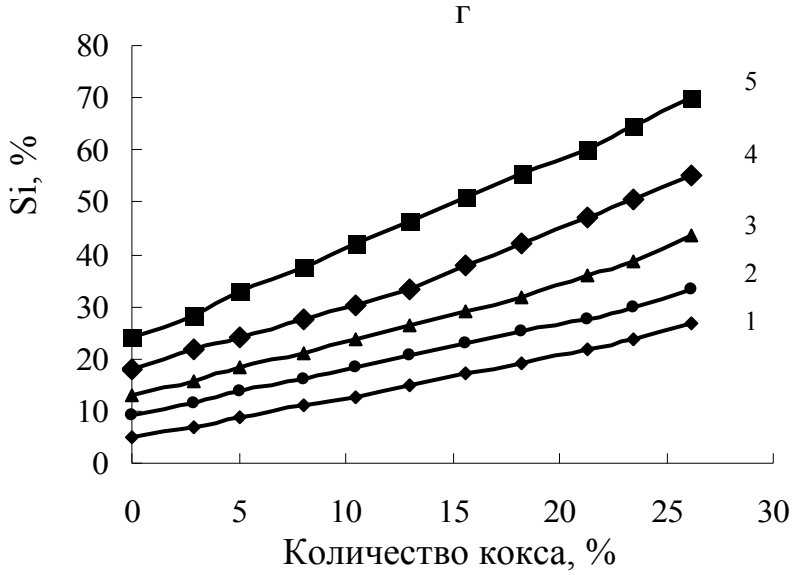
а) Содержание угля постоянное: 0%, б) Содержание угля постоянное: 25%

Рисунок 72-Влияние количества железа, кокса и угля на содержание Si в ферросилиции при электроплавке руды месторождения Шалкия

в



г



Содержание железа: 1-65%; 2-55%; 3-40%; 4-25%; 5-15%

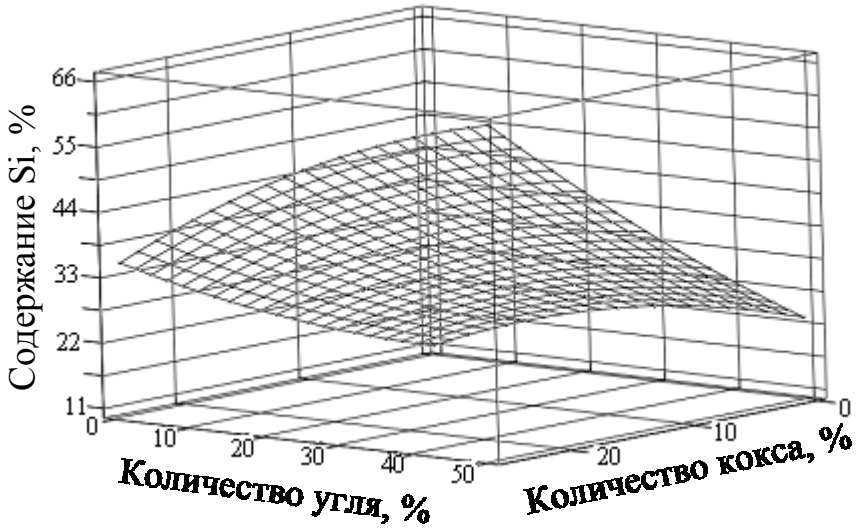
в) Содержание угля постоянное: 40%, г) Содержание угля постоянное: 50%.

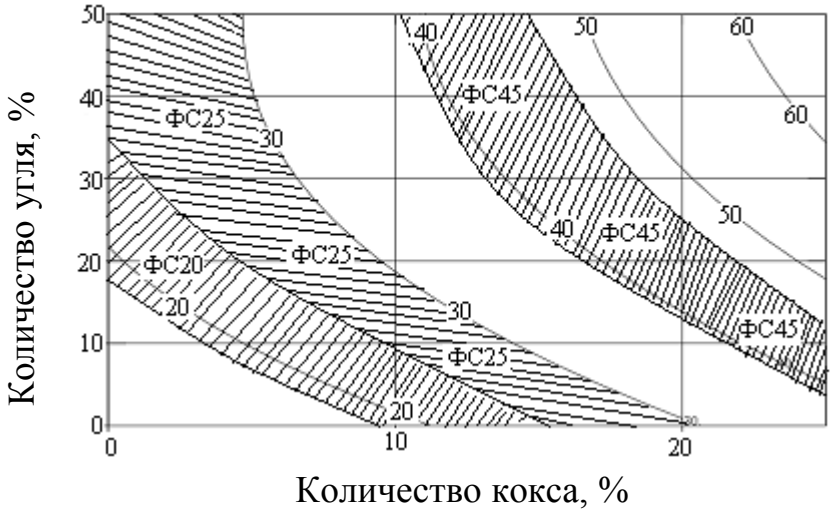
Рисунок 73-Влияние количества железа, кокса и угля на содержание Si в ферросилиции при электроплавке руды месторождения Шалкия

Содержание железа варьировало в интервале от 15 до 65% на 100% руды. Рост Si ферросилиции пропорционально растет с ростом восстановителя. Причем большему содержанию кремния соответствует содержание с 15%-м содержанием железа в шихте. Как следует из рисунка 72, из руды месторождения "Шалкия" при минимуме кокса возможно получение ферросилиция марки ФС25. Получение ферросилиция более высоких марок требует более высокого расхода кокса. Поэтому были рассмотрены условия получения ферросилиция при частичной замене кокса менее дешевым восстановителем. Нами были рассмотрены опыты с постепенной заменой дефицитного и дорогого кокса углем месторождения Шубаркуль. При включении в состав шихты 10% количества угля при том же расходе кокса 23,4% содержание Si в продукте возросло на 9%. Дальнейшее увеличение содержания угля в шихте ведет к пропорциональному росту кремния в ферросплаве. Если при 10% содержании угля в шихте содержание в ферросплаве может достигать 54%, то при 40% содержании угля, Si в сплаве достигается до 60%, а при 50% содержании угля в шихте процент кремния в ферросплаве может достигать 63% (рисунок 73). Одним из компонентов шихты, играющим основную роль в образовании ферросплава, является железо. С экономической точки зрения целесообразно использовать шихту с меньшим содержанием вводимого в шихту железа, при одновременно большем выходе высококремнистого ферросплава.

На рисунке 74 приведена информация о влиянии кокса и угля (при постоянном 15% содержании железа) на поверхность отклика- содержания кремния в ферросилиции, из которого следует, что влияние кокса и угля на содержание кремния носит сложный и неоднозначный характер. Форма поверхности имеет выпуклый характер с тенденцией возрастания содержания кремния к максимальным значениям кокса и угля. Причем увеличение кремния в сплаве больше связано с ростом содержания угля, и поверхность имеет тенденцию нелинейного роста.

Для определения границ составов шихты на содержание кремния в ферросилиции, выполнены вертикальные сечения поверхности с получением изолиний содержания Si в ферросилиции с шагом 10%, с проекцией линий на

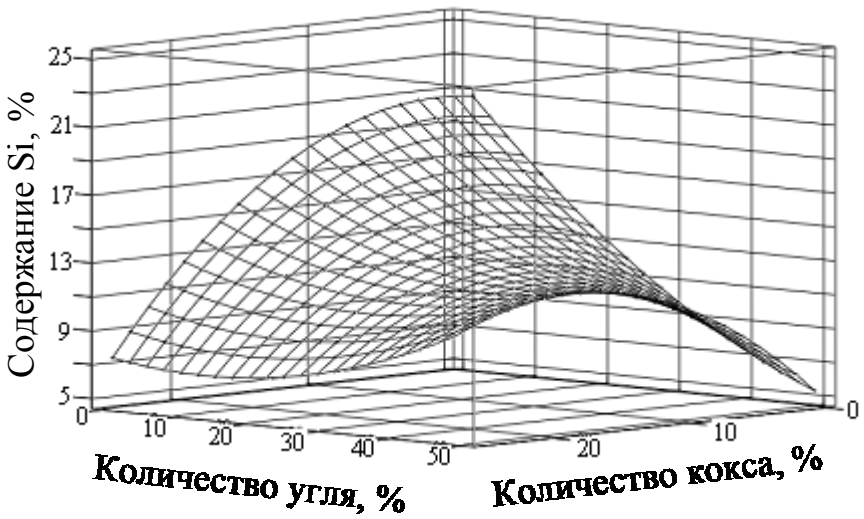




Содержание железа: 15%

Циклы на линиях - содержание Si (%) в ферросплаве.

Рисунок 74- Влияние количества железа, кокса и угля на форму поверхности отклика- содержания Si в ферросилиции при электроплавке руды месторождения Шалкия





Содержание железа: 65%.

Циклы на линиях - содержание Si (%) в ферросплаве.

Рисунок 75- Влияние количества железа, кокса и угля на форму поверхности отклика- содержания Si в ферросилиции при электроплавке руды месторождения Шалкия

горизонтальную плоскость. Из которого следует, что для получения ферросилиция из руды Шалкия возможна замена части кокса на уголь. Так для получения 20% ферросилиция может потребоваться 21% угля или же 11% кокса.

Сравнительная картина влияния кокса, угля при 65% содержания железа на поверхность отклика – содержания Si представленая на рисунке 75 показывает, что поверхность имеет аналогичную форму, но с более выраженным влиянием смеси восстановителей. Сечения поверхности отклика на содержание Si приведенная на рисунке показывает, что для марки ферросилиция Ti=0,1582%,V=0,9782%, Cr= 3,4889%, Co=0,1752%, Ni=3,5944%, Nb=0,0310%, Mo=0,2269, Cs=0,1218%. В сумме≈9,0%. Таким образом можно констатировать, что возможна переработка труднообогатимых полиметаллических руд с выделением цветных металлов Zn и Pb в газовую фазу и получением в твердой фазе ферросилиция, легированного редко земельными элементами. При этом замена восстановителя в виде угля может привести к экономии дефицитного кокса. Большее содержание в шихте железа требует большего количества восстановителя, в частности увеличения содержания кокса. При получении ферросилиция из руды месторождения Шалкия марки ФС20 оптимальный состав шихты составляет 15% железа, 20% кокса и 55% угля, а при ФС 65- 15% железа, 30% кокса и 50% угля. Кроме этого необходима дополнительная проверка возможности получения ферросилиция марки ФС45 в непрерывном режиме при работе с закрытым колошником и отработкой режима загрузки шихты и слива шлака, ферросилиция.

Необходимо отметить, что при электроплавке практически весь цинк на 99,1-99,8% перешел в возгоны. Содержание его в ферросилиции составило 0,005-0,007%. Медь преимущественно (на 70-80%) переходит в ферросилиций, однако концентрация ее в ферросилиции не превышает 0,15-0,22 %.Свинец на 98,3-98,6 % переходит в возгоны. Концентрация его в ферросилиции не превышает 0,002% [148-150].

В таблицах 43-48 приведена информация о протекании электроплавки руды месторождения Шалкия из разных шихт и картина формы тигля [151].

Таблица 43- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-58,8%; железо- 4,8%; кокс-2,9%; уголь-23,5%.)

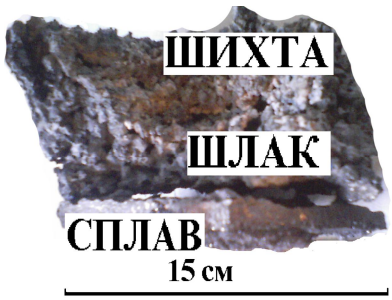
Режим электроплавки	Фотография разреза тигля
Расплав разделился по плотности на фазы шихты, шлака и сплава. При электроплавке колебания тока ≈10-15%. Полученный ферро-силиций содержал 24% кремния, что соответствует марке ФС25	

Таблица 44- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-57,2%; железо-31,4%; -5,7%; уголь-5,7%)

Наблюдается удовлетвори-тельное расслаивание в ванне на металлизированную фазу и шлак. Электрический режим стабильный, печь работала в дуговом режиме. Полученный ферросилиций содержал 18,8% Si	

Таблица 45- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-69%, железо- 17,2%; кокс 6,9%; уголь-6,9%.)

При плавке наблюдались выплески расплава. Колебания тока 3-5%. Полученный ферросилиций содержал 27,5% Si, т.е. соответствовал марке ФС25.	

Таблица 46- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-58,8%; железо-32,4%; кокс 2,9%; уголь-5,9%)

При электроплавке наблю-далось снижение колебания тока ~2-3% по сравнению с предыдущим опытом. Полу-ченный ферросилиций содержал 10 % кремния.	

Таблица 47- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-71,4%; кокс- 3,6%; уголь- 7,1%; железо- 17,9%.)

В верхней части вкрапления углерода. Расплав кипит, эл. режим не стабильный с колебанием тока от 0-800А. Получен ферросилиций марки ФС25 и содержал Si=22,7% .	

Таблица 47- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-49,4%; железо- 32,1%; кокс-6,2%; уголь- 12,3%.)

Режим не стабильный сслаивание фаз. Расплав кипит. Был получен сплав с низким содержанием кремния-4,5%. Основная масса кремния улетела в газовую фазу.	

Плавка шихты без добавки угля с составом 68,6% руды, 22,9% железа, 8,5% кокса и 0% угля протекала со значительными колебаниями по току до 20%. Наблюдалось кипение расплава. Полученный сплав имел низкое содержание кремния-10,5 %.

Электроплавка шихты с составом 66,6% руды, 9,8% железа, 8,2% кокса и 16,4 угля характеризовалась тугоплавкостью шихты и колебанием токовой нагрузки. Полученный ферросилиций содержал 35,6% кремния

В соответствии с матрицей планирования эксперимента также опыты проводились с составом шихты 58,6% руды, 19,5% железа, 7,3% кокса и 14,6 угля. При этом наблюдалось кипение расплава, что приводило к колебанию электрического режима и спеканию верхней части шихты. Вследствие чего часто приходилось обрушать колошник. Содержание кремния в ферросилиции колебалось от 23-25%, что соответствует марке ФС25.

Таким образом, тигельные плавки руды месторождения Шалкия в электропечи показали, что устойчивый режим процесса наблюдается при плавке шихты на ферросилиций марок ФС-20 и ФС-25. В остальных случаях (при попытке получения

ферросилиция более высоких марок) наблюдается ухудшение электрического режима, развитие дугового разряда в печи, которые не обеспечивают получение прогнозируемой марки. Более высокая марка ферросилиция (48% Si) образуется при соответствующем образовании в шлаковой фазе карбида кальция, чему способствует, прежде всего, возгонка в газовую фазу серы. Вскрытие колошника приводило к улету кремния и снижению качества ферросилиция.

8.3 Электроплавка цинк-олигонитовой руды месторождения Жайрем со средним содержанием SiO_2

В качестве независимых факторов служили: количество кокса (от 0 до 25 % от массы руды К) количество железной стружки (от 10 до 50 % от массы руды - Ст) и количество Шубаркульского угля (от 0 до 50 % от массы руды - У). Опыты проводили с рудой, состав которой приведен в таблице 39.

В качестве целевой выходной переменной выбрано содержание кремния в ферросилиции - $Si_ф$, %.

В соответствии с матрицей планирования (таблица 49) было проведено 20 плавок с массой шихты 4-5 кг. Причем 6 плавок провели (в соответствии с матрицей планирования) с одинаковой шихтой для определения ошибки опытов.

На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 42).

Таблица 42- Исходные данные для планирования экспериментов.

	X_1	X_2	X_3	Ст	К	У
Нижний уровень	-1	-1	-1	18	5	10
Верхний уровень	+1	+1	+1	42	10	40
Нулевой уровень	0	0	0	30	7,5	25
Интервал варьирования	Δ	Δ	Δ	12	2,5	15
Плечо + α	+1,68	+1,68	+1,68	50,184	11,705	50
Плечо – α	-1,68	-1,68	-1,68	9,816	3,295	0

Результаты плавок цинк-олигонитовой руды Жайремского месторождения, проведенной по матрице планирования экспериментов представлены в таблице 43.

На основании данных таблицы получили следующие уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

$Si_{(ф)} = 30,6- 3,14\cdot x_1+ 4,78\cdot x_2+ 12,06\cdot x_3+ 3,4\cdot x_1^2+ 1,88\cdot x_2^2-0,08\cdot x_3^2-1,43\cdot x_1\cdot x_2-2,91\cdot x_1\cdot \cdot x_3+ 3,13\cdot x_2\cdot x_3.$ (97)

Натуральный вид:

$Si_{(ф)} = 34,51- 0,91\cdot Ст- 3,21\cdot К+ 0,69\cdot У+ 0,023\cdot Ст^2+0,29\cdot К^2- 0,00061\cdot У^2- 0,047\cdot Ст\cdot К- -0,016\cdot Ст\cdot У+ 0,083\cdot К\cdot У.$ (98)

Таблица 43- План и результаты экспериментов.

№ опыта	Ст	К	У	Si(экс),%	Si(расч.),%
1	42	10	40	45	47,0
2	18	10	40	65,2	62,3
3	42	5	40	33	34,5
4	18	5	40	42	44,3
5	42	10	10	21,5	22,4
6	18	10	10	25	26,3
7	42	5	10	21,5	22,5
8	18	5	10	21	20,7
9	50	7,5	25	32	33,6
10	10	7,5	25	43,5	44,9
11	30	11,7	25	44	42,7
12	30	3,3	25	26	27,5
13	30	7,5	50	51	49,7
14	30	7,5	0	10	9,6
15	30	7,5	25	31	30,0
16	30	7,5	25	29	30,0
17	30	7,5	25	31	30,0
18	30	7,5	25	29	30,0
19	30	7,5	25	31,5	30,0
20	30	7,5	25	31,7	30,0

На основании полученной модели процесса изучено влияние количества железной стружки, кокса, угля и руды на содержание Si в выплавленном ферросилиции.

Для определения границ составов шихты на содержание кремния в ферросилиции были выполнены вертикальные сечения поверхности, с получением изолиний содержания Si в ферросилиции с шагом в 10 %, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Полученные результаты приведены на рисунке 76, из которого следует, что при содержании железа в шихте =10% возможно получение ферросилиция марки ФС65 в

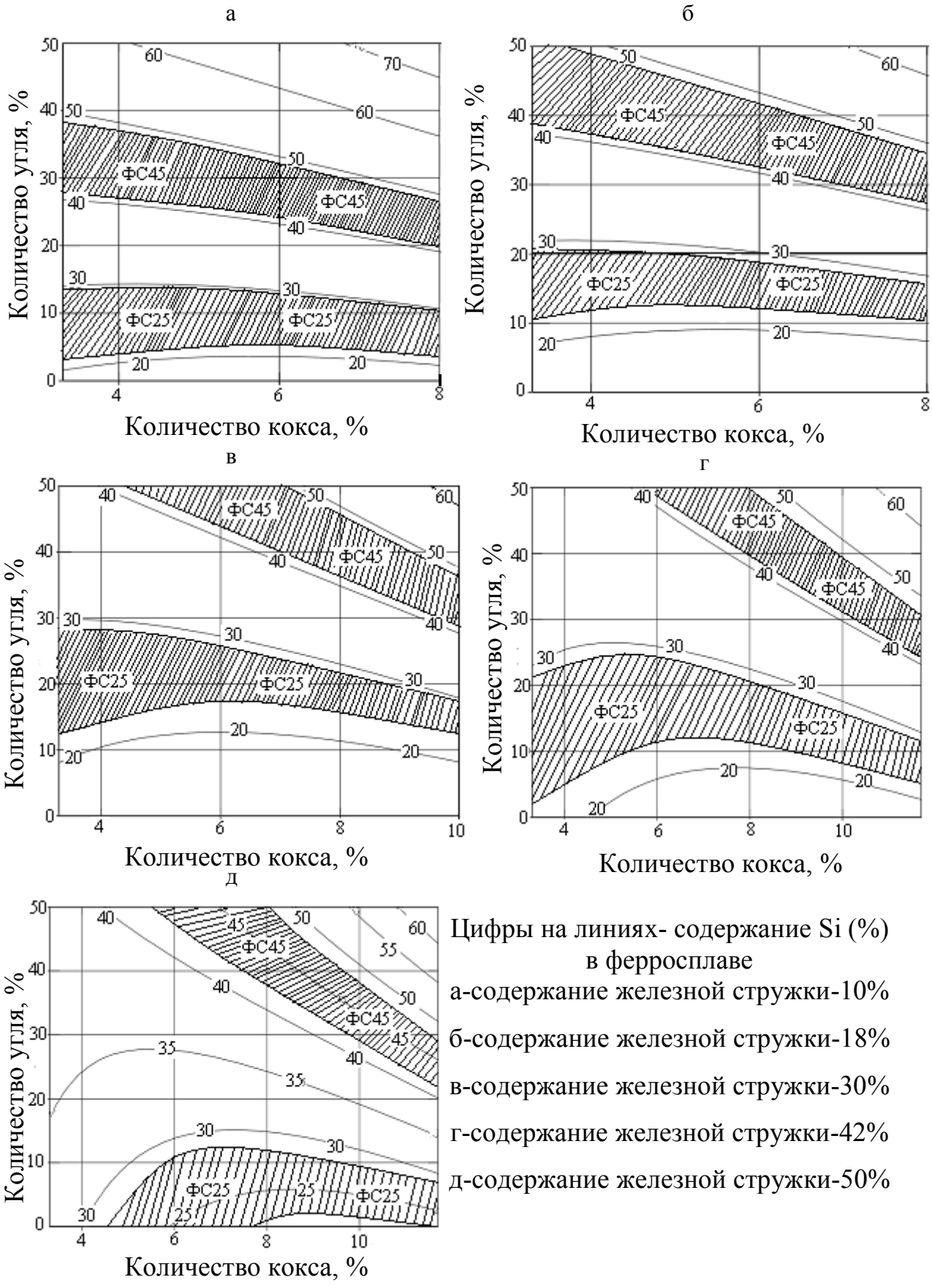


Рисунок 76- Влияние количества железной стружки, кокса и угля на форму изолиний содержания Si в ферросилиции при плавке руды месторождения Жайрем

области составов, 8% кокса и 50% угля от массы руды. ФС45 может быть получен в области составов, 8% кокса и 30% угля от массы руды и в области составов, 8% кокса и 15% угля от массы руды, возможно, получить ФС25.

Увеличение содержания Fe до 18% позволяет получать ферросилиций марок ФС20, ФС25, ФС45 соответственно при составах шихты 1- 10% кокса и 10% угля от массы руды, 2- 8% кокса и 15% угля от массы руды, 3- 6% кокса и 42% угля от массы руды (рисунок 76).

При 30% содержании железа в шихте от массы руды ферросилиций марок ФС20, ФС25, ФС45 можно получать соответственно при составах шихты 1- 10% кокса и 15% угля от массы руды, 2- 6% кокса и 25% угля от массы руды, 3- 8% кокса и 45% угля от массы руды.

Дальнейшее повышение содержания железа до 42-50% (рисунок 76) снижает вероятность получения ферросилиция высоких марок. Здесь имеет место стабильное получение ферросилиция марок ФС20 и ФС25, причем больше содержание железа в шихте требует увеличения доли восстановителя в шихте в виде кокса.

С экономической точки зрения необходимо выбрать такие составы шихт, которые содержали бы меньшее количество кокса и железа для получения ферросилиция большей марки. В связи с этим необходимо отметить, что наиболее оптимальной шихтой является шихта с содержанием 20-25% железной стружки от массы руды при плавке, на которой получается оптимальная марка ферросилиция с содержанием Si=45%. Более высокая марка ферросилиция сопровождается образованием карбида кальция, а меньшая большим расходом кокса.

В таблицах 44-54 приведена информация о протекании электроплавки цинк-олиганитовой руды месторождения Жайрем из разных шихт и картина формы тигля.

При плавке шихты, содержащей 16,7% стружки и одинаковым количеством кокса и угля- 13,9% и 55,6% руды, ферросплав с содержанием 50% Si со шлаком почти не разделился. Ферросплав находился в шлаке в виде корольков. Электроплавка шихты без кокса, содержащей 19,4% стружки, 16,9% угля и 64,5% руды проходила с кипением расплава и образованием CaC_2, при этом содержание Si составило- 33,7%.

Таблица 44- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-52,1%, железная стружка -21,9%, кокс-5,2 %, уголь- 20,8 %)

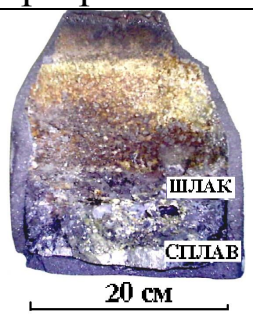
Режим электроплавки	Фотография разреза тигля
Печь работала стабильно (без резких колебаний тока и напряжения). В процессе плавки был получен ферросплав с содержанием 36,2% кремния.	

Таблица 45- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда-9,5% , железная стружка -10,7%, кокс-6,0%, уголь-23,8%)

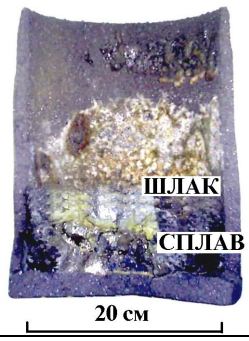
Плавка шихты протекала стабильно, хотя наблюдалась ее тугоплавкость, выраженная в том, что в процессе плавки требовалось увеличение мощности. Доля образованного металла составила-20% с содержанием 65,2%Si.	

Таблица 46- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 53,5-% , железная стружка-22,5%, кокс 2,7-%, уголь 21,4-%)

Шлак карбидный. В начальной стадии процесса, печь работала преимущественно в режиме сопротивления с постепенным переходом в дуговой режим с обильным пылевыделением. Соотношение выхода металла к шлаку1/4. Содержание Si в сплаве составило- 31,5%.	

Таблица 47- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 61,3-% , железная стружка 11,0-%, кокс3,1-%, уголь 24,5-%)

Расплав обладал низкой вязкостью. После расплавления шихты наблюдались колебания тока на 8-12%. Полученный ферросилиций содержал 38,4% кремния. Масса сплава превышает массу шлака в 1,8 раза.	

Таблица 48- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 61,7-% , железная стружка 25,9-%, кокс 6,2-%, уголь 6,2-%)

Наблюдается удовлетворительное расслаивание металлизированной фазы от шлака. Соотношение сплав: шлак=1. Содержание кремния в сплаве -21,5%, что соответствует ФС20.	

Таблица 49- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 72,5-% , железная стружка 13,0-%, кокс 7,2-%, уголь 7,2-%)

При электроплавке наблюдалось выплескивание расплава. Электрический режим нестабильным, с колебаниями тока 10-15% с большим пылевыделением. Полученный ферросилиций содержал 22,5% Si.	

Таблица 50- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 63,7-% , железная стружка 26,8-%, кокс 3,2-%, уголь 6,4-%)

Шлак и металл хорошо разделились в пропорции 1/1,5. Наблюдалось налипание верхнего слоя шихты на электрод и на стенки тигля. Печь работала в дуговом режиме, с характерным для дуги звуком. Содержание кремния в сплаве составило 13,0%.	

Таблица 51- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 75,2-%, железная стружка 13,5-%, кокс 3,8-%, уголь 7,5-%)

Соотношение металла к шлаку в опыте составило: 1,8/1. Печь работала стабильно. Содержание кремния в сплаве -24,6% и соответствовало ФС25.	

Таблица 52- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда - 53,3% , железная стружка -26,27 %, кокс -6,67%, уголь 13,33-%)

Шлак в большей части испарился. Наблюдалось налипание верхнего слоя шихты на электрод и на стенки тигля. Печь работала преимущественно в дуговом режиме. Содержание кремния в сплаве 47,8%.	

Таблица 53- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда и 67,8-% , железная стружка 6,8-%, кокс 8,5-%, уголь 16,9-%)

Режим печи аналогичен предыдущей плавке. Содержание кремния составило-43,5%,однако при этом в шлаке наблюдалось образование карбида кальция.	

Таблица 54- Режим плавки и строение тигля (Шихта: Руда 59,7%, железная стружка 17,91-%, кокс 7,46-%, уголь 14,93-%)

После плавок было установлено, что полученный ферросплав содержит от 31 до 33% кремния. Процесс электроплавки проходил без каких-либо сильных колебаний.	

При электроплавке шихты, содержащей 15,6% стружки, 6,5% кокса, 26,0% угля и 51,9% руды шлак также содержал карбид кальция, при этом наблюдалось образование сажистого углерода, очевидно перегрев системы привел к разложению карбида кальция. Печь работала в прерывистом дуговом режиме. Верхний слой шихты трудно поддавался усадке при продавливании шихты шуровочным зондом. Расслаивание шлака от шихты было неудовлетворительным. При электроплавке был получен ферросилиций с содержанием 58,6% кремния. При проплавлении шихты, содержащей 70,18% руды, 21,05% железной стружки, 8,77% кокса при отсутствии угля был получен ферросплав с содержанием Si-16%.

Таким образом, предварительные исследования в виде тигельных плавок в электропечи показали, что устойчивый режим процесса наблюдается при плавке шихты на ферросилиций марок ФС-20 и ФС-25 и несколько хуже при получении ФС-45. В остальных случаях (при попытке получения ферросилиция более высоких марок) наблюдается ухудшение электрического режима, развитие дугового разряда в печи, образование карбида кальция которые ухудшают технологию получения прогнозируемой марки [152, 153].

Необходимо отметить, что при электроплавке практически весь цинк на 99,1-99,8% перешел в возгоны. Содержание его в ферросилиции составило 0,005-0,007%. Свинец на 98,3-98,6 % переходит в возгоны. Концентрация его в ферросилиции не превышает 0,002%.

8.4 Электроплавка руды месторождения Жайрем с высоким содержанием SiO_2.

Кроме цинк-олигонитовой руды содержащей 42,5% SiO_2, Жайремский ГОК представил ЮКГУ пробу руды с высоким содержанием SiO_2 (72,4%, см. табл. 39). На первом этапе исследований нами были проведены тигельные плавки с шихтой массой 6-8кг на основе цинк-олигонитовой руды месторождения Жайрем (Дальне-Западный участок). Исходя из [127] восстановление Si из SiO_2 происходит при T>1973К [154]. В соответствии с диаграммой состояния трехкомпонентной системы SiO_2-Al_2O_3-CaO (при условии полного восстановления Fe и Mn) система, состоящая из 72,4 мас % SiO_2, 1,9% Al_2O_3, 1,2% CaO имеет температуру плавления 1967К. При восстановлении SiO_2 температура плавления системы изменяется следующим образом (таблица 55).

Таблица 55- Влияние степени восстановления Si из руды на температуру плавления шлака.

Степень восстановления Si, % (α)	0	50	60	70	80	90	95	100
$T_{пл.}$ К	1967	1898	1876	1860	1790	1663	1603	1603

При большой разнице между технологической температурой восстановления и температурой плавления шлака наблюдается кипение шлака [155], а полное восстановление SiO_2 (100%) сопряжено с уменьшением производительности печей [156]. Поэтому в этой серии опытов степень восстановления Si была принята 70%. При степени восстановления Fe равной 95% на 100 мас. части руды для получения ферросплава марки ФС25, ФС45 и ФС75, ФС85 необходимо следующие количества кокса и стальной стружки (таблица 56).

Таблица 56- Расчетный состав шихты для получения определенного содержания Si в сплаве.

Содержание Si в ферросилиции, %	25	45	75	85
Количество кокса, масс. ч	23	23	23	23
Количество стальной стружки, масс. ч	65	34	23	21

Тигельные плавки показали, что фактическое содержание Si в полученных сплавах соответственно составляет 22,0%, 43%, 71% и 72%. Однако, несмотря на получение ферросплава с содержанием Si 70%, электрический режим получения такого сплава был нестабильный, поэтому переработка руды месторождения Жайрем очевидно должна сопровождаться получением ферросплава с содержанием Si до 45%.

для получения ФС25:

Руда Жайрем-53,2%;
Кокс -12,2%;
Стальная стружка- 34,6%.

для получения ФС45:

Руда Жайрем-69,4%;
Кокс -15,9%;
Стальная стружка- 14,7%

На практике возможна ситуация совместной переработки руд Шалкия и Жайрем. При равных материальных потоков руд месторождения Шалкия и Жайрем электроплавке будет подвергаться рудный материал, содержащий 57,5% SiO_2; 7,4% Al_2O_3; 13,4% Fe_2O_3; 2% CaO; 0,8% MgO; 2,8% ZnO; 1,1% PbO; 0,6% Mn_2O_3; $S_{об}$-0,3%; остальные- 14,9- ппп. и имеющей температуру плавления 1580-1640К.

После восстановления Fe, Pb, Zn рудная система будет содержать 57,5 м.ч. SiO_2, 7,4 м.ч. Al_2O_3 и 2 м.ч. CaO или 85,9% SiO_2; 11,1% Al_2O_3 и 3% CaO.

При 60% восстановлении SiO_2 шлак имеет $T_{пл}$=1600К, 70%-1660К, 80%-1780К, 95%-1990%К.

Исходя от данных по $T_{пл}$ шлаковой системы степень восстановления была взята равной 80%. Для получения ферросилиция с содержанием Si=25% на 100 кг смеси руд необходимо 30 кг кокса и 53 кг стальной стружки, а для 45% Si соответственно 30 и 26 кг. Тигельные плавки показали, что из шихты первого состава формируется ферросплав с содержанием 22% Si, а из второй- 41%.

Ранее нашими работами [157] показано, что использование нефтяного шлама позволяет произвести частичную замену коксовой мелочи при вельцевании цинксодержащих материалов

без ухудшения технологических показателей процесса. Поэтому представляет практический интерес использования отхода нефтеперерабатывающего производства - нефтяного шлама при электротермической переработке оксидных руд. Тигельные плавки руды Жайремского месторождения со средним содержанием SiO_2 проводили с использованием коксовой мелочи, стальной стружки и нефтяного шлама, содержащего 70% C+H, 19,6% минеральных примесей, 10,4 H_2O. Перед плавкой руда перемешивалась с нефтяным шламом и выдерживалась (пропитывалась) 24 часа в шихтовочном коробе. Затем из смеси руда+нефтяной шлам, коксовой мелочи и стальной стружки составлялась шихта, которая проплавлялась в электропечи. Предварительное пропитывание цинк-олигонитовой руды нефтяным шламом позволяет равномерно распределить его в объеме руды, тем самым создаются условия увеличения более тесного и продолжительного контакта шлама с рудой. Нефтяной шлам - типичный представитель углеводородного сырья вследствии подверженности каталитической деструкции органической массы нефтяного шлама является донором водорода и его радикалов (в присутствии Si, Fe, Al), которые способны восстановить оксид Fe (III) до магнетита, а также Zn из ZnO, Pb из PbO с большой скоростью и при меньшей температуре чем собственно углерод, то есть ускорение восстановления Fe, Zn и Pb в присутствии нефтянного шлама описывается схемой

1) термическая каталитическая деструкция нефтешлама ($C_xH_y \rightarrow xC+y/2H_2$)

2) Образование атомов водорода в присутствии Si. Fe, Al ($H_2 \rightarrow H^{\bullet}+H^{\bullet}$)

3) восстановление Zn и Pb и магнетита ($ZnO+2H^{\bullet}=ZnO+H_2O$; $PbO+2H^{\bullet}= PbO+H_2O$; $3Fe_2O_3+2H^{\bullet}= 2Fe_3O_4+ H_2O$), а в присутствии SiC и Fe_3Si вследствие протекания реакций:

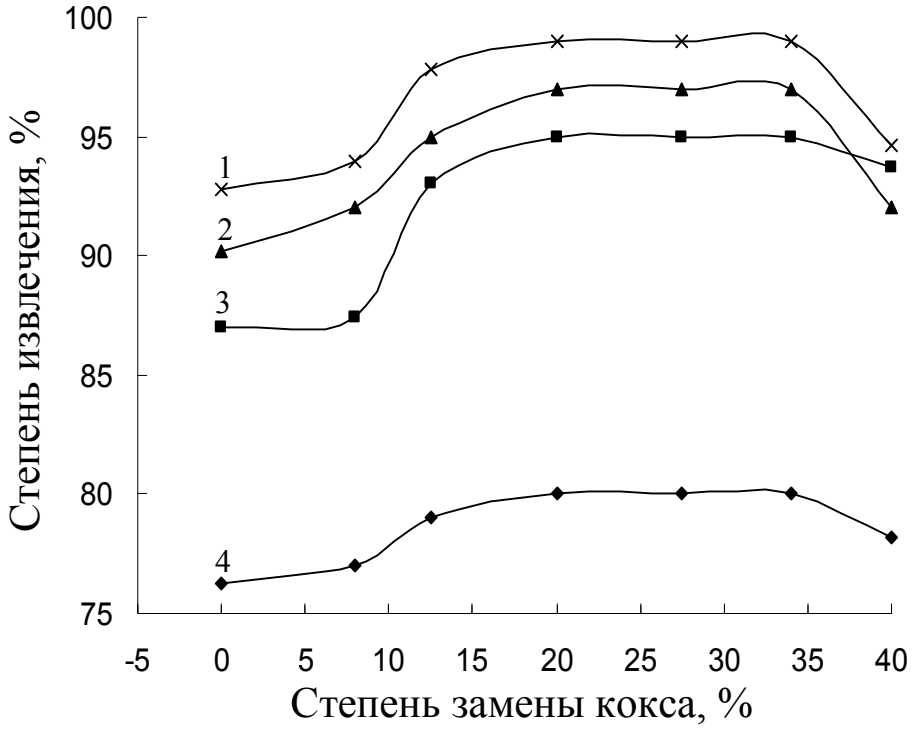
$3ZnO(PbO)+SiC=3Zn(Pb)+SiO_2+CO$

$3ZnO(PbO)+Fe_3Si=3Zn(Pb)+3Fe+SiO_2+CO$.

Результаты опытов приведены на рисунке 75, из которого следует, что замена 20% коксовой мелочи нефтяным шламом позволяет увеличить извлечение Zn в возгоны до 92,8-98,9%, Pb в сплав от 86 до 94,9% и Si в ферросплав- от 76,8% до 79,6%. Из рисунка 77 также следует, что при замене коксовой мелочи

наблюдается уменьшение степени извлечения металлов, что связано с свободообразованием, уменьшением газопроницаемости шихты и нестабильной работой печи.

На основании полученных результатов нами получен инновационный патент РК на способ переработки Zn-Pb-Fe-Si содержащего сырья электроплавкой [158].



1-Zn в возгоны, 2-Pb в возгоны, 3-Fe в ферросплав, 4-Si в ферросплав

Рисунок 77- Влияние степени замены кокса на нефтяной шлам при электроплавке цинк-олигонитовой руды Жайремского месторождения на степень извлечения Zn

Перспективность использования нефтяного шлама, заключается также в том, что на нефтеперерабатывающие предприятия за хранение шлама в отвалах накапливаются экологические денежные штрафы. Поэтому предприятия готовы даже приплачивать до 1000 тенге потребителям нефтяных шламов.

8.5 Электроплавка смеси руд месторождений Шалкия и Жайрем с высоким содержанием SiO_2.

При определении оптимальных параметров электроплавки смеси руд месторождений Шалкия (SiO_2-42,5%) и Жайрем (с повышенным содержанием SiO_2-72,4%) в качестве целевой выходной переменной выбрано $Si_ф$–%-е содержание кремния в ферросилиции.

Независимыми факторами являлись:

Z_1 – Количество кокса, % от массы руды

Z_2 – Количество угля, % от массы руды

Постоянным параметром во всех опытах было количество стальной стружки- 20% от массы рудной части шихты. На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 57).

Таблица 57- Исходные данные для планирования экспериментов.

	X_1	X_2	Z_1	Z_2
Нижний уровень	-1	-1	0,572	1,55
Верхний уровень	+1	+1	3,428	9,25
Нулевой уровень	0	0	2,0	5,4
Интервал варьирования	Δ	Δ	1,428	3,875
Плечо + α	+1,44	+1,44	4,0	10,84
Плечо – α	-1,44	-1,44	0,0	0,0

План и результаты проведенных экспериментов в натуральном масштабе переменных приведены в таблице 58.

Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимы. Использование критерия Фишера подтвердило адекватность математической модели.

На основании данных таблицы уравнения регрессии в натуральном выражении имеет вид:

$$Si_ф(рас)= 1{,}80429*z_1+1{,}04102*z_2-0{,}02061*z_1^2+ +0{,}052*z_2^2-0{,}03877*z_1*z_2 -6{,}38 \quad (99)$$

На рисунке 78 приведена информация о влиянии количества кокса и угля на марку ферросилиция. Известно, что ферросилиций с содержанием кремния от 19 до 23 % имеет марку ФС 20, от 23 до 27 % - марку ФС 25, от 41 до 47 % - марку ФС45. Как следует из рисунка, из руды, составленной из смеси руд

месторождений Жайрем, Шалкия возможно получение ферросилиция марок ФС20 и ФС25 и ФС 45.

Таблица 58- Результаты экспериментов

№ опыта	Z_1	Z_2	$Si_ф$, % (экс)	$Si_ф$, % (рас)
1	3,0	3,0	5.2	2,08
2	17,0	3,0	20.3	19,95
3	3,0	17,0	29.6	29,55
4	17,0	17,0	37.1	39,91
5	20,0	10,0	31	29,24
6	0,1	10,0	7.2	9,35
7	10,0	20,0	45.1	45,13
8	10,0	0,1	7.3	9,67
9	10,0	10,0	22.4	21,32
10	10,0	10,0	19.3	21,32
11	10,0	10,0	20.8	21,32
12	10,0	10,0	23.1	21,32
13	10,0	10,0	21	21,32

На рисунке 79 приведена информация о влиянии кокса и угля на поверхность отклика – содержание кремния в ферросилиции, из которого следует, что влияние кокса и угля на содержание кремния носит сложный и неоднозначный характер. Форма поверхности имеет провисающий характер с тенденцией возрастания содержания кремния в ферросилиции по мере приближения к максимальным граничным значениям содержания кокса и угля. Причем по мере увеличения содержания кокса влияние угля на содержание кремния усиливается и поверхность имеет тенденцию резкого нелинейного роста.

Для определения границ составов шихты на содержание кремния в ферросилиции нами выполнены вертикальные сечения поверхности, показанные на рисунке 79 с получением изолиний содержания Si в ферросилиции с шагом в 5 %, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Из рисунка 79 следует, что ферросилиций марки ФС25 может быть получен в области составов, обозначенных плоскостью АВСД Ферросилиций марки ФС 45 может быть получен в области составов, ограниченных плоскостью $A_1B_1C_1$.

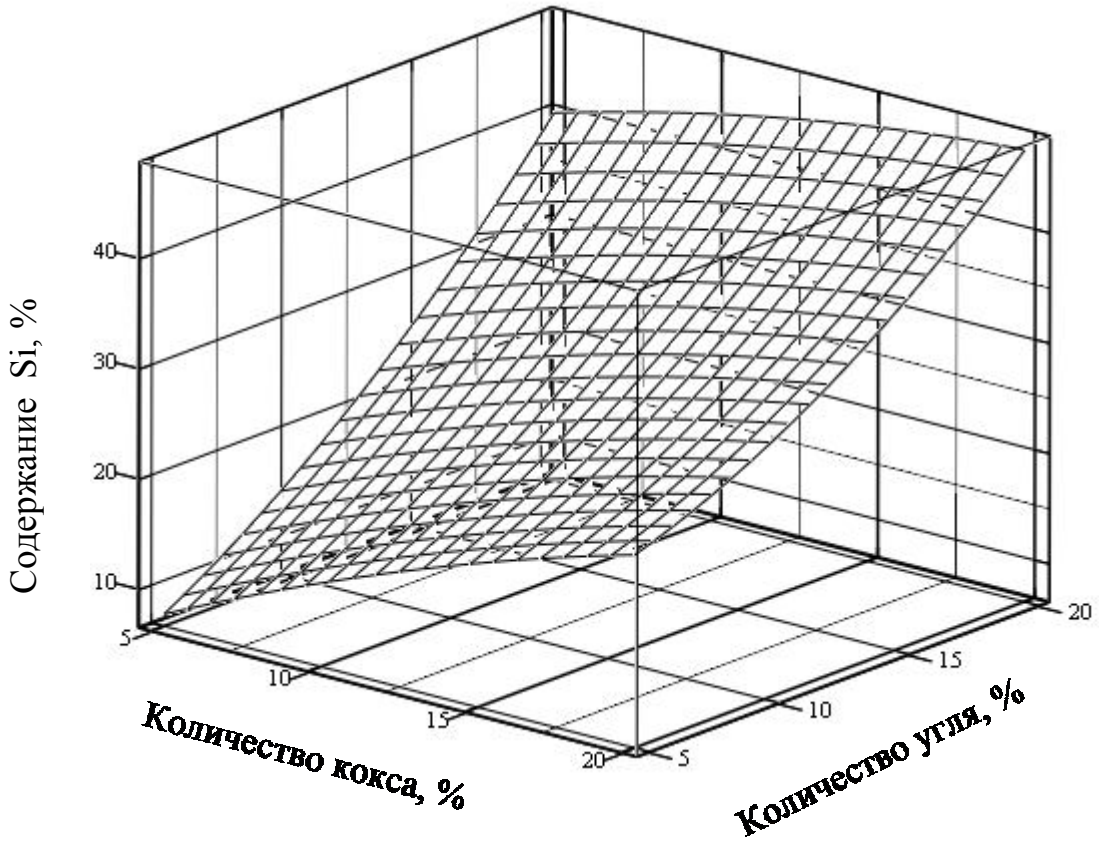


Рисунок 78- Влияние количества кокса и угля на содержание Si в ферросплаве

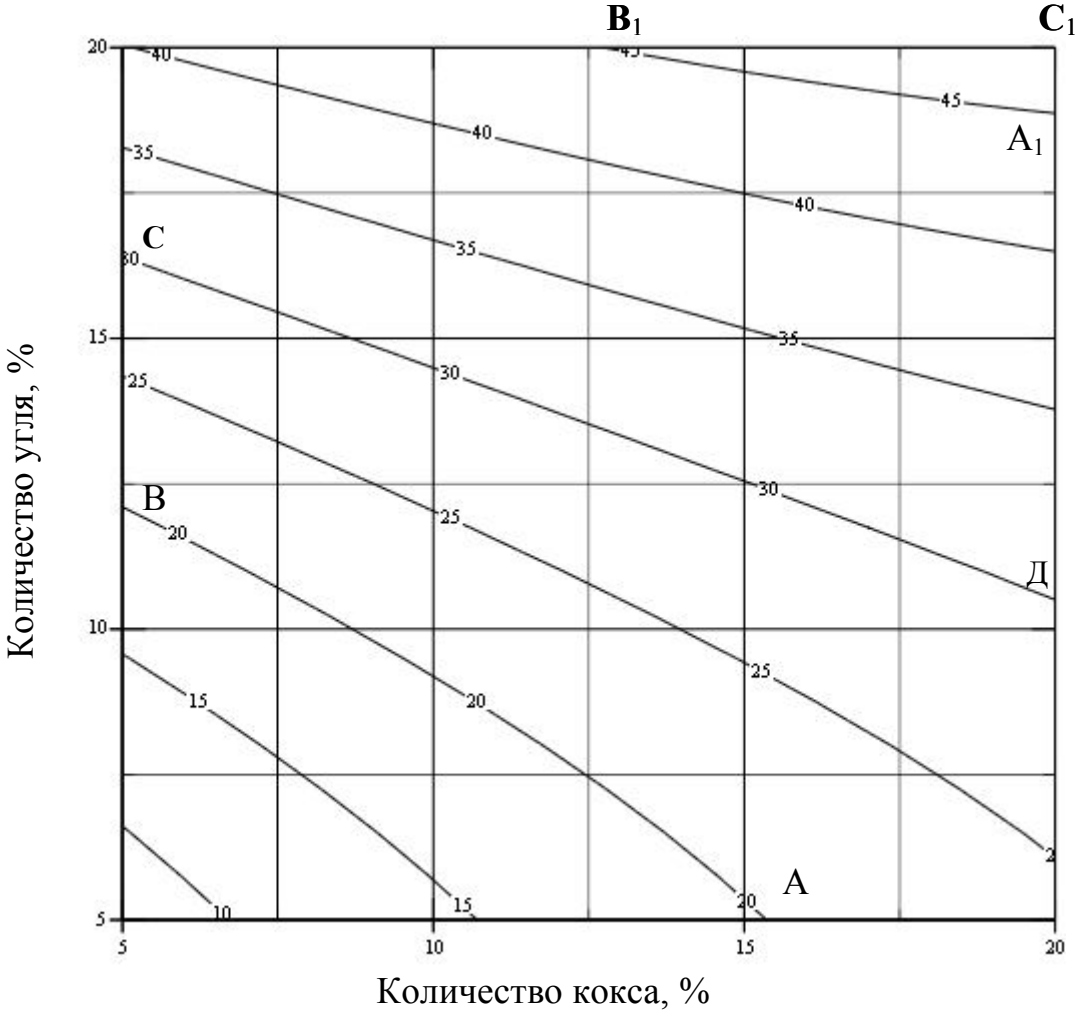


Рисунок 79 -Влияние количества кокса и угля на форму изолиний содержание Si в ферросплаве

9 Укрупненно-лабораторные, опытно-промышленные испытания электроплавки цинксодержащих руд. Экономические показатели процессов

9.1 Укрупненно-лабораторные испытания

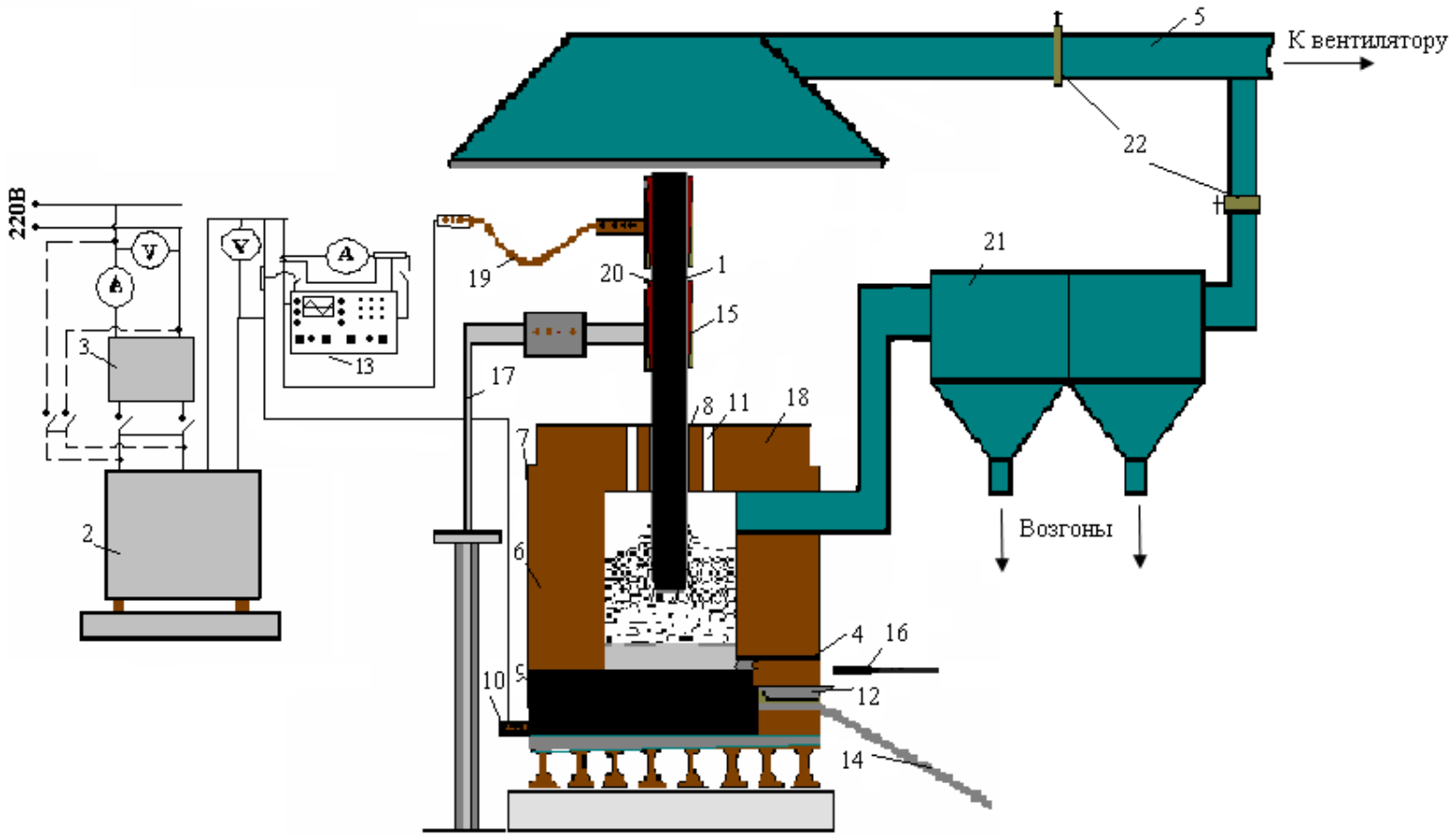
9.1.1 Схема установки. Методика проведения опытов

Укрупнено - лабораторные испытания по получению ферросилиция из руд с одновременной отгонкой цветных металлов (Zn и Pb) проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 80. Печным агрегатом, в котором происходил процесс переработки клинкеров вельцевания, являлась однофазная электропечь, питающаяся от трансформатора ОСУ-80 (2). Футеровка электропечи – хромомагнезитовая (6), подина углеграфитовая (9). Ванна электропечи имела форму квадрата размером 0,3 на 0,3 м, Высота ванны электропечи – 0,45 м. Объем ванны – 0,0405 $м^3$, площадь пода – 0,09 $м^2$. Футеровка печи и подина были заключены в кожух, толщиной 1,3 мм. Пространство между кожухом печи и футеровкой было заполнено листовым асбестом. В верхней части футеровки была установлена крышка из огнеупорного материала (18) с отверстиями: для засыпки шихты – 2 отверстия, для ввода электрода и для отвода отходящих газов (8). Расплав сливался через летку (4). Электрод использовали графитированный, диаметром 10 см (1). Наращивание электрода происходило при помощи графитовых ниппелей. Механизм поддерживания электрода состоял из кольцеобразной опоры, в пространство между которой и электродом вбивались железные конические клинья. Опора через изолятор соединялась со штангой механизма перемещения электрода (17). Выше кольцеобразной опоры находилось токоподводящее кольцо-замок (15). В пространство между кольцом и электродом вбивались медные конические клинья (20). Токоподводящее кольцо соединялось через гибкую короткую медную сеть с шиной, идущей от трансформатора ОСУ-80. Вторая шина от трансформатора через медную шпильку - токоподвод (10) соединялась с углеграфитовой подиной. Между трансформатором и электропечью было установлено терристорное устройство (3), позволяющее регулировать мощность от 0 до 60 кВт. Контролирующие устройства

(амперметры и вольтметры) были установлены на входе и выходе из трансформатора. Чтобы определить тип электрического режима при переработке клинкера проводили осциллографирование процесса при помощи осциллографа марки С1-55 (13). В этот период терристорный блок отключался, и регулирование мощностью печи осуществлялось положением электрода.

Для слива шлака и ферросплава в нижнюю часть подины устанавливалась металлическая изложница (12) с толщиной стенок и днища в 0,01м. Для транспортировки изложницы из ниши на охлаждение печь была снабжена наклонной эстакадой (14). Температура на колошнике, отходящих газов измерялись при помощи термопары ПП-1 в паре с милливольтметром МПП-154М, а расплава на выпуске (эпизодически) термопарой ВР. Газы из электропечи через газоход направлялись в пылевую камеру для улавливания цинка, свинца. При этом посредством регулирования положений шиберов (22) на газоходах печной газ протягивался через установку для улавливания (21) возгонов Очищенный газ выбрасывался в трубу посредством дымососа. Пыль и возгоны Zn, Pb осаждались в специальной камере установки (21). Перед проведением укрупнено-лабораторных испытаний исходные материалы дробились до фракции 0,7- 0,9 см. Шихта готовилась порциями по 50 кг на шихтовочной площадке, выполненной в виде плоского металлического корыта размером 1 х 1 м. с высотой бортов 0,15 м. Перед плавкой шихта тщательно перемешивалась. Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горящей между графитированным верхним электродом и графитовым боем размером 8-15мм, уложенным на подину. Розжиг печи осуществляли в течение 2 часов при силе тока 600-800 А и напряжении 40-45 В.

После розжига печи в течение 12-17 мин через загрузочные отверстия загружали порциями шихту в количестве 35-42 кг. После проплавления шихты и плавки ее в течение 45 минут производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом диаметром 2см., насаженным на штангу длинной 1м и соединенным к трансформатору. После слива расплава (шлака совместно с ферросплавом) в изложницу, она транспортировалась по наклонной эстакаде на площадку



1– графитированный электрод, 2– трансформатор ОСУ-80, 3– терристорный регулятор, 4- летка, 5 – зонт печи, 6 – хромомагнезитовая футеровка, 7 – кожух печи, 8 – отверстие для вывода газов в систему улавливания возгонов, 9 – углеграфитовая подина, 10 – нижний токоподвод, 11- отверстие для загрузки шихты,12- изложница, 13- двухлучевой осциллограф С1-55, 14 – эстакада, 15 – замок, 16 – аппарат прожига летки,17 – механизм перемещения электрода, 18 – крышка, 19- гибкая часть короткой сети, 20- медные клинья, 21- установка для улавливания возгонов, 22- шибера.

Рисунок 80- Схема укрупненно - лабораторной установки с печью мощностью 40 квт для переработки необогатимой руды на ферросилиций

охлаждения и разборки. Расплав в изложнице охлаждался естественным способом в течение 6-8 часов. Затем происходила разборка изложницы с отделением ферросплава и шлака. После слива расплава печь загружалась вновь шихтой по вышеуказанному режиму. Шлак и металлизированная фаза взвешивались и анализировались на основные компоненты. Марка ферросилиция определялась пикнометрическим методом с использованием керосина [115].

9.1.2 Электроплавка руды месторождения Жайрем

В период испытаний было переработано 350 кг шихты, в том числе в период балансовых опытов- 278 кг. Результаты балансовых опытов приведены в таблице 59. В результате плавок было установлено, что при электроплавке ферросплав представляет ферросилиций с содержанием Si от 26,9 до 41,6%, т.е. ферросилиций марки ФС25, ФС45, со степенью перехода Si в ферросплав до 84,6%, а Fe 95,31%. Цинк и свинец в ферросилиции присутствовали в шлаке соответственно на 0,03 и 0,008%. Т.е. основная часть этих металлов (Zn на 99,8%, Pb на 99,1) переходила в возгоны. Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 2600-2800 кВт•час на 1 т ферросилиция (в среднем 2700 кВт•час). В период загрузки печи шихтой в печи работала неустойчивая электрическая дуга, характерными признаками которой являлись искажения напряжения и тока. Окончание плавки характеризуется меньшим искажением U и J. Отмеченные проявления свидетельствуют о том, что при электроплавке руды электропечь работает в смешанном режиме, когда энергия в ванне выделяется и в расплаве, и в дуговом разряде. Такой режим характеризуется отношением глубины погружения электрода в расплав ($h_Э$) к диаметру электрода ($d_Э$) равным $h_Э/d_Э$=0,43-0,53

Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 820-900^oC, температура отходящих газов- 580-820^oC, температура сливаемого расплава- 1600-1680 ^oC.

Ферросплав, выплавленный из необогатимых полиметаллических руд, был исследован в отраженном свете, а также в проходящем свете на микроскопе МИН-8 с увеличением в 320 раз. Фотографии шлифов представлены на рисунке 81.

Таблица 59- Материальный переработки необогатимой руды месторождения Жайрем.

Статьи баланса	Количество		Содержание элементов								Распределение элементов, %			
			Fe		Si		Zn		Pb		Fe	Si	Zn	Pb
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%				
Приход														
Руда	167,50	60,3	7,71	4,6	56,62	33,8	4,47	2,67	0,586	0,35	11,69	98,4	100	100
Кокс	10,00	3,6	0,08	0,77	0,23	2,28					0,12	0,4		
Уголь	42,40	15,3	0,15	0,35	0,69	1,63					0,23	1,2		
Железо	58,10	20,9	57,99	99,8	0,00						87,97	0,0		
Итого	**278,00**	100,0	**65,92**	**23,71**	**57,53**	**20,70**	**4,47**	**1,61**	**0,586**	**0,21**	100,0	100,0	100	100
Расход														
Шлак	23,6	16,8	2,17	9,19	5,12	4,68	0,007	0,03	0,002	0,008	3,3	9,8	0,15	0,3
Ферросилиций	113,4	51,2	62,8	55,4	47,17	41,6	0,002	0,0014	0,004	0,003	95,3	84,6	0,05	0,6
Газы	141,0	32	0,92	0,95	5,24	1,09	4,46	5,01	0,58	0,67	1,4	5,6	99,8	99,1
Итого	**278,00**	**100,00**	**65,92**	**23,71**	**57,53**	**20,70**	**4,47**	**1,61**	**0,586**	**0,21**	**100**	**100**	**100**	**100**

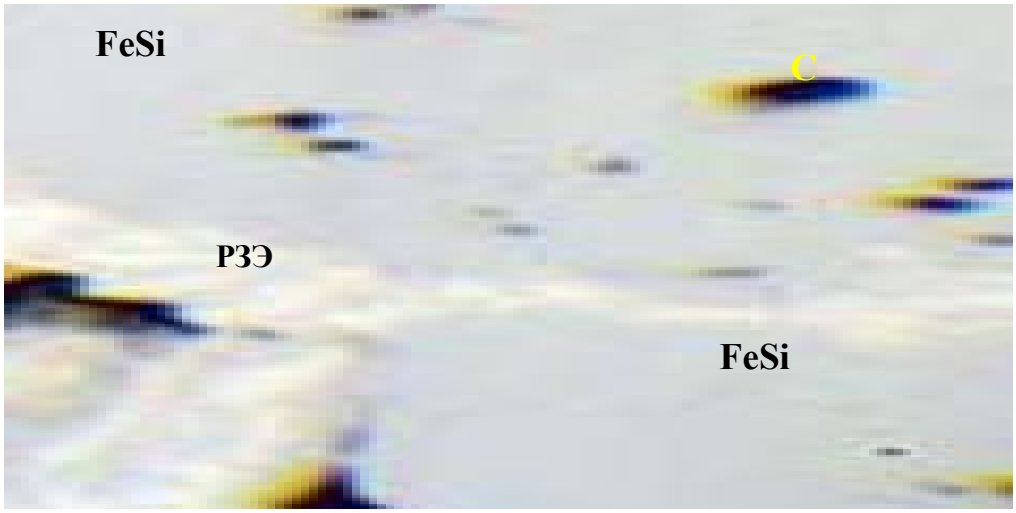
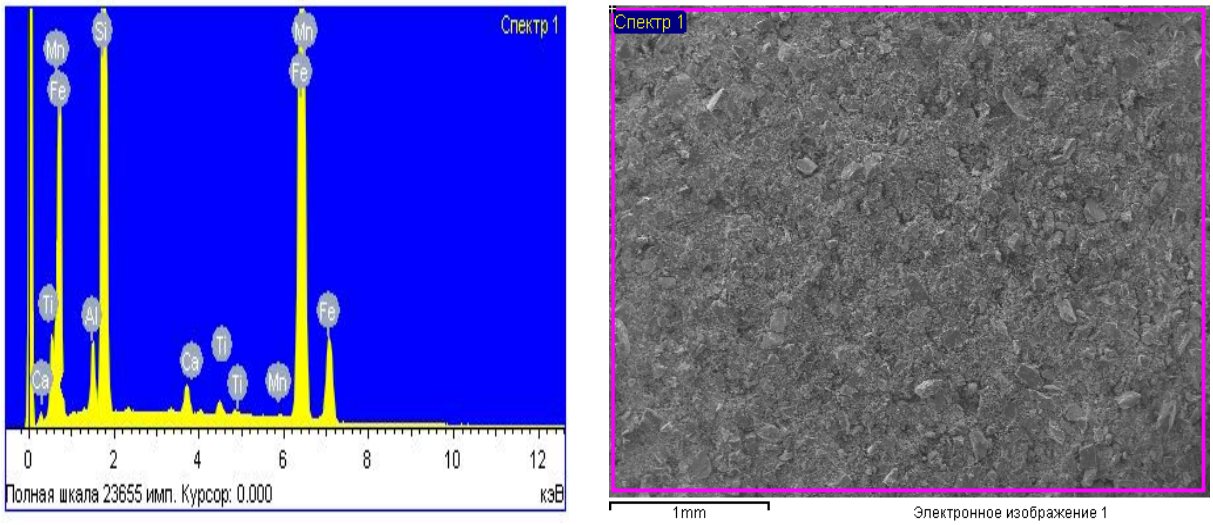


Рисунок 81- Микрофотография полированных шлифов под микроскопом в отраженном свете, а также в проходящем свете под микроскопом МИН-8 с увеличением в 320 раз.

I **II**



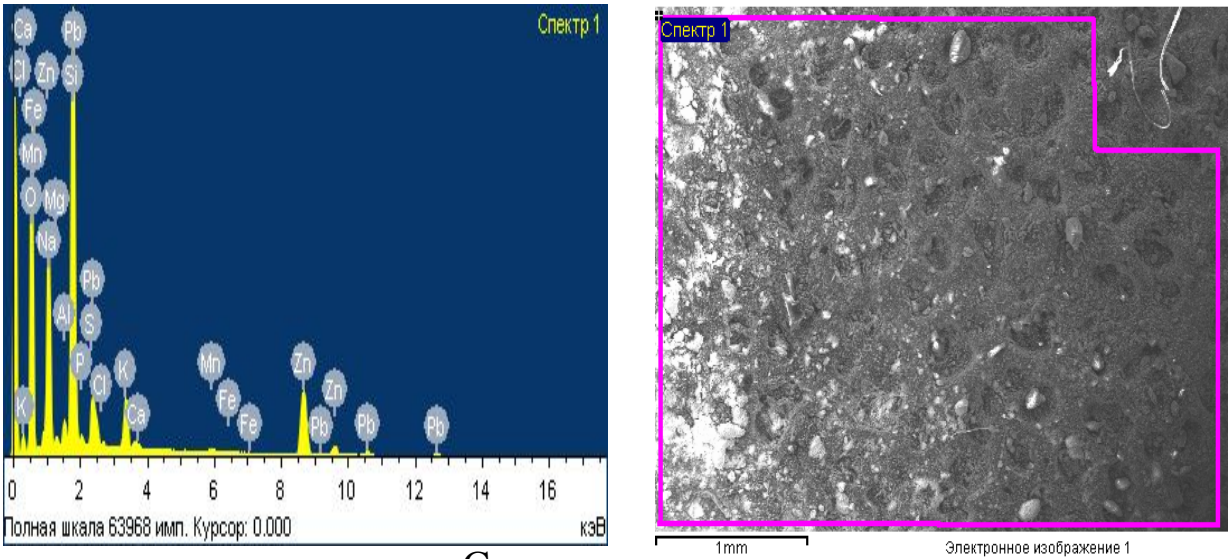
I-Энергодисперсионный анализ сплава; II- микрофотография шлифа

Рисунок 82- Энергодисперсионный анализ сплава и микрофотография шлифа, (увеличение × 5000)

В пробах основная составляющая ферросплав FeSi – представлена белым цветом с высокой отражательной способностью, углерод в пробе присутствует в виде розеток, изогнутых пластинчатых форм размером от 80 до 200 микрон и, в виде точечных включений, повторяющих формы розеток. В

отраженном свете по всему полю полированного шлифа наблюдается эвтектическое прорастание FeSi более белой фазой - очевидно редкоземельных элементов. Микрофотографии и энергодисперсионный анализ микрошлифов, выполненный на растровом электронном микроскопе с увеличением в 5000 раз показывают присутствие Fe, Si, Al, Mn, Ca, Ti (рисунок 82). Поверхностный анализ шлифа позволил установить, что он содержит 26,79% Si, 59,84% Fe, 2,04% Al ,1% Ca,0,32% Mn,0,16% Ti. Было получено 19,3 кг конденсированных возгонов из них ZnO-5,51кг, SiO_2-11,22кг, PbO-0,63кг. Возгоны, собранные в системе конденсации содержали 19-29% ZnO, 2,6-3,9% PbO. Количество возгонов составляло 9-12% от массы руды. На рисунке 83 представлена микрофотография и энергодисперсионная картина фрагмента поверхности возгонов и наличие образующейся в процессе плавки Жайремской руды.

I **II**



Состав возгонов

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
Весовой %	4,99	0,54	1,00	19,85	0,66	0,56	0,15	2,76	0,27	0,45	0,17	22,77	6,08

I-Энергодисперсионный анализ сплава; II- микрофотография

Рисунок 83- Энергодисперсионный анализ и микрофотография возгонов, (увеличение × 5000)

9.2 Опытно-промышленные испытания переработки труднообогатимых руд, с получением ферросилиция Zn-Pb содержащих возгонов, карбида кальция.

9.2.1 Схема установки

Испытания проводились на полупромышленной установке ТОО НПФ "Казхиминвест" (г. Тараз). Общий вид печи представлен на рисунке 84, а установки на рисунке 85. Печной агрегат установки- однофазная электропечь, снабженная трансформатором типа ОС-100/0,5- УХЛ4 с тремя ступенями на низкой стороне:

I ступень (I=2000А), напряжение 18,4V, 24,5V, 36,8V, 49,0V;

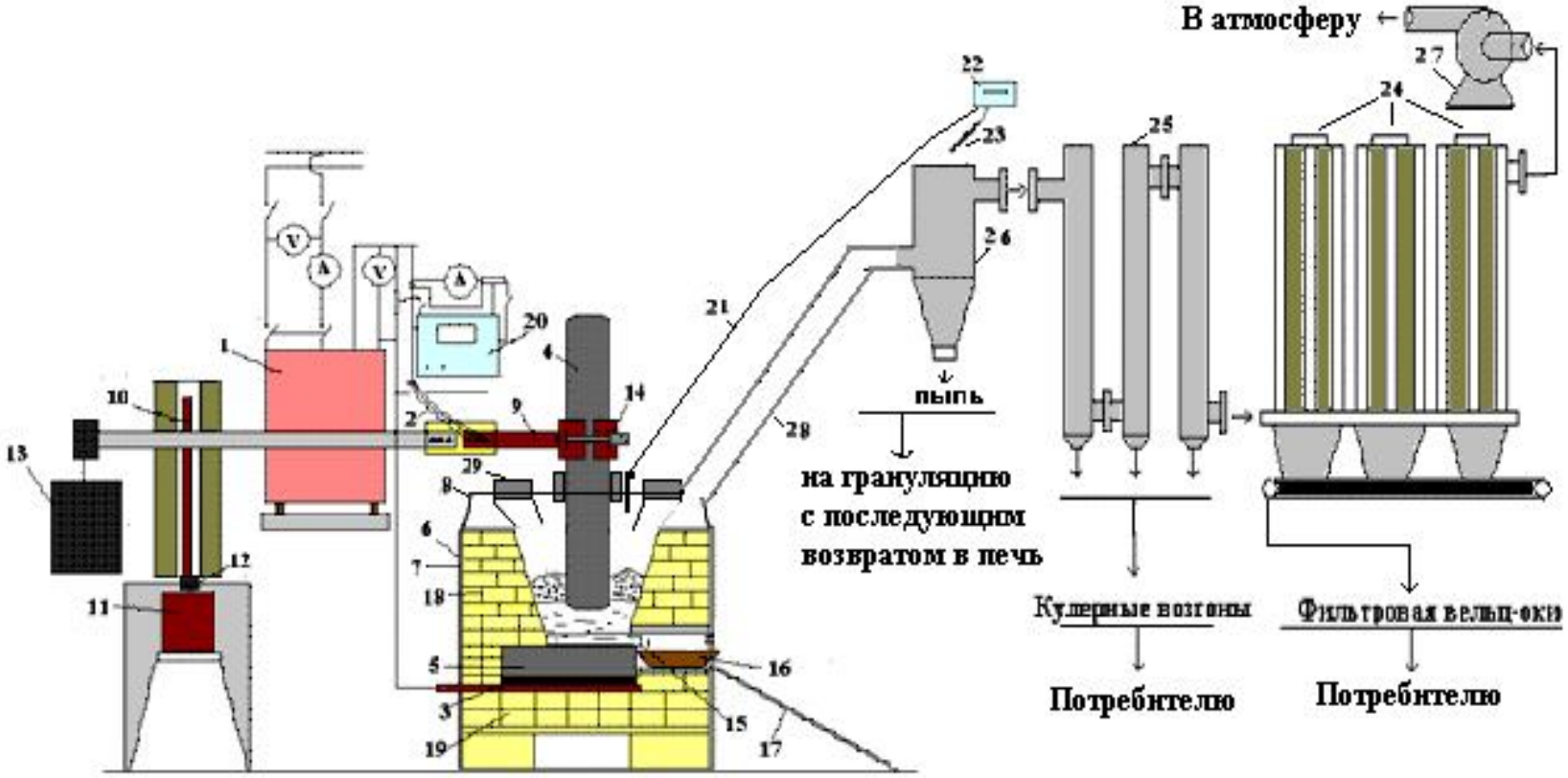
II ступень (I=4000А), напряжение 9,2V, 12,3V, 18,4V, 24,5V;

III ступень (I=8000А), напряжение 4,6V, 6,1V, 9,2V, 12,3V.

Мощность трансформатора- 120кВт. Напряжение к электропечи от трансформатора (1) подводится через нижний подинный электрод (5) и круглый графитовый электрод (4) диаметром 0.25 м. Нижний подинный электрод – самоспекающийся углеграфитовый блок, армированный железной сеткой, с которой был соединен пакет из алюминиевых шин (2). На подинный электрод установлена подина – графитовая плита (3). Нижняя часть подинного электрода опирается на опоры из высокоглиноземистого кирпича (19). Футеровка электропечи выполняется из хромомагнезистого кирпича (18). Ванна электропечи имеет форму обратного усеченного конуса, с диаметром в нижней части 0,35 м, в верхней - 0,75 м. Высота ванны электропечи – 0,65 м. Объем ванны – 0,15 $м^3$, площадь пода – 0,0907 $м^2$. Футеровка печи и подина были заключены в кожух, толщиной 1,5 мм. Пространство между кожухом (6) и футеровкой было заполняется листовым асбестом-0.025 м. В верхней части печи нами была смонтирован свод печи с металлической крышкой толщиной 0.01 м в виде люка для подачи шихты (8). К верхнему графитированному электроду напряжение подводилось через короткую сеть, состоящую из алюминиевых шин (9) и гибких кабелей (2). Механизм перемещения электрода (10) имеет механический привод , перемещаемый с помощью электродвигателя (11) с редуктором (12). Уравновешивание электрода осуществляется при помощи противовеса (13). Электрод в вертикальном положении



Рисунок 84- Общий вид опытно-промышленной установки с системой улавливания возгонов



1- печной трансформатор, 2-гибкие пакеты, 3-графитовая плита, 4- графитированный электрод, 5- подинный электрод, 6-кожух ванны, 7- листовой асбест, 8-свод печи, 9-алюминиевые шины, 10- механизм перемещения электрода, 11- электродвигатель, 12- редуктор, 13-противовес, 14- замок, 15- летка, 16- изложницы, 17- эстакада, 18,19-хроммагнезитовые и высокоглиноземистые кирпичи, 20- двухлучевой осциллограф С1-93, 21,23- термопары марок ПП-1и ВР, 22-милливольтметр, 24-рукавный фильтр, 25-газовые холодильники, 26- пылевая камера, 27- эксгаустер, 28- наклонный газоход, 29- люка для подачи шихты

Рисунок 85- Опытно-промышленная установка с улавливанием возгонов

фиксируется замком (14). Подина электропечи имеет уклон в 5 градусов в сторону летки (15), диаметром 0,05м. Для слива шлака и ферросплава в нижнюю часть подины должна устанавливаться металлическая изложница (16) с толщиной стенок и днища в 0,01м. Для транспортировки изложницы из ниши на охлаждение печь снабжается наклонной эстакадой (17). Для определения типа электрического режима электрическая часть между верхним электродом и подиной установлен двулучевой осциллограф (20). Температура на колошнике, отходящих газов измеряется при помощи термопары ПП-1 (21) в паре с милливольтметром (22), а расплава на выпуске (эпизодически) термопарой ВР (23). Газы из электропечи через наклонный газоход в своде электропечи направляется в пылевую камеру (26) в которой осаждаются 3-8% возгонов, далее по газоходному тракту следуют в газовые холодильники (кулера) (25). Кулер представляет собой набор высоких (1,2-1,6 м) коленообразных труб диаметром 100 мм. Количество возгонов, осевших в кулерах, от их общего объема составляет не более 30-40 %. Температура газов после кулеров 160-220°С. Для более точного поддержания температурного режима газов на входе в рукавные фильтры в непосредственной близости от них производится подсос холодного (наружного) воздуха. Газ охлаждается в кулере наружным воздухом до температуры в среднем 110-115С. И на последней стадии улавливания пыли и тонкой очистки газа установлены рукавные фильтры (24), где происходит улавливание возгонов, которые затем должны отправляться потребителю в виде вельц-окиси. Газы из рукавных фильтров после очистки посредством эксгаустера (27) выбрасываются в атмосферу.

9.2.2 Электроплавка оксидной руды месторождения Шалкия

Исходные материалы (руда, кокс, уголь, железная стружка) предварительно дробились и отсеивались. Для составления шихты использовались материалы фракции от 1 до 2 см. дробление руды, кокса и угля проводили на валковой дробилке. Фотография руды представлена на рисунке 86. Шихта готовилась порциями по 250 кг. на шихтовочной площадке, выполненной в виде плоского металлического корыта размером 2 х 2 м. с

высотой бортов 0,15 м. Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой в течениt 28 часов с использованием I ступени трансформатора. При проведении испытаний использовали сырьевые материалы, химический состав которых приведен в таблице 40.



Рисунок 84- Фотография руды месторождения Шалкия

В период испытаний было переработано 2500 кг. руды Результаты опытов приведены в таблице 60. В результате плавок был получен ферросилиций содержанием кремния от 44,5 до-46,8, т.е. ферросилиций марок ФС45, со степенью перехода Si в ферросплав 95,89 и Fe 89,37. Выход ферросилиция составил 46,4% от массы руды (выпуск ферросплава из печи приведен на рисунке 87). Цинк и свинец в ферросилиции присутствовали не более 0,01%, а в шлаке соответственно 0,0025-0,003 и 0,0012-0,0016%. Т.е. основная часть этих металлов (Zn на 99,7%, Pb на 99,9%) переходила в возгоны. Посредством растрового электронного микроскопа фирмы JEOL, были изучены составы частиц возгонов при различном увеличении от 1700 до 300000 раз (Приложение). Нами установлено, что с увеличением размеров частиц (r) от 6 мкм до 97,6 мкм, степень содержания в них Zn, Pb, Si изменяется по экспотенциальным зависимостям:

$$Zn = 12{,}256 \cdot \exp(0{,}0048 \cdot r); \quad (100)$$

$$Pb = 3{,}747 \cdot \exp(0{,}0101 \cdot r); \quad (101)$$

$$Si = 17{,}522 \cdot \exp(0{,}0027 \cdot r). \quad (102)$$

Полученные возгоны содержали до 65-68%ZnO и 6,55%PbO.

Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 2700-3300 кВт•час на 1 т ферросилиция. Необходимо отметить, что в период электроплавки руды электропечь работала преимущественно в режиме сопротивления, с небольшим развитием дугового, об этом свидетельствуют искажения осциллограмм напряжения. Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 800-900^{o}C, температура сливаемого расплава- 1620-1680 ^{o}C (рисунок 87) .



Рисунок 87- Выпуск расплава в изложницу

На рисунке 88 микрофотография ферросплава а на рисунке 89 представлена рентгенограмма полученного ферросплава, как видно из рисунка основная фаза ферросплава является FeSi и Fe_3Si фазы С очень мало.

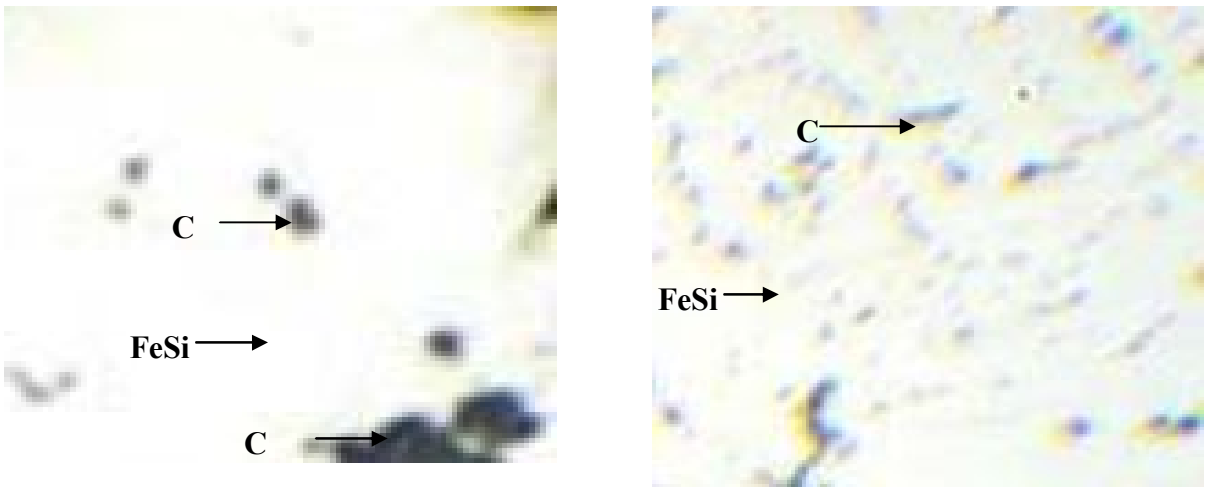


Рисунок 88- Микрофотография полированных шлифов под микроскопом в отраженном свете, а также в проходящем свете под микроскопом МИН-8 с увеличением в 320 раз.

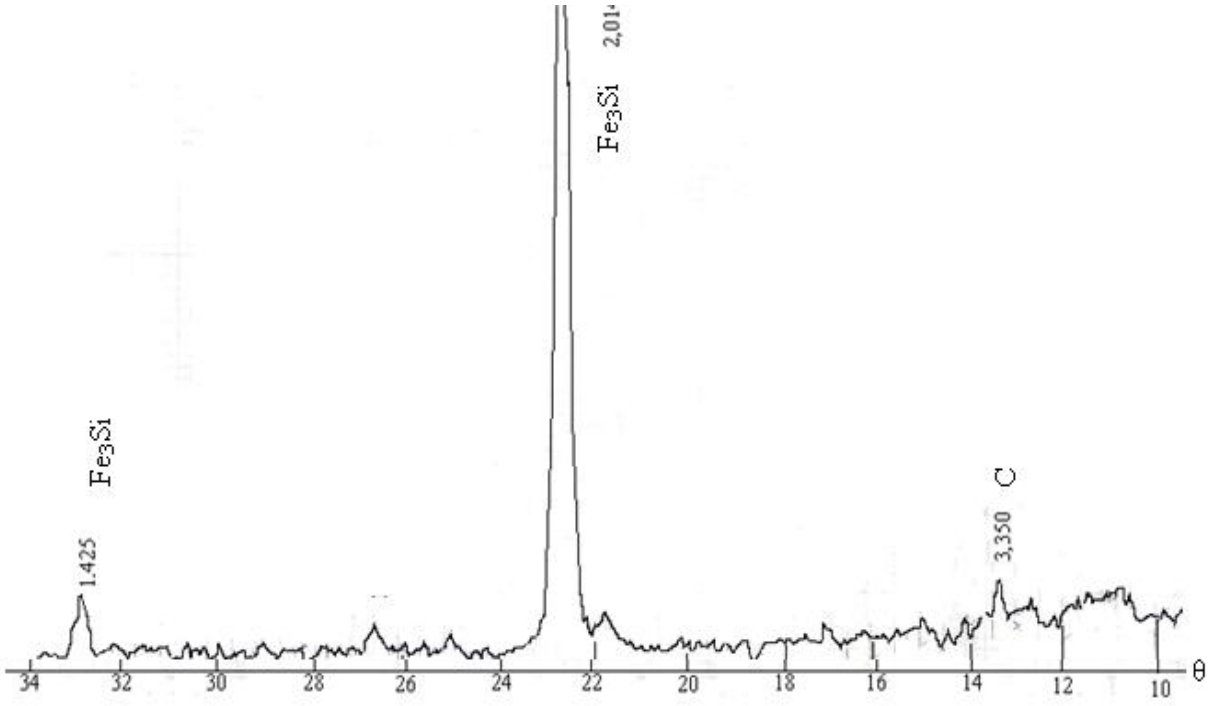
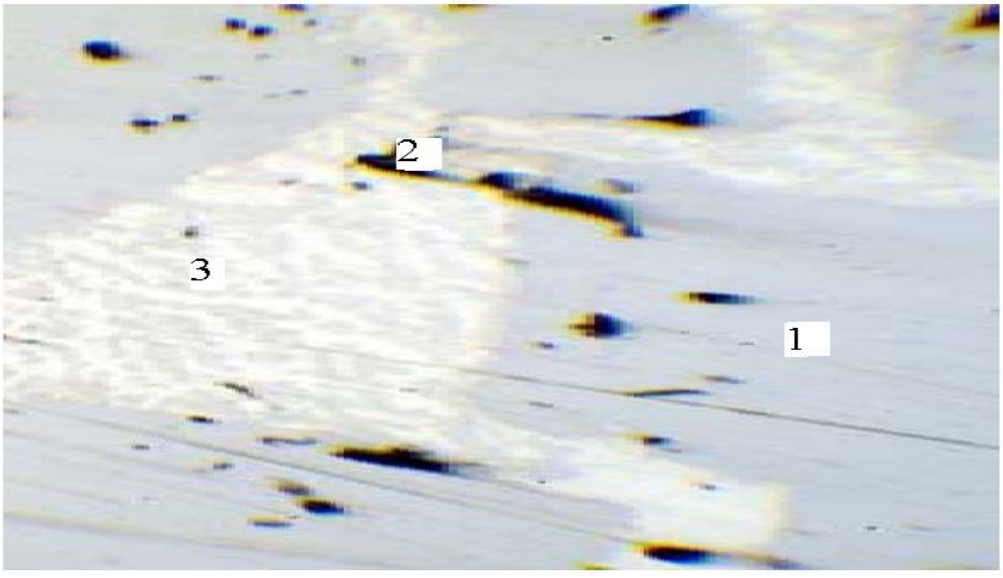


Рисунок 89- Рентгенограмма ферросплава

9.2.3 Электроплавка цинк - олигонитовой руды месторождения Жайрем.

Исходные материалы (руда, кокс, уголь, железная стружка) предварительно дробились и отсеивались. Для составления шихты использовались материалы фракции от 1 до 3 см. Дробление руды, кокса и угля проводили на валковой дробилке. Шихта готовилась порциями по 250 кг на шихтовочной площадке, выполненной в виде плоского металлического корыта размером 2 х 2 м. с высотой бортов 0,15 м. После выработки 1100-1200 кВт•часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3 х 3см., насаженным на штангу длиной 2 м. соединенным к трансформатору для прожига летки.

В период испытаний было переработано 2000 кг шихты (в том числе в период балансовых испытаний -1803 кг). В таблице 61 приведены результаты испытаний. В результате плавок был получен ферросилиций содержанием кремния от 42,5 до 46,3% т.е. ферросилиций марок ФС45, со степенью перехода Si в ферросплав 80,5 и Fe 96,5. Выход ферросилиция составил 22,8% от массы шихты или 59,4% от массы руды. Для определения качества полученного ферросплава нами были проведены исследования проб полированных шлифов под микроскопом в отраженном свете, а также в проходящем свете под микроскопом МИН-8 с увеличением 320^{x}. Фотография шлифа представлена на рисунке 90.



1- FeSi , 2- углерод, 3- редкие металлы

Рисунок 90- Фотография шлифа ферросилиция с увеличением 320^{x}

Основная составляющая пробы белого цвета с высокой отражательной способностью – FeSi, также в структуре присутствует углерод в незначительных количествах. В проходящем свете в иммерсионной среде определена бесцветная изотропная фаза с показателем преломления N~1,529, предположительно стекло. В отраженном свете по всему полю полированного шлифа наблюдается эвтектическое прорастание FeSi- более белой фазой, которая не определена в связи с тем, что имеющиеся стандартные травители на шлиф не действуют, очевидно, данная фаза является следствием образования ферросплавов на основе редких металлов, перешедших из руды в состав ферросилиция.

Цинк в ферросилиции присутствовал не более 0,008-0,01%, свинец – 0,002-0,003% а в шлаке соответственно 0,005-0,007 и 0,0024%. Т.е. основная часть этих металлов (Zn на 99,7%, Pb на 99,1%) перешла в возгоны. Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 2700-3300 кВт·час на 1 т ферросилиция. Необходимо отметить, что в период электроплавки руды электропечь работала преимущественно в режиме сопротивления, с небольшим развитием дугового, об этом свидетельствуют осциллограммы тока и вольт-амперные характеристики процесса. Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 800-900^{o}C, температура сливаемого расплава- 1580-1670 ^{o}C. Состояние колошника печи перед выпуском расплава показано на рисунке 91.



Рисунок 91- Состояние колошника печи перед выпуском расплава

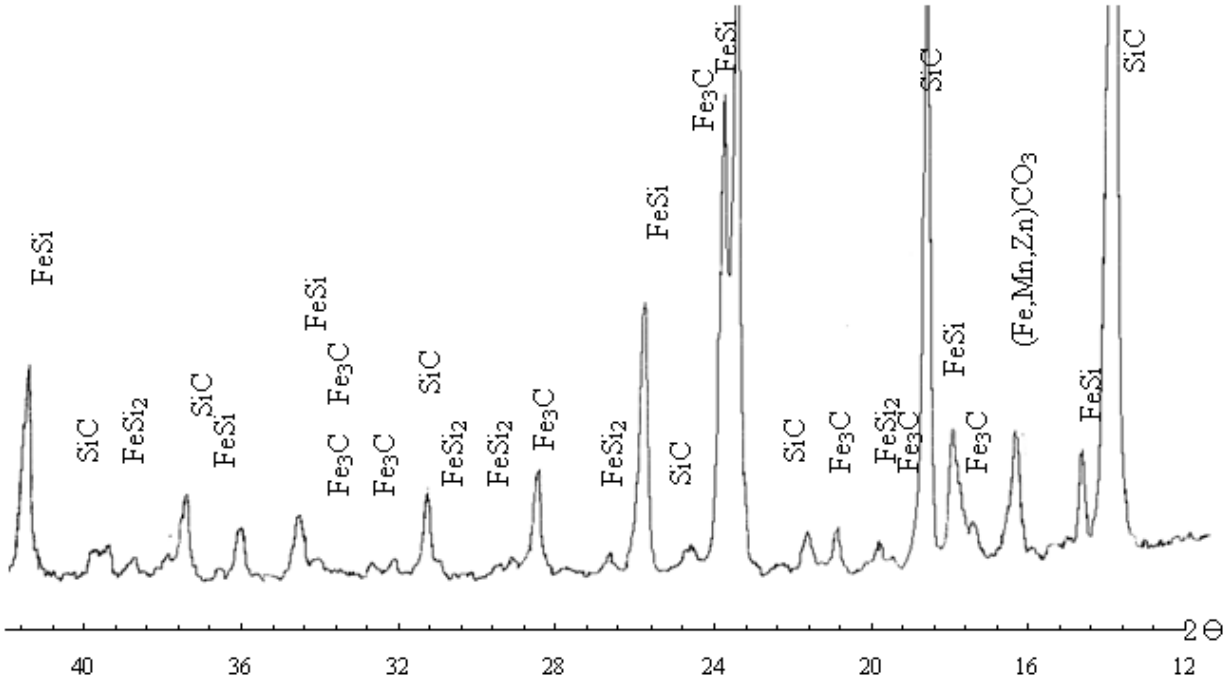


Рисунок 92- Рентгенограмма ферросилиция, полученного из цинк - олигонитовой руды

Полный химический состав полученного сплава, проведенный на АО "Алюминий Казахстана" методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой приведен в таблице 62.

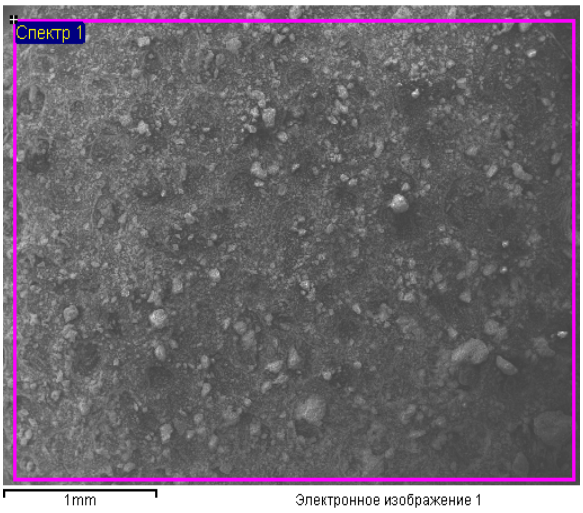
Таблица 62 - Химический состав ферросплава

Элементы	%	Элементы	%	Элементы	%	Элементы	%
Si	45,1376	Ge	0,01	La	0,0002	W	0,0122
Fe	44,8883	Se	0,0021	Ce	0,0001	Re	0,0051
Ti	0,1582	Sr	0,0021	Pr	0,0001	Os	0,0001
V	0,9782	Y	0,0004	Hf	0,001	Ir	0,0001
Cr	3,4989	Zr	0,0077	Cs	0,1218	Bi	0,0001
Co	0,1752	Nb	0,031	Ga	0,0031	C	0,5
Ni	3,5944	Cd	0,0003	Ta	0,002	Прочие	0,6297

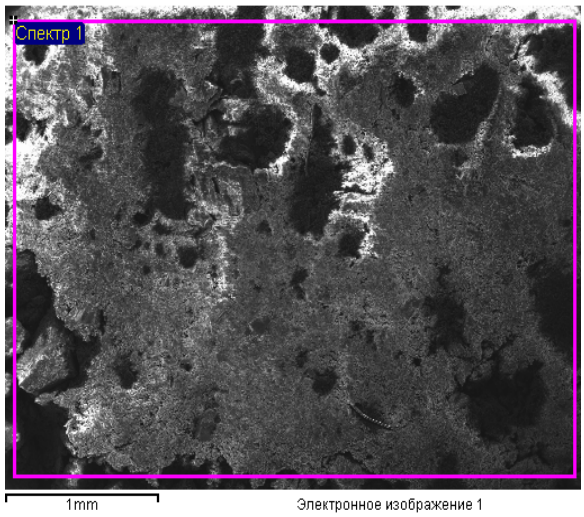
9.2.4 Электроплавка труднообогатимой руды Жайремского месторождения с повышенным содержанием кремния в смеси с рудой месторождения Шалкия

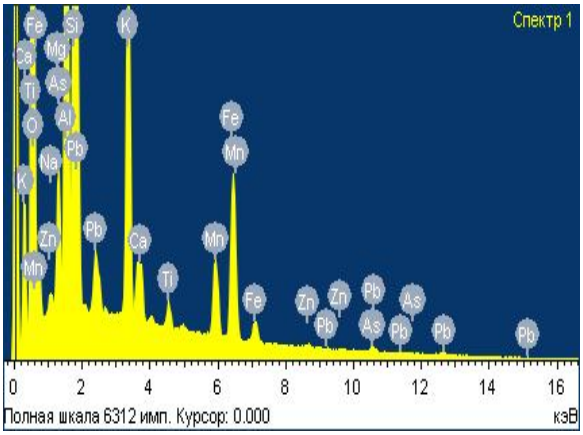
Химический состав руд, исследованный на растровом электронном микроскопе приведен на рисунке 93. Результаты испытаний приведены в таблице 63. Испытаниями установлено, что из смеси руд возможно получение ферросилиция марки не только ФС25,но и марки ФС45 (рисунок 94) со степенью извлечения в него 80-86% Si.

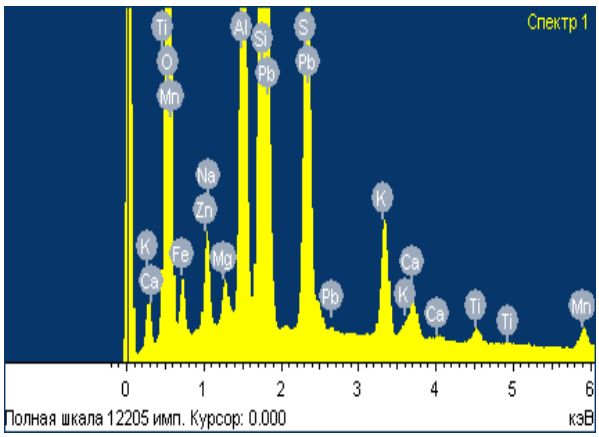
I



II





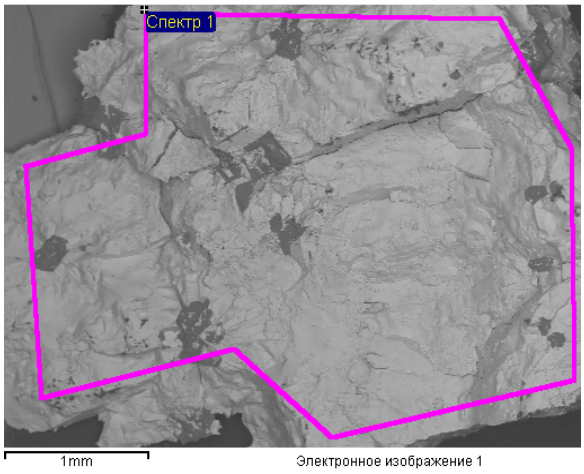


Месторождение	Состав руды,%							
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	H_2O	Fe_2O_3	ZnO	PbO
Шалкия	12,9	42,6	2,8	1,2	0,12	18,2	2,1	1,7
Жайрем	1,9	72,4	1,2	0,2	0,11	6,6	3,4	0,4

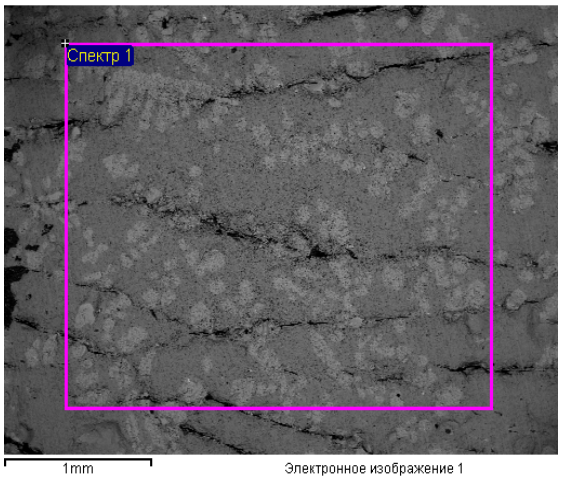
I-руда Шалкия, II-руда Жайрем

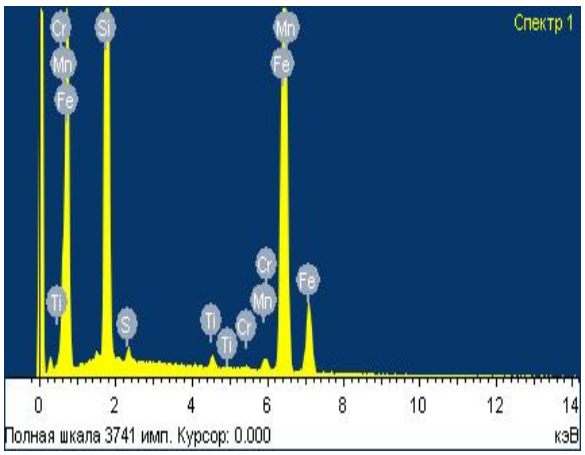
Рисунок 93- Химический анализ руд месторождений Шалкия и Жайрем на основные соединения

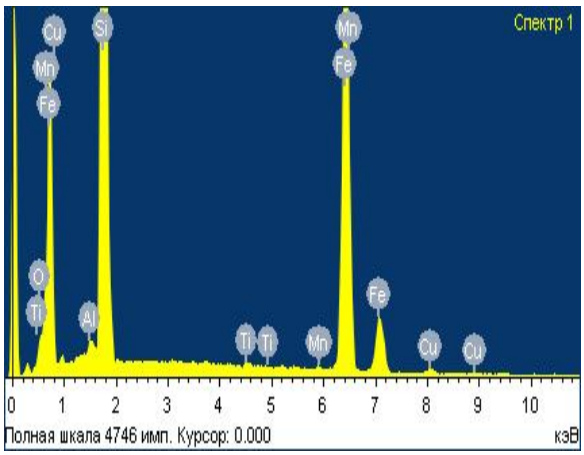
I



II







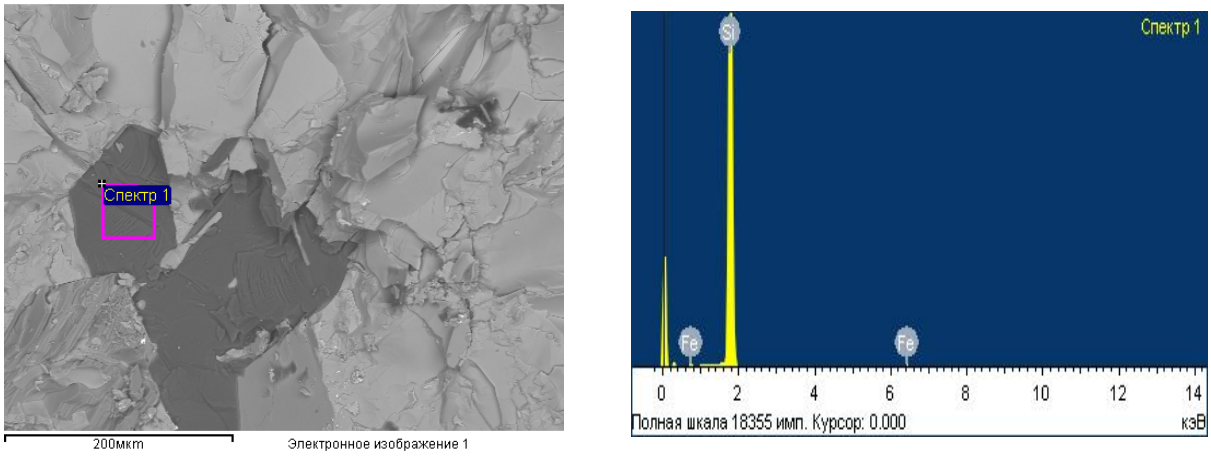
	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe
ФС25	-	26,59	0,22	0,28	1,0	70,22
ФС45	0,3	46,55	0,27	-	0,29	46,58

I-ФС25 II-ФС45

Рисунок 94-Характеристика ферросплавов на основные элементы

При этом в возгоны извлекается не менее 99% Zn и Pb. В период испытаний на первом этапе было переработано 1500 кг. руды Жайремского месторождения, на втором этапе была переработано 500 кг руды жайремского и 500 кг шалкиинского месторождений в смеси. В итоге плавок был получен ферросилиций содержанием кремния от 44,5 до -46,8, т.е. ферросилиций марок ФС45, со степенью перехода Fe в ферросплав 97-98%. Выход ферросилиция составил 52,8-67,41% от массы руды. Причем кремний в ферросилиции находится не только в форме силицида, но и в виде восстановленного металла с небольшими примесями Fe-2,1% (рисунок 95). Цинк и свинец в ферросилиции присутствовали не более 0,01%, а в шлаке соответственно 0,0025-0,003 и 0,0012- 0,0016%. Т.е. основная часть этих металлов (Zn на 99,7%, Pb на 99,9%) переходила в газовую фазу.

При осаждении из газовой фазы получены цинк содержащие возгоны, содержащие 65,68% ZnO, 6,55 PbO (рисунок 96). Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 3500-3800 кВт•час на 1 т ферросилиция. Необходимо отметить, что в период электроплавки руды электропечь работала преимущественно в режиме сопротивления. Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 750-920^{o}C, температура сливаемого расплава- 1600-1660^{o}C. По результатам опытно-промышленных испытаний составлен акт (Прилагается). На полученный из труднообогатимых окисленных цинк-свинецсодержащих руд Шалкия и Жайрем ферросилиций разработаны и составлены РГКП ЮКГУ им. М. Ауезова технические условия, которые согласованы с ТОО «Таразский металлургический завод», а также составлены протокол-намерение о промышленных более длительных испытаниях технологии на ТОО «Таразский металлургический завод».



Si	97,9
Fe	2,1

Рисунок 95- Микровключения кремния в ферросилиции,полученного из руд Жайремского и Шалкиинского месторождений

Соединения	Весовой, %
Na_2O	3,79
MgO	0,9
Al_2O_3	1,88
SiO_2	16,01
K_2O	2,45
CaO	0,38
MnO	0,58
Fe_2O_3	0,25
ZnO	65,68
PbO	6,55
Прочие	1,53

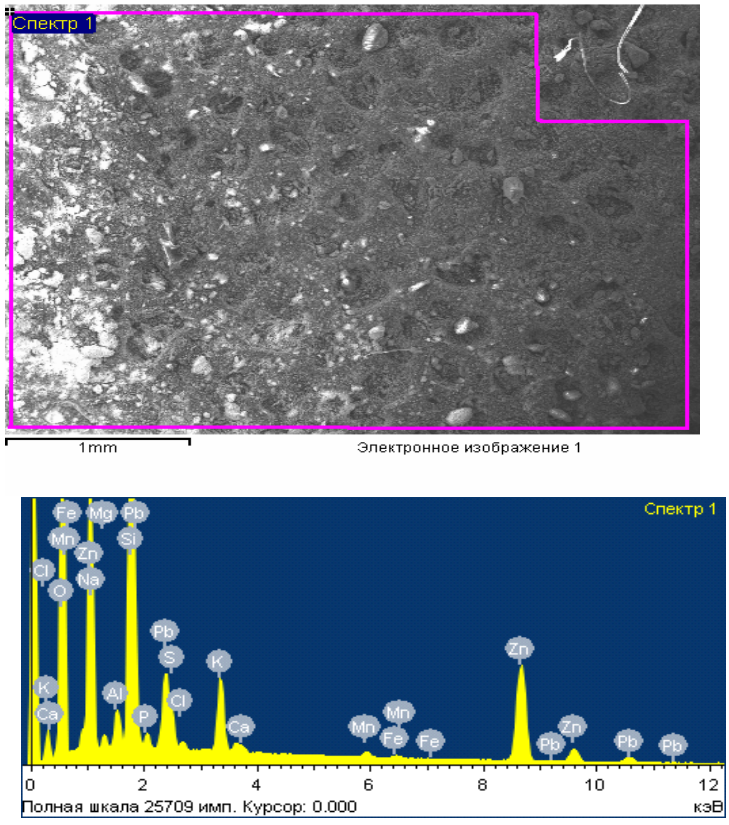
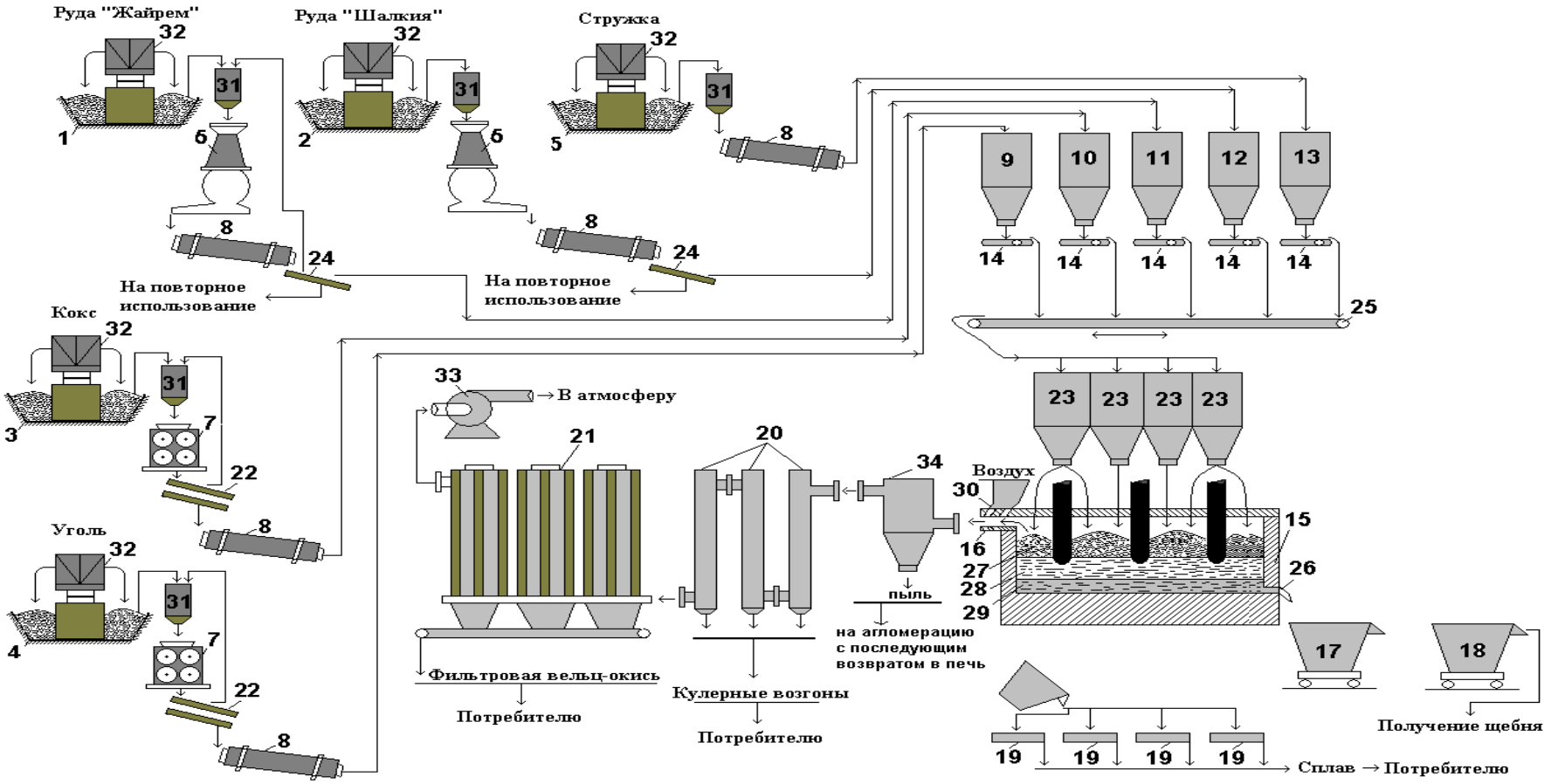


Рисунок 96-Элементный анализ свинцово-цинковых возгонов полученных при электроплавке смеси руд Жайремского и Шалкиинского месторождений

На основании результатов исследований по разработке комплексной электротермической технологии извлечения цветных металлов и железа из необогатимых руд нами предлагается следующая технологическая схема (рисунок 97). Шихтовые компоненты доставляются в полувагонах и разгружаются в приемные бункера руд «Жайрем», «Шалкия», кокса, стружки и угля (1, 2, 3, 4, 5). Затем шихтовые компоненты подаются в промежуточные бункера (31), из промежуточных бункеров руды подаются в конусную дробилку (5,6), кокс в четырехвалковую дробилку, стружка в барабан для рассева стружки и руда в сушильный барабан. После дробления дробленные руда и кокс подаются на двухситный грохот (22, 23) для рассева, мелочь после рассева идет на агломерацию и снова возвращается в процесс. Подготовленные к электроплавке шихтовые компоненты в виде стружки, кокса, руды и угля подаются в бункера (9, 10, 11, 12), после этого из бункеров по ленточному дозатору (13) шихтовые компоненты подаются на реверсивный конвейер (25) из которого готовая шихта поступает в печные бункера (14) непосредственно из которых шихта подается в закрытую руднотермическую электропечь типа РКЗ-16. Из подаваемой твердой шихты (27) в процессе плавки образутся шихто-шлаковый расплав (28), и расплав (29), которые сливаются через летку (26) в ковш для сплава (17) и ковш для шлака (18). Затем, сплав из ковша разливается в изложницы (19) после остывания дробится до нужной фракции и идет к потребителю. Шлак после слива из ковша сливается и после остывания дробится на щебень и поступает к потребителю. Газы из печи с воздухом, который поступает через отверстие для подсоса воздуха (30) поступают в пылевую камеру (34) в которой осаждаются 3-8% возгонов, далее по газоходному тракту следуют в газовые холодильники (кулера) (20). Кулер представляет собой набор высоких (12—16 м) коленообразных труб диаметром 400—800 мм. Количество возгонов, осевших в кулерах, от их общего объема составляет не более 30—40 %. Температура газов после кулеров 160—220°С. Для более точного поддержания температурного режима газов на входе в рукавные фильтры в непосредственной близости от них производится подсос холодного (наружного) воздуха.



1- приемный бункер кварцита, 2- приемный бункер коксика, 3- приемный бункер стружки, 4-приемный бункер клинкера- 5- конуснаядробилка, 6- четырехвалковая дробилка, 7- барабан для рассева стружки, 8-сушильный барабан, 9- бункер стружки, 10- бункер коксика, 11-бункер кварцита, 12- бункер клинкера, 13- ленточный дозатор, 14- печные бункера, 15- закрытая руднотермическая электропечь, 16- газоход, 17- ковш для сплава, 18- ковш для шлака, 19- изложницы для разлива сплава, 20- газовые холодильники, 21- рукавный фильтр, 22- грохот двухситный. 23- грохот двухситный, 24- грохот односитный, 25- конвейер реверсивный, 26- летка, 27- твердая шихта. 28- шихто-шлаковый расплав, 29- сплав, 30-отверстия для подсоса воздуха, 31- промежуточный бункер, 32- вагоны, 33- эксгаустер, 34- пылевая камера

Рисунок 97- Аппаратурно-технологическая схема переработки необогатимых цинк-свинецсодержащих руд

Количество воздуха регулируется автоматически в зависимости от температуры газов на выходе из кулера. Газ охлаждается в кулере наружным воздухом до температуры в среднем 110-115С. И на последней стадии улавливания пыли и тонкой очистки газа установлены рукавные фильтры (21), где происходит улавливание возгонов, которые затем поступают потребителю в виде вельц-окиси. Газы из рукавных фильтров попадают в эксгаустер (33) и выбрасываются в атмосферу.

9.3 Технико-экономическая оценка переработки оксидных цинксодержащих руд месторождений Шалкия и Жайрем

Из результатов приемочных испытаний испытаний совместной переработки труднообогатимых окисленных цинк-свинецсодержащих руд месторождений Шалкия и Жайрем следует, что переработка труднообогатимых окисленных цинк-свинецсодержащих руд месторождений Шалкия и Жайрем характеризуется степенью перехода Si в ферросплав до 84,1%, Fe – 97,3% и степенью извлечения Zn в возгоны на 99,4%, Pb- 99%. В качестве основного агрегата для электроплавки труднообогатимых окисленных цинк-свинецсодержащих руд месторождений Шалкия и Жайрем с получением ферросилиция марки ФС45 и возгонов цветных металлов, нами рекомендуется электропечь марки РКЗ-16,5.

В таблице 63 приведены показатели себестоимости существующего производства ферросилиция марки ФС45 и по предлагаемому нами способу. Цена на основное сырье-труднообогатимую окисленную цинк-свинецсодержащую руду месторождений Шалкия и Жайрем является договорной. В расчетах принята цена руды 4500 тенге за 1 тонну как на кварцит –основное сырье базового варианта, хотя если считать, что сырье некондиционное то цена на неё может быть намного ниже. Как следует из таблицы 63 при получении 1т ферросилиция марки ФС45 по предлагаемому способу себестоимость уменьшается от 87820 тенге до 82972 тенге.

Исходя из таблицы 64, для получения 1 тонны ферросилиция марки *ФС45* необходимо проплавить в руднотермической печи 1,892 т смеси руд. При этом кроме ферросилиция образуется 0,051т возгонов цинка 0,041т возгонов

свинца и 0,280 т шлакового гравия. Это дополнительно даст прибыль в сумме:

возгоны цинка 0,051×50000=2550 тенге;
возгоны свинца 0,041×20000=820 тенге;
реализация шлака 0,280×1000=280 тенге;
всего: 3650 тенге.

На основании [160-162], цена 1т ферросилиция марки ФС45 составляет 138500 тенге. Тогда общая стоимость (*С*) продукции, при получении 1т ферросилиия из руды, будет равна:

$$C=ФС+ВЗ+ГР=138500+2550+820+280=142150 \text{ тенге}$$

Таблица 63- Сопоставление калькуляции себестоимости на 1т ферросилиция марки ФС45 базового способа (на стандартной шихте) и предлагаемого способа при электроплавке руды.

Наименование статей калькуляции	Базовый вариант		Предлагаемый вариант	
	Количество	Сумма тенге	Количество	Сумма тенге
1	2	3	4	5
Труднообогатимые руды месторождений Жайрем, Шалкия			0,946	4257
Уголь			0,34	1020
Расходы на освоение		1000		1000
Электроэнергия технологическая	3800 кВт·час	35720	4000	37600
Электродная масса	25 кг	7500	25	7500
Амортизация		5900		5900
Основная зарплата		10400		10400
Общезаводские расходы		2000		2000
Прочие расходы		1600		1600
Внепроизводственные расходы		750		750
Полная себестоимость в тг.		87820		80595

По данным ЗАО "Сибэлектротерм" (Новосибирск, Россия) электропечь РКЗ-16,5 стоит 500 млн. тенге. Приняв долю стоимости электропечи в капитальных вложениях 30%, получим размер капитальных вложений (*К*) в объеме 1,666 млрд.тенге. Капитальные вложения на 1т ферросилиция составят:

$$КВ=1,666 \text{ млрд.}/ 25000= 66640 \text{ тенге}$$

где 25000-годовая производительность печи РКЗ-16,5 по ферросилицию. Прибыль (*П*) при получении 1т ферросилиция марки ФС45, коллективного Zn-Pb концентрата и гравия составит:

$$П=ФС+ВЗ+ГР -(С_С+Е \cdot К)=138500+2550+820+280- -(80595+0,15 \cdot 66640)= 51559 \text{ тг},$$

где E – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений = 0,15;

C_C – себестоимость получения 1т ферросилиция;

K – удельные капитальные вложения на 1т ферросилиция.

При выпуске 25000т в год ферросилиция марки ФС45 предлагаемым методом годовая прибыль ($П_Г$) составит:

$$П_Г = П \cdot 25000=51559 \cdot 25000=1288975000 \text{ т.е. } (\approx 1,29 \text{ млрд. тг})$$

Срок окупаемости капитальных затрат (СОК) будет равен:

$$СОК=К/П=1,666 \text{ млрд } /1288975000 =1,29 \text{ года (Принимаем 2 года)}$$

Экономическая эффективность производства (ЭЭ) составит

$$ЭЭ=1/СОК=1/2=0,5.$$

Рентабельность производства (Р) с учетом, что стоимость нормируемых оборотных фондов принята в размере 15% от КВ, будет равна:

$$Р=[П/(КВ+Он)] \cdot 100=[51559/(66640+66640 \cdot 0.15)] \cdot 100=67,2\%$$

Заключение

Сырьевую базу в металлургии можно значительно расширить, если в корне изменить к ней отраслевое отношение. Новое, качественное отношение к сырью должно выражаться в том, что нет руды отраслевого назначения, а есть рудные ресурсы, из которых необходимо извлекать все металлы. К категории невостребованных в настоящее время (с точки зрения металлургии) относятся необогатимые и труднообогатимые руды, объем которых в сырьевом балансе приближается к 50%. Однако для перевода руд в разряд активных запасов, для них необходима разработка новых технологий, позволяющих использовать как рудную, так и и нерудную составляющие. Такой технологией может стать восстановительно- возгоночная технология, с реализацией совместного восстановления цветных металлов, железа и кремния на основе современных принципов электротермии.

Найдено, что вероятность образования силицидов железа из систем, содержащих SiO_2, SiO, C, Fe, FeO, Fe_3C зависит от отношения Fe/Si в силицидах железа, возрастая с увеличением этого отношения от $FeSi_2$ до Fe_2Si (что связано с возрастанием в силициде более легковосстанавливаемого железа в сравнении с кремнием).

Впервые в теории восстановления кремния показано, что он может быть получен в температурном интервале 400- 2400К из монооксидов кремния и алюминия по реакции $2SiO_г+Al_2O_г=2Si+Al_2O_3$. Субоксиды кремния и алюминия обладают высокой реакционной способностью по отношению к FeO, ZnO, PbO, CaO. В присутствии SiO уже при низких температурах происходит совместное восстановление цветных металлов с формированием силицидов железа. SiO обладает высокой реакционной способностью к сульфидам и смесям сульфидов с оксидами Fe, Zn, Pb и позволяет получить элементные Zn, Fe, силициды железа и SO_2 содержащие газы.

Взаимодействие в поликомпонентных системах включающих ZnO, $ZnO{\cdot}SiO_2$, $ZnO{\cdot}Fe_2O_3$, Cu_2S, Fe_2O_3, FeO, и различные восстановители, характеризуется сложным характером, особенности которого зависят от температуры, давления, соотношения компонентов и природы восстановителя.

Так ряд реакционной способности восстановителей по отношению к ZnO при Т=1200К, в котором наиболее активным является SiO: Al_2O, SiO, SiC, CaC_2>Fe_3Si>CH_4>CO>H_2>C>Fe_3C>Fe. При совместном восстановлении металлов в системе ZnO-ZnO·SiO_2-ZnO·Fe_2O_3-C предварительно происходит разрушение силикатов и ферритов Zn, затем, при Т=1000К происходит образование Fe_3C, при Т=1200К начинается восстановление Zn из ZnO углеродом; при Т=1300К происходит довосстановление Zn углеродом Fe_3C и формирование железа; Отгонка Zn из цинк-олигонитовой руды месторождения Жайрем (ZnO-2,1%, SiO_2=42,6%, PbO=1,7%) в присутствии кокса, угля и стальной стружки на 95% происходит при температуре 1973К в течение 18 минут, а при 1873К- 32 минут. Процесс характеризуется $E_{каж.}$= 120-148 кДж/моль и протекает в кинетическом режиме.

Электроплавка руды месторождения Шалкия (ZnO-3,4%, SiO_2=44%, PbO=1,2%) протекает в смешанном режиме и характеризуется связью полезного напряжения с полезной мощностью уравнением: $U_n=12,43\cdot P_n^{0,25}$.

Укрупнено-лабораторными и опытно – промышленными электроплавками руд месторождения Шалкия (SiO_2=42,6%) и цинк - олигонитовой руды месторождения Жайрем со средним (44,5%) и высоким (72,4%) содержанием SiO_2 показано, что из руд степень извлечения Zn в возгоны составляет не менее 98-99% (с содержанием в возгонах от 19 до 65% ZnO). Электроплавкой руд получен ферросилиций с содержанием Si 26-47%.

Разработанная технология позволит получить на каждую тонну ферросилиция прибыль до 51 тыс. тенге.

Разработанный метод электроплавки может быть использован и для необогатимых медьсодержащих руд Центрального Казахстана. Для этой категории руд первоначально медь извлекается хлоридовозгонкой, а затем, на втором этапе, из обезвоженного шлака Si и Fe извлекаются в ферросплав [164,166].

Литература

1 Резниченко В.А., Липихина М.С., Морозов А.А. и др. Комплексное использование руд и концентратов.- М.: Наука, 1989.-172с.

2 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии. Алма-Ата: Наука.1982.-352с.

3. Полывянный И.Р., Абишев Д.Н. и др. Концепция развития научно-технического потенциала цветной металлургии РК //тез. докл. Межд. НПконф. «Научные основы и разработка новых технологий переработки минерального и техногенного сырья цветной металлургии». Алматы. 1995. С. 18-24.

4 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1965.–358с.

5 Кулимина Г.М., Ниязов А.А., Махов А.М. //Цветные металлы, 1982, №11- С.91-93.

6 Луганов В.А., Раимбекова А.С. и др. Комбинированная технология переработки труднообогатимых руд с предварительным сульфидирующим обжигом //Сб. тр. ГИНЦВЕТМЕТа «Комбинированные и малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов цветных металлов». М: 1990. С. 19-26.

7 Масленицкий Н.Н., Беликов В.В., Корженевский Л.А. Основные итоги и перспективы применения химических процессов в комбинированной переработке труднообогатимых руд./ /Применение химикометаллургических методов в схемах обогощения полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюзн. сов.- Караганда, 1987. -С.4-6.

8 Патент ПНР 96774. МКИ С 22 В 15/08, С 22 В 15/12.

9 Патент Австралии 508635. МКИ С 22 В 15/10, С 22 В 15/12.

10 Патент Австралии 498645. МКИ С 22 В 15/10.

11 Владимиров В.П., Михайлов С.П., Исследование по обогатимости окисленной медно-молибденовой руды //Металлургия и металловедение: Сб.научн.тр. КазПТИ 1976. Вып.5. С. 40.

12 Давыдовская Е А., Голдобина В.А., Ласкорин Б.Н. и др. Полупромышленные испытания флотационно-сорбционной переработки окисленных руд Кальмакырского месторождения //Цветные металлы- -1975. - № 12. - С.68-71.

13 Ас. СССР 644501. Способ извлечения меди из кислых медьсодержащих растворов экстракцией /Коган В.С.

14 Горкун В. И., Бейсембаев Б.Б., и др. Гидрометаллургическая переработка коллективных труднообогатимых промпродуктов с предварительной их сульфатизацией //Применение химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюзн. сов. -Караганда, 1987. -С.53.

15 Оксембекова Ж.С. Гидрохимическая переработка высококремнистого цинкового продукта //Применение химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюзн. сов. -Караганда, 1987. –С. 34.

16 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов. Алма-Ата.: Наука, 1989.- 211 с.

17 Бектурганов Н.С., Омаров Б.Н. и др. Физико-химические особенности комплексной переработки полиметаллических руд. //IV Всес.сов. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. - Караганда, 1990. - С.257.

18 Саркулов Ж.Х., Токаева З.М., Альжанова Х.А. и др. Опытно-промышленные испытания процесса гидротермальной сульфидизации свинцово-цинкоаой руды Жайремского месторождения. //IV Всес.сов. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. - Караганда, 1990. - С.269.

19 Евдокимов В.И. Термохимические процессы обогащения полиметаллического сырья. //Применение химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюзн. сов. - Караганда, 1987. - С.6-7.

20 Тациенко П.А. Обжиг руд и концентратов. - М.: Металлургия, 1985 - 232 с.

21 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические закономерности получения и хлорирования оксихлоридов цветных металлов. Шымкент: ЮКГУ, 2003.-116с.

22 Салас А.О., Теляков Н.М. и др. Разработка комбинированной переработки необогащаемой свинцово-цинковой руды. //Физико-химия и технология свинца. Материалы 3 респ. конф.- Алма-Ата. Наука. 1984. - Т.2. - С.50-52.

23 Резник И.Д., Забережный И.И., Смола В.И. и др. Полупромышленные испытания хлоридовозгонки окатышей из пиритных огарков с улавливанием хлоридов. //Цветные

металлы. - 1969. - № 4. - с.45-51.

24 Резник И.Д., Рахлин Е.С., Смола В.И. и др. Переработка хлоридов и улавливание кислых компонентов из газов при хлоридовозгонке пиритных огарков //Цветные металлы. - 1970. - № 7. - с.16-19.

25 Зак М.С. Резник И.Д., Лейзерович Г.Я. Процессы хлорной металлургии для переработки сырья тяжелых цветных металлов. //Цветные металлы. - 1979. - №7. -с.41-45.

26 Зак М.С., Чехова Е.Ф. и др. Полупромышленные испытания хлоридовозгоночного обжига клинкера в кипящем слое. //Научн.тр. ин-та Гинцветмет. 1983. с.35-43.

27 Лейзерович Г.Я., Зак М С. Хлоридовозгочочный обжиг полиметаллического сырья тяжелых цветных металлов //В кн.: Кипящий слой в цветной металлургии. - М.: Металлургия. 1978. с.221-230.

28 Зак М.С. Переработка бедного полиметаллического сырья методом хлорирования.- М: ЦНИИцветмет экономика.- 1980. - 48 с.

29 Зак М.С. Разработка физико-химических основ и технологии комплексногоизвлечения цветных металлов из труднообогатимого полиметаллического сырья хлоридовоэгоночным обжигом в кипящем слое. Автореф.дис...докт-ратехн.наук. - М., 1986. - 51 с.

30 Нудельман Б.И., Гасанова А., Мамараимов А Хлорирующий обжиг в производстве строительных материалов. - Ташкент.: Мехнат - 1989. - 476 с.

31 Тлеукулов О.М., Шевко В М и др Безотходная технология переработки труднобогатимых полиметаллических руд //Экспресс информация ВИМС: Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья. М.: 1978. № 1.С 8-13.

32 Шевко В. М., Анарбаев А А., Медеуов Ч.К. и др. Переработка труднообогатмй свинцово-цимковой Жайремской руды хлоридным методом //Комплексное использование минерального сырья. - 1988. - № 12 С.49-51.

33 Тлеукулов О.М., Шевко В.М. и др. Высокотемпературное хлоридное вскрытие минерального сырья //ТНВ и минеральные удобрения. Материалы XII Всес. научн. пк конф. -М.: - Чимкент 1981.

34 Тлеукулов О.М «Комплексная безотходная хлоридная переработка полиметаллического окисленного сырья» Дис. ... докт. наук. - Л., - 583 с.

35 Тлеукулов О.М., Шевко В.М., Оспанов С.С. Определение оптимальных параметров окислительно-хлорирующего обжига руды Шалкия. //КИМС. 1980, №10, С. 12-18.

36 Шевко В.М., Коршунов Б.Г., Байжигитов К.Б. Переработка бедной труднообогатимой руды месторождения Шалкия хлоридным методом. //Тез. докл. IV Всесоюзн. НТ сов. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда 1990г.

37 Шевко В.М., Мельник М.А., Байжигитов К.Б. Комплексная безотходная хлоридная технология переработки труднообогатимых руд месторождений Жайрем и Шалкия. // Тез. докл. отраслевого НТ сов-я «Создание экологически чистых технологий в производстве тяжелых цветных металлов и повышение комплексного использования сырья». М.- 1991г.

38 Шевко В.М. Разработка физико-химических основ и комплексных хлоридо- и восстановительно- возгоночных технологий извлечения цветных металлов из отходов цветной и черной металлургии. Дис.... докт. техн. наук. -М.: -1992. -707 с.

39 Мельник М.А. Физико-химические основы и комплексная и комплексная хлорная технология переработки цинк-олигонитовых руд Жайремского месторождения. Дис.... канд. техн. наук. Шымкент, -1992. -215 с.

40 Шевко В.М., Мельник М.А., Худайбергенов Т.Е. Хлоридная и хлорная переработка некондиционных руд и промпродуктов цветной металлургии. Алматы: Познание, 1995,-139 с.

41 Предварительный патент РК 16836 Способ переработки оксидного полиметаллического сырья /Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Битанова Г. и др. Бюлл. № 21, 2006.

42 Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Битанова Г.А. Теоретические основы и технология использования хлоруглеводородов в хлоридовозгоночных процессах: монография.- Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауезова, 2009. – 150 с.

43 Битанова Г.А., Шевко В.М. Определение оптимальных параметров хлоридовозгонки Zn и Pb из труднообогатимой руды в присутствии хлороформа //Наука и образов. Южного Казахстана. – 2006. -№ ,-С. 70-73.

44 Битанова Г.А., Бишимбаев В.К., Шевко В.М. Кинетические закономерности хлоридовозгонки цветных металлов из оксидной системы в присутствии хлоруглеводородов //Доклады нац. акад. наук РК. - 2005. №2. - С. 22-26.

45 Егер Г. Электроплавка в цветной металлургии. –М.: Металлургия, 1958. – 302 с.

46 Германия. патент № 128535, 1990.

47 Stansfield The Elektrik Furnace. 1914. S. 143

48 Salgues, Bull. Soc. Jng. Civ. France 1903. S. 174.

49 Fulton, Nrans, AJME. 64. 1920, 188

50 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, цинка и свинца. – М.: Металлургия, 1964. –283 с.

51 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии тяжелых цветных металлов // Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы (Памяти Д.М. Чижикова). – М.: Наука, 1976. –С. 219–234.

52 Парецкий В.М., Бессер А. Д., и др. Современные тенденции применения электротермии в металлургии //Электрометаллургия, 2008, №5. С. 5-12.

53 Патент РФ № 2088869. Электропечь для переработки шлаков. /Нус Г.С., Парецкий В.М., Калкин Е.И. Опубл. 27.08.1997. Бюлл. № 24.

54 Патент РФ № 2235253. Электропечь для переработки шлаков. / Нус Г.С., Тарасов А.В., Парецкий В.М., Опубл. 27.08.2004. Бюлл. № 24.

55 Парецкий В.М. Техногенное сырье – реальный источник пополнений материальных ресурсов //Новые рубежи в цветной металлургии. Сб. научн. трудов ГИНЦВЕТМЕТа. М.: 2002. С.164-181.

56 Нус Г.С., Парецкий В.М., Развитие электротермических процессов в металлургии тяжелых цветных металлов //Электрометаллургия, 2009, №2, С. 8-14.

57 Панфилов С.А. Извлечение цветных металлов из нецелевых продуктов металлургии при плазменно-дуговой плавке //Электрометаллургия, 2001, №12, С.24-29.

58 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. Алматы 2005.-460с.

59 Кожахметов С.М., Наталина В.А. и др. Совместная плавка медно- цинковых концентратов и клинкера цинкового производства автогенным способом // КИМС, 1985, № 6. С.32-35.

60 Лакерник М.М., Лидов В.П., Сычев А.П. //Цветные металлы, № 7, 1963. -С. 19-22.

61 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии тяжелых цветных металлов //Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы. (Памяти Д.М. Чижикова), - М.: Наука 1976. -С. 219-234.

62 Платонов Г.Ф., Михайлов Н.И. и др. //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. № 4. 1959. -С.59-75.

63 Малкин И.М., Чиркова Н.П. и др. //Цветные металлы, № 12, 1960. -С. 15-18.

64 Монтильо И.А., Ямщикова Е.Я. и др. Газотермический способ переработки шлаков с извлечением металлов и минеральных удобрений. // Цветные металлы, № 5,1979. -С. 34-35.

65 Паплаухин А.С., Монтильо И.А. и др. // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. по комплексному использованию руд и концентратов. -М.: 1984. -С.105-106.

66 Смирнов В.И., Лебедев Б.В. и др. О комплексной переработке отвальных шлаков медного производства. // Цветные металлы, № 10, 1961, -С. 46-50.

67 Лебедев Б.В., Смирнов В.И. и др. // Цветные металлы, № 6, 1961.-С. 43-47.

68 Шевко В.М. Исследование взаимодействия соединений меди и железа с хлоридом натрия и кальция при электротермической хлоридной плавке: автореф. ... канд. техн. наук. А-Ата, 1974.- 28с.

69 Тлеукулов О.М., Шевко В.М., Сулейменов С.Т. Некоторые технологические параметры электротермической хлоридной переработки отвальных шлаков свинцового производства. // Вестник АН КазССР, № 3,1974. -С. 71-75.

70 А.С. № 1097697. СССР. Шихта для переработки цинксодержащих материалов плавкой. /Тарасов А.В., Гель В.И., Подлужная В.А.; опубл. 15.06.1984, в БИ № 22, С.88

71 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой. - Алматы, Ғылым, 1996. -208с.

72 Шевко В.М., Айткулов Д.К., Коршунов Б.Г. Опытно-промышленная проверка хлоридной продувки шлаков цветной металлургии. //Тезисы докладов III Всесоюзного научно-технического совещания по хлорной металлургии редких элементов и титана -М.; 1989. -С. 33.

73 А.С. № 1125275. СССР. Шихта для продувки жидких шлаков цветной металлургии. /Тлеукулов О.М., Шевко В.М., Хобдабергенов Р.Ж. и др.; Опубл. 20.11.1984, в БИ № 43, С. 78.

74 А.С. № 1520124. СССР. Шихта для продувки бедных шлаков. /Шевко В.М., Раджибаев М.Ю., Айткулов Д.К. и др.; опубл. 7.11.1989, в БИ № 41, С.125.

75 А.С. № 1620496. СССР. Шихта для продувки шлаков. /Шевко В.М., Айткулов Д.К., Коршунов Б.Г.; опубл. 15.01.1991, в БИ № 2, С. 66.

76 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико- химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой. Алматы: Ғылым., 1996, - 202 с.

77 Шелудяков Л.Н., Касьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. - Алма- Ата.: Наука, 1990. – 168с.

78 Панфилов П.Ф., Шумаков В.В., Онаев И.А. и др. Обеднение отвальных шлаков Карсакпайского медеплавильного завода. //Бюлл. Цветная металлургия, № 21, 1967. -С. 25-29.

79 Шумаков В.В. Исследование процесса обучения отвальных шлаков медеплавильного производства: автореф. дисс.... канд. техн. наук:. А-Ата, 1971. -26с.

80 В.Г.Мизин, Г.В.Серов, Н.И.Саблин, А.А.Грабеклис, А.Б.Запольская Определение выхода и состава шлака при выплавке ферросилиция с использованием Ангарского полукокса. – Свердловск: Шлаки черной металлургии. Труды УНИИЧМ, том 22. – 1975, -С. 132- 139.

81 А.с. № 466286 СССР. Способ выплавки ферросплавов /Воробьев В.П., Кожевников Г.Н., Королев А.А. и Кулинич В.И.; опубл. 5.04.1975, в БИ № 13, - С. 64

82 Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: «Химия», 1988. – 288 с.

83 А.С. № 530909 СССР. Восстановительная смесь /Воробьев В.П., Г.Н.Кожевников, Нефедов П.Я., Кулинич В.И. и др.; опубл. 5.10.1976, в БИ № 37 С. 67.

84 Страхов В.М., Нефедов П.Я. Особенности использования тощих углей в качестве углеродистых восстановителей в электротермических производствах //Сб. тр. Всерос. науч. техн. конф. «Электротермия-2008». С-П, 2008. С. 250-254.

85 А.С. № 75585 Восстановительная смесь для выплавки ферросплавов. /Мизин В.Г., Колоярцев В.Л. 1890, Бюлл. №30.

86 Пред. пат. № 950034 РК. Восстановительная смесь для выплавки ферросилиция / С.А.Донской, В.А.Матвиенко, Г.Д.Тимофеев, П. В. Головачев, Е. А. Польских, В. Н.Дмитриев, П.В. Топильский, В.Д.Меньшиков, Ю.И.Мухин.;. 15.03.1995, Бюл.№1.- 7с.

87 Пред. пат. № 94016968/02 РФ. Шихта для выплавки ферросилиция. /Зайко В.П., Дьяконова Л.А.,Петров А.А., Исаев Л.Н., Карнаухов В.Н., Воронов Ю.И.; опубл. 1996.06

88 А.С. № 648635 СССР. Шихта для выплавки ферросилиция /Луговцев И.В., Хрюкин Д.З., Мураховский В.В. и др.; опубл. 25.02.1979. в БИ № 7, С.102.

89 Коневский М.Р., Бабуров В.Р., Минин В.И., Шевко В.М. Опытно- промышленные испытания по замене кокса шунгитовыми породами в производстве фосфора // Фосфорная промышленность. 1974, №7(II). С. 15-18.

90 Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск. 1956.

91 Мизин В.Г., Страхов В.М. Промышленный опыт использования шунгитовых пород в производстве ферросплавов //Сб. тр. Всерос. науч. техн. конф. «Электротермия-2008». С-П, 2008. С. 254-264.

92 Ершов В.А. Ферросплавы в химической промышленности. Л.: ЛТИ. 1980. – 72с.

93 А.С. № 1239161 СССР. Восстановительная смесь. /Воробьев В.П., Островский Я.И., Кожевников Г.И. и др.; опубл. 23.06.1986, в БИ № 23, С.83.

94 А.С. № 1321765 СССР. Восстановительная смесь для выплавки ферросплавов. /Гасик М.И., Гриншпунт А.Г., Кашкуль В.В. и др.; опубл. 7.07.1987, в БИ № 25, С.78.

95 А.С. № 1315507 СССР. Углеродистая смесь для выплавки ферросилиция. /Гончаренко В.Д., Нефедов Ю.А., Мельников Е.И. и др.; опубл. 7.06.1987, в БИ № 21, С.112.

96 Нурмуханбетов Ж.У., Толымбетов М.Ж. Ким В.А. Исследование свойств спецкокса как восстановителя для выплавки кремнистых сплавов // Сб. науч. трудов Кар.ГТУ. Караганда, -2006, №1.-С. 26-28.

97 Нурмуханбетов Ж.У., Ким В.А., Толымбетов М.Ж. Исследование свойств спецкокса из шубаркульских углей // Новости науки Казахстана, 2005, №2, С. 41-46.

98 Ким В.А., Ли А.М., Нурмуханбетов Ж.У. и др. Получение химически активных углеродных материалов из шубаркольских углей //Докл.Междунар. Науч.-прак. Конф. «Академик Е.А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель», посвященной 80-летию Е.А. Букетова. – т3: естественные науки.- Караганды: изд-во КарГУ, 2005.- С.402-403.

99 А.С. № 527476. СССР. Восстановительная смесь /Злоказов Б.Г., Кожевников Г.Н., Воробьев В.П.; опубл. 5.09.1976, в БИ № 33, С. 84.

100 Немчинова Н.В., Борисов И.А., и др. Роль газовой фазы длиннопламенного угля в восстановительных процессах выплавки ферросилиция. //Сб. тр. Всерос. науч. техн. конф. «Электротермия-2008». С-П, 2008. С. 241-249.

101 Головачев Н.П., Едильбаев И.Б, и др. Производственная оценка использования углей при производстве высокотемпературного ферросилиция. //Сб. тр. Всерос. науч. техн. конф. «Электротермия-2004». С-П, 2004. С. 191-200.

102 Ефимец А.М. Разработка и промышленное освоение электротермического способа производства ферросилиция с использованием боратовых руд: автореф. … канд. техн. наук:. 30.04.03. Караганда: ХМИ, 2003. -27с.

103 Ефимец А.М., Акбердин А.А, Тимофеев Г.Д., Ким А.С. Промышленные испытания технологии производства ферросилиция с использованием боратовых руд Казахстана //Науч.- практич. конф. «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана»: Тезисы доклада.- Алматы, 1997. – С. 65-68.

104 Нуркеев С.С., Коспанов М.М., Ушурбакиев З.В. Получение ферросилиция и шлаков с заданными свойствами на

основе минеральной части Экибастузских углей //«Комплексное использование минерального сырья», 1990, № 11, С. 61-63.

105 Пред. пат. № 950032.1. РК. Шихта для выплавки ферросицилия /С. А. Донской, В. А. Матвиенко, В. И. Кулинич, О. Е. Павлов, Е. А. Польских, П. В. Топильский, Б. Л. Левинтов, В. Н. Бобир, Г. Д. Тимофеев. опубл. 15.06.95. Бюл. № 2.

106 А.С. № 1116084. СССР. Шихта для выплавки кремнистых сплавов. /Кучер А.Г., Капелянов В.Я., Люборец О.И. и др.; опубл. 30.09.1984, в БИ № 36, С.75.

107 А.С. № 501076. СССР. Способ выплавки ферросплавов /Капелянов В.Я., Кучер А.Г. и Борисенко И.А.; опубл. 30.01.1976, в БИ № 4, С.69.

108 А.С. № 1227705. СССР. Способ загрузки шихты. /Корчевный, Ткач Г.Д. и Кучер И.Г.; опубл. 30.04.1986, в БИ № 16, С.118.

109 Шевко В.М., Айткулов Д.К. и др. Построение диаграмм парциальных давлений систем Bi-O-C и Cd–O-Cl с учетом образования оксихлоридов висмута и кадмия с использованием ЭВМ. – Алма-Ата // Деп.в Каз НИИ НТИ 25.06.85, №1010 Ка-15-9с.

110 Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / под руководством Крестовникова А.Н. – М.: «Металлургия», 1963. –416с.

111 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П., Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. –351с.

112 Физико-химические свойства окислов. Справочник / под. ред. Самсонова Г.В.- М.: «Металлургия» ,1962. – 456с.

113 Марачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. – М.: "Металлургия", 1985. –137с.

114 Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М.: МИСиС, 2005. – 240 с.

115 Карпов И.К. физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии, Новосибирск, 1981, 246 с.

116 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов, Москва, 1982, 263 с.

117 Малышев В.П., Хайрулина Г.Х. и др. Альтернативный алгоритм расчета равновесных концентраций в методе равновесно-кинетического анализа химических реакций (РКА) Сб. трудов научно-практической конференции посвященной 75-летию академика Е.А. Букетова, Караганда, 2000, С. 11.

118 Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация, Москва, МГУ. Дис. докт. техн. наук, 1984, 292 с.

119 Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969. –С. 26.

120 Барам И.И. О процессе растворения окиси железа в плавиковой кислоте // ЖПХ. –1976. – Т XIX., № 8. – С. 1707–1710.

121 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов. - А-Ата: Наука, 1989. – 211с.

122 Шевко В.М., Медеуов Е.У. Об определении «кажущейся» энергии активации гетерогенных процессов // Наука и образование Южного Казахстана. – 1999. – №8 (15). – С. 126–127.

123 Колесников А.С., Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Картбаев С.К. Кинетика восстановления и перехода железа в ферросилиций из клинкеров вельцевания.// Известия научно-технического общества "Кахак". – 2007. – №1(16). – С.70–72.

124 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. –М.: Металлургия, 1989. –392с.

125 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. – М.: Высшая школа, 1978. – С.319

126 Батунер А.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Л.: Химия, 1971. – 124 с.

127 М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: «Металлургия» . – 1988. – 764 с.

128 Рагулина Р. И., Емлин Б.И. Электрометаллургия кремния и силумина. М.: Металлургия. 1972. -240 с.

129 Байсанов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.-Караганда: 2002.-53с.

130 Нурумгалиев А.Х. Развитие научных основ и разработка технологии выплавки комплексных ферросплавов: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.-Алматы: 2007.-36с

131 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. –М.: Металлургия, 1973. –504с.

132 Барам И.И. О процессе растворения окиси железа в плавиковой кислоте // ЖПХ. –1976. – Т XIX., № 8. – С. 1707–1710.

133 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов. - А-Ата: Наука, 1989. – 211с.

134 Шевко В.М., Медеуов Е.У. Об определении «кажущейся» энергии активации гетерогенных процессов // Наука и образование Южного Казахстана. – 1999. – №8 (15). – С. 126–127.

135 Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969. –С. 26.

136 Струнский Б.М. Руднотермические плавильные печи. Изд-во "Металлургия", М.,1972, 368с.

137 Ершов В.А., Данцис Я.Б., Жилов Г.М. Теоретические основы химической электротермии. Изд-во "Химия"Л., 1978, 184 с.

138 Нурмуханбетов Ж.У., Ким В.А, Толымбеков М.Ж. Исследование свойств спецкокса из шубаркульских углей // Новости науки Казахстана.- 2005.- №2-С41-46.

139 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С., Картбаев С.К. Электропроводность шихты на основе руды Шалкия. // Международная научно-техническая конференция. «Индустриально-инновационное развитие-основа устойчивой экономики Казахстана. Шымкент, 2006. Т.3, с.130-132.

140 Платонов Г.Ф. Параметры и электрические режимы металлургических электродных печей. - М.-Л.: Энергия, 1965.-151с.

141 Сисоян Г.А. Электрическая дуга в электрической печи.- М.: Металлургия, 1974.-304с.

142 Капсалямов Б.А. Удельное электросопротивление расплава при получении ферросилиция из труднообогатимых Zn-Pb содержащих руд. //Труды 3-го Международного форума молодых ученых (8-й Международной конференции) Самара – 2007- С. 52-56.

143 Капсалямов Б.А. Исследование удельного электросопротивления расплава при получении ферросилиция из руды месторождения «Шалкия». // Промышленность Казахстана, №5(44)- 2007.С. 93-95.

144 Свенчанский А.Д., Смелянский М.Я. Электрические промышленные печи. ч.2. М.:- Энергия. 1970.- 264с.

145 Сергеев П.В. Энергетические закономерности руднотермических печей электролиза и электрической дуги. Алма-Ата. Изд. АН Каз. ССР 1963-251с.

146 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С., Картбаев С.К. Электропроводность шихты на основе руды Шалкия. Материалы Международной научно- практической конференции «Индустриально-инновационное развитие-основа устойчивой экономики Казахстана». Шымкент, 2006. Т.3, с.130-132.

147 Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. М: Металургия. 1949.-483с.

148 Капсалямов Б.А.Комплексная переработка необогатимых руд месторождения «Шалкия» с выплавкой ферросилиция. //Известия национальной академии наук РК Серия химическая №2(362) 2007 с.48-51.

149 Капсалямов Б.А.Выплавка ферросплавов из необогатимых руд и техногенного сырья с извлечением цветных и редких металлов. // Труды Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана» -Караганда, 2007.-С. 361-364.

150 Капсалямов Б.А.Исследование переработки отходов цинковой промышленности. // Сборник научных статей IV Международной научно-технической конференции посвященной 75-летию УГАТУ и 450-летию добровольного вхождения Башкирии в состав России.- Уфа, 2007, С. 295-297.

151 Капсалямов Б.А. Строение тигля при выплавке ферросилиция из руды Шалкиинского месторождения // Известия национальной академии наук РК Серия химическая 2007.-№2 (362)-С.45-47.

152 Капсалямов Б.А., Шевко В.М. Получение ферросплавов комплексной переработкой труднообогатимых полиметаллических руд. //Ползуновский альманах Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова.- Барнаул, 2008.-№3 –С. 161-162.

153 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Бишимбаев В.К., Картбаев С.К., Колесников А.С. Технология комплексной переработки труднообогатимых цинксодержащих руд. //Материалы Международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья, посвященного 50-летию химико-металлургического института и 15-летию НЦ по КПМС РК».- Караганда, 2008. С. 610-613.

154 Кузнецов Т.В., Кудряшов И.В., Тималиев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа. 1989. -384 с.

155 Грань Н.И., Онищин Б.П., Майзель Е.И. Электроплавка окисленных никелевых руд. М.: Металлургия. 1921. – 248 с.

156 Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. М. 1999.М: СП Интермет Инжиниринг, 764 с.

157 Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Абдикулова З.К. Термодинамические и кинетические закономерности восстановления и отгонки кадмия углеводородами. Алматы: 2006. – 140 с.

158

159 Капсалямов Б.А.Выплавка ферросплавов из необогатимых руд и техногенного сырья с извлечением цветных и редких металлов. // Труды Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана» -Караганда, 2007.-С. 361-364.

160 Коньюктура цен стали и сплавов в мире. http:// www.fermet.ru/Chapters/News/218.html. ИАЦ «Глобал», 2008.

161 Ферросплавная промышленность в СНГ и в мире. Обзор цен, объемов импорта и экспорта ферросплавов, заключений сделок. http://www.metalweb.ru/Chapters/News/432.html., 2009.

162 Самойлов И. А. Анализ мирового рынка черной металлургии и сплавов. http: // www. metalltorg. ru/ Chapters/ News / 326.html. ИАЦ «Минерал», 2009.

163 Слепнева Т.А., Шкурский А.Г., Рудин А.Н. Сборник задач по экономике цветной металлургии.-М.: Металлургия. 1987.-224с.

164 Айткулов Б.Д., //Шевко В.М., Айткулов Д.К. Определение оптимальных параметров хлоридовозгонки меди из труднообогатимой руды Саякского месторождения. Известия НАН РК, Серия химическая. 2008, №5. С. 66-72.

165 Айткулов Б.Д., //Шевко В.М., Айткулов Д.К. Определение оптимальных параметров хлоридовозгонки меди из труднообогатимой руды Саякского месторождения (руда Молдыбай). Республиканский научный журнал «Технология производства металлов и вторичных материалов. 2008, №2(14). С.50-56

166 Айткулов Б.Д., //Шевко В.М. Определение оптимальных параметров получения ферросплавов из труднообогатимой руды Саякского месторождения. Наука и образование Южного Казахстана.

Приложение А. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе SiO-Al_2O при давлении 0,1 МПа

Исходные данные

```
<Step<Noion>
P=0.1,T=300,+100,2700,
(88%Si1O1),(70%Al2O1),(0.001%Ar1);
```

Брутто-формула раб.тела: SI 12.6336 O 18.9661 AL 12.6649 AR .000158

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=300          V=0.3951e-5     S=0.564825      I=-10592.5
 U=-10592.5       M=18.9767      Cp=0.753766     k=1           Cp"=0.753766
k"=1              A=0.628636     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=400          V=0.5269e-5     S=0.8026        I=-10509.5
 U=-10509.5       M=18.9767      Cp=0.890377     k=1           Cp"=0.890377
k"=1              A=0.725886     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=500          V=0.6586e-5     S=1.01036       I=-10416.3
 U=-10416.3       M=18.9767      Cp=0.969128     k=1           Cp"=0.969128
k"=1              A=0.811565     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=600          V=0.7903e-5     S=1.19221       I=-10316.4
 U=-10316.4       M=18.9767      Cp=1.02321      k=1           Cp"=1.02321
k"=1              A=0.889025     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=700          V=0.9221e-5     S=1.35281       I=-10212.2
 U=-10212.2       M=18.9767      Cp=1.05922      k=1           Cp"=1.05922
k"=1              A=0.960257     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=800          V=0.0000105     S=1.49605       I=-10104.9
 U=-10104.9       M=18.9767      Cp=1.0856       k=1           Cp"=1.0856
k"=1              A=1.02656      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        Ar   0.0001584        k*Si   12.6336          k*Al   0.0208728
   k*Al2O3   6.32203
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=900          V=0.0000119     S=1.62516       I=-9995.27
 U=-9995.27       M=18.9767      Cp=1.10639      k=1           Cp"=1.10639
```

```
k"=1            A=1.08883     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1000         V=0.0000132    S=1.74288      I=-9883.52
 U=-9883.52     M=18.9767     Cp=1.12362      k=1           Cp"=1.12362
k"=1            A=1.14773     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100         V=0.0000145    S=1.85069      I=-9770.39
 U=-9770.39     M=18.9767     Cp=1.13861      k=1           Cp"=1.13861
k"=1            A=1.20375     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200         V=0.0000158    S=1.95035      I=-9655.85
 U=-9655.85     M=18.9767     Cp=1.15212      k=1           Cp"=1.15212
k"=1            A=1.25727     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300         V=0.0000171    S=2.04317      I=-9539.87
 U=-9539.88     M=18.9767     Cp=1.16733      k=1           Cp"=1.16733
k"=1            A=1.30861     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400         V=0.0000184    S=2.13023      I=-9422.38
 U=-9422.39     M=18.9767     Cp=1.18243      k=1           Cp"=1.18243
k"=1            A=1.35801     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500         V=0.0000198    S=2.21232      I=-9303.39
 U=-9303.39     M=18.9767     Cp=1.19744      k=1           Cp"=1.19744
k"=1            A=1.40567     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0208728
   k*Al2O3  6.32203
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600         V=0.0000211    S=2.29008      I=-9182.9
 U=-9182.9      M=18.9767     Cp=1.21239      k=1           Cp"=1.21239
k"=1            A=1.45177     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
```

```
k"=1.00066      A=1.74119      Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6965   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999981    Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6336          k*Al  0.0206792
        Al  0.0000233        Al2O  0.000146       k*Al2O3  6.32197
       SiO  0.000037
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2400         V=0.0053247    S=3.47521      I=-6839.16
 U=-6839.7      M=18.9676      Cp=1.37339     k=1.00016     Cp"=1.44813
k"=1.0317       A=15.898       Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.7215   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.998432    Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584        k*Si  12.6268            Si  0.000058
       Si2  0.5411e-5          Al  0.0027198          Al2  0.0000155
      Al2O  0.0169688     k*Al2O3  6.31412           SiO  0.0067552
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2500         V=3.99749      S=6.16154      I=-251.825
 U=-651.574     M=19.5654      Cp=0.889999    k=1.21901     Cp"=1.02546
k"=1.21391      A=694.771      Mu=0.0000462   Lt=0.0581448  Lt"=0.0698495
MM=51.1105   Cp.r=0.86502    k.r=1.23667   MM.r=50.2264    R.r=165.544
 Z=0.0340947   Пл=0           Bm=0.5625e-8
            Содержание компонентов - моль/кг
        Ar  0.0001584          Si  0.0565412          Si2  0.0036323
       Si3  0.0001454        SiO2  0.0000592           Al  1.20485
       Al2  0.0030499        Al2O  5.39173         Al2O2  0.0002017
   k*Al2O3  0.334389          AlO  0.0013543         SiO  12.5693
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2600         V=4.16743      S=6.20149      I=-149.983
 U=-566.735     M=19.6376      Cp=0.891503    k=1.21921     Cp"=1.01687
k"=1.21411      A=709.58       Mu=0.0000482   Lt=0.0605356  Lt"=0.06876
MM=50.9227   Cp.r=0.864615   k.r=1.23831   MM.r=49.9703    R.r=166.392
 Z=0.0366793   Пл=0           Bm=0.3169e-7
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.2638e-5           Ar  0.0001584          Si  0.045315
       Si2  0.0012481          Si3  0.0000202        SiO2  0.0001399
        Al  1.34203            Al2  0.002793         Al2O  5.29686
     Al2O2  0.0004294     k*Al2O3  0.359738          AlO  0.0032688
       SiO  12.5856
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2700         V=4.33777      S=6.24008      I=-47.7203
 U=-481.503     M=19.7112      Cp=0.893195    k=1.21932     Cp"=1.03128
k"=1.21239      A=723.362      Mu=0.0000501   Lt=0.0629595  Lt"=0.0713325
MM=50.7325   Cp.r=0.864121   k.r=1.24007   MM.r=49.7019    R.r=167.29
 Z=0.0396352   Пл=0           Bm=0.1565e-6
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.000013           Ar  0.0001584          Si  0.0370685
       Si2  0.0004677          Si3  0.3292e-5         SiO2  0.0003091
        Al  1.48346            Al2  0.0025774        Al2O  5.19488
     Al2O2  0.0008591     k*Al2O3  0.388728          AlO  0.0073747
       SiO  12.5953
```

Приложение Б. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения состава газовой фазы системы SiO-Al_2O при давлении 0,1 МПа

Йсходные данные

```
<Step<Prm<Prr<Noion>
P=0.1,T=300,+100,2700,
(88%Si1O1),(70%Al2O1),(0.001%Ar1);
```

Брутто-формула раб.тела: SI 12.6336 O 18.9661 AL 12.6649 AR .000158

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=300          V=0.3951e-5    S=0.564825      I=-10592.5
 U=-10592.5       M=18.9767      Cp=0.753766    k=1            Cp"=0.753766
k"=1              A=0.628636     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=400          V=0.5269e-5    S=0.8026        I=-10509.5
 U=-10509.5       M=18.9767      Cp=0.890377    k=1            Cp"=0.890377
k"=1              A=0.725886     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=500          V=0.6586e-5    S=1.01036       I=-10416.3
 U=-10416.3       M=18.9767      Cp=0.969128    k=1            Cp"=0.969128
k"=1              A=0.811565     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=600          V=0.7903e-5    S=1.19221       I=-10316.4
 U=-10316.4       M=18.9767      Cp=1.02321     k=1            Cp"=1.02321
k"=1              A=0.889025     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=700          V=0.9221e-5    S=1.35281       I=-10212.2
 U=-10212.2       M=18.9767      Cp=1.05922     k=1            Cp"=1.05922
k"=1              A=0.960257     Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=800          V=0.0000105    S=1.49605       I=-10104.9
 U=-10104.9       M=18.9767      Cp=1.0856      k=1            Cp"=1.0856
k"=1              A=1.02656      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=52.6962     Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994      Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                  k*Si  0.354828          k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=900          V=0.0000119    S=1.62516       I=-9995.27
 U=-9995.27       M=18.9767      Cp=1.10639     k=1            Cp"=1.10639
```

```
k"=1            A=1.08883     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1000         V=0.0000132    S=1.74288      I=-9883.52
 U=-9883.52     M=18.9767     Cp=1.12362      k=1           Cp"=1.12362
k"=1            A=1.14773     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100         V=0.0000145    S=1.85069      I=-9770.39
 U=-9770.39     M=18.9767     Cp=1.13861      k=1           Cp"=1.13861
k"=1            A=1.20375     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200         V=0.0000158    S=1.95035      I=-9655.85
 U=-9655.85     M=18.9767     Cp=1.15212      k=1           Cp"=1.15212
k"=1            A=1.25727     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300         V=0.0000171    S=2.04317      I=-9539.87
 U=-9539.88     M=18.9767     Cp=1.16733      k=1           Cp"=1.16733
k"=1            A=1.30861     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  1                k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400         V=0.0000184    S=2.13023      I=-9422.38
 U=-9422.39     M=18.9767     Cp=1.18243      k=1           Cp"=1.18243
k"=1            A=1.35801     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  0.999996         k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500         V=0.0000198    S=2.21232      I=-9303.39
 U=-9303.39     M=18.9767     Cp=1.19744      k=1           Cp"=1.19744
k"=1            A=1.40567     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6962   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999994    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  0.999971         k*Si  0.354828         k*Al  0.0005632
   k*Al2O3  0.644602
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600         V=0.0000211    S=2.29008      I=-9182.9
 U=-9182.9      M=18.9767     Cp=1.21239      k=1           Cp"=1.21239
k"=1            A=1.45177     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
```

```
k"=1.00066      A=1.74119     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.6965   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999981    Пл=0           Bm=0
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  0.433702         k*Si  0.354827         k*Al  0.000558
        Al  0.0639126        Al2O  0.39972       k*Al2O3  0.644596
       SiO  0.101313
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2400         V=0.0053247    S=3.47521      I=-6839.16
 U=-6839.7      M=18.9676     Cp=1.37339      k=1.00016     Cp"=1.44813
k"=1.0317       A=15.898      Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=52.7215   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.998432    Пл=0           Bm=0
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  0.0059377        k*Si  0.354636           Si  0.0021746
       Si2  0.0002028         Al  0.101931          Al2  0.0005821
      Al2O  0.635949      k*Al2O3  0.643796          SiO  0.25317
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2500         V=3.99749      S=6.16154      I=-251.825
 U=-651.574     M=19.5654     Cp=0.889999     k=1.21901     Cp"=1.02546
k"=1.21391      A=694.771     Mu=0.0000462  Lt=0.0581448  Lt"=0.0698495
MM=51.1105   Cp.r=0.86502    k.r=1.23667   MM.r=50.2264    R.r=165.544
 Z=0.0340947   Пл=0           Bm=0.5625e-8
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        Ar  0.8238e-5          Si  0.0029401          Si2  0.0001889
       Si3  0.7561e-5        SiO2  0.3078e-5           Al  0.0626512
       Al2  0.0001586        Al2O  0.280366        Al2O2  0.0000105
   k*Al2O3  0.0340947         AlO  0.0000704         SiO  0.653596
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2600         V=4.16743      S=6.20149      I=-149.983
 U=-566.735     M=19.6376     Cp=0.891503     k=1.21921     Cp"=1.01687
k"=1.21411      A=709.58      Mu=0.0000482  Lt=0.0605356  Lt"=0.06876
MM=50.9227   Cp.r=0.864615   k.r=1.23831   MM.r=49.9703    R.r=166.392
 Z=0.0366793   Пл=0           Bm=0.3169e-7
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.1368e-6           Ar  0.8218e-5           Si  0.0023506
       Si2  0.0000647          Si3  0.1048e-5         SiO2  0.7256e-5
        Al  0.0696151          Al2  0.0001449         Al2O  0.274763
     Al2O2  0.0000223      k*Al2O3  0.0366793          AlO  0.0001696
       SiO  0.652853
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2700         V=4.33777      S=6.24008      I=-47.7203
 U=-481.503     M=19.7112     Cp=0.893195     k=1.21932     Cp"=1.03128
k"=1.21239      A=723.362     Mu=0.0000501  Lt=0.0629595  Lt"=0.0713325
MM=50.7325   Cp.r=0.864121   k.r=1.24007   MM.r=49.7019    R.r=167.29
 Z=0.0396352   Пл=0           Bm=0.1565e-6
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.6743e-6           Ar  0.8199e-5           Si  0.0019184
       Si2  0.0000242          Si3  0.1703e-6         SiO2  0.000016
        Al  0.076774           Al2  0.0001334         Al2O  0.268852
     Al2O2  0.0000445      k*Al2O3  0.0396352          AlO  0.0003817
       SiO  0.651847
```

Приложение В. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе ZnO-SiO при давлении 0,1 МПа

Исходные данные

```
<Step<Noion>
P=0.1,T=300,+100,2700,
(81.3%Zn1O1),(44%Si1O1),(0.001%N2);
```

Брутто-формула раб.тела: ZN 7.973 O 15.9383 SI 7.96532 N .00057

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=400          V=0.9475e-5    S=0.836519      I=-7196.14
 U=-7196.14     M=15.9386      Cp=0.635209    k=1           Cp"=0.635209
k"=1            A=0.973388     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0        R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=500          V=0.0000118    S=0.98564       I=-7129.19
 U=-7129.19     M=15.9386      Cp=0.699346    k=1           Cp"=0.699346
k"=1            A=1.08828      Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0        R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=600          V=0.0000142    S=1.11719       I=-7056.97
 U=-7056.97     M=15.9386      Cp=0.743319    k=1           Cp"=0.743319
k"=1            A=1.19215      Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0        R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
```

```
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=700          V=0.0000166    S=1.31914      I=-6922.2
 U=-6922.2      M=15.9386      Cp=0.794008    k=1            Cp"=0.794009
k"=1            A=1.28767      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=62.7407    Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0         R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=800          V=0.000019     S=1.42874      I=-6840.05
 U=-6840.05     M=15.9386      Cp=0.857655    k=1            Cp"=0.857657
k"=1            A=1.37658      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=62.7407    Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0         R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=900          V=0.0000219    S=1.53102      I=-6753.33
 U=-6753.33     M=15.9386      Cp=0.791785    k=1            Cp"=0.791801
k"=1.00001      A=1.46008      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=62.7407    Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0         R.r=0
 Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96532
        Zn  0.7251e-5       k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1000         V=0.0000269    S=1.61486      I=-6673.75
 U=-6673.76     M=15.9386      Cp=0.799657    k=1            Cp"=0.799729
k"=1.00003      A=1.53908      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=62.7407    Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0         R.r=0
 Z=0.99999      Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96528
        Zn  0.0000387       k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100         V=0.0000455    S=1.69147      I=-6593.37
 U=-6593.38     M=15.9386      Cp=0.80762     k=1.00001      Cp"=0.808117
k"=1.00032      A=1.61444      Mu=0           Lt=0           Lt"=0
MM=62.7407    Cp.r=0           k.r=0          MM.r=0         R.r=0
 Z=0.999978     Пл=0           Bm=0
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532          k*Zn  7.96511
        Zn  0.0002127       k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200         V=0.794775     S=2.55388      I=-5578.2
 U=-5657.68     M=15.9386      Cp=0.735138    k=1.09901      Cp"=0.735138
k"=1.09901      A=295.541      Mu=0.0000835   Lt=0.0402886   Lt"=0.0402886
MM=62.7407    Cp.r=0.321826    k.r=1.65337    MM.r=65.3787   R.r=127.177
 Z=0.479219     Пл=0           Bm=0.403e-18
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532            Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300         V=0.861005     S=2.61289      I=-5504.47
 U=-5590.57     M=15.9386      Cp=0.73948     k=1.09838      Cp"=0.739479
k"=1.09838      A=307.519      Mu=0.0000907   Lt=0.0437401   Lt"=0.0437401
MM=62.7407    Cp.r=0.321826    k.r=1.65337    MM.r=65.3787   R.r=127.177
 Z=0.479219     Пл=0           Bm=0.109e-15
            Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849      k*SiO2  7.96532            Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007673
            Характеристики равновесия - СИ
```

```
 P=0.1          T=1400          V=0.927236      S=2.66784       I=-5430.32
 U=-5523.04     M=15.9386       Cp=0.743511     k=1.09779     Cp"=0.743511
k"=1.09779      A=319.043       Mu=0.0000978   Lt=0.0471719  Lt"=0.0471719
MM=62.7407    Cp.r=0.321827    k.r=1.65337    MM.r=65.3787     R.r=127.177
 Z=0.479219     Пл=0            Bm=0.142e-13
               Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849       k*SiO2  7.96532             Zn  7.96532
     k*ZnO  0.0076729
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500          V=0.993468      S=2.71927       I=-5355.77
 U=-5455.12     M=15.9386       Cp=0.747425     k=1.09723     Cp"=0.747431
k"=1.09723      A=330.156       Mu=0.0001049   Lt=0.050573   Lt"=0.050573
MM=62.7407    Cp.r=0.321827    k.r=1.65337    MM.r=65.3787     R.r=127.177
 Z=0.479219     Пл=0            Bm=0.114e-11
               Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849       k*SiO2  7.96532             Zn  7.96532
     k*ZnO  0.0076724
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600          V=1.0597        S=2.76764       I=-5280.83
 U=-5386.8      M=15.9386       Cp=0.751359     k=1.09667     Cp"=0.751405
k"=1.09667      A=340.896       Mu=0.0001118   Lt=0.0539352  Lt"=0.0539352
MM=62.7407    Cp.r=0.321827    k.r=1.65336    MM.r=65.3787     R.r=127.177
 Z=0.479219     Пл=0            Bm=0.675e-10
               Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849       k*SiO2  7.96532             Zn  7.96532
     k*ZnO  0.007668          ZnO  0.4981e-5
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1700          V=1.12593       S=2.81332       I=-5205.48
 U=-5318.07     M=15.9386       Cp=0.755407     k=1.0961      Cp"=0.755698
k"=1.09609      A=351.296       Mu=0.0001187   Lt=0.0572519  Lt"=0.057252
MM=62.7407    Cp.r=0.321828    k.r=1.65336    MM.r=65.3787     R.r=127.177
 Z=0.479216     Пл=0            Bm=0.3027e-8
               Содержание компонентов - моль/кг
        N2  0.0002849       k*SiO2  7.96532             Zn  7.96532
     k*ZnO  0.0076377         ZnO  0.0000349
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1800          V=1.19219       S=2.85666       I=-5129.65
 U=-5248.87     M=15.9386       Cp=0.759638     k=1.09552     Cp"=0.761286
k"=1.09548      A=361.378       Mu=0.0001255   Lt=0.0605192  Lt"=0.0605196
MM=62.7407    Cp.r=0.321832    k.r=1.65334    MM.r=65.379      R.r=127.176
 Z=0.479202     Пл=0            Bm=0.9949e-7
               Содержание компонентов - моль/кг
        O2  0.7352e-5           N2  0.0002847       k*SiO2  7.96532
        Zn  7.96534          k*ZnO  0.0074619          ZnO  0.0001956
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1900          V=1.25862       S=2.89811       I=-5052.98
 U=-5178.84     M=15.9388       Cp=0.764089     k=1.09493     Cp"=0.775265
k"=1.09491      A=371.158       Mu=0.0001321   Lt=0.0637371  Lt"=0.0637392
MM=62.74      Cp.r=0.321859    k.r=1.65324    MM.r=65.3796     R.r=127.175
 Z=0.479114     Пл=0            Bm=0.2368e-5
               Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0000115           O2  0.0001858           N2  0.0002833
        NO  0.3234e-5       k*SiO2  7.96532             Zn  7.96571
     k*ZnO  0.0063814         ZnO  0.0009074          SiO  0.2703e-5
               Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2000          V=1.3263        S=2.97734       I=-4896.72
 U=-5029.35     M=15.941        Cp=0.83301      k=1.0865      Cp"=0.833451
k"=1.08651      A=379.591       Mu=0.0001387   Lt=0.0669183  Lt"=0.066969
MM=62.7313    Cp.r=0.322024    k.r=1.65277    MM.r=65.3744     R.r=127.185
 Z=0.478594     Пл=0            Bm=0.0000287
               Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0000906           O2  0.002302            N2  0.0002774
        NO  0.0000151       k*SiO2  7.96531           SiO2  0.5716e-5
        Zn  7.97002             ZnO  0.0029709         Zn2O  0.1381e-5
```

```
      SiO  0.9138e-5
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2100          V=1.39266       S=3.01803       I=-4813.32
 U=-4952.59     M=15.9412       Cp=0.83301      k=1.0865        Cp"=0.834939
k"=1.08649      A=388.961       Mu=0.0001451    Lt=0.070023     Lt"=0.0701945
MM=62.7307    Cp.r=0.322035    k.r=1.65276    MM.r=65.373      R.r=127.188
 Z=0.478588     Пл=0            Bm=0.0000307
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0001908           O2  0.0023631           N2  0.000275
        NO  0.0000197       k*SiO2  7.96521          SiO2  0.000028
        Zn  7.97018            ZnO  0.0028174          SiO  0.0000819
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2200          V=1.45915       S=3.057         I=-4729.53
 U=-4875.45     M=15.9415       Cp=0.832997     k=1.08651     Cp"=0.84277
k"=1.08636      A=398.089       Mu=0.0001514    Lt=0.0730745  Lt"=0.0734521
MM=62.7292    Cp.r=0.322083    k.r=1.65266    MM.r=65.3695     R.r=127.195
 Z=0.478553     Пл=0            Bm=0.0000352
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0003851           O2  0.0025454           N2  0.000272
        NO  0.0000258       k*SiO2  7.96462          SiO2  0.0001184
        Zn  7.97024            ZnO  0.0027532          SiO  0.0005827
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2300          V=1.52626       S=3.095         I=-4644.03
 U=-4796.66     M=15.9429       Cp=0.832927     k=1.08657     Cp"=0.872858
k"=1.08612      A=406.973       Mu=0.0001576    Lt=0.0760794  Lt"=0.0768772
MM=62.7239    Cp.r=0.322296    k.r=1.65216    MM.r=65.3566     R.r=127.22
 Z=0.478383     Пл=0            Bm=0.0000512
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0008223           O2  0.0034388           N2  0.0002664
        NO  0.0000369       k*SiO2  7.96179          SiO2  0.000439
        Zn  7.96997            ZnO  0.0030278          SiO  0.0030922
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2400          V=1.59543       S=3.1336        I=-4553.33
 U=-4712.88     M=15.9473       Cp=0.832682     k=1.08676     Cp"=0.952808
k"=1.08633      A=415.747       Mu=0.0001635    Lt=0.0790528  Lt"=0.0809255
MM=62.7065    Cp.r=0.323013    k.r=1.65047    MM.r=65.3142     R.r=127.302
 Z=0.477803     Пл=0            Bm=0.0001041
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0020013           O2  0.0066662           N2  0.0002542
        NO  0.0000613       k*SiO2  7.95214          SiO2  0.001454
        Zn  7.96899            ZnO  0.0040039          SiO  0.0117265
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2500          V=1.66994       S=3.17578       I=-4449.93
 U=-4616.93     M=15.9597       Cp=0.832016     k=1.08729     Cp"=1.14127
k"=1.08893      A=424.82        Mu=0.000169     Lt=0.0820225  Lt"=0.0866394
MM=62.658     Cp.r=0.324965    k.r=1.64596    MM.r=65.1965     R.r=127.532
 Z=0.47622      Пл=0            Bm=0.0002523
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.005166            O2  0.0158359           N2  0.0002308
        NO  0.0001081       k*SiO2  7.9258           SiO2  0.004371
        Zn  7.96712            ZnO  0.0058755          SiO  0.0351489
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2600          V=1.75755       S=3.22779       I=-4317.19
 U=-4492.95     M=15.9909       Cp=0.830376     k=1.08862     Cp"=1.57119
k"=1.09908      A=435.248       Mu=0.0001735    Lt=0.0850444  Lt"=0.0961093
MM=62.5357    Cp.r=0.32975     k.r=1.6353     MM.r=64.9054     R.r=128.104
 Z=0.472309     Пл=0            Bm=0.0006265
            Содержание компонентов - моль/кг
         O  0.0131101           O2  0.0390506           N2  0.000193
        NO  0.0001838       k*SiO2  7.8607           SiO2  0.0121155
        Zn  7.96421            ZnO  0.0087846          SiO  0.0925073
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2700          V=1.87616       S=3.30276       I=-4118.24
 U=-4305.86     M=16.065        Cp=0.826536     k=1.09179     Cp"=2.53762
```

k"=1.12815 A=449.369 Mu=0.0001761 Lt=0.0882433 Lt"=0.113267
MM=62.247 Ср.г=0.340746 k.г=1.61249 MM.г=64.2411 R.г=129.429
Z=0.463115 Пл=0 Bm=0.0015169

Содержание компонентов - моль/кг

O	0.0320361	O2	0.0942533	N2	0.0001418
NO	0.0002862	k*SiO2	7.70769	SiO2	0.0315414
Zn	7.96006	ZnO	0.0129337	SiO	0.22609

Приложение Г. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения состава газовой фазы системы ZnO-SiO при давлении 0,1 МПа

```
                    Исходные данные
 <Step<Prm<Prr<Noion>
 P=0.1,T=300,+100,2700,
 (81.3%Zn1O1),(44%Si1O1),(0.001%N2);

 Брутто-формула раб.тела:  ZN 7.973 O 15.9383 SI 7.96532 N .00057

              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=400          V=0.9475e-5    S=0.836519      I=-7196.14
  U=-7196.14     M=15.9386      Cp=0.635209    k=1             Cp"=0.635209
 k"=1            A=0.973388     Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  1                k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520773
      k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=500          V=0.0000118    S=0.98564       I=-7129.19
  U=-7129.19     M=15.9386      Cp=0.699346    k=1             Cp"=0.699346
 k"=1            A=1.08828      Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  1                k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520773
      k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=600          V=0.0000142    S=1.11719       I=-7056.97
  U=-7056.97     M=15.9386      Cp=0.743319    k=1             Cp"=0.743319
 k"=1            A=1.19215      Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  0.999993         k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520773
      k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=700          V=0.0000166    S=1.31914       I=-6922.2
  U=-6922.2      M=15.9386      Cp=0.794008    k=1             Cp"=0.794009
 k"=1            A=1.28767      Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  0.999738         k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520773
      k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=800          V=0.000019     S=1.42874       I=-6840.05
  U=-6840.05     M=15.9386      Cp=0.857655    k=1             Cp"=0.857657
 k"=1            A=1.37658      Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  0.996579         k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520773
      k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=900          V=0.0000219    S=1.53102       I=-6753.33
  U=-6753.33     M=15.9386      Cp=0.791785    k=1             Cp"=0.791801
 k"=1.00001      A=1.46008      Mu=0           Lt=0            Lt"=0
 MM=62.7407      Cp.r=0         k.r=0          MM.r=0          R.r=0
  Z=0.999992     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  0.975177         k*SiO2  0.478595          k*Zn  0.520772
         Zn  0.0248226         k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1          T=1000         V=0.0000269    S=1.61486       I=-6673.75
  U=-6673.76     M=15.9386      Cp=0.799657    k=1             Cp"=0.799729
```

```
k"=1.00003      A=1.53908      Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=62.7407   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.99999     Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.880488       k*SiO2  0.478595         k*Zn  0.52077
        Zn  0.119512        k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100         V=0.0000455    S=1.69147      I=-6593.37
 U=-6593.38     M=15.9386     Cp=0.80762      k=1.00001    Cp"=0.808117
k"=1.00032      A=1.61444     Mu=0           Lt=0          Lt"=0
MM=62.7407   Cp.r=0          k.r=0         MM.r=0          R.r=0
 Z=0.999978    Пл=0           Bm=0
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.572495       k*SiO2  0.478595         k*Zn  0.520759
        Zn  0.427505        k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200         V=0.794775     S=2.55388      I=-5578.2
 U=-5657.68     M=15.9386     Cp=0.735138     k=1.09901    Cp"=0.735138
k"=1.09901      A=295.541     Mu=0.0000835   Lt=0.0402886  Lt"=0.0402886
MM=62.7407   Cp.r=0.321826   k.r=1.65337   MM.r=65.3787    R.r=127.177
 Z=0.479219    Пл=0           Bm=0.403e-18
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999964
     k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300         V=0.861005     S=2.61289      I=-5504.47
 U=-5590.57     M=15.9386     Cp=0.73948      k=1.09838    Cp"=0.739479
k"=1.09838      A=307.519     Mu=0.0000907   Lt=0.0437401  Lt"=0.0437401
MM=62.7407   Cp.r=0.321826   k.r=1.65337   MM.r=65.3787    R.r=127.177
 Z=0.479219    Пл=0           Bm=0.109e-15
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999964
     k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400         V=0.927236     S=2.66784      I=-5430.32
 U=-5523.04     M=15.9386     Cp=0.743511     k=1.09779    Cp"=0.743511
k"=1.09779      A=319.043     Mu=0.0000978   Lt=0.0471719  Lt"=0.0471719
MM=62.7407   Cp.r=0.321827   k.r=1.65337   MM.r=65.3787    R.r=127.177
 Z=0.479219    Пл=0           Bm=0.142e-13
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999964
     k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500         V=0.993468     S=2.71927      I=-5355.77
 U=-5455.12     M=15.9386     Cp=0.747425     k=1.09723    Cp"=0.747431
k"=1.09723      A=330.156     Mu=0.0001049   Lt=0.050573   Lt"=0.050573
MM=62.7407   Cp.r=0.321827   k.r=1.65337   MM.r=65.3787    R.r=127.177
 Z=0.479219    Пл=0           Bm=0.114e-11
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999964
     k*ZnO  0.0006244
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600         V=1.0597       S=2.76764      I=-5280.83
 U=-5386.8      M=15.9386     Cp=0.751359     k=1.09667    Cp"=0.751405
k"=1.09667      A=340.896     Mu=0.0001118   Lt=0.0539352  Lt"=0.0539352
MM=62.7407   Cp.r=0.321827   k.r=1.65336   MM.r=65.3787    R.r=127.177
 Z=0.479219    Пл=0           Bm=0.675e-10
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999964
     k*ZnO  0.000624         ZnO  0.6253e-6
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1700         V=1.12593      S=2.81332      I=-5205.48
 U=-5318.07     M=15.9386     Cp=0.755407     k=1.0961     Cp"=0.755698
k"=1.09609      A=351.296     Mu=0.0001187   Lt=0.0572519  Lt"=0.057252
```

```
MM=62.7407   Ср.г=0.321828   k.г=1.65336   ММ.г=65.3787    R.г=127.177
 Z=0.479216    Пл=0           Bm=0.3027e-8
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         N2  0.0000358      k*SiO2  0.478595           Zn  0.99996
      k*ZnO  0.0006216        ZnO  0.4383e-5
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1800         V=1.19219      S=2.85666      I=-5129.65
 U=-5248.87     M=15.9386     Cp=0.759638     k=1.09552    Cp"=0.761286
k"=1.09548      A=361.378     Mu=0.0001255  Lt=0.0605192  Lt"=0.0605196
MM=62.7407   Ср.г=0.321832   k.г=1.65334   ММ.г=65.379     R.г=127.176
 Z=0.479202    Пл=0           Bm=0.9949e-7
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O2  0.9229e-6          N2  0.0000357      k*SiO2  0.478595
         Zn  0.999938        k*ZnO  0.0006072        ZnO  0.0000246
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1900         V=1.25862      S=2.89811      I=-5052.98
 U=-5178.84     M=15.9388     Cp=0.764089     k=1.09493    Cp"=0.775265
k"=1.09491      A=371.158     Mu=0.0001321  Lt=0.0637371  Lt"=0.0637392
MM=62.74     Ср.г=0.321859   k.г=1.65324   ММ.г=65.3796    R.г=127.175
 Z=0.479114    Пл=0           Bm=0.2368e-5
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
          O  0.1440e-5          O2  0.0000233          N2  0.0000356
         NO  0.4060e-6      k*SiO2  0.478595           Zn  0.999825
      k*ZnO  0.0005193        ZnO  0.0001139         SiO  0.3392e-6
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2000         V=1.3263       S=2.97734      I=-4896.72
 U=-5029.35     M=15.941      Cp=0.83301      k=1.0865     Cp"=0.833451
k"=1.08651      A=379.591     Mu=0.0001387  Lt=0.0669183  Lt"=0.066969
MM=62.7313   Ср.г=0.322024   k.г=1.65277   ММ.г=65.3744    R.г=127.185
 Z=0.478594    Пл=0           Bm=0.0000287
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
          O  0.0000114          O2  0.0002886          N2  0.0000348
         NO  0.1887e-5      k*SiO2  0.478594         SiO2  0.7166e-6
         Zn  0.999289          ZnO  0.0003725        Zn2O  0.1731e-6
        SiO  0.1145e-5
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2100         V=1.39266      S=3.01803      I=-4813.32
 U=-4952.59     M=15.9412     Cp=0.83301      k=1.0865     Cp"=0.834939
k"=1.08649      A=388.961     Mu=0.0001451  Lt=0.070023   Lt"=0.0701945
MM=62.7307   Ср.г=0.322035   k.г=1.65276   ММ.г=65.373     R.г=127.188
 Z=0.478588    Пл=0           Bm=0.0000307
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
          O  0.0000239          O2  0.0002963          N2  0.0000345
         NO  0.2473e-5      k*SiO2  0.478588         SiO2  0.3516e-5
         Zn  0.999276          ZnO  0.0003532         SiO  0.0000103
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2200         V=1.45915      S=3.057        I=-4729.53
 U=-4875.45     M=15.9415     Cp=0.832997     k=1.08651    Cp"=0.84277
k"=1.08636      A=398.089     Mu=0.0001514  Lt=0.0730745  Lt"=0.0734521
MM=62.7292   Ср.г=0.322083   k.г=1.65266   ММ.г=65.3695    R.г=127.195
 Z=0.478553    Пл=0           Bm=0.0000352
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
          O  0.0000483          O2  0.0003191          N2  0.0000341
         NO  0.3239e-5      k*SiO2  0.478553         SiO2  0.0000148
         Zn  0.999162          ZnO  0.0003451         SiO  0.000073
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2300         V=1.52626      S=3.095        I=-4644.03
 U=-4796.66     M=15.9429     Cp=0.832927     k=1.08657    Cp"=0.872858
k"=1.08612      A=406.973     Mu=0.0001576  Lt=0.0760794  Lt"=0.0768772
MM=62.7239   Ср.г=0.322296   k.г=1.65216   ММ.г=65.3566    R.г=127.22
 Z=0.478383    Пл=0           Bm=0.0000512
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
          O  0.000103           O2  0.0004309          N2  0.0000334
         NO  0.4628e-5      k*SiO2  0.478383         SiO2  0.000055
```

```
        Zn  0.998606          ZnO  0.0003794          SiO  0.0003874
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2400          V=1.59543       S=3.1336        I=-4553.33
 U=-4712.88     M=15.9473       Cp=0.832682     k=1.08676     Cp"=0.952808
k"=1.08633      A=415.747       Mu=0.0001635   Lt=0.0790528   Lt"=0.0809255
MM=62.7065    Cp.r=0.323013    k.r=1.65047    MM.r=65.3142     R.r=127.302
 Z=0.477803     Пл=0            Bm=0.0001041
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.0002503           O2  0.0008338           N2  0.0000318
        NO  0.7668e-5       k*SiO2  0.477803          SiO2  0.0001819
        Zn  0.996727          ZnO  0.0005008          SiO  0.0014667
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2500          V=1.66994       S=3.17578       I=-4449.93
 U=-4616.93     M=15.9597       Cp=0.832016     k=1.08729     Cp"=1.14127
k"=1.08893      A=424.82        Mu=0.000169    Lt=0.0820225   Lt"=0.0866394
MM=62.658     Cp.r=0.324965    k.r=1.64596    MM.r=65.1965     R.r=127.532
 Z=0.47622      Пл=0            Bm=0.0002523
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.000643            O2  0.0019711           N2  0.0000287
        NO  0.0000135       k*SiO2  0.47622           SiO2  0.0005441
        Zn  0.991693          ZnO  0.0007313          SiO  0.0043751
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2600          V=1.75755       S=3.22779       I=-4317.19
 U=-4492.95     M=15.9909       Cp=0.830376     k=1.08862     Cp"=1.57119
k"=1.09908      A=435.248       Mu=0.0001735   Lt=0.0850444   Lt"=0.0961093
MM=62.5357    Cp.r=0.32975     k.r=1.6353     MM.r=64.9054     R.r=128.104
 Z=0.472309     Пл=0            Bm=0.0006265
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.0016125           O2  0.0048032           N2  0.0000237
        NO  0.0000226       k*SiO2  0.472309          SiO2  0.0014902
        Zn  0.979589          ZnO  0.0010805          SiO  0.0113783
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2700          V=1.87616       S=3.30276       I=-4118.24
 U=-4305.86     M=16.065        Cp=0.826536     k=1.09179     Cp"=2.53762
k"=1.12815      A=449.369       Mu=0.0001761   Lt=0.0882433   Lt"=0.113267
MM=62.247     Cp.r=0.340746    k.r=1.61249    MM.r=64.2411     R.r=129.429
 Z=0.463115     Пл=0            Bm=0.0015169
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.0038333           O2  0.0112779           N2  0.000017
        NO  0.0000342       k*SiO2  0.463115          SiO2  0.0037741
        Zn  0.952463          ZnO  0.0015476          SiO  0.0270529
```

Приложение Д. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра» для определения распределения элементов в системе цинк-олигонитовая руда Жайремского месторождения - углерод при давлении 0,1 МПа

```
<STEP<NOION>

P=0.1, t=2400, -100, 800,

(8.52%Al2O3), (44.5%Si1O2), (25.9%C1), (3%Ca1C1O3), (1.7%Mg1C1O3),
(6.21%Fe1C1O3),(4.3%Fe1S1),(8.43%Zn1C1O3),(0.31%Pb1C1O3),(3.18%K2C1O3),
(8.91%Na2C1O3);
```

```
Брутто-формула раб.тела:  AL 1.45374 O 22.3515 SI 6.44241 C 21.1861
CA .260728 MG .175389 FE .891756 S .425499 ZN .584818 PB .010092 K .4003
NA 1.46252
```

```
                Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1           T=2400          V=5.27679       S=7.54228       I=203.536
  U=-324.145      M=29.1854      Cp=1.09449       k=1.25139     Cp"=3.04592
 k"=1.18084       A=779.363      Mu=0.0000659   Lt=0.105012     Lt"=0.138065
 MM=34.2637    Cp.r=1.08379     k.r=1.30924   MM.r=32.4806     R.r=255.988
  Z=0.141107     Пл=0            Bm=0.2439e-5
                Содержание компонентов - моль/кг
          S  0.0000243           CO  18.4334           CO2  0.000203
         CS  0.0002632          COS  0.6554e-5          Si  0.0366764
        Si2  0.002182           Si3  0.0000864        SiO2  0.3444e-5
        SiS  0.424978          SiS2  0.4684e-5       k*SiC  2.51877
        SiC  0.2674e-5         SiC2  0.0018716        Si2C  0.0058331
      Si2C2  0.0000115         Si3C  0.0001057          Pb  0.0100898
        PbS  0.1823e-5           Al  0.503929          Al2  0.0005381
       Al2O  0.474045         Al2O2  0.4126e-5         AlS  0.0001285
       Al2S  0.0000185          AlC  0.2469e-5        AlC2  0.9470e-5
      Al2C2  0.0001653           Zn  0.584818          Fe  0.221546
         FeS  0.0000107      k*Fe3C  0.2234            Mg  0.175371
         MgS  0.0000175          Ca  0.260687          Ca2  0.1145e-5
         CaS  0.0000383          Na  1.46208           Na2  0.0001733
         NaS  0.1275e-5           K  0.400207          NaK  0.0000936
         AlO  0.000132          SiO  3.44348
                Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1           T=2300          V=4.98029       S=7.43275       I=-54.1366
  U=-552.167      M=28.8898      Cp=1.09462       k=1.2466      Cp"=2.16404
 k"=1.18494       A=763.045      Mu=0.0000633   Lt=0.101354     Lt"=0.114137
 MM=34.6143    Cp.r=1.08705     k.r=1.30651   MM.r=32.6037     R.r=255.022
  Z=0.15092      Пл=0            Bm=0.3728e-5
                Содержание компонентов - моль/кг
          S  0.0000172           CO  18.336            CO2  0.0003104
         CS  0.0001765          COS  0.9117e-5          Si  0.0128709
        Si2  0.0005677          Si3  0.000018         SiO2  0.4584e-5
        SiS  0.425064          SiS2  0.7612e-5       k*SiC  2.58375
        SiC2  0.0003883         Si2C  0.0014852       Si2C2  0.1893e-5
        Si3C  0.0000195           Pb  0.0100887         PbS  0.2858e-5
          Al  0.255637           Al2  0.0002007        Al2O  0.598678
       Al2O2  0.7717e-5          AlS  0.000106         Al2S  0.0000163
        AlC2  0.1925e-5        Al2C2  0.0000456          Zn  0.584818
          Fe  0.101127           FeS  0.7607e-5       k*Fe3C  0.26354
          Mg  0.175364           MgS  0.0000241          Ca  0.260667
         Ca2  0.1299e-5          CaS  0.0000572          Na  1.46198
         Na2  0.0002111          NaS  0.1492e-5           K  0.400188
         NaK  0.000112           AlO  0.0000995         SiO  3.41611
                Характеристики равновесия - СИ
  P=0.1           T=2200          V=4.26184       S=6.87464       I=-1305.03
  U=-1731.21      M=27.6845      Cp=1.14122       k=1.20446     Cp"=9.3417
 k"=1.19655       A=684.215      Mu=0.0000646   Lt=0.1044       Lt"=0.107662
 MM=36.1214    Cp.r=1.11177     k.r=1.31255   MM.r=31.4073     R.r=264.737
  Z=0.268255     Пл=0            Bm=0.5294e-5
                Содержание компонентов - моль/кг
```

S	0.000013	CO	17.4955	CO2	0.0004408
CS	0.0001425	COS	0.0000152	Si	0.0032824
Si2	0.0000917	Si3	0.2001e-5	SiO2	0.4330e-5
SiS	0.410604	SiS2	0.0000151	k*SiC	3.40489
SiC2	0.000072	Si2C	0.0002663	Si3C	0.2154e-5
Pb	0.0100859	PbS	0.5633e-5	Al	0.0387377
Al2	0.7603e-5	Al2O	0.0797239	Al2O2	0.1467e-5
k*Al2O3	0.627739	AlS	0.000033	Al2S	0.1919e-5
Al2C2	0.1603e-5	Zn	0.584817	Fe	0.0373779
FeS	0.5529e-5	k*Fe3C	0.284791	Mg	0.175347
MgS	0.0000415	Ca	0.084496	k*CaS	0.0145684
CaS	0.0000348	k*Ca3Si2O7	0.053876	Na	1.46179
Na2	0.0002871	NaS	0.2140e-5	K	0.400151
NaK	0.0001493	AlO	0.0000216	SiO	2.51507

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2100	V=3.92646	S=6.68231	I=-1721.49
U=-2114.14	M=27.3833	Cp=1.15264	k=1.19362	Cp"=1.57287
k"=1.16738	A=675.472	Mu=0.0000631	Lt=0.102363	Lt"=0.102988
MM=36.5186	Cp.r=1.11881	k.r=1.31447	MM.r=31.0643	R.r=267.659
Z=0.301446	Пл=0	Bm=0.8258e-5		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.9671e-5	CO	17.2699	CO2	0.0006876
CS	0.0001061	COS	0.0000256	Si	0.0008555
Si2	0.0000155	SiO2	0.4938e-5	SiS	0.425198
SiS2	0.0000319	k*SiC	3.62271	SiC2	0.0000115
Si2C	0.0000471	Pb	0.0100806	PbS	0.0000109
Al	0.0028628	Al2O	0.0027962	k*Al2O3	0.72264
AlS	0.4984e-5	Zn	0.584817	Fe	0.0139717
FeS	0.4003e-5	k*Fe3C	0.292593	Mg	0.175318
MgS	0.0000695	Ca	0.002741	CaS	0.2091e-5
k*CaSiO3	0.257985	Na	1.46159	Na2	0.0003678
NaS	0.2935e-5	K	0.400113	NaK	0.000187
AlO	0.2423e-5	SiO	2.13549		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2000	V=3.73319	S=6.61917	I=-1851.02
U=-2224.34	M=27.3623	Cp=1.14879	k=1.19401	Cp"=3.52513
k"=1.15916	A=647.608	Mu=0.000061	Lt=0.0987571	Lt"=0.0989041
MM=36.5466	Cp.r=1.11604	k.r=1.31574	MM.r=31.0461	R.r=267.816
Z=0.30303	Пл=0	Bm=0.0000145		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.6203e-5	CO	17.2594	CO2	0.0012087
CS	0.0000628	COS	0.0000395	Si	0.0002191
Si2	0.2657e-5	SiO2	0.7231e-5	SiS	0.425138
SiS2	0.00006	k*SiC	3.62982	SiC2	0.1468e-5
Si2C	0.7843e-5	Pb	0.0100721	PbS	0.0000194
Al	0.0001537	Al2O	0.0000638	k*Al2O3	0.725877
Zn	0.584817	Fe	0.0050323	FeS	0.2552e-5
k*Fe3C	0.295574	Mg	0.17443	MgS	0.0001042
k*MgAl2O4	0.0008536	Ca	0.000046	k*CaSiO3	0.260682
Na	1.46136	Na2	0.0004639	NaS	0.3557e-5
K	0.40007	NaK	0.0002301	SiO	2.12647

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1900	V=3.2206	S=6.19277	I=-2679.31
U=-3001.37	M=26.6967	Cp=1.17331	k=1.16886	Cp"=7.04655
k"=1.17319	A=594.045	Mu=0.0000582	Lt=0.0958989	Lt"=0.0960038
MM=37.4578	Cp.r=1.13531	k.r=1.3191	MM.r=30.2747	R.r=274.64
Z=0.38281	Пл=0	Bm=0.0000168		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.6382e-5	CO	16.7435	CO2	0.0013988
CS	0.0000987	CS2	0.1421e-5	COS	0.0001145
Si	0.0000263	k*SiO2	0.733793	SiO2	0.2432e-5
SiS	0.424702	SiS2	0.0002224	k*SiC	4.14417
Pb	0.0100245	PbS	0.000067	Al	0.0000108
Al2O	0.2158e-5	k*Al2O3	0.726864	Zn	0.584816

ZnS	0.2002e-5	Fe	0.0012422	FeS	0.2183e-5
k*Fe3C	0.296837	Mg	0.0273646	MgS	0.0000477
k*MgSiO3	0.147976	Ca	0.2899e-5	k*CaSiO3	0.260725
Na	1.46088	Na2	0.0006567	NaS	0.8114e-5
K	0.399983	NaK	0.000317	SiO	0.730797

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1800	V=2.88965	S=5.93365	I=-3159.64
U=-3448.61	M=25.9745	Cp=1.17893	k=1.15764	Cp"=5.89383
k"=1.27988	A=567.596	Mu=0.0000561	Lt=0.0933431	Lt"=0.0935142
MM=38.4994	Cp.r=1.148	k.r=1.3205	MM.r=29.8411	R.r=278.631
Z=0.423834	Пл=0	Bm=0.0000148		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.8675e-5	S2	0.7196e-5	CO	16.4995
CO2	0.0012346	CS	0.000283	CS2	0.0000274
COS	0.0004768	Si	0.1993e-5	k*SiO2	0.804533
SiS	0.421889	SiS2	0.0011867	k*SiC	4.38748
Pb	0.0097668	PbS	0.0003246	k*Al2O3	0.726871
Zn	0.584811	ZnS	0.6471e-5	Fe	0.0002513
FeS	0.2190e-5	k*Fe3C	0.297168	Mg	0.0056444
MgS	0.0000403	k*Mg2SiO4	0.0848519	k*CaSiO3	0.260727
Na	1.39157	Na2	0.0008299	NaS	0.0000241
k*Na2Si2O5	0.0345008	K	0.259004	KS	0.1434e-5
k*K2Si4O9	0.0705153	NaK	0.0002641	SiO	0.130684

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1700	V=1.06262	S=3.98958	I=-6609.95
U=-6716.22	M=28.2029	Cp=1.32581	k=1.04948	Cp"=2.72454
k"=1.13151	A=333.381	Mu=0.0000594	Lt=0.0921816	Lt"=0.0945637
MM=35.4573	Cp.r=1.07807	k.r=1.32012	MM.r=31.8052	R.r=261.424
Z=0.760898	Пл=0	Bm=0.9775e-5		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000144	S2	0.0002801	k*C	14.3125
CO	6.57103	CO2	0.0008139	CS	0.0005648
CS2	0.0013066	COS	0.0027046	k*SiO2	4.07853
SiS	0.139891	SiS2	0.0073273	Pb	0.0064445
PbS	0.0036461	k*Al2O3	0.726871	Zn	0.58475
ZnS	0.0000682	Fe	0.0000215	FeS	0.3179e-5
k*Fe3C	0.297244	Mg	0.0001958	MgS	0.0000192
k*MgSiO3	0.175174	k*CaS	0.260728	Na	0.163032
Na2	0.0000397	NaS	0.0000286	k*Na2Si2O5	0.649683
K	0.0313197	KS	0.1612e-5	k*K2Si4O9	0.184483
NaK	0.0000126	SiO	0.0041914		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1600	V=0.932057	S=3.83031	I=-6873.42
U=-6966.63	M=28.0594	Cp=1.32708	k=1.04591	Cp"=1.84018
k"=1.07159	A=312.032	Mu=0.0000587	Lt=0.0909851	Lt"=0.0952692
MM=35.6387	Cp.r=1.08483	k.r=1.32002	MM.r=31.6143	R.r=263.003
Z=0.778506	Пл=0	Bm=0.00002		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000126	S2	0.0015824	k*C	14.5393
CO	6.33005	CO2	0.0016688	CS	0.0005115
CS2	0.0077867	COS	0.0095768	k*SiO2	4.14357
SiS	0.013738	SiS2	0.0035741	Pb	0.002857
PbS	0.0072308	PbS2	0.3751e-5	k*Al2O3	0.726871
Zn	0.58464	ZnS	0.0001779	Fe	0.3842e-5
FeS	0.2529e-5	k*Fe3C	0.29725	Mg	0.9626e-5
k*MgS	0.107607	MgS	0.3336e-5	k*MgSiO3	0.0677691
k*CaS	0.260728	Na	0.0354271	Na2	0.2833e-5
NaS	0.0000155	k*Na2Si2O5	0.713534	K	0.0070501
k*K2Si4O9	0.196624	SiO	0.0001939		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1500	V=0.846329	S=3.70915	I=-7062.29
U=-7146.92	M=28.0373	Cp=1.32146	k=1.0446	Cp"=1.39593
k"=1.04839	A=297.283	Mu=0.0000566	Lt=0.0871443	Lt"=0.0883083
MM=35.6668	Cp.r=1.07727	k.r=1.32327	MM.r=31.5938	R.r=263.173

```
 Z=0.785609    Пл=0           Bm=0.0000448
              Содержание компонентов - моль/кг
         S  0.2137e-5          S2  0.0004125         k*C  14.7547
        CO  6.16868           CO2  0.0037325          CS  0.0000893
       CS2  0.0021539         COS  0.0076446      k*SiO2  4.01296
       SiS  0.0002033        SiS2  0.0000609          Pb  0.0028193
       PbS  0.0072694        PbS2  0.2735e-5     k*Al2O3  0.726871
        Zn  0.584719          ZnS  0.0000986       k*FeS  0.144201
    k*Fe3C  0.249185     k*MgSiO3  0.175388        k*CaS  0.260728
        Na  0.0065906         NaS  0.1509e-5  k*Na2Si2O5  0.727963
         K  0.0013642   k*K2Si4O9  0.199468         SiO  0.6368e-5
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400          V=0.71586      S=3.50691       I=-7355.09
 U=-7426.68     M=27.6766      Cp=1.31916      k=1.04033     Cp"=2.05311
k"=1.08042      A=272.592      Mu=0.0000512   Lt=0.0848993  Lt"=0.0853156
MM=36.1316    Cp.r=1.15626    k.r=1.31824    MM.r=29.7874    R.r=279.133
 Z=0.816815    Пл=0           Bm=0.0001167
              Содержание компонентов - моль/кг
        S2  0.000068          k*C  14.9979           CO  5.89438
       CO2  0.0097169          CS  0.0000103         CS2  0.0003794
       COS  0.0052657      k*SiO2  3.74442          SiS  0.1252e-5
        Pb  0.0029915        PbS  0.007098        PbS2  0.1674e-5
   k*Al2O3  0.726871           Zn  0.22875       k*ZnS  0.35605
       ZnS  0.0000177       k*FeS  0.0561561     k*Fe3C  0.278533
  k*MgSiO3  0.175389     k*CaSiO3  0.260728         Na  0.00087
k*Na2Si2O5  0.730824          K  0.0001882  k*K2Si4O9  0.200056
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300          V=0.655438     S=3.39623       I=-7504.8
 U=-7570.34     M=27.6188      Cp=1.30905      k=1.04006     Cp"=1.38463
k"=1.04485      A=260.987      Mu=0.0000481   Lt=0.0805652  Lt"=0.0806713
MM=36.2072    Cp.r=1.16468    k.r=1.32034    MM.r=29.425     R.r=282.571
 Z=0.821573    Пл=0           Bm=0.0003524
              Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  14.9996           CO  5.85886          CO2  0.029341
       CS2  0.4923e-5         COS  0.0010633     k*SiO2  3.74331
        Pb  0.0061686         Pb2  0.1822e-5        PbS  0.0039192
   k*Al2O3  0.726871           Zn  0.164314      k*ZnS  0.420503
       ZnS  0.1529e-5      k*Fe3C  0.297252    k*MgSiO3  0.175389
  k*CaSiO3  0.260728           Na  0.0000934 k*Na2Si2O5  0.731212
         K  0.0000212   k*K2Si4O9  0.20014
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200          V=0.596593     S=3.27981       I=-7650.13
 U=-7709.79     M=27.6186      Cp=1.29745      k=1.03984     Cp"=1.54784
k"=1.05591      A=248.837      Mu=0.0000456   Lt=0.0758326  Lt"=0.0758451
MM=36.2074    Cp.r=1.16069    k.r=1.32195    MM.r=29.4143    R.r=282.674
 Z=0.824125    Пл=0           Bm=0.0012411
              Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  15.0737           CO  5.71178          CO2  0.103334
       COS  0.0001122      k*SiO2  3.74319         k*Pb  0.0058815
        Pb  0.0038447         Pb2  0.1412e-5        PbS  0.0003627
   k*Al2O3  0.726871           Zn  0.159794      k*ZnS  0.425024
    k*Fe3C  0.297252     k*MgSiO3  0.175389  k*CaSiO3  0.260728
        Na  0.6828e-5  k*Na2Si2O5  0.731256         K  0.1639e-5
 k*K2Si4O9  0.200149
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100          V=0.511596     S=3.07837       I=-7880.87
 U=-7932.03     M=27.6186      Cp=1.30684      k=1.0369      Cp"=3.85923
k"=1.18471      A=229.706      Mu=0.0000428   Lt=0.0712959  Lt"=0.0712963
MM=36.2075    Cp.r=1.16493    k.r=1.31226    MM.r=29.9948    R.r=277.203
 Z=0.832223    Пл=0           Bm=0.0048776
              Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  15.4159           CO  5.06688          CO2  0.406098
       COS  0.8745e-5      k*SiO2  3.74318         k*Pb  0.0094058
        Pb  0.0006776         PbS  0.8101e-5  k*Al2O3  0.726871
```

```
        Zn  0.119866        k*ZnO  0.0394703        k*ZnS  0.425482
    k*Fe3C  0.297252     k*MgSiO3  0.175389     k*CaSiO3  0.260728
k*Na2Si2O5  0.731259    k*K2Si4O9  0.20015
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1000          V=0.3721        S=2.76134       I=-8213.58
 U=-8250.79     M=27.6186      Cp=1.29694       k=1.02954     Cp"=3.26882
k"=1.1488       A=194.883      Mu=0.0000396   Lt=0.0674001   Lt"=0.0674006
MM=36.2074    Cp.r=1.19956    k.r=1.2696    MM.r=32.6413     R.r=254.728
 Z=0.853924     Пл=0           Bm=0.0154807
             Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  16.4162             CO  3.18384            CO2  1.28888
       COS  0.9060e-5       k*SiO2  3.74318           k*Pb  0.010017
        Pb  0.0000725          PbS  0.2201e-5      k*Al2O3  0.726871
        Zn  0.0023844        k*ZnO  0.156946         k*ZnS  0.425487
    k*Fe3C  0.297252     k*MgSiO3  0.175389     k*CaSiO3  0.260728
k*Na2Si2O5  0.731259    k*K2Si4O9  0.20015
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=900           V=0.206337      S=2.31989       I=-8630.96
 U=-8651.6      M=27.9159      Cp=1.25645       k=1.01859     Cp"=2.24512
k"=1.08495      A=143.838      Mu=0.000037    Lt=0.0617991   Lt"=0.0617985
MM=35.8219    Cp.r=1.18962    k.r=1.22159   MM.r=38.5305     R.r=215.794
 Z=0.893758     Пл=0           Bm=0.0217752
             Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  18.4288             CO  0.944367           CO2  1.81294
       COS  0.3246e-5       k*SiO2  3.74318           k*Pb  0.0100877
        Pb  0.3775e-5      k*Al2O3  0.726871            Zn  0.0000242
     k*ZnO  0.159298         k*ZnS  0.425495       k*Fe3O4  0.297252
  k*MgSiO3  0.175389     k*CaSiO3  0.260728    k*Na2Si2O5  0.731259
 k*K2Si4O9  0.20015
             Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=800           V=0.159622      S=2.09598       I=-8821.68
 U=-8837.65     M=27.9159      Cp=1.27059       k=1.01595     Cp"=1.5897
k"=1.03312      A=126.912      Mu=0.000034    Lt=0.0551597   Lt"=0.0551592
MM=35.8219    Cp.r=1.16237    k.r=1.20247   MM.r=42.4822     R.r=195.721
 Z=0.898057     Пл=0           Bm=0.0260705
             Содержание компонентов - моль/кг
       k*C  18.7865             CO  0.229125           CO2  2.17055
    k*SiO2  3.74318           k*Pb  0.0100915      k*Al2O3  0.726871
     k*ZnO  0.15932          k*ZnS  0.425498       k*Fe3O4  0.297252
  k*MgSiO3  0.175389     k*CaSiO3  0.260728    k*Na2Si2O5  0.731259
 k*K2Si4O9  0.20015
```

Исходные данные

```
<STEP<NOION>

P=0.1, t=2400, +100, 3000,

(8.52%Al2O3),  (44.5%Si1O2), (25.9%C1), (3%Ca1C1O3), (1.7%Mg1C1O3),
(6.21%Fe1C1O3),(4.3%Fe1S1),(8.43%Zn1C1O3),(0.31%Pb1C1O3),(3.18%K2C1O3),
(8.91%Na2C1O3);
```

Брутто-формула раб.тела: AL 1.45374 O 22.3515 SI 6.44241 C 21.1861 CA .260728 MG .175389 FE .891756 S .425499 ZN .584818 PB .010092 K .4003 NA 1.46252

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2400	V=5.27679	S=7.54228	I=203.536
U=-324.145	M=29.1854	Cp=1.09449	k=1.25139	Cp"=3.04592
k"=1.18084	A=779.363	Mu=0.0000659	Lt=0.105012	Lt"=0.138065
MM=34.2637	Cp.r=1.08379	k.r=1.30924	MM.r=32.4806	R.r=255.988
Z=0.141107	Пл=0	Bm=0.2439e-5		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000243	CO	18.4334	CO2	0.000203
CS	0.0002632	COS	0.6554e-5	Si	0.0366764
Si2	0.002182	Si3	0.0000864	SiO2	0.3444e-5
SiS	0.424978	SiS2	0.4684e-5	k*SiC	2.51877
SiC	0.2674e-5	SiC2	0.0018716	Si2C	0.0058331
Si2C2	0.0000115	Si3C	0.0001057	Pb	0.0100898
PbS	0.1823e-5	Al	0.503929	Al2	0.0005381
Al2O	0.474045	Al2O2	0.4126e-5	AlS	0.0001285
Al2S	0.0000185	AlC	0.2469e-5	AlC2	0.9470e-5
Al2C2	0.0001653	Zn	0.584818	Fe	0.221546
FeS	0.0000107	k*Fe3C	0.2234	Mg	0.175371
MgS	0.0000175	Ca	0.260687	Ca2	0.1145e-5
CaS	0.0000383	Na	1.46208	Na2	0.0001733
NaS	0.1275e-5	K	0.400207	NaK	0.0000936
AlO	0.000132	SiO	3.44348		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2500	V=5.63528	S=7.6898	I=565.32
U=1.78599	M=29.6587	Cp=1.09243	k=1.25999	Cp"=4.2393
k"=1.1863	A=801.052	Mu=0.0000686	Lt=0.108492	Lt"=0.168177
MM=33.7169	Cp.r=1.076	k.r=1.31351	MM.r=32.3755	R.r=256.819
Z=0.12229	Пл=0	Bm=0.1643e-5		

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000336	C	0.1656e-5	CO	18.5989
CO2	0.0001367	C2O	0.1852e-5	CS	0.0003838
COS	0.4842e-5	Si	0.0966003	Si2	0.007521
Si3	0.0003649	SiO2	0.2609e-5	SiS	0.42486
SiS2	0.2986e-5	k*SiC	2.40423	SiC	0.0000132
SiC2	0.0080566	Si2C	0.0206034	Si2C2	0.0000605
Si3C	0.0004994	Pb	0.0100904	PbS	0.1198e-5
Al	0.845394	Al2	0.0010652	Al2O	0.302488
Al2O2	0.1817e-5	AlS	0.0001375	Al2S	0.0000164
AlC	0.8987e-5	AlC2	0.0000371	Al2C2	0.000435
Zn	0.584818	Fe	0.459202	FeS	0.0000146
k*Fe3C	0.14418	Mg	0.175375	MgS	0.0000129
Ca	0.260699	Ca2	0.1004e-5	CaS	0.0000264
Na	1.46215	Na2	0.0001426	NaS	0.1099e-5
K	0.400222	NaK	0.0000783	AlO	0.0001527
SiO	3.44969				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2600	V=6.07254	S=7.88492	I=1063.27
U=456.018	M=30.2924	Cp=1.08782	k=1.27341	Cp"=3.85456
k"=1.16497	A=829.987	Mu=0.0000711	Lt=0.111121	Lt"=0.179802
MM=33.0116	Cp.r=1.06222	k.r=1.31783	MM.r=32.4561	R.r=256.182

Z=0.0883065 Пл=0 Bm=0.1124e-5

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000462	C	0.7053e-5	C3	0.4058e-5
CO	18.8494	CO2	0.0000934	C2O	0.4377e-5
CS	0.0005619	COS	0.3704e-5	Si	0.235012
Si2	0.0230381	Si3	0.0013272	SiO2	0.1923e-5
SiS	0.424696	SiS2	0.1983e-5	k*SiC	2.20232
SiC	0.0000585	SiC2	0.0318248	Si2C	0.0656218
Si2C2	0.0002834	Si3C	0.002043	Pb	0.0100908
Al	1.16618	Al2	0.0014474	Al2O	0.141321
AlS	0.000126	Al2S	0.0000107	AlC	0.0000257
AlC2	0.0001155	Al2C2	0.0007928	Zn	0.584818
Fe	0.891736	FeS	0.0000193	Mg	0.175378
MgS	0.9854e-5	Ca	0.260707	CaS	0.0000189
Na	1.46222	Na2	0.0001173	K	0.400235
NaK	0.0000654	AlO	0.0001462	SiO	3.3605

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1 T=2700 V=6.46784 S=8.06334 I=1536.69
U=889.903 M=30.4614 Cp=1.08511 k=1.28331 Cp"=5.99931
k"=1.15305 A=847.823 Mu=0.0000732 Lt=0.114503 Lt"=0.192049
MM=32.8285 Cp.r=1.0655 k.r=1.31711 MM.r=32.412 R.r=256.53

Z=0.0661878 Пл=0 Bm=0.7911e-6

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.000063	C	0.0000271	C2	0.4637e-5
C3	0.0000223	CO	19.1066	CO2	0.0000655
C2O	0.9854e-5	CS	0.0008224	COS	0.2964e-5
Si	0.52345	Si2	0.0625466	Si3	0.0041701
SiO2	0.1407e-5	SiS	0.424462	SiS2	0.1389e-5
k*SiC	1.65069	SiC	0.0002295	SiC2	0.114004
Si2C	0.187329	Si2C2	0.001171	Si3C	0.0072381
Pb	0.0100911	Al	1.34533	Al2	0.0014216
Al2O	0.0514447	AlS	0.000102	Al2S	0.5477e-5
AlC	0.0000593	AlC2	0.0002905	Al2C2	0.0010488
Zn	0.584818	Fe	0.891742	FeS	0.0000139
Mg	0.17538	MgS	0.7835e-5	Ca	0.260712
CaS	0.0000142	Na	1.46226	Na2	0.0000985
K	0.400244	NaK	0.0000557	AlO	0.0001201
SiO	3.19325				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1 T=2800 V=7.00622 S=8.37291 I=2389.73
U=1689.1 M=30.5922 Cp=1.07606 k=1.303 Cp"=11.8857
k"=1.16226 A=869.165 Mu=0.0000747 Lt=0.117392 Lt"=0.221996
MM=32.6881 Cp.r=1.0737 k.r=1.31078 MM.r=32.662 R.r=254.566

Z=0.0170568 Пл=0 Bm=0.5436e-6

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.0000895	C	0.0001028	C2	0.0000241
C3	0.0001325	CO	19.6107	CO2	0.0000447
C2O	0.0000226	CS	0.0013259	COS	0.2552e-5
k*Si	0.241696	Si	1.05468	Si2	0.142116
Si3	0.0102068	SiS	0.423965	SiS2	0.1043e-5
k*SiC	0.256093	SiC	0.0008316	SiC2	0.403921
Si2C	0.47472	Si2C2	0.0044451	Si3C	0.0210226
Pb	0.0100912	Al	1.41647	Al2	0.0011655
Al2O	0.0156813	AlS	0.0000807	Al2S	0.2549e-5
AlC	0.0001261	AlC2	0.0007128	Al2C2	0.0012818
Zn	0.584818	Fe	0.891745	FeS	0.0000107
Mg	0.175382	MgS	0.6612e-5	Ca	0.260715
CaS	0.0000114	Na	1.46231	Na2	0.0000819
K	0.400253	NaK	0.000047	AlO	0.0000863
SiO	2.72497				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1 T=2900 V=7.40326 S=8.51138 I=2781.93
U=2041.6 M=30.703 Cp=1.07573 k=1.31116 Cp"=2.25874
k"=1.22523 A=943.758 Mu=0.0000762 Lt=0.119812 Lt"=0.239096

MM=32.5701 Ср.г=1.07573 k.г=1.31116 ММ.г=32.5701 R.г=255.285
Z=0 Пл=0 Bm=0.5527e-6

Содержание компонентов - моль/кг

O	0.1253e-5	S	0.0001593	C	0.0002401
C2	0.0000523	C3	0.0002239	CO	19.735
CO2	0.0000448	C2O	0.0000332	CS	0.0018304
COS	0.2860e-5	Si	1.54606	Si2	0.18151
Si3	0.0109088	SiS	0.423388	SiS2	0.1046e-5
SiC	0.0014515	SiC2	0.476647	Si2C	0.463453
Si2C2	0.0043568	Si3C	0.0181416	Pb	0.0100912
Al	1.43503	Al2	0.0009224	Al2O	0.0071831
AlS	0.0000823	Al2S	0.1560e-5	AlC	0.0001697
AlC2	0.0007551	Al2C2	0.0006999	Zn	0.584818
Fe	0.891745	FeS	0.0000109	Mg	0.175381
MgS	0.7396e-5	Ca	0.260714	CaS	0.0000122
Na	1.46234	Na2	0.0000704	NaS	0.1032e-5
K	0.400259	NaK	0.0000408	AlO	0.0000892
SiO	2.60907				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1 T=3000 V=7.73621 S=8.5888 I=3010.3
U=2236.66 M=31.0148 Cp=1.07894 k=1.31408 Cp"=2.29853
k"=1.23111 A=966.1 Mu=0.0000776 Lt=0.122399 Lt"=0.246268
MM=32.2427 Cp.г=1.07894 k.г=1.31408 ММ.г=32.2427 R.г=257.877
Z=0 Пл=0 Bm=0.6149e-6

Содержание компонентов - моль/кг

O	0.2820e-5	S	0.0002994	C	0.0004949
C2	0.0000946	C3	0.0003025	CO	19.9163
CO2	0.0000484	C2O	0.0000449	CS	0.0025547
COS	0.3534e-5	Si	1.99593	Si2	0.187671
Si3	0.0087181	SiO2	0.1001e-5	SiS	0.422507
SiS2	0.1161e-5	SiC	0.0020769	SiC2	0.446076
Si2C	0.35164	Si2C2	0.0031224	Si3C	0.0111653
Pb	0.0100911	Al	1.44304	Al2	0.0007383
Al2O	0.0037092	AlS	0.0000921	Al2S	0.1087e-5
AlC	0.0002096	AlC2	0.0007022	Al2C2	0.0003515
Zn	0.584818	Fe	0.891743	FeS	0.0000123
Mg	0.175379	MgS	0.9089e-5	Ca	0.260712
CaS	0.0000144	Na	1.46236	Na2	0.0000615
NaS	0.1405e-5	K	0.400264	NaK	0.0000361
AlO	0.0000983	SiO	2.43131		