**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЕЗОВА**

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

# КОМПЛЕКСНАЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КЛИНКЕРОВ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ОКСИДНЫХ АЧИСАЙСКИХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ РУД

**Шымкент- 2009**

УДК 005.936.5:669.531.5:662.2-397.15
ББК 34.38

Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Бишимбаев В.К., Колесников А.С., Картбаев С.К. Комплексная электротермическая переработка клинкеров вельцевания оксидных ачисайских цинксодержащих руд (монография)- Шымкент, 2009. -149 стр.- ISBN 9965-19-173-5

В монографии приводятся результаты исследования равновесия по изменению энергии Гиббса и термодинамического моделирования, выполненного при помощи програмного комплекса «Астра» образование цементита и участие его в восстановлении цинка, свинца из оксидных систем, а также в формировании силицидов железа. Представлены результаты исследования кинетики восстановления и отгонки свинца и цинка из клинкера вельцевания ачисайских цинковых руд, восстановления и переводу кремния и железа в ферросплав в температурном интервале 1773-1973К, а также прикладные результаты по получению из ачисайского клинкера ферросилиция марки ФС20, ФС25 и цинксодержащих возгонов.

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

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

Рецензенты

Протопопов А.В. – доктор технических наук (ЮКГУ им. М. Ауезова)
Квятковский С.А. – доктор технических наук (АО «ЦНЗМО»)

ББК 34.38

Ш-37

ISBN 9965-19-173-5

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Шевко В.М.
Капсалямов Б.А.
Бишимбаев В.К.
Колесников А.С.
Картбаев С.К.

**Содержание** Стр.

Введение ..... 5
1 Методы переработки клинкера вельцевания, электротермическое извлечения Zn и Pb из природного и техногенного сырья и получение ферросилиция…….. 6
1.1 Обзор методов переработки или использования клинкера вельцевания цинксодержащих материалов……. 7
1.2 Электротермическая переработка руд, концентратов и шлаков с отгонкой цинка……..…... 11
1.3 Получение ферросилиция с использованием не традиционных восстановителей и железосодержащего материала. Новые методы получения ферросилиция…… 14
2 Возможность образования карбида железа и восстановление им оксидов цинка, свинца и кремния…….……. 25
2.1 Методика термодинамического анализа…….. 25
2.1.1 Методика термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «Астра»……. 25
2.1.2 Методика расчета энергии Гиббса……. 28
2.2 Моделирование образования $Fe_3C$ из железосодержащих систем в присутствии углерода и оксида углерода (II)……. 29
2.2.1 Система nFeO-mC…… 29
2.2.2 Система fFeO-lCO…… 36
2.2.3 Системы Fe-CO и $Fe_2O_3$-C…….. 41
2.3 Образование силицидов железа из $SiO_2$ в присутствии $Fe_3C$ в системах $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC, kSiO-$gFe_3C$-zC, l$SiO_2$-$rFe_3C$-tFeO-bC……. 44
2.4 Образование силицидов железа из силикатов цинка в присутствии $Fe_3C$…….. 48
2.5 Моделирование восстановления свинца и цинка карбидом железа из оксидов……..... 52
2.5.1 Системы n$PbO$- $Fe_3C$ (n=1,4)……..…. 52
2.5.2 Системы n$ZnO$-$Fe_3C$ (n=1,4)……..…… 57
3 Кинетические закономерности восстановления Zn, Fe, и Si из клинкера вельцевания…….. 64
3.1 Схема установки. Методика проведения опытов…… 64
3.2 Кинетика отгонки и восстановления Zn……... 65
3.3 Кинетика восстановления и перехода железа в ферросилиций……..... 69
3.4 Кинетика восстановления и перехода кремния в ферросилиций…...….. …… 72
4 Определение оптимальных параметров электроплавки клинкера вельцевания оксидных руд……..... 76
4.1. Схема установки. Методика проведения опытов Исходные реагенты..... 76

4.2 Методика планирования эксперимента…… 78
4.3 Исследование влияния кокса и кварцита на содержание кремния в ферросилиции……..……. 81
4.4 Строение печной ванны. Получение ферросилиция средней и высокой марок……..... 86
5 Электросопротивление клинкера……. 93
6 Взаимосвязь напряжения и мощности при электроплавке клинкера..... 98
7 Моделирование распределения мощности в ванне электропечи….. 103
8 Укрупненно-лабораторные испытания получения ферросилиция из клинкера вельцевания ачисайской цинковой руды…….. 109
8.1 Схема установки. Методика проведения опытов. Исходные реагенты..... 109
8.2 Результаты испытаний…….. 112
9. Опытно-промышленные испытания электроплавки клинкера вельцевания ачисайской цинковой руды с отгонкой Zn и Pb и получением ферросилиция .....…… 117
9.1 Схема установки……. 117
9.2 Методика проведения опытов. Исходные материалы……..... 120
9.3 Результаты испытаний…….. 124
10 Технико-экономическая оценка переработки клинкера вельцевания электроплавкой с получением ферросилиция и возгонов цветных металлов…….……. 129
Заключение…… 133
Список использованных источников……. 135
Приложение А. Исходные данные для расчета распределения элементов в системе FeO-C при давлении 0,1 МПа……..... 146
Приложение Б. Исходные данные для состава газовой фазы системы FeO-C при давлении 0,1 МПа…… 148

## Введение

Современное развитие мирового сообщества характеризуется интенсивным металлопроизводством. Достаточно отметить, что только за последние 40 лет на Земле произведено 11 млрд.т металлов ( из 16 млрд.т металлов, произведенных человечеством за 6600 лет) [1]. Однако мировые запасы для производства металлов не беспредельны. Так исходя из индекса использования ресурсов [1] резервы цветных металлов в первой половине XXI века истощатся в следующей последовательности Au, Sn, Zn, Pb, W, Cu, Sb. Затем, во второй половине XXI века истощения металлов будут иметь вид Mo, Ni, Mn, Co, Al, Ti, Fe. Сейчас сырьевая проблема металлургии не может быть решена только на основе комплексной переработки природного сырья, с вовлечением в сферу производства техногенное и вторичное сырье. В этом случае продолжительность истощения металлов возрастает например, Cu в 4 раза, Zn- в 5,6 раз, Ag- в 7,2 раза. Касаясь комплексной переработки природного сырья необходимо отметить, что в природе практически не встречается мономинеральное сырье, тоже самое можно отнести и к техногенному сырью. Поэтому сложившаяся классификация сырья по отраслевому принципу не в полной мере отвечает задачам комплексного использования сырья, и в металлургической практике все чаще используется (с последней четверти XX века) понятие единого рудного или техногенного сырья, при переработке которого, можно получить не только, например цветные металлы, но и продукты, относящиеся к черной металлургии [1].

Исходя из этого, к категории единого техногенного сырья можно отнести клинкера вельцевания окисленных цинковых руд, содержащих кроме Zn, Pb также такие важные элементы для черной металлургии как Fe Si. Не смотря на определенный опыт переработки и использования, процесса комплексной их переработки полностью еще не решена. Так, в частности при переработке клинкеров вельцевания окисленных руд Zn и Pb практически не извлекаются и переходят в хвосты. Поэтому необходим поиск новых инновационных технологий переработки клинкеров вельцевания, способствующих решению сырьевой проблемы в металлургии.

Использование техногенных металл- и углеродсодержащих отходов позволит получать продукцию с низкой себестоимостью.

В связи с этим, в настоящей монографии рассмотрены физико-химические, термодинамические и кинетические закономерности образования ферросилиция и свинцово-цинковых возгонов из ачисайского клинкера вельцевания, а также представлены результаты оптимизации процесса, лабораторных, укрупнено-лабораторных опытов и промышленных испытаний

# 1 Методы переработки клинкера вельцевания, электротермическое извлечения Zn и Pb из природного и техногенного сырья и получение ферросилиция

## 1.1 Обзор методов переработки или использования клинкера вельцевания цинксодержащих материалов

Привельцевании различного природного и техногенного сырья (оксидные руды, кеки, шлаки) формируется клинкер, ценность которого зависит от типа перерабатываемого сырья. Так, клинкер, полученный из кеков цинкового производства кроме 1-2,0% Zn, 1-3% Cu, 0,5-0,8% Pb содержит значительные количества серебра и золота (300- 600г/т). В клинкерах получаемых при вельцевании шлаков шахтной плавки свинцовых агломератов содержится 0,9-1,0% Zn, 0,1-0,3% Pb, 0,5-1,0% Cu, благородные элементы. В клинкерах вельцевания Ачисайских руд содержится меньше меди, благородных металлов («следы»), 0,6-0,7% Zn, 0,1-0,2% Pb. Все клинкера содержат таже Si (от 11 до 12%), Fe (18 - 30%) и C (от 18 до 24%) [3].

В виду обозначенных различий в составе клинкеров необходимо проведение анализа существующих методов переработки клинкеров

Методы переработки клинкеров условно делятся на два типа:

- комплексная переработка клинкера вельцевания цинксодержащих материалов с извлечением цветных и благородных металлов, углеродной составляющей с использованием железосодержащего материала и нерудных компонентов; - использование клинкера вельцевания цинксодержащих материалов в качестве шихтовочного сырья в различных пирометаллургических технологиях.

В практике медного производства хорошо известен способ переработки клинкера с медно-цинковыми концентратами посредством агломерации и шахтной плавки. Введение в шихту 18-24% клинкера приводит к получению бедных штейнов. Повышение клинкера в шихте агломерации до 29-34% приводит к увеличению температуры отходящих газов и осложнению работы турбоэксгаустеров [4]. Такой способ имеет еще один недостаток- «размазывание» Zn и Pb по продуктам переработки. Так, при переработке клинкера с медным концентратом на Карабашском медеплавильном заводе только 30%Zn и 60%Pb переходит в возгоны [3].

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% [5].

На АО «Балхашмедь» проведена работа по использованию цинкового клинкера взамен угля при плавке малосернистых концентратов в печи ПВ [6,7]. Содержащееся в клинкере элементное железо и углерод выполняют в жидкой фазе роль энергетических реагентов, которые при взаимодействии с кислородом выделяют тепло, необходимое для технологии плавки. В присутствии клинкера уменьшается содержание Cu в шлаке, ограничивается переокисление Zn. Замена угля на клинкер не приводит к технологическим осложнениям работы ПВ и способствует уменьшить температуру отходящих газов в котле утилизаторе, газоотходах (за счет сокращения или полного отсутствия, догорания летучих составляющих угля).

Способ плавки клинкера [8] с подачей кислородсодержащего дутья на слой клинкера и в расплав в количестве из расчета преимущественного окисления твердого углерода клинкера в первом случае и металлического железа клинкера, избыточного для связывания серы клинкера и растворения в штейновой фазе - во втором. Недостатками способа являются: - незначительное тепловыделение в расплаве от окисления избыточного металлического железа клинкера, обуславливающее необходимость использования сторонних источников тепла для поддержания ванны расплава в рабочем состоянии, а также наличие принципиального ограничения по максимальной степени обогащения получаемых штейнов по меди и невозможность, вследствие этого, при переработке клинкера с содержанием меди <2,5% (доля которого составляет более 50% всего производимого и накопленного в отвалах) получения кондиционных штейнов, пригодных для индивидуального конвертирования. Последнее обстоятельство существенно ограничивает возможности промышленного использования способа.

Другой способ переработки клинкера цинкового производства [9], содержащего углерод и металлическое железо, включающий плавку клинкера при подаче окислительного дутья в расплав с получением жидких и газообразных продуктов плавки, также имеет недостатки, в частности неудовлетворительную эксплуатационную надежность процесса плавки ввиду высокой склонности ванны расплава к вспениванию, следствием которого являются различной степени тяжести необратимые нарушения технологии вплоть до разрушения плавильного агрегата с угрозой для здоровья обслуживающего технологического персонала.

Клинкер завода «Укрцинк» был использован в качестве топливного агента при переработке бедных штейнов свинцовой плавки. В результате плавки шихты в шахтной печи был получен штейн с содержанием 14-16% Cu и 9-10% Pb и возгоны с содержанием 17-25% Zn и, 35% Pb. Тем не менее, в шлаках содержание суммы (Zn, Pb, Cu) составило 2,5-2,9%[10].

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 [11]. 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 [12-14]. 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%. В работе [14], предложена шихта для хлоридной продувки жидких шлаков, содержащая клинкер и позволяющая вовлечь в переработку цинксодержащие пыли доменного производства. 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 [15]. 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 [16]. Продувка шлаков такой шихтой позволяет извлечь в хлоридные возгоны 95,9% Cu, 97,1% Zn и 99,8% Pb.

Среди предложений по самостоятельной переработке клинкеров вельцевания цинковых шлаков и Ачисайской руды, заслуживает внимание работа ВНИИЦВЕТМЕТ-а, в котором проведены укрупненно - лабораторные исследования по обогащению свежего клинкера, с получением угольного концентрата, содержащего 51,5-60,2 % углерода при извлечении его на 86-95 %. Кроме того, были проведены исследования по магнитной сепарации клинкера. Наиболее приемлемые показатели производства качественного угольного концентрата и максимального извлечения железа в магнитный концентрат получены при сочетании флотации и магнитной сепарации. При этом из ачисайского клинкера получены следующие продукты:

- магнитный концентрат с содержанием железа 56,3 – 60 % при извлечении Fe= 67 – 70 %, который может быть использован в черной металлургии;
- угольный концентрат, содержащий 56,1 – 58,3 % углерода, при извлечении его 90,3 - 90,5%;
- отвальные хвосты, выход которых составляет 55 – 59 %, с содержанием до 7% железа и 2,3 % углерода. Этот материал рекомендован для производства стройматериалов [3].

Работами [17] была показана возможность получения из ачисайского клинкера строительных материалов, минеральной ваты, а также возможность для использования его в дорожном строительстве [18]. Подобная работа была проведена и с клинкерами УКСЦК (Cu-1,73%, Zn-0,37% и Pb-0,42%). После измельчения клинкер подвергали мокрой магнитной сепарации. В магнитный концентрат извлекается до 90% Fe и 85%Cu. Из немагнитной фракции флотацией с использованием керамна и соснового масла был получен коксовый концентрат с извлечением в него до 90% углерода. Отвальные хвосты магнитно- флотационного обогащения содержащие до 0,54% сумму цветных металлов (Zn, Pb, Cu) и могут быть использованы для производства строительных материалов [14]. Немагнитную фракцию, в которой содержится значительно меньше меди и больше углерода, можно использовать при агломерации свинцовых концентратов [17].

Известна работа по переработке клинкера вельцевания шлаков шахтной свинцовой плавки магнитной сепарацией с получением (25-30%) ферромагнитного концентрата с содержанием 75-89% Fe и 1-1,5%Cu [19]. При этом магнитный концентрат использовали при фьюминговании шлаков, в шихте агломерации свинцового производства, при обогащении окисленных медных руд (взамен чугунной стружки), а из немагнитной фракции был получен угольный концентрат с содержанием 58%C, который рекомендуется использовать при вельцевании вдуванием в печь или гранулированием с оборотными пылями [20].

На заводе "Электроцинк" проводили эксперимент по обдувке клинкера сжатым воздухом (отдувке углерода) и подачей угольно-воздушной смеси в голову вельц - печи, однако, несмотря на увеличение производительности (на 10%) и снижение расхода коксика эксперимент был прекращен из-за ухудшения качества вельц- окиси из- за загрязнения ее золой и углеродом [21].

Интересен опыт переработки богатого клинкера в Болгарии [22]. Клинкер, содержащий, %: Cu-2,23; Zn-1,31; Pb-1,25; C-19,1; $SiO_2$-20,0; S-4,47, а также 200г/т Ag и 12г/т Au, подвергают грохочению, класс +16мм отгружают на медеплавильные заводы, остальное (-16мм) разделяют в тяжелой суспензии, после чего тяжелую фракцию отправляют на медеплавильный завод, легкую фракцию используют в вельц- печах. При

этом извлечение меди в продукты для металлургической переработки составляет до 93%.

Для переработки бедных по благородным металлам клинкеров используются более сложные технологические схемы, с сочетанием флотации и магнитной сепарацией. По данным УНИПРОМЕДи при этом можно достичь извлечения меди и золота в перерабатываемые продукты до 91,7%, серебра-89,1%. На зарубежных предприятиях это позволяет получить концентраты с содержанием 1,5% Cu, 515-620г/т Ag, при содержании Cu в немагнитной фракции 0,05%, С- 80% (Перу, завод Ла-Оройя) или Cu- 1,6%, Au- 3,2г/т и 544г/т Ag (Япония, завод Айдзу) [23, 24].

Технология ВНИИХТ предусматривает последовательное селективное выделение из клинкера меди и цинка выщелачиванием серной кислотой при 60-80ºС, извлечение золота и серебра из отмытого кека по сорбционной технологии с последующим выделением коксика флотацией [25, 26]. Сорбционная технология предусматривает цианирование пульпы, что является недостатком технологии. Поэтому предлагается также технология извлечения золота и серебра с использованием бисульфита натрия. По этой технологии предполагается извлечение меди до 90-95% в виде медного порошка, золота и серебра до 85-90% и 55-65% соответственно в сплав Доре и 95% угля в концентрат с содержанием до 90% углерода.

Для извлечения цветных металлов из клинкеров вельцевания УКСЦК и ЧЭЦЗ в ГИНЦВЕТМЕТе разработан хлоридовозгоночный способ в печи кипящего слоя [27-30]. Способ испытан на полупромышленной установке часовой производительностью 165 кг, по сырью. Так, при переработке клинкеров УКСЦК, содержащих 1,89% Cu, 2,43% Zn, 0,87% Pb, 250г/т Ag и 5г/т Au, при температуре 1223- 1273К степень хлоридовозгонки металлов составила: Cu-86,5%, Zn-79%, Pb-93,2%, Ag-93,8%, Au-88%. Несмотря на то, что КАВКАЗГИПРОЦВЕТМЕТом был разработан технический проект на строительство установки по переработке клинкера завода «Электроцинк» производительностью 100 тыс. тонн в год, способ не нашел практической реализации. Недостатки способа - большая продолжительность процесса-5,5 часов, большой расход концентрированного раствора $CaCl_2$-30% от массы руды, а также сравнительновысокое остаточное содержание в огарке Zn (0,5%) и Cu (0,25%).

В ЮКГУ (бывшем КазХТИ) был разработан хлоридный способ переработки клинкеров УКСЦК в трубчатой вращающейся печи с совмещением в печи хлоридовозгонки цветных металлов и формированием цементного клинкера [31,32]. На предварительном этапе исследований было установлено, что углерод, присутствующий в клинкере (20%) угнетает хлоридовозгонку цветных металлов. Поэтому хлоридовозгонку проводили с разубоженной шихтой (50% известняка, 35% клинкера, 9% фосфогипса, 9,1% $CaCl_2$). При температуре 1373-1423К в

течение 1 часа степень хлоридовозгонки цветных металлов составила: Cu-87,34%; Zn-88,93%; Pb-96,44%; Ag-90%. Из огарка после помола с 5% гипса был сформирован цемент марки М-300. Несмотря на то, что экономический эффект по разработанному способу составляет ≈ 10 долларов США на каждую тонну клинкера, способ нельзя признать рациональным, так как, он предусматривает переработку шихты, в которой на долю нерудных составляющих приходится 55,9%.

В настоящее время на ЗАО "Южполиметалл" начата работа по переработки Ачисайского клинкера с получением магнитного концентрата и кокса. Однако в специальной литературе технологические показатели этого процесса (в том числе извлечение Zn, Pb,Fe и C) не описаны.

Несмотря на большое многообразие приведенных методов переработки клинкеров вельцевания, крупномасштабная переработка ачисайских клинкеров до настоящего времени не проводится, а реализуемый на ЗАО "Южполиметалл" метод переработки клинкеров официально не описан и степень извлечения по нему Zn, Pb,Fe и C не известна.

### 1.2 Электротермическая переработка руд, концентратов и шлаков с отгонкой цинка

Использование электроплавки для переработки цинксодержащего сырья (смешанные руды Броккен-Хилл) с восстановлением и отгонкой Zn впервые осуществил Стенсфилд А. в 1900г. После этого были построены печи Мак-Джонсона (с коксовым фильтром для газов), Кота и Перрона (плавка необожженной руды), Лаваля (плавка с погруженным электродом в расплав), а также печи на цинковом заводе в Троллхеттане [33]. В 50-х годах XX - столетия на заводе Палмертон (штат Пенсильвания) была построена электропечь для переработки железистых цинковых руд месторождения Стерлинг. При электроплавке агломерата (Zn= 50%, Fe=15%) при T=1350-1400ºC степень извлечения Zn из шихты составила 95%, Pb-90%, Fe в чугун ≈ 70% [34].

В СССР проводились работы по плавке цинковых концентратов (Fe= 7-9%, Zn= 57-60%) в электропечи с возгонкой Zn [35,36] и получением медно- железистого сплава, штейна. При плавке извлечение Zn в возгоны составило 86%. В сплав (выход которого составил 2% от агломерата) степень извлечения Fe составила 22,7%. В сплаве содержание Fe составило 70-80%, Zn- 1-2%, Pb- 1-3%. Кремний в сплав не извлекался.

Во ВНИИЦВЕТМЕТе был разработан и внедрен в 1974г на ИМЗ КИВЦЭТ процесса для переработки Cu-Zn сырья [37]. Способ позволяет (в различных вариантах) довольно полно извлечь и отогнать из сырья Zn с переводом Fe либо в шлак, либо в штейн. Вопрос о извлечении Si и Fe в самостоятельный продукт КИВЦЭТ способом не рассматривался.

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% [34].

Под руководством Лакерника М.М. 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% [38,39].

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 [40,41]. 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 извлечение из шлаков кремния [42,43].

В работах [44,45] 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= 1200-1250ºC 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) Тлеукуловым О.М. и Шевко В.М разработан электротермический хлоридный метод 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= 1300-1350ºC 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 [46,47].

В ИХН под руководством Шелудякова Л.Н. разработан цементационный способ переработки шлаков. Подобные методы изучались также в Польше и США [48]. Идея способа заключается в восстановлении металлов из шлаков при помощи науглераживаемого чугуна, в котором углерод обладает высокой активностью. Процесс проводится при температуре 1350-1450ºС 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% [49, 50]. При попытках получения более высокого извлечения Zn в печи происходило восстановление (35-60%) железа и формировались настыли. Кроме того образование значительного количества карбида кальция при средней температуре ванны 1300- 1400ºС практически невозможно, а использование вместо CaO и углерода карбид кальция экономически нецелесообразно.

Таким образом, существующие электротермические методы переработки полиметаллического природного и техногенного сырья (содержащего Zn, Pb, Fe и Si) направлены на извлечение Zn и Pb, а некоторые из них (печи с коксовой производимостью, газоэлектротермический, двухстадийный электротермический, электротермический хлоридный, электротермический- цементационный) предусматривают извлечение Fe в чугун или в металлизированнyю фазу. Однако целенаправленных исследований по одновременному восстановлению Fe и Si в самостоятельную конденсированную фазу, а Zn и

Pb в возгоны в металлургической практике до настоящего времени не известно.

### 1.3 Получение ферросилиция с использованием не традиционных восстановителей и железосодержащего материала. Новые методы получения ферросилиция

В промышленности ферросилиций преимущественно получают из шихты, содержащей кварцит, железную стружку, коксик [2]. При выплавке ферросилиция из стандартного сырья (кварцит, кокс, железная стружка) на 1 тонну ферросплава расходуется в зависимости от марки получаемого ферросилиция от 200 кг (ФС18) до 845 кг (ФС75) кокса. В себестоимости получения ферросилиция на долю кокса приходится от 11,6% (ФС25) до 17,3% (ФС65) расходов.

В виду дефицита кокса в Казахстане 500 тыс. тонн [51] и тенденции постоянного роста цен на кокс и железную стружку (вследствие сокращения объема производства машиностроения) представляется целесообразным провести анализ методов замены кокса и железной стружки на другие восстановители и железосодержащие материалы или способов выплавки ферросилиция, уменьшающих их расход.

УралНИИЧМ совместно с Кузнецким заводом ферросплавов (Россия) провел промышленные испытания по использованию в производстве ферросилиция ФС 45 и ФС 75 ангарского полукокса , при соотношениях полукокса и коксового орешка в количествах (мас. %): 0:100; 30:70; 50:50; 75:25; 100:0. В отличие от обычно применяемого кокса полукокс содержит значительно больше золы (в среднем 27-31 %, против 10-12 %) и кремнезема (75 % против 50 %), меньше глинозема (4,5 % против 11 %) и основных окислов (3% против 7%). В ходе проведения промышленных испытаний было установлено, что оксиды алюминия и кальция, в основном, перешли в состав шлака. При работе на навеске полукокса 30-50% от общей массы восстановителя, технологический режим плавок характеризовался спокойным ходом колошника и горна печи [52].

Имеются сведения об использовании в производстве ферросплавов легковоспламеняющихся углеродистых материалов. В частности, разработан способ выплавки ферросплавов проплавлением в электропечи шихты, состоящей из рудных компонентов, металлодобавок, флюса, высокоуглеродистых материалов и торфа, отличающийся тем, что с целью увеличения степени извлечения ведущих элементов и снижения энергетических затрат, отношение веса торфа, подаваемого в печь, к суммарному весу рудной и металлической составляющей шихты выбирают равным 0,15 – 2,0 [53]. Способ позволяет увеличить извлечение Si на 4% и снизить расход электроэнергии на 4,8%.

Существует способ получения ферросиликоалюминия в руднотермической печи из кремнийалюминийсодержащего материала,

отличающийся тем, что в качестве кремнийалюминийсодержащего материала используют углистую породу с содержанием 15-35 мас.% углерода и процесс плавки проводят с недостатком в шихте 3-12 мас. % углерода [54]. Предлагаемое техническому решение обеспечивает снижение удельного расхода электроэнергии более, чем на 1500 кВтч/т и повышает извлечение алюминия и кремния в сплав более, чем на 15 %.

В соответствии с [55] для выплавки ферросиликоалюминия, используется шихта содержащая углистые породы Экибастузского бассейна, при следующем соотношении компонентов, кг: высокозольные отходы угля 100; кварцит 20-504; железная стружка 5-20. Причем, высокозольные отходы обогащения углей, например Экибастузского месторождения, содержат 49-74% золы, 12-18% летучих, 3-8% влаги и 14-35% твердого углерода. Содержание компонентов минеральной части колеблется в следующих пределах, %: $SiO_2$ 62-66; $Al_2O_3$ 30-33; CaO 0,5-1; MgO 0,2-0,8; FeO 2-4; P 0,05-0,14. По данной шихте достигается высокое извлечение ведущих элементов Si и Al: соответственно 94 и 85% в сплаве (по массе).

Днепропетровским металлургическим институтом, Харьковским металлургическим институтом Гипросталь, Иркутским институтом народного хозяйства и Кузнецким ферросплавным заводом разработана технология использования отхода гидролизного производства – лигнина для ферросплавной промышленности. Показана возможность использования лигнобрикетов для производства ферросилиция, в частности, в производстве высококремнистого ферросилиция. При этом, улучшается ход работы печи и экономика производства. Плавка 75 % -ного ферросилиция на печи 1200 кВа показала, что экономия электроэнергии составляет 27,3 %, а производительность печи повысилась на 32,7 % по сравнению с существующими показателями работы на традиционной шихте. При применении лигнобрикетов значительно улучшается процесс электроплавки; улучшается сход шихты, углубляется посадка электродов, расширяется реакционная зона печи, исключается ручная шуровка колошника [56].

Известна восстановительная смесь для выплавки ферросплавов, содержащая коксованные углеродистые материалы и каменный уголь, в которой с целью снижения стоимости и повышения качества ферросплавов, дополнительно содержится графитированная крупка, а в качестве каменного угля введен тощий каменный уголь при следующем соотношении компонентов, вес. %: графитированная крупка- 6 – 70; тощий каменный уголь- 20 – 90; коксованные углеродные материалы- остальное [57]. Смесь позволяет повысить производительность печей, снизить себестоимость сплавов за счет снижения стоимости восстановителя, уменьшить содержание серы в металле.

Использование восстановительной смеси, содержащей коксик (60-85мас.%) и низкозольный витринитовый бурый уголь (15-40 мас.%),

характеризующийся зольностью 10-25 мас.%, реакционная способность 7-10 мл/(г/о) позволяет повысить производительность процесса от 12,5 до 21,6%, степень извлечения кремния от 0,7% до 6,7% [58].

Известна шихта для выплавки ферросилиция, состоящая из углеродистого восстановителя (коксика), железосодержащего материала (железно-рудных окатышей, стальной стружки) и кварцита, отличающаяся тем, что дополнительно содержит смесь древесной щепы и коры, взятых в соотношении 1:0,5 - 1.0. Компоненты шихты мас. %: углеродистый восстановитель - 25 - 30; железно-рудные окатыши - 10 - 20; стальная стружка - 5 - 15; смесь древесной щепы и коры - 1 - 5; кварцит - остальное [59]. Использование данной шихты позволяет снизить безвозвратные потери кремния в 1,8 - 2,6 раза, увеличить извлечение кремния в ферросилиций из кварцита на 4,5 - 6,0% и соответственно повысить выход сплава, соответствующего требованиям потребителя**.**

Шихта для выплавки ферросилиция, содержащая кварцит, древесные и металлические отходы, кокс (в виде смеси с пековым) при следующем соотношении компонентов, мас.%: древесные отходы 4 - 50; смесь пекового и металлургического коксов 10 - 30; металлические отходы 5 - 20; кварцит - остальное, причем доля металлургического кокса составляет 5 - 50% от общей массы смеси коксов, ориентированна на получение высококачественного ферросилиция с содержанием Al и Ti ниже 0,9 и 0,1% с уменьшением расхода электроэнергии. Шихта обеспечивает высокое снижение примесей алюминия (от 0,9 до 0,4-0,2%) и титана (от 0,1 до 0,04%) при одновременном уменьшении удельного расхода электроэнергии от 8100 до 7500-7050 кВт·ч [60].

Предложен способ подготовки шунгитовых пород (как восстановителя и кремнийсодержащего материала) для производства кремнистых ферросплавов, включающий их термическую обработку, отличающийся тем, что с целью повышения электросопротивления и газопроницаемости шихты при производстве кремнистых сплавов, щебень шунгитовых пород крупностью 5–20 мм опудривают катализатором, нагревают в безокислительной атмосфере до 400-450$^{o}$C, после выдержки 10-20 мин нагревают до 1100-1200$^{o}$C и выдерживают до вспучивания шунгита до насыпного веса 350-500 кг/м$^{3}$ [61]. Подготовленная таким образом шунгитовая порода увеличивает электросопротивление шихты за счет снижения теплопроводности на 2 порядка по сравнению с коксом, повышает пористость и газопроводность.

Также более высоким удельным электросопротивлением обладают шунгитовые породы, содержащие (например карельские шунгиты) до 55% C, 35-70% $SiO_2$,2-5% $Al_2O_3$, 4-5% $Fe_2O_3$, 1-1,5% S, 0,03 P [62,63]. Поэтому использование его в технологии выплавки ферросилиция может стать одним из перспективных направлений.

Восстановительная смесь для выплавки кремнийсодержащих ферросплавов, содержащая кокс и полукокс, отличающийся тем, что с

целью снижения карбидообразования и улета монооксиси кремния, она дополнительно содержит лигнин и целлюлозу при следующем соотношении компонентов, вес.%: полукокс- 30 – 7; лигнин- 5 - 23; целлюлоза- 0,2 - 5; кокс- остальное [64]. Применение восстановительной смеси предлагаемого состава снижает содержание SiC в 3-6,7 раз и улет SiO на 30-60%.

Для получения ферросилиция с содержанием алюминия и титана ниже 1,0 и 0,1% соответственно, снижения кратности шлака к металлу и повышения извлечения Si предложена шихта, состоящая из следующих компонентов, вес.%: брикетированный гидролизный лигнин или целлолигнин 1– 51; лигнин или целлолигнин 1– 51; лигнин или целлолигнин 1 – 51; древесные отходы 5 –70; пековый или нефтяной кокс 0,5 - 16; металлические отходы 1– 11; кварцит остальное [65]. Шихта позволяет увеличить степень извлечения кремния на 3,1-3,7% (с 90,6 до 93,7-94,1%).

Существует способ интенсификации выплавки ферросплавов углетермическим способом, включающий введение в ванну кислородсодержащего газа, отличающийся тем, что с целью снижения расхода шихтовых материалов и электроэнергии, кислородсодержащий газ вводят в твердофазный шихтовый слой с температурой 800-1600$^{o}$C под давлением $(2,0x70)10^4$ н/м$^2$ при коэффициенте избытка кислорода по отношению к образующейся в печи окиси углерода 0,2 – 0,9 [66]. Способ позволяет снизить удельный расход электроэнергии на 8,95% (с 3350 до 3050 кВт·ч/т) и увеличить производительность печи на 0,21 т/сут (с 0,72 до 0,73- 0,93 т/сут).

В соответствии с [67] перспективным углеродсодержащим материалом при выплавке ферросилиция может стать углекварцитовый кокс, содержащий 70- 72% $SiO_2$ и имеющий более высокое как собственное, так и в куске удельное электросопротивление в сравнении с коксовым орешком. Так, при выплавке 75%-ного ферросилиция с использованием углекварцитового кокса мощность печи возросла на 7,5%, расход электроэнергии уменьшился на 4,5%, степень извлечения Si увеличилась от 83 до 88% [68].

Разработана восстановительная смесь для выплавки ферросплавов в электропечи, включающая кокс и тощий каменный уголь, в которой, с целью снижения расхода электроэнергии, энергоресурсов, а также удельных затрат на выплавку ферросплавов, она дополнительно содержит полукокс и оксидокарбидный материал при следующем соотношении компонентов, мас.%: тощий каменный уголь 10– 60; полукокс 25-60; оксидокарбидный материал 2– 25; кокс- остальное. При этом, оксидокарбидный материал, содержит кремнезём, карборунд, углерод, глинозём, окись магния и окись кальция при следующем соотношении компонентов, мас.%: $SiO_2$ 20– 60; карборунд 5 – 35; C 0,1 - 15; $Al_2O_3$+MgO+CaO - остальное [69]. Восстановительная смесь обеспечивает

снижение расхода электроэнергии от 3500-5600 кВт·ч/т до 3200-5350 кВт·ч/т и удельных затрат от 100% до 92- 99%.

Для повышения электрического сопротивления смеси, увеличения извлечения ведущего элемента и снижения расхода коксика при выплавке ферросплавов, предложена восстановительная смесь содержащая: 85 – 99% коксика; 1- 15% отходов графитировочной шихты электродных заводов. При этом, отходы графитировочной шихты содержат, мас.%: SiC 5– 30; $SiO_2$ 5 – 20; FeO 1- 5; AlO 0,5- 5; CaO 0,5 - 5; MgO 0,5 – 5; C- остальное [70]. Смесь позволяет повысить электросопротивление ванны печи на 3-45%, увеличить извлечение Mn и Si в сплав соответственно на 0,8-1,3% и 1,4-2,3%, снизить расход коксика на 7-43 кг/т сплава.

Аналогичные задачи предназначена решать и разработанная углеродистая смесь для выплавки ферросилиция, содержащая одубину и кокс. С целью повышения извлечения кремния и снижения удельного расхода электроэнергии, кварцита и кокса, разработана углеродистая смесь дополнительно содержащая мас.%: одубину 16 – 47,8; углеродистые отходы производства ферросилиция 4,3 - 14,3 (SiC-5,9- 33,3%; C- 0,7-5%; металлические корольки- 28-76,2%); кокс 47,8 - 79,5% [71]. Использование такой смеси позволяет повысить извлечение Si на 1,1- 3,5% и снизить удельный расход электроэнергии на 116-500 кВт·час/т (от 9096 до 8968-8590 кВт·час/т).

Работами [72-74] была показана принципиальная возможность использования угля Шубаркульского месторождения для выплавки ферросилиция марки ФС75. Предварительно из угля был получен спецкокс, характеризующийся следующими показателями: $W^p$=4-6, $V^d$=6-9, $S^d$=0,27, $P^d$=0,02. Зола этого кокса содержала: 57,1% $SiO_2$; 22,2% $Al_2O_3$; 3,9% ΣMgO+CaO; 7,1% $Fe_2O_3$. За счет более высокого удельного электросопротивления, высокой реакционной способности (уступая только полукоксу) степень восстановления $SiO_2$ до SiC и Si спецкоксом возросла от 65% (при использовании только коксика) до 90% при температуре 1800˚С в течение 40 минут.

Для увеличения электросопротивления ванны печи, уменьшения тепловых потерь и увеличения выхода товарного ферросплава, предложено производить синхронно- порционную загрузку углеродистого восстановителя и рудной части, чередуя подачу с изменением полярности с частотой 2 – 30 раз в 1 час таким образом, что у электрода, имеющего в данный момент положительный потенциал, в загрузочную воронку вводят углеродистый восстановитель, а у электрода, имеющего отрицательный потенциал - рудную часть [75].

В результате применения боратовой руды в качестве флюсующей добавке при выплавке ферросилиция (ФС65), при среднем расходе боратовой руды 8 кг на 1т сплава производительность печи повысилась на 4,5%. Расход электроэнергии снизился на 1, кварцита на 19, топлива на 5 и стружки на 8% [76].

Для выплавки кремния и его сплавов разработана восстановительная смесь, содержащая вес,%: карбид кремния- 1 – 30; углеродистый восстановитель- 60- 9; торф – остальное [77]. Смесь позволяет уменьшить электросопротивление ванны на 10%, и работать с более высокой посадкой электродов за счет этого происходит снижение температуры рабочего пространства и производительности печи.

Авторами предложен способ снижения расхода электроэнергии и уменьшения тепловых потерь колошником печи, при получении ферросплавов согласно которому первоначально нагревают кремнийсодержащий восстановитель в печи, затем покрывают его смесью извести и плавикового шпата, взятых в соотношений 1:0,5 - 0,8, после чего вводят известь в количестве 0,7 – 2,0 от веса восстановителя [78,79]. Такой способ позволяет снизить удельный расход электроэнергии на 20-30% по сравнению с известным.

Интенсификация производства ферросилиция, путем изменения режимов загрузки шихты в электропечь описана в способе выплавки ферросилиция в закрытых электропечах, включающем подачу шихты с недостатком углеродистого восстановителя на колошник и недостающего количества углеродистого восстановителя на шихту, непрерывное проплавление шихты и периодические выпуски металла и шлака, отличающийся тем, что с целью снижения удельного расхода электроэнергии и увеличения производительности, шихту вводят с содержанием углеродистого восстановителя 0,8 - 0,98 от необходимого, а остальную часть его периодически подают в печь в ходе проплавления на подошве конусов шихты [80]. Предлагаемый способ позволяет стабилизировать процесс выплавки ферросилиция в закрытых электропечах, на 5- 25% снизить удельный расход электроэнергии и на 6-65% повысить производительность.

Марганецсодержащие материалы благоприятно влияют на режим выплавки ферросилиция. Например, использование шихты для плавки низкокремнистого ферросилиция, включающей мас. %: $SiO_2$т- 28 – 32; $Fe_{струж.}$ - 40-47,5; карбонатная марганцевая руда ($MnCO_3$)- 7- 12; С- 16,5-8,0 [81] позволило уменьшить потери Si на 2%, сократить расход ферросплавной стружки на 5% и улучшить электрический и шлаковый режимы.

Предложен технологический режим выплавки высококремнистого ферросилиция, в котором, с целью уменьшения испарения SiO из шихты при её проплавлении снижения уровня запыленности газов, предотвращения забивания подсводового пространства, улучшения использования кремния и снижения расхода электроэнергии, проплавление шихты ведут в присутствии легкоплавких соединений, обладающих высокой адгезией к углеродистым восстановителям [82]. В качестве материалов, образующих легкоплавкие соединения, используют марганцевую руду или железомарганцевую руду, поддерживая их

массовое соотношение к углеродистому восстановителю в шихте равным (0,1 – 0,2):1, при этом, марганцевую или железомарганцевую руду дробят до крупности, равной крупности углеродистого восстановителя, смешивают с ним и затем вводят в состав шихты. Такой режим позволяет снизить запыленность отводящих газов на 30- 50% и уменьшить расход электроэнергии на базовое содержание полезных компонентов на 400- 450 кВт·ч/т сплава.

Известен способ загрузки шихты в электропечь при выплавке ферросплавов, заключающийся в загрузке кварцита и кокса в центральную зону, а остальных компонентов шихты периферийную зону [80]. С целью повышения извлечения ведущих элементов в сплав, производительности печи и снижения удельного расхода электроэнергии, предложено загружать шихту с отношением содержащегося в восстановителе твердого углерода к содержащемуся в рудной части шихты ведущему элементу, равным 0,41 – 0,65 в центральную и 0,15-0,40 в периферийную зоны, при этом, в центральную зону задают восстановителя 45-75 % от его общего количества [83]. Такой способ загрузки позволяет повысить извлечение ведущего элемента (Mn) в сплав на 4,6%, производительность печи на 16% и снизить удельный расход электроэнергии на 370 кВт·ч/т.

Интенсификация производства ферросплавов, посредством регулирования условии сжигания топлива и состава газовой фазы показана в работе, в которой разработан способ выплавки ферросплавов в рудовосстановительных электропечах, включающий введение кислородсодержащего газа в твердофазный шихтовый слой и сжигание монооксиси углерода в рабочем пространстве печи, отличающийся тем, что с целью интенсификации выплавки ферросплавов за счет экономии твердого углеродистого восстановителя без увеличения расхода электроэнергии, предварительно сжигают 50 –70 % монооксиси углерода вне шихтового слоя, а остальную часть дожигают в шихтовом слое при стехиометрическом соотношении с окислителем [84]. Способ позволяет значительно уменьшить выход CO и сократить расход твердого восстановителя более чем на 10%.

Также известен способ по выплавке ферросплавов в закрытой рудовосстановительной печи с разряжением под сводом. Созданием разряжения под сводом печи в пределах 3-5 Па (0,3-0,5 мм вод. ст.), обеспечивается натекание воздуха в подсводовое пространство через загрузочные устройства [85]. Вследствие этого обеспечивается полная ликвидация пылегазовых выделений печей.

Интенсификация производства ферросплавов, путем регулирования давления описывается в способе выплавки ферросплавов в герметичной рудовосстановительной печи, включающий создание под сводом печи пониженного давления на 0,2-5,0 мм вод ст. ниже атмосферного и регулируемую подачу воздуха в промежуточные ёмкости до загрузочных устройств, отличающийся тем, что с целью ликвидации выбросов окиси

углерода и других вредных веществ ферросплавного газа в атмосферу, предотвращения интенсивного окисления угольной футеровки, в загрузочных устройствах создают избыточное давление, превышающее атмосферное в месте ввода газа на 0,5-3,0 мм вод ст., значение которого выбирают в зависимости от величины уменьшения атмосферного давления, под сводом исходя из условия постоянства суммы их абсолютных значений [86]. Способ позволяет снизить содержание окиси углерода в выбросах в атмосферу от 675-375 до 25-0 мг/м$^3$.

Специалисты Кузнецкого завода ферросплавов и Сибирского металлургического института им. Серго Орджоникидзе под руководством Толстогузова Н.В. разработали несколько способов выплавки ферросилиция, каждый из которых основан на совершенствовании технологического режима процесса электроплавки ферросплавов. Так, в соответствии с [87], для выплавки высококремнистого ферросилиция в печь вокруг электродов загружают шихту с недостатком восстановителя, а в центр печи подают шихту с избытком восстановителя. При этом шихта, загружаемая к электродам, содержит восстановитель в количестве 83 - 95 % от стехиометрического расхода. Шихта, подаваемая в центр, дозируется с избытком восстановителя в количестве 25 – 50 % от стехиометрического расхода. Расход шихты с недостатком восстановителя вокруг электродов в 2 – 5 раз превышает расход шихты с избытком восстановителя, загружаемой в центр. Другой способ выплавки ферросилиция используется для улучшения схода шихты по центру рудно-термической электропечи и повышения её производительности. При этом шихта, загруженная по центру печи, содержит железную стружку в 2 – 3 раза больше стехиометрического расхода. Расход шихты, загружаемой вокруг электродов, в 2 – 2,5 раза превышает расход шихты по центру, и содержит железной стружки 0,5 – 0,6 от стехиометрического расхода. Способ позволяет увеличить производительность печи на 4 – 5% [98]. Заслуживает внимание еще одно изобретение данного авторского коллектива: способ выплавки ферросилиция в закрытых руднотермических печах используется для улучшения схода шихты, повышения производительности печи и содержания кремния в сплаве. Сущность изобретения состоит в следующем: способ включает загрузку части шихты непосредственно под свод и центр печи. Шихта, загружаемая вокруг электродов при стехиометрическом соотношении между расходом кварцита и восстановителя, имеет недостаток железной стружки. Шихта, подаваемая под свод в центр печи при стехиометрическом расходе кварцита и кокса, содержит железную стружку в избытке. При этом шихта, загружаемая вокруг электродов, содержит 0,5 – 0,6 железной стружки от стехиометрического расхода. Шихта, загружаемая под свод в центр печи, содержит 2 – 3 - кратный избыток железной стружки от стехиометрического расхода. Расход шихты вокруг электродов по количеству в 2 – 4 раза превышает расход шихты, подаваемой

непосредственно под свод в центре печи. Способ позволяет уменьшить расход электроэнергии на 5 – 6 % и повысить производительность печи на 4 – 10 % [89].

Использование в качестве шихтовочных компонентов, материалов, предварительно претерпевших термообработку, например шлаков после плавки, благоприятно влияет на технико-экономические показатели электроплавки ферросилиция. В качестве примера можно привести шихту для получения ферросилиция, включающую углеродистый восстановитель, металлодобавку, кварцит, отличающейся тем, что с целью повышения степени восстановления кремния и увеличения производительности печи, она дополнительно содержит силикатный шлак и кварцитобарит при следующем соотношении компонентов, масс.%: углеродистый восстановитель 20 – 35; металлодобавка 1 – 40; силикатный шлак 1 – 10; кварцитобарит 0,5 – 10; кварцит- остальное [90].

Учеными из КазПТИ проведена работа по получению ферросилиция и шлаков с заданными свойствами на основе минеральной части Экибастузских углей, при котором получается ферросилиций и вторичный шлак, обогащенный оксидом алюминия, используемый в качестве сырья глинозёмной и химической промышленности. В ходе проведения работы было установлено, что восстановление оксидов железа и кремния, приводящих к образованию кондиционного ферросилиция, происходит при 1750-1800$^{o}$C, длительном контакте углерода с шлаковым расплавом и весовом отношении $P_{шл}:P_{c}$= 12,5:1 и 20:1. При этих условиях был получен ферросилиций с содержанием кремния 18 – 25%, т.е. ФС18 – ФС25. Исследования зависимости отношения Si/Fe в ферросилиции от температуры для $P_{шл}:P_{c}$ =12,5:1 и 20:1. При Si/Fe = 0,21 сплав отвечал марке ФС18, а при Si/Fe = 0,33 сплав соответствовал марке ФС25. Установлено, что в выбранном интервале температур и величине $P_{шл}:P_{c}$ = 12,5:1 наблюдается карбидизация компонентов шлака и образование монооксида углерода, что ведет к вспениванию шлакового расплава, а избыток углерода концентрируется на поверхности охлажденного шлака. В результате проведения исследовании установлены оптимальные условия протекания процесса: T = 1750 – 1800$^{o}$C, продолжительность 30 мин, $P_{шл}:P_{c}$ = 20:1. Обедненный оксидами железа вторичный шлак является сырьём для получения высокомарочных сортов глинозёма и сульфата алюминия [91].

Предложена шихта для выплавки ферросилиция [92], которая содержит: 40-62% кварцита; 22-30% восстановителя и 8-36% железорудных окатышей, где в качестве железосодержащего материала взамен железной стружки вводятся железорудные окатыши с содержанием $Fe_{общ.}$- 61-65%, способна значительно снизить содержание Cr, Mn и Al в получаемом ферросилиции марки ФС45 на 0,06%, 0,12% и 0,08% соответственно.

Составлена шихта для получения ферросплавов включающая окислы редкоземельных элементов (РЗМ), кварцит и газовый уголь, отличающийся тем, что с целью повышения извлечения РЗМ и улучшения качества ферросплавов, компоненты взяты в следующем соотношении, вес.%: окислы РЗМ- 14 – 30; газовый уголь- 28 – 35; кварцит- остальное [93]. Шихта позволяет увеличить извлечение РМЗ в сплав до 95-97%,а также возможно получение сплава с высокой (до 60%) концентрацией РМЗ.

Шихта для получения ферросилиция дополнительно содержит смесь офлюсованных железорудных окатышей и железной окалины в соотношении 1:(1 - 3) при следующем соотношении компонентов, мас.%: кварцит 35 - 55; углеродистый восстановитель 20 - 30; смесь офлюсованных железорудных окатышей и железной окалины 10 - 30; стальная стружка остальное. При использовании смеси окатышей и окалины в составе шихты для выплавки ферросилиция снижается улет кремния с отходящими газами. Кроме того, отмечено увеличение глубины погружения электродов в шихту, что позволяет производить плавку на более высоком напряжении с низкой стороны трансформатора, а также проводить плавку без применения дорогостоящего полукокса [94].

Для получения кремнистых ферросплавов предложена шихта содержащая отходы обогащения железных руд (51,2-53,1% $Fe_2O_3$) при следующем соотношении компонентов мас.%: кварцит 17 – 23; железная стружка 31 – 40; отходы обогащения железных руд 20 – 35; С- остальное. Шихта за счет уменьшения вязкости образующегося в процессе выплавки кремнистых сплавов шлака и увеличения его электросопротивления обеспечивает увеличение удельного электросопротивления на 0,1-0,5Ом·см (с 3,1 до 3,5Ом·см) и уменьшение вязкости шлака на 17,7- 27П (с 30 до 12,3- 3П). При этом, отходы обогащения железных руд имеют следующий состав, мас.%: $Fe_2O_3$ 51,2 – 53,1; FeO 1,4 – 1,6; $Al_2O_3$ 0,88 – 0,97; CaO 0,5 – 0,7; $\Sigma Na_2O+K_2O$ 0,11 – 0,15; MgO 0,1 – 0,2; $SiO_2$- остальное [95].

Способ выплавки сплава, содержащего кремний, бор и железо, заключающийся в проплавлении борсодержащих материалов, кварцита, железной стружки и восстановителя, отличающийся тем, что с целью повышения использования бора, борсодержащие материалы проплавляют совместно с железной стружкой в количестве 0,1-0,2 доли ед. от необходимого на плавку в ферросилициевом расплаве, затем в расплав вводят смесь кварцита и восстановителя с остальной частью железной стружки, взятой в количестве 0,8-0,9 доли ед. от необходимого на плавку. Способ позволяет повысить извлечение бора на 30% т.е., до 90-95% [96].

В проведенных исследованиях, по производству ферросилиция в рудно-термических печах с использованием боратовых руд, в промышленных условиях достигнуто повышение извлечения Si в сплав на 2,5% [97].

Для снижения в ферросплаве содержания углерода и уменьшения пористости слитков, предложено обрабатывать ферросплавы смесью содержащей следующие компоненты вес.%: MgO- 35-45; AlO- 15-30; CaO- 1-10; C- 0,1-5; SiC- 0,5-5; $SiO_2$ - остальное [98]. Смесь позволяет понизить в сплаве содержание С в 1,5-2 раза, повысить содержание Si до 5-10%, снизить концентрацию S в 15-30 раз, P в 1,5-2 раза.

Существует способ выплавки комплексных ферросплавов в руднотермической печи на основе Si – Al – Ba, в котором колоша шихты состояла из 200 кг угольной породы (УП) зольностью $A^c$– 52%, 30– 40 кг кварцита (97%$SiO_2$) и 15– 20 кг баритовой руды с содержанием (% по массе) $SiO_2$– 34, BaO– 42, $Al_2O_3$– 1,0, $Fe_2O_3$- 1,39, CaO–2,0, S– 8,57. С целью увеличения технико-экономических показателей процесса выплавки комплексных ферросплавов и увеличения извлечения ведущих элементов в сплав [99]. Таким образом, удалось увеличить содержание в сплаве Si, Al, Ba до 53 – 58, 15 – 18, 8 – 10 % соответственно, степень извлечения довести до 85 % Si, 75 % Al и 70 % Ba.

Таким образом, на основании проведенного анализа методов получения ферросплавов (преимущественно Fe-Si содержащих сплавов) следует, что при производстве ферросплавов в качестве сырья не используется сырье, содержащее в заметных количествах цветные металлы.

Исходя из вышеприведенного обзора по методам переработки клинкеров вельцевания, электротермическому извлечению Zn и Pb из природного и техногенного сырья и получению ферросилиция в настоящей работе нами поствлена цель- разработка физико–химических основ совместного восстановления Zn, Pb, Fe и Si в присутствии карбида железа и создание на этой основе электротермической технологии переработки клинкеров вельцевания цинксодержащих материалов с отгонкой Zn и Pb и получением ферросилиция.

В работе решались следующие задачи:

- определение термодинамических закономерностей образования карбида железа и восстановление в его присутствии Fe, Si, Zn и Pb из систем $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC; kSiO-$gFe_3C$-zC; l$SiO_2$-r$Fe_3C$-tFeO-bC; ZnO•$SiO_2$-h$Fe_3C$-r$SiO_2$-vC; (2ZnO•$SiO_2$)-h$Fe_3C$-r$SiO_2$-vC; nPbO- $Fe_3C$; mZnO-$Fe_3C$;
- проведение кинетических исследований восстановления и перехода Si и Fe в ферросплав с одновременной отгонкой Zn в газовую фазу из клинкеров вельцевания;
- определение оптимальных технологических параметров электротермической переработки клинкера вельцевания цинксодержащих материалов на ферросилиций и Zn- Pb содержащие возгоны;
- проведение лабораторных, укрупнено-лабораторных опытов и опытно-промышленных испытаний электротермической переработки клинкера вельцевания цинксодержащих материалов с получением ферросилиция и Zn- Pb содержащих возгонов.

## 2. Возможность образования карбида железа и восстановление им оксидов цинка, свинца и кремния

В соответствии с [3, 100] в клинкерах вельцевания различных материалов железо находится в восстановленном состоянии в форме Fe, FeO, $Fe_3O_4$. В работе [101] отмечено, что в клинкере вельцевания железо находится в виде цементита- $Fe_3C$. Наличие карбидов железа в клинкере вельцевания Ачисайской цинковой руды подтверждается рентгенограммой приведенной на рисунке 1.

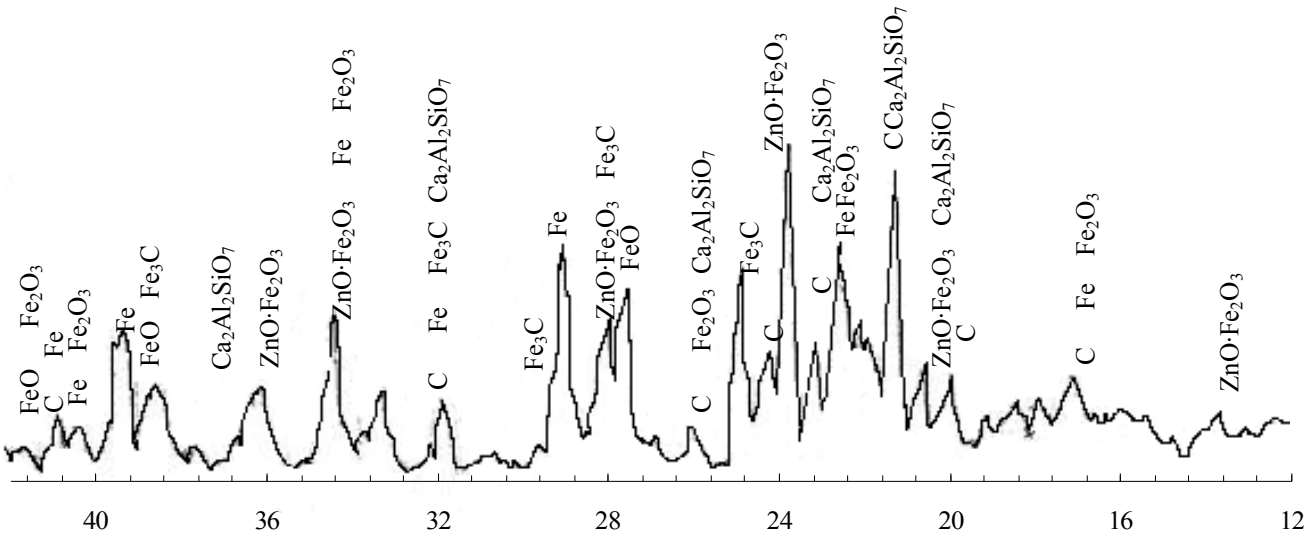



Рисунок 1- Ретгенограмма клинкера вельцевания

В литературе [102] имеется информация о существовании карбидов железа в виде $Fe_4C$, $Fe_3C$, FeC, $FeC_2$. Из этих карбидов практическое значение имеет $Fe_3C$ (цементит), который термодинамически не устойчив при T<1000K. Однако, вследствие малой скорости своего распада, цементит может оказаться единственным продуктом восстановления оксидов Fe. В связи с этим представляют существенный интерес исследования, связанные с определением условий образования $Fe_3C$ и участия карбида железа в формировании силицидов железа и восстановлением Zn, Pb.

### 2.1 Методика термодинамического анализа.

#### 2.1.1 Методика термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «Астра».

В настоящей работе для количественного термодинамического моделирования процессов образования $Fe_3C$ и влияние его на восстановление соединений цинка и свинца был использован

программный комплекс «Астра-4», разработанный в МВТУ им. Баумана [103,104].

Программный комплекс «Астра», основан на принципе максимума энтропии-фактора, связанного со степенью упорядоченности энергетической состояния микрочастиц, из которого состоит рабочее тело. Законы статистической физики позволяют найти число дискретных состояний, которое реализуют конкретное (данное) микросостояние. Сопоставление этой величины с энтропией, позволяет установить, что последняя является мерой вероятности состояния системы. Поэтому и максимум энтропии отвечает условиям равновесия рассматриваемой совокупности частиц рабочего тела, т.е. связь, между вероятностью состояния системы и ее энтропией (S) позволяют сформулировать экстремальное условие, определяющее состояние системы выражениями:

$$S = S_{max}\ M_i = const,\ U_n - const,\ v = const;$$

где $U_n$ - полная внутренняя энергия;
$M_j$ - масса рабочего тела;
v - удельный объем всей системы .

Формулировка задачи термодинамического моделирования требует назначить два условия равновесия изучаемой системы с окружающей средой. Этими условиями могут быть либо численные значения термодинамических характеристик равновесия, либо функциональные соотношения между параметрами этого состояния. Для описания самой системы, как материального объекта, необходимо знать лишь содержание образующих ее химических элементов. Внутренние и межфазные взаимодействия описываются модельными термодинамическими соотношениями, для замыкания которых используются свойства только индивидуальных веществ - компонента равновесия.

Благодаря простоте постановки задачи моделирования программный комплекс "Астра" позволяет использовать термодинамический метод для изучения: большего числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов.
Среди них можно назвать:
- определение области допустимых условий проведения. технологических процессов нанесения покрытий, получения материалов со специальными свойствами, ультра дисперсных порошков, синтеза сверхтвердых и жаростойких соединений и др.;
- расчетно-теоретическое изучение режимов металлургических процессов выделения из руд редких и легирующих элементов и сплавов;
- исследование процессов нагрева, изменение химического состава и термического разрушения изолирующих покрытий при

взаимодействии с химически активными средствами;
- анализ энергетических возможностей и экологических проблем высокотемпературной комплексной переработки минерального сырья и природных ресурсов;
- определение свойств и состава плазмы в импульсных и непрерывных газоразрядных источниках излучения, плазмогенераторах, в аэрокосмической технике;
- анализ рабочего процесса в тепловых машинах и энергетических установках различного назначения;
- расчет характеристик и состава газообразных и гетерогенных сред за фронтом ударной волны.

Этот перечень может быть продолжен, поскольку область применения программного комплекса «Астра» ограничена лишь допущениями математической модели, положенной в основу вычислительного алгоритма.

Исходные допущения могут быть сформулированы следующим образом:
- рассматриваются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- рассматриваются замкнутые системы, т.е. не обменивающиеся веществом с окружающей средой;
- присутствие газовой фазы обязательно; газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в жидких и твердых фазах отсутствует;
- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов.

В программном комплексе «Астра» предусмотрена возможность учета некоторых неидеальностей.

К ним относятся:
- исключения из числа учитываемых компонентов равновесия любых индивидуальных веществ;
- возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы;
- рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса;
- учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса «Астра».

Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур АН СССР, В национальном бюро стандартов США, опубликованные в периодической
печати, монографиях и справочниках, а также обработанные и рассчитанные в МГТУ им. Н.Э. Баумана по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным [105-107]. При расчетах равновесия системой «Астра» принято, что системы, подлежащие исследованию относятся к закрытым и изолированным. Закрытые и изолированные системы образуются материальными областями, у которых границы непроницаемы для перехода вещества и на которые окружающая среда не может влиять путем обмена теплотой и работой. В таких системах установления равновесия достигается за счет внутренних фазовых и химических превращений.

### 2.1.2 Методика расчета энергии Гиббса.

Возможность образования силицидов железа ($Fe_3Si$, $Fe_5Si_3$, FeSi, $FeSi_2$) в присутствии $Fe_3C$ в литературе в достаточной мере не описана. В настоящем разделе, для определения возможности образования силицидов железа рассматривались системы:

$$nSiO_2\text{-}mFe_3C\text{-}fC; \quad (1)$$
$$kSiO\text{-}gFe_3C\text{-}zC; \quad (2)$$
$$lSiO_2\text{-}rFe_3C\text{-}tFeO\text{-}bC. \quad (3)$$

Термодинамическая вероятность образования силицидов железа определялась посредством расчета изменения энергии Гиббса ($\Delta G_T^o$) по программе разработанной нами [108]. Расчет $\Delta G_T^o$ проводили в температурном интервале 300-2100К по уравнению:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \Delta Cp_1 dT \pm L_{\Phi\Pi_1} + \ldots + \int_{T_i}^{T} \Delta Cp_i dT - T(\Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \frac{\Delta Cp_1}{T} dT \pm \frac{L_{\Phi\Pi_1}}{T_1} \pm \ldots + \int_{T_i}^{T} \frac{\Delta Cp_i}{T} dT); \quad (4)$$

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

$$\Delta H_{298}^o = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(нач)}; \quad (5)$$

$\Delta Cp$ - изменение теплоемкости системы, представляющие собой разницу между теплоемкостями конечных и исходных реагентов:

$$\Delta Cp = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(нач)} . \quad (6)$$

Обычно теплоемкость веществ зависит от температуры по следующему уравнению:

$$Cp = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} . \quad (7)$$

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

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot T + \Delta c \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta a dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta b \cdot 10^{-3} dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} dT \ ; (8)$$

где $\Delta a$ - разница между суммой коэффициентов “a” конечных веществ и суммой коэффициентов “a” исходных компонентов:

$$\Delta a = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(исх)} \ ; \quad (9)$$

$\Delta b$ - разница между суммой коэффициентов “b” конечных веществ и суммой коэффициентов “b” исходных компонентов:

$$\Delta b = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(исх)} \ ; \quad (10)$$

$\Delta c$ - разница между суммой коэффициентов “c” конечных веществ и суммой коэффициентов “c” исходных компонентов:

$$\Delta c = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(исх)} \ ; \quad (11)$$

$\Delta S^{o}_{298}$ - энтропия реакции при 298К, подсчитывается как разница стандартных энтропий продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta S^{o}_{298} = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n S^{o}_{298})_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (S^{o}_{298})_{(исх)} \ ; \quad (12)$$

$L_{ФП}$ - 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 [109-111]. Некоторые термодинамические параметры для силицидов железа были получены нами расчетным способом, а теплота плавления некоторых силицидов рассчитана нами по методике, опубликованной Г. Морачевским [112].

## 2.2 Моделирование образования $Fe_3C$ из железосодержащих систем в присутствии углерода и оксида углерода (II) .

### 2.2.1 Система nFeO-mC

Для определения возможности образования $Fe_3C$ в системе nFeO-mC в качестве базовой (прогнозируемой) реакции рассматривалась реакция

$$3FeO+4C=Fe_3C+3CO, \quad (25)$$

то есть при m=4 и соотношении m/n=1,333. Влияние углерода на процесс определялось также при 2-х и 8-и его атомах в реакции (т.е., с его недостатком на 50% при m/n=0,666 и избытком на 200 % при m/n=2,666). Первичный материал (в качестве примера) полученный на ЭВМ и результаты расчета распределения C, Fe и O при различных температурах в системе 3FeO-2C приведены в приложениии А и рисунке 2 [113], из которого следует, что в системах во взаимодействии в температурном интервале 1000-2000К принимают участие Fe, FeO, $Fe_3C$, C, CO и $CO_2$. При 50%-м недостатке углерода в системе 3FeO-2C карбид железа существует в температурной области 1000-1100К (с максимумом при 1000К, при степени перехода Fe в $Fe_3C$ 64,36%). При увеличении температуры основной переход железа наблюдается в элементное Fe и, в меньшей мере, в FeO. Для системы 3FeO-2C химические уравнения при различных температурах имеют вид:

Т=1000 К $3FeO+2C=0,64Fe_3C+1,1FeO+0,78CO+0,57CO_2$; (26)

Т=1100 К $3FeO+2C= 0,3FeO+2,68Fe+1,36CO+0,62CO_2$; (27)

Т=1400 К $3FeO+2C=0,48FeO+2,51Fe+1,44CO+0,51CO_2$; (28)

Т=1800 К $3FeO+2C=0,63FeO +2,34Fe+1,1CO+0,44CO_2$. (29)

Уравнения (26-29) описывают общий характер взаимодействия по принципу исходные вещества→ продукты, без учета промежуточных маршрутов реакций. Более правильным, поэтому, является следующее написание реакций:

1000 К
$3FeO+2C=0,64Fe_3C+1,1FeO+0,78CO+0,57CO_2$; (30)

1100 К
$0,64Fe_3C+1,1FeO+0,78CO+0,57CO_2=0,3FeO+2,68Fe+1,36CO+0,62CO_2$; (31)

1400 К
$0,3FeO+2,68Fe+1,36CO+0,62CO_2=0,48FeO+2,51\ Fe+1,44CO+0,51CO_2$; (32)

1800 К
$0,48FeO+2,51Fe+1,44CO+0,51CO_2=0,63FeO+2,34Fe+1,1CO+0,44CO_2$. (33)

Т.е. при Т=1100К $Fe_3C$ взаимодействуя с FeO, формирует элементное железо, которое, затем, при увеличении температуры частично окисляется до FeO.

При этом в газовой фазе наблюдается увеличение содержания CO от 57,58% (T=1000K) до 82,93% (T=1800K) и уменьшение $CO_2$, соответственно от 42,42% до 17,06% (таблица 1). Исходные данные состава газовой фазы системы FeO-C при давлении 0,1МПа приведены в приложении Б.

Таблица 1- Влияние температуры (T) и числа атомов углерода (m) в системе 3FeO-mC на содержание компонентов (V) в газовой фазе.

| Система | Компоненты газовой фазы V,% | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1000 | 1200 | 1300 | 1500 | 1700 | 2000 |
| 3FeO-2C | CO | 57,58 | 68,98 | 71,91 | 76,35 | 80,37 | 85,6 |
| | $CO_2$ | 42,42 | 31,02 | 28,09 | 23,65 | 19,62 | 14,36 |
| | Fe | | | | | 0 | 0,038 |
| 3FeO-4C | CO | 71,17 | 98,17 | 99,49 | 99,94 | 99,98 | 99,97 |
| | $CO_2$ | 28,83 | 1,83 | 0,51 | 0,06 | 0,018 | 0,01 |
| | Fe | | | | | 0,003 | 0,023 |
| 3FeO-8C | CO | 71,17 | 98,17 | 99,49 | 99,93 | 99,98 | 99,98 |
| | $CO_2$ | 28,83 | 1,83 | 0,51 | 0,067 | 0,02 | 0,002 |
| | Fe | | | | | 0 | 0,014 |

На рисунке 13 приведена информация о взаимодействии в системе 3FeO-4C, из которого следует, что в температурном интервале 1000-1800K железо из FeO полностью переходит в $Fe_3C$. При T≥1700K наблюдается небольшая ($0{,}4\cdot10^{-3}$-$0{,}2\cdot10^{-2}$%) степень перехода Fe в газообразное состояние. Без учета промежуточных продуктов взаимодействие описывается уравнениями:

<u>T=1000 K</u> $3FeO+4C=0{,}99Fe_3C+0{,}67C+0{,}65CO+0{,}61CO_2$; (34)

<u>T=1100 K</u> $3FeO+4C=0{,}99Fe_3C+0{,}2C+2{,}56CO+0{,}2CO_2$; (35)

<u>T=1400 K</u> $3FeO+4C=0{,}99Fe_3C+0{,}04C+2{,}99CO+0{,}05CO_2$; (36)

<u>T=1800 K</u> $3FeO+4C=0{,}99Fe_3C+2{,}99CO+0{,}01CO_2$. (37)

Поэтапное рассмотрение взаимодействия позволяет представить взаимодействие в следующем виде:

<u>1000 K</u>
$3FeO+4C=0{,}99Fe_3C+0{,}67C+0{,}65CO+0{,}61CO_2$; (38)

<u>1100 K</u>
$0{,}99Fe_3C+0{,}67C+0{,}65CO+0{,}61CO_2=0{,}99Fe_3C+0{,}2C+2{,}56CO+0{,}2CO_2$; (39)

1400 К

$0{,}99Fe_3C+0{,}2C+2{,}56CO+0{,}2CO_2=0{,}99Fe_3C+0{,}04C+2{,}99CO+0{,}05CO_2$; (40)

1800 К

$0{,}99Fe_3C+0{,}04C+2{,}99CO+0{,}05CO_2=0{,}99Fe_3C+2{,}99CO+0{,}01CO_2$. (41)

Т.е. в рассматриваемом случае $Fe_3C$ сохраняется полностью, а взаимодействие происходит между С и $CO_2$, продуктом которого является СО. Как следствие реакции газификации углерода изменяется и состав газовой фазы (таблица 3), в которой СО увеличивается от 66,66% (Т=1000К) до 99,88% (Т=1800К), а $CO_2$ уменьшается соответственно от 33,34% до 0,113%.

В системе 3FeO-8C, когда углерод присутствует в 200%-м избытке (при m/n=2,666) основными продуктами являются $Fe_3C$, С, СО и $CO_2$ (рисунок 4). Причем, уже при 1400К степень перехода углерода в $CO_2$ составляет только 0,025%. Железо в интервале 1000-2000К полностью переходит в $Fe_3C$. Газовая фаза при Т≥1200К содержит преимущественно (>98%) СО (таблица 1). Увеличение перехода углерода в СО, как и в предыдущем случае связано с газификацией углерода. В общем, виде процесс описывается уравнениями:

Т=1000 К $3FeO+8C=0{,}99Fe_3C+4{,}64C+1{,}6CO+0{,}64CO_2$; (42)

Т=1100 К $3FeO+8C=0{,}99Fe_3C+4{,}04C+2{,}86CO+0{,}48CO_2$; (43)

Т=1400 К $3FeO+8C=0{,}99Fe_3C+4C+2{,}96CO$; (44)

Т=1800 К $3FeO+8C=0{,}99Fe_3C+3{,}92C+3CO$. (45)

С учетом промежуточных продуктов взаимодействие в системе 3FeO-8C описывается уравнениями:

1000К

$3FeO+8C=0{,}99Fe_3C+4{,}64C+1{,}6CO+0{,}64CO_2$ (46)

1100 К

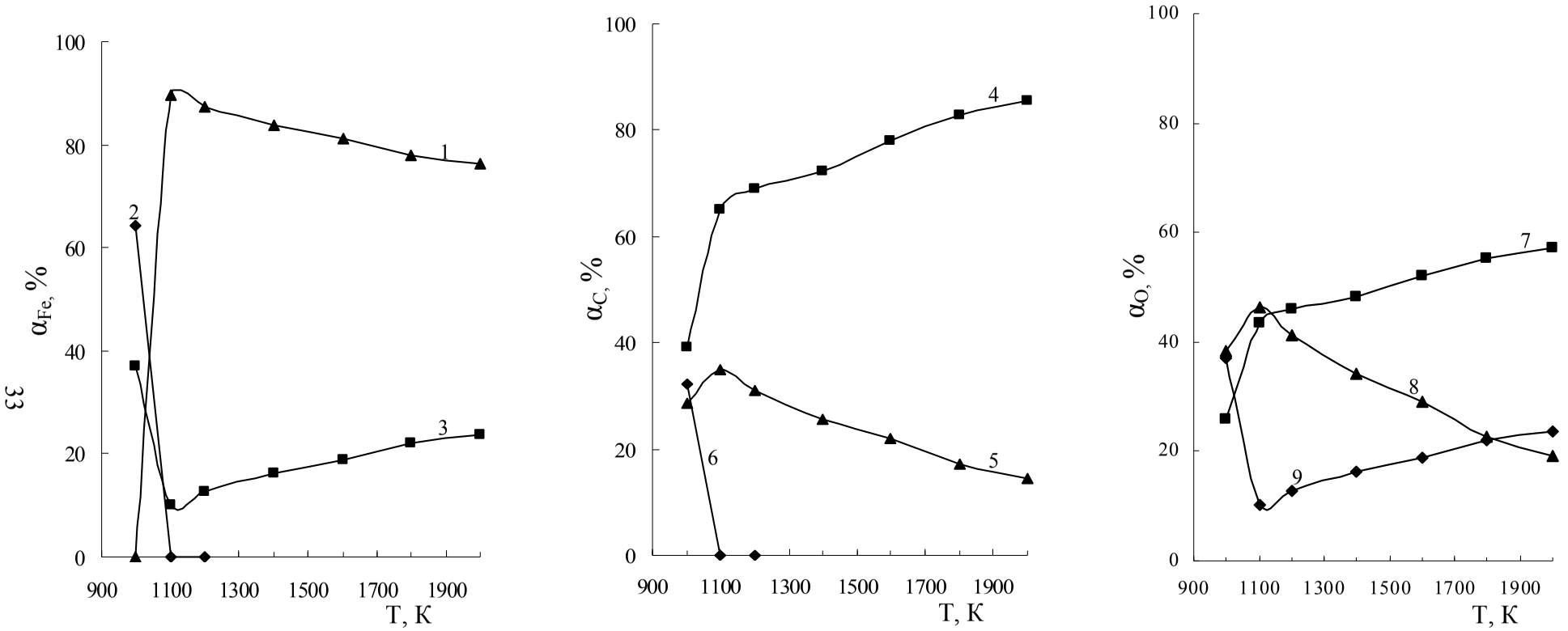
$0{,}99Fe_3C+4{,}64C+1{,}6CO+0{,}64CO_2=0{,}99Fe_3C+4{,}04C+2{,}86CO+0{,}48CO_2$ (47)

1400 К

$0{,}99Fe_3C+4{,}04C+2{,}86CO+0{,}48CO_2=0{,}99Fe_3C+4C+2{,}96CO$ (48)

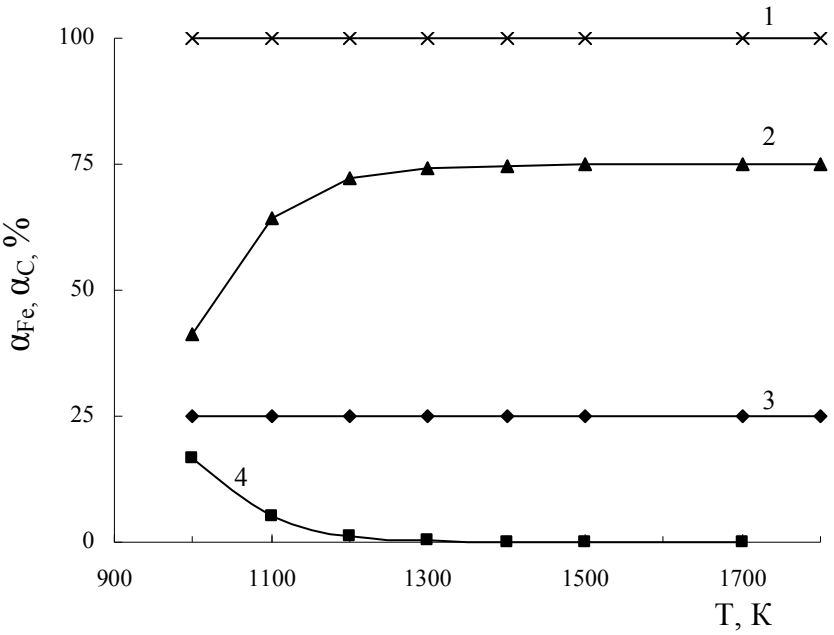
1800 К

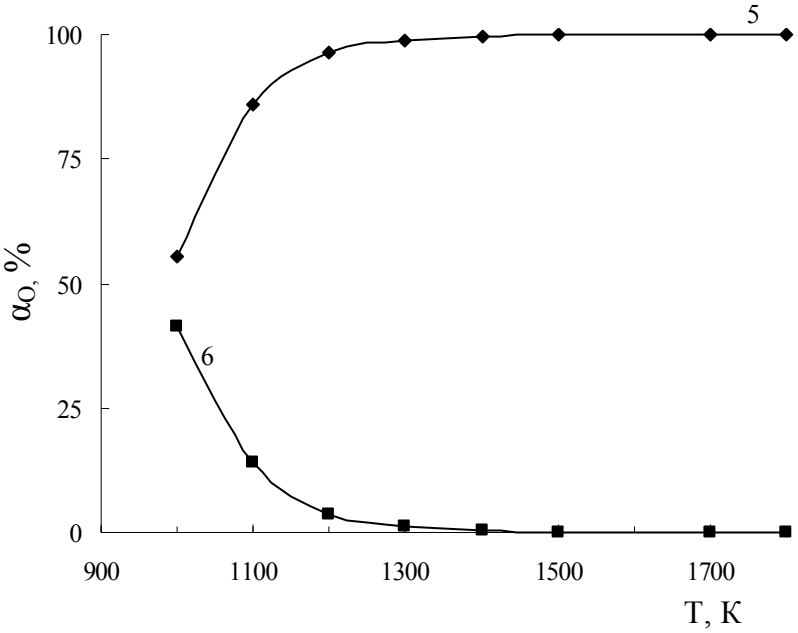
$0{,}99Fe_3C+4C+2{,}96CO=0{,}99Fe_3C+3{,}92C+3CO$ (49)




Распределение: 1) Fe→$Fe_к$; 2) Fe→$Fe_3C$; 3) Fe→FeO; 4) C→CO; 5); C→$CO_2$; 6) C→$Fe_3C$; 7) $O_2$→CO; 8) $O_2$→$CO_2$; 9) $O_2$→FeO

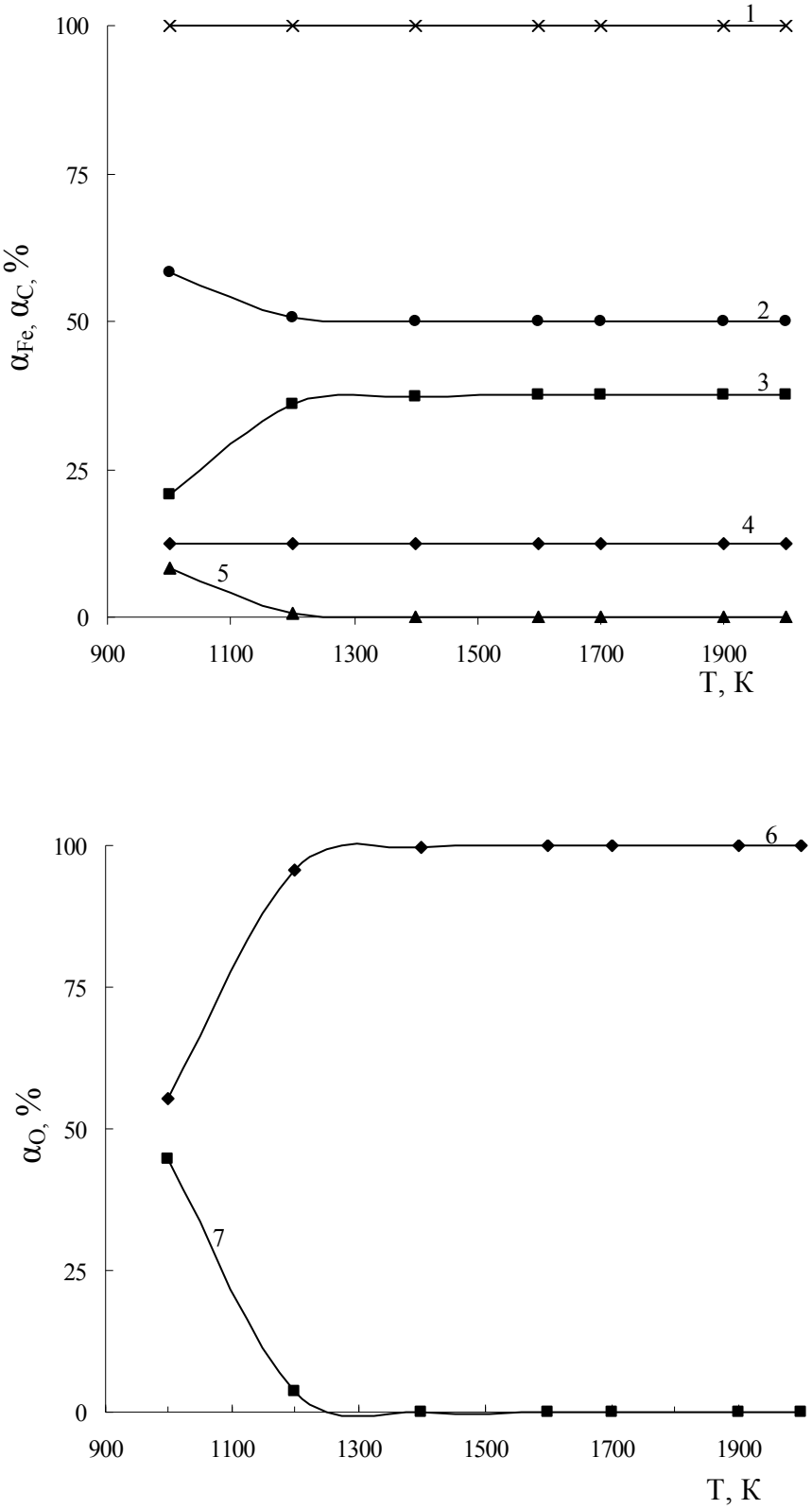
Рисунок 2- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-2C




Распределение: 1) Fe →$Fe_3C$; 2) C→CO; 3) C→$Fe_3C$; 4) C→$C_к$; 5) $O_2$→CO; 6) $O_2$→$CO_2$

Рисунок 3- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-4C




Распределение: 1) Fe →$Fe_3C$; 2) C→$C_к$; 3) C→CO; 4) C→$Fe_3C$ 5) C→$CO_2$; 6) $O_2$→CO; 7) $O_2$→$CO_2$

Рисунок 4- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-8C

Таким образом, в системе nFeO-mC при m/n=2/3=0,666 преимущественно (при T>1100К) развивается восстановление FeO до Fe. При m/n≥1,666 FeO восстанавливается до $Fe_3C$ практически нацело в температурном интервале 1000-1800К.

### 2.2.2 Система fFeO-lCO

При рассмотрении системы fFeO-lCO в качестве базовой (прогнозируемой) принята реакция:

$$3FeO+5CO=Fe_3C+4CO_2, \quad (50)$$

То есть при соотношении l/f=1,666. Моделирование проведено, кроме того, в системах 3FeO-2CO (при недостатке 60% CO и соотношении l/f=0,666) и 3FeO-7CO (избыток 40% CO и соотношении l/f=2,333). Информация о распределении элементов в системе 3FeO-2CO приведена на рисунке 5 [113], из которого следует, что $Fe_3C$ образуется при 1100К< T>900К, с максимальной степенью перехода Fe в $Fe_3C$ на 19,17% при T=1100К. Причем, при 900К все железо в системе представлено только магнетитом. Общие уравнения взаимодействия в системе имеют вид:

Т=1000 К $3FeO+2CO=2,42FeO+0,19Fe_3C+1,04CO+0,76CO_2$; (51)

Т=1100 К $3FeO+2CO=2,28FeO+0,69Fe+1,3CO+0,68CO_2$; (52)

Т=1400 К $3FeO+2CO=2,46FeO+0,51Fe+1,48CO+0,5CO_2$; (53)

Т=1800 К $3FeO+2CO=2,64FeO+0,33\ Fe+1,64CO+0,34CO_2$. (54)

С учетом промежуточных компонентов взаимодействие в системе описывается уравнениями:

1000 К
$3FeO+2CO=2,42FeO+0,19Fe_3C+1,04CO+0,76CO_2$; (55)

1100 К
$2,42FeO+0,19Fe_3C+1,04CO+0,76CO_2=2,28FeO+0,69Fe+1,3CO+0,68CO_2$; 56)

1400 К
$2,28FeO+0,69Fe+1,3CO+0,68CO_2=2,46FeO+0,51Fe+1,48CO+0,5CO_2$; (57)

1800 К
$2,46FeO+0,51Fe+1,48CO+0,5CO_2=2,64FeO+0,33Fe+1,64CO+0,34CO_2$. (58)

Исходя из полученных уравнений следует, что в системе 3FeO-2CO при температуре более 1100К происходит исчезновение $Fe_3C$ и увеличение степени перехода Fe в FeO и уменьшение в - элементное железо (с одновременным уменьшением степени перехода углерода в $CO_2$ и увеличением в CO). Это может быть объяснено реакцией $Fe+CO_2=FeO+CO$. Изменение степени перехода углерода существенно влияет и на состав газовой фазы (таблица 2).

Как следует из рисунка 6, в системе 3FeO-5CO максимум перехода Fe в $Fe_3C$ (47,95%) наблюдается при 1000 $^oC$. Этот процесс описывается уравнением:

$$3FeO+5CO=1{,}56FeO+0{,}47Fe_3C+2{,}6C+0{,}3CO+1{,}9CO_2; \quad (59)$$

Затем взаимодействие в системе описываются общими уравнениями:

$$\underline{T=1100\ К} \quad 3FeO+5CO=1{,}23FeO+1{,}74Fe+3{,}25CO+1{,}7CO_2; \quad (60)$$

$$\underline{T=1400\ К} \quad 3FeO+5CO=1{,}8FeO+1{,}17Fe+3{,}8CO+1{,}15CO_2; \quad (61)$$

$$\underline{T=1800\ К} \quad 3FeO+5CO=2{,}13FeO+1{,}1Fe+4{,}1CO+0{,}85CO_2. \quad (62)$$

С учетом промежуточных продуктов взаимодействие в системе происходит по схемам:

$$\underline{1000\ К}$$
$$3FeO+5CO=1{,}56FeO+0{,}47Fe_3C+2{,}6C+0{,}3CO+1{,}9CO_2; \quad (63)$$

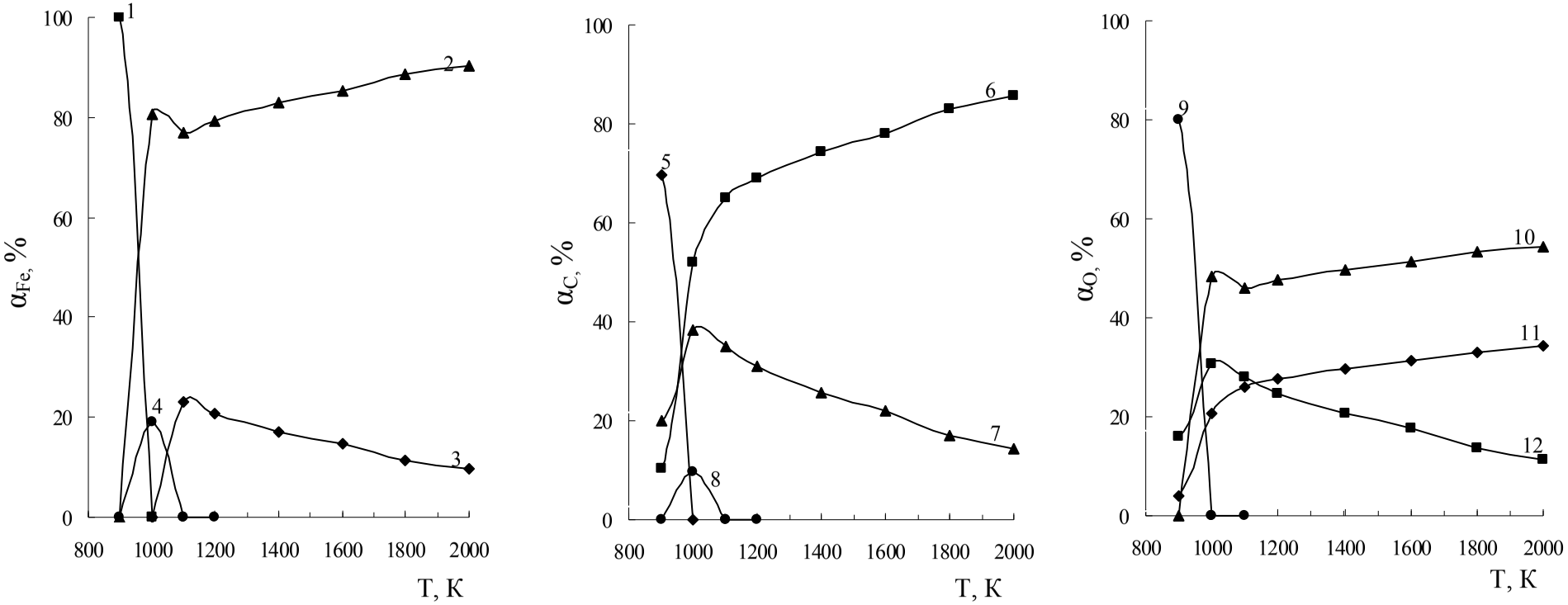
$$\underline{1100\ К} \quad 1{,}56FeO+0{,}47Fe_3C+2{,}6C+0{,}3CO+1{,}9CO_2=$$
$$=1{,}23FeO+1{,}74Fe+3{,}25CO+1{,}7CO_2; \quad (64)$$

$$\underline{1400\ К}$$
$$1{,}23FeO+1{,}74Fe+3{,}25CO+1{,}7CO_2=1{,}8FeO+1{,}17Fe+3{,}8CO+1{,}15CO_2; \quad (65)$$

$$\underline{1800\ К}$$
$$1{,}8FeO+1{,}17Fe+3{,}8CO+1{,}15CO_2=2{,}13FeO+1{,}1Fe+4{,}1CO+0{,}85CO_2. \quad (66)$$

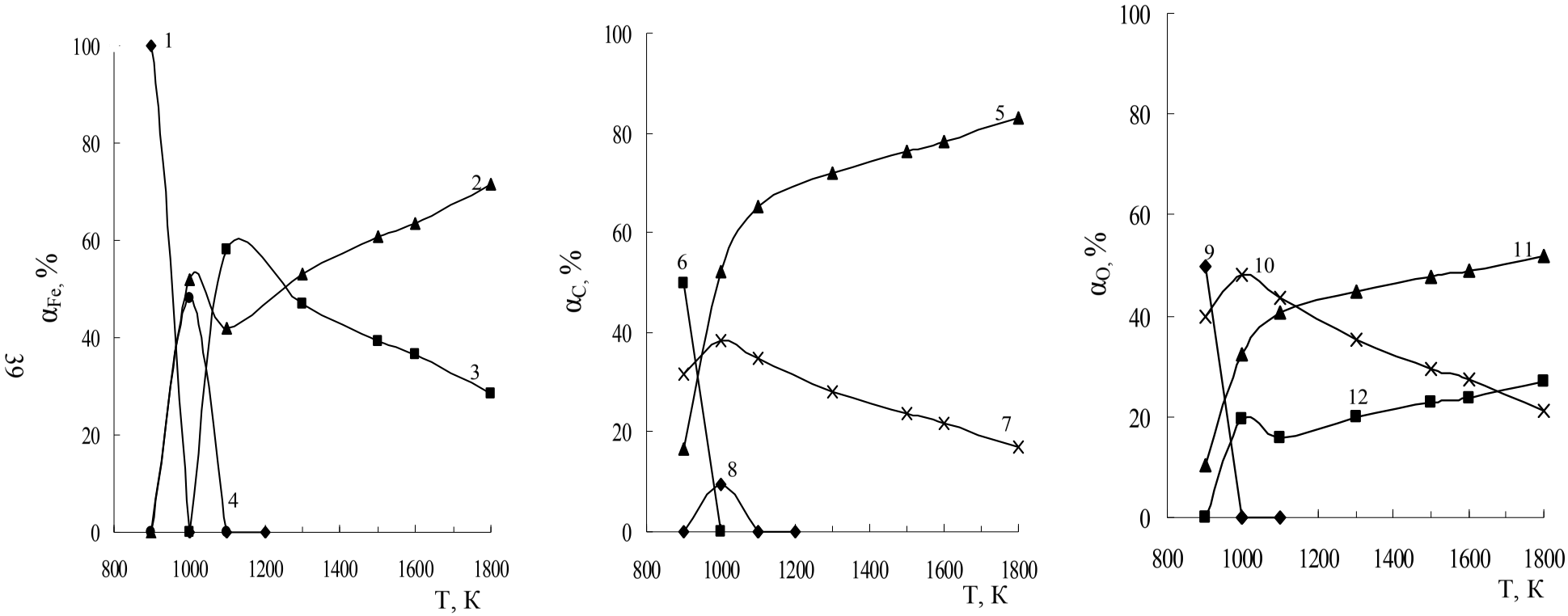
При этом состав газовой фазы изменяется в соответствии с таблицей 4. и состоит, например, при 1800К из 82,94% CO и 17,06% $CO_2$.

При избытке CO на 40% в системе 3FeO-7CO максимальная степень перехода Fe в $Fe_3C$ составляет 67,13% при 1100К. Затем, при температуре $\geq$1100К $Fe_3C$ исчезает и железо в системе представлено FeO и Fe. Причем, при увеличении температуры степень перехода Fe в FeO возрастает, а в Fe- уменьшается (с одновременным увеличением степени перехода углерода в CO и уменьшением в $CO_2$) (рисунок 7).



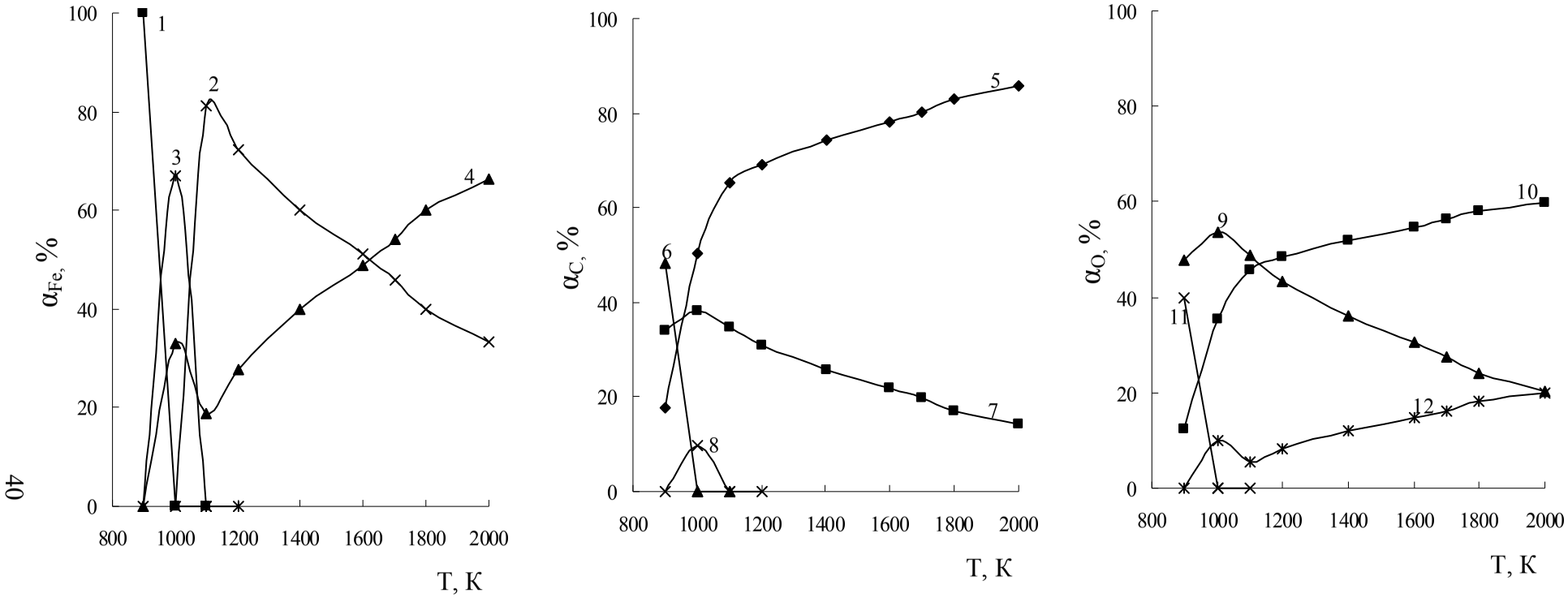

Распределение: 1) $Fe \rightarrow Fe_3O_4$; 2) $Fe \rightarrow FeO$; 3) $Fe \rightarrow Fe_к$; 4) $Fe \rightarrow Fe_3C$; 5) $C \rightarrow C_к$; 6) $C \rightarrow CO$; 7) $C \rightarrow CO_2$; 8) $C \rightarrow Fe_3C$; 9) $O_2 \rightarrow Fe_3O_4$; 10) $O_2 \rightarrow FeO$; 11) $O_2 \rightarrow CO$; 12) $O_2 \rightarrow CO_2$

Рисунок 5- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-2CO




Распределение: 1) $Fe \rightarrow Fe_3O_4$; 2) $Fe \rightarrow FeO$; 3) $Fe \rightarrow Fe_к$; 4) $Fe \rightarrow Fe_3C$; 5) $C \rightarrow CO$; 6) $C \rightarrow C_к$; 7) $C \rightarrow CO_2$; 8) $C \rightarrow Fe_3C$; 9) $O_2 \rightarrow Fe_3O_4$; 10) $O_2 \rightarrow CO_2$; 11) $O_2 \rightarrow CO$; 12) $O_2 \rightarrow FeO$

Рисунок 6- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-5CO




Распределение: 1) Fe→$Fe_3O_4$; 2) Fe→$Fe_к$; 3) Fe→$Fe_3C$; 4) Fe→FeO; 5) C→CO; 6) C→$C_к$; 7) C→$CO_2$; 8) C→$Fe_3C$; 9) $O_2$→$CO_2$; 10) $O_2$→CO; 11) $O_2$→$Fe_3O_4$; 12) $O_2$→FeO

Рисунок 7- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 3FeO-7CO

Учитывая промежуточные температурные стадии в системе 3FeO-7CO взаимодействие описывается уравнениями:

1000 К

$3FeO+7CO=0,98FeO+0,67Fe_3C+3,5CO+2,68CO_2$; (67)

1100 К

$3FeO+7CO=0,55FeO+2,43Fe+4,55CO+2,43CO_2$; (68)

1400 К

$3FeO+7CO=1,2FeO+1,8Fe+5,18CO+1,75CO_2$; (69)

1800 К

$3FeO+7CO=1,8FeO+1,17Fe+5,74CO+1,19CO_2$; (70)

Состав газовой фазы при этом изменяется (таблица 2). Так, если при 1000К она содержит 57,59% CO и 42,41% $CO_2$, то при 1800К содержание CO составляет 82,94%, а $CO_2$-17,06% [113].

Таблица 2- Влияние температуры (T) и числа атомов углерода (m) в системе 3FeO-mCO на содержание компонентов (V) в газовой фазе.

| Система | Компоненты газовой фазы V,% | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 900 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 |
| 3FeO-2CO | CO | 34,25 | 68,99 | 74,33 | 78,09 | | 85,6 |
| | $CO_2$ | 65,75 | 31,01 | 25,67 | 21,61 | | 14,36 |
| | Fe | | | - | 0,3 | | 0,04 |
| 3FeO-5CO | CO | 34,25 | 68,98 | 74,33 | 78,09 | 82,94 | 85,6 |
| | $CO_2$ | 65,75 | 31,01 | 25,67 | 21,91 | 17,06 | 14,36 |
| | Fe | | | | | - | 0,003 |
| 3FeO-7CO | CO | 34,25 | 57,59 | 68,98 | 74,33 | 72,09 | 82,94 |
| | $CO_2$ | 65,75 | 42,41 | 31,01 | 25,67 | 21,91 | 17,06 |
| | Fe | | | | | - | 0,003 |

### 2.2.3 Системы Fe-CO и $Fe_2O_3$-C

В системе Fe-CO (прогнозируемая реакция $3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$) $Fe_3C$ начинает образовываться при температуре 944К. По мере увеличения температуры (особенно>1000К) степень образования $Fe_3C$ уменьшается, составляя 0,23% при 1800К. Одновременно с этим увеличивается степень перехода железа в элементное железо (таблица 3), а углерода - в CO.

Таблица 3 - Влияние температуры на степень распределения железа в системе 3Fe-2CO

| Вещества, в которые переходит железо | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 944 | 1000 | 1100 | 1400 | 1600 | 1800 |
| FeO | 10,9522 | 13,0533 | - | - | - | - |
| Fe | - | - | 64,5517 | 98,0075 | 99,1471 | 99,4748 |
| $Fe_3C$ | 88,9888 | 86,9469 | 35,4487 | 1,98875 | 0,85248 | 0,52065 |

С учетом промежуточных стадий взаимодействие в системе 3Fe-2CO описывается уравнением:

1000К

$$3Fe+2CO=0{,}87Fe_3C+0{,}39\ FeO+0{,}65CO+0{,}48CO_2; \quad (71)$$

1100К

$$0{,}87Fe_3C+0{,}39FeO+0{,}65CO+0{,}48CO_2=$$
$$=0{,}354Fe_3C+1{,}936Fe+1{,}29CO+0{,}355CO_2; \quad (72)$$

1400К

$$0{,}354Fe_3C+1{,}936Fe+1{,}29CO+0{,}355CO_2=$$
$$=0{,}02Fe_3C+2{,}98Fe+1{,}96CO+0{,}04CO_2; \quad (73)$$

1800К

$$0{,}02Fe_3C+2{,}98Fe+1{,}96CO+0{,}04CO_2=$$
$$=0{,}002Fe_3C+2{,}998Fe+1{,}995CO+0{,}003CO_2. \quad (74)$$

Уменьшение перехода Fe в $Fe_3C$ с одновременным развитием формирования элементного Fe при Т= >1000К объясняется реакцией $Fe_3C+CO_2= 3Fe+2CO$.

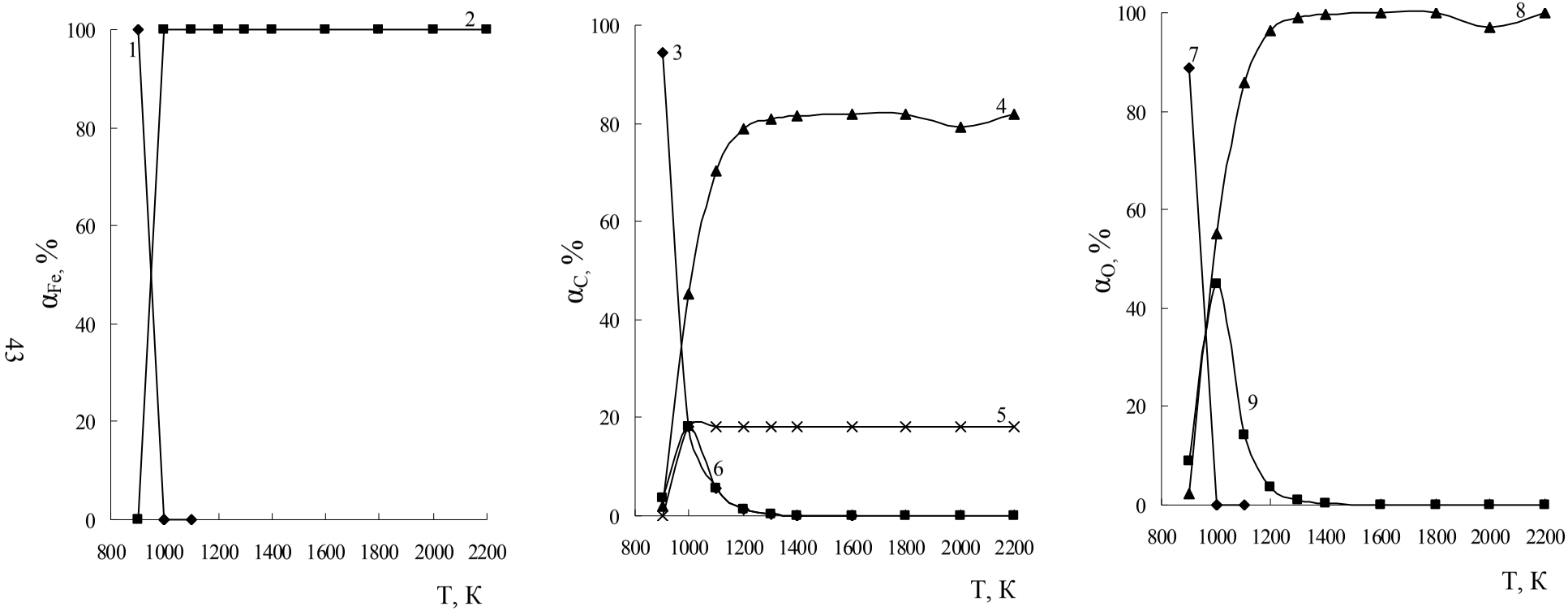
В системе $Fe_2O_3$- С (базовая реакция $3Fe_2O_3+11C=2Fe_3C+9CO$) $Fe_3C$ образуется при Т>900К (рисунок 8). Причем, этот процесс продолжается вплоть до температуры 2000К со степенью перехода Fe в $Fe_3C$ на 100% в температурной области 1000-1600К и только при Т≥1800К наблюдается едва заметный (0,003-0,05%) переход железа в элементное состояние. С учетом промежуточных продуктов взаимодействие в системе $3Fe_2O_3$-11С описывается выражением:

1000К

$$3Fe_2O_3+11C=2Fe_3C+2{,}01C+4{,}9CO+2{,}1CO_2; \quad (75)$$

1100К

$$2Fe_3C+2{,}01C+4{,}9CO+2{,}1CO_2=2Fe_3C+0{,}63C+7{,}73CO+0{,}63CO_2; \quad (76)$$




Распределение: 1) $Fe \rightarrow Fe_3O_4$; 2) $Fe \rightarrow Fe_3C$; 3) $C \rightarrow C_к$; 4) $C \rightarrow CO$; 5) $C \rightarrow Fe_3C$; 6) $C \rightarrow CO_2$; 7) $O_2 \rightarrow CO$; 8) $O_2 \rightarrow Fe_3O_4$; 9) $O_2 \rightarrow CO_2$

Рисунок 8- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе $3Fe_2O_3$-11С

1400К

$2Fe_3C+0,63C+7,73CO+0,63CO_2=2Fe_3C+0,017C+8,91CO+0,017CO_2$; (77)

1800К

$2Fe_3C+0,017C+8,91CO+0,017CO_2=2Fe_3C+8,998CO+0,002CO_2$. (78)

Проведенные исследования позволяют заключить, что при P= 0,1МПа:

- в системе nFeO-mC карбид железа ($Fe_3C$) формируется в температурном интервале 1000-1800К при соотношении $m/n \geq 1,333$;
- в системе fFeO-lCO $Fe_3C$ существует до 1100К, с максимумом при T=1000К. При увеличении соотношения l/f от 0,666 до 2,333 степень образования $Fe_3C$ возрастает от 19,17 до 67,12%;
- в системе $3Fe_2O_3$-11C железо полностью переходит в цементит в интервале температур от 1000 до 2000К;
- в системе 3Fe-2CO $Fe_3C$ существует в температурной области 944-1000К (со степенью перехода Fe в $Fe_3C$ от 88,99 до 86,92%).

### 2.3 Образование силицидов железа из $SiO_2$ в присутствии $Fe_3C$ в системах $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC, kSiO-$gFe_3C$-zC, l$SiO_2$-r$Fe_3C$-tFeO-bC.

Результаты определения $\Delta G_T^o$ для реакций группы $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC приведены в таблице 4, из которой следует, 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 T=1873К) имеет вид: $Fe_3Si>FeSi>FeSi_2$.

При этом в соответствии с рисунком 9, 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:

$$T_H = 1798\cdot(m_{Fe}/n_{Si})^{-0,0619};\ (R^2 = 0,9433) \quad (13)$$

То есть при увеличении соотношения Fe/Si $T_H$ уменьшается. Соотношение Fe/Si в силициде зависит также и $\Delta G_T^o$ их образования в системе $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC (рисунок 10):

$$\Delta G_T^o{}_{1873} = -10,176 - 12,772\cdot(m_{Fe}/n_{Si}) + 9,1728\cdot(m_{Fe}/n_{Si})^2;\ (R^2 = 1) \quad (14)$$

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

Влияние температуры на изменение $\Delta G_T^o$ в системах kSiO-$gFe_3C$-zC приведено в таблице 4, из которой следует, что в температурном интервале 273-2273К образование всех силицидов из SiO- возможно. Причем,

например, при температуре 1873К вероятность образования 1 моль силицида железа располагается в ряд: $Fe_3Si>FeSi>FeSi_2$.

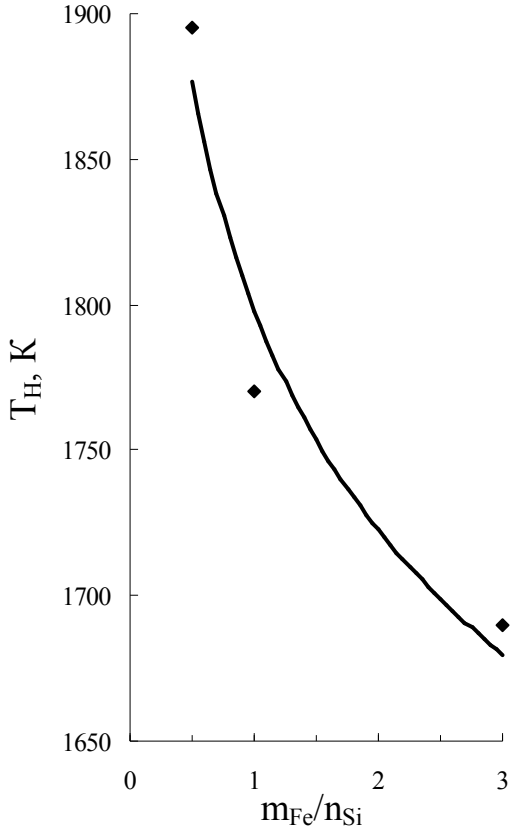



Рисунок 9- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования ($T_H$) в системе $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC

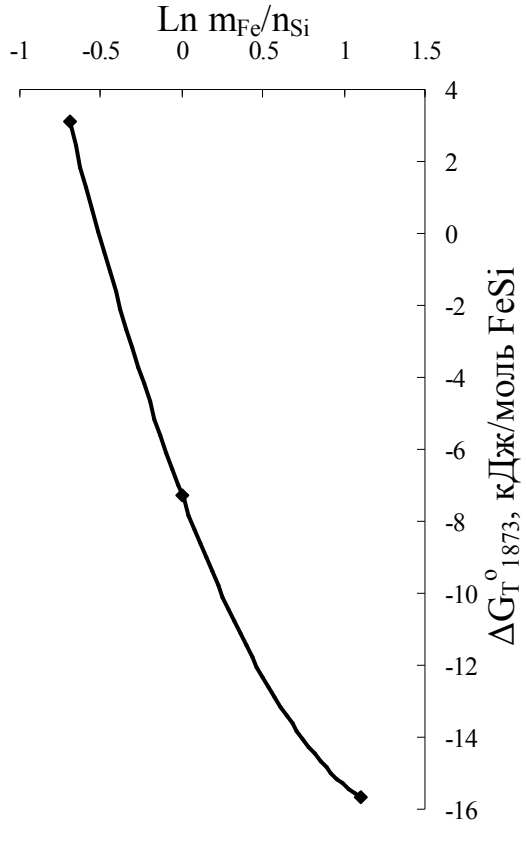



Рисунок 10- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T^o{}_{1873}$ его образования в системе $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC

В соответствии с рисунком 11, соотношение Fe/Si в силициде зависит от $\Delta G_T^o$ их образования в системе $kSiO$-$gFe_3C$-zC:

$$\Delta G_T^o{}_{1873} = - 20{,}756-(1{,}5544\cdot \mathrm{Ln}(g_{Fe} / k_{Si})); (R^2 = 0{,}999) \quad (15)$$

В системах $lSiO_2$-$rFe_3C$-tFeO-bC (таблица 4) 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 12, 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:

$$T_H = 1680{,}4\cdot( r_{Fe} / l_{Si})^{-0{,}1333}; (R^2 = 0{,}999) \quad (16)$$

Таблица 4- Влияние температуры на $\Delta G_T^\circ$ (ккал/моль) систем $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC, kSiO-$gFe_3C$-zC, l$SiO_2$-r$Fe_3C$-tFeO-bC.

| Реакции | | Температура, К | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 273 | 473 | 673 | 873 | 1073 | 1273 | 1473 | 1673 | 1873 | 2073 | 2273 |
| Энергия Гиббса, $\Delta G_T^\circ$ | A | 113,815 | 97,242 | 81,035 | 64,923 | 48,56 | 32,243 | 15,753 | -0,075 | -13,136 | -20,091 | -16,669 |
| | B | 362,719 | 311,931 | 261,79 | 212,554 | 164,137 | 116,456 | 69,147 | 22,099 | -30,527 | -83,127 | -135,12 |
| | C | 786,459 | 684,778 | 583,982 | 484,944 | 387,602 | 291,85 | 196,999 | 102,849 | 9,253 | -83,347 | -174,52 |
| | D | -30,216 | -29,486 | -28,568 | -27,853 | -27,68 | -27,747 | -28,172 | -28,095 | -25,394 | -16,813 | 1,844 |
| | E | -69,373 | -68,253 | -67,019 | -65,772 | -64,582 | -63,516 | -62,628 | -61,961 | -67,304 | -73,293 | -79,584 |
| | F | -77,726 | -75,59 | -73,635 | -71,709 | -69,836 | -68,092 | -66,55 | -65,27 | -64,3 | -63,68 | -63,44 |
| | G | 427,073 | 353,31 | 280,737 | 208,88 | 136,72 | 65,116 | -6,625 | -75,788 | -134,44 | -174,45 | -183,03 |
| | H | 512,169 | 436,435 | 361,597 | 288,11 | 215,863 | 144,737 | 74,235 | 4,277 | -72,382 | -148,89 | -224,50 |
| | Q | 1077,15 | 933,564 | 791,186 | 651,297 | 513,816 | 378,596 | 244,704 | 111,945 | -19,342 | -149,18 | -277,03 |

Реакции: **A**) $SiO_2+Fe_3C+C=Fe_3Si+2CO$; **B**) $3SiO_2+Fe_3C+5C=3FeSi+6CO$; **C**) $6SiO_2+Fe_3C+11C=3FeSi_2+12CO$;
**D**) $SiO+Fe_3C=Fe_3Si+CO$. **E**) $3SiO+Fe_3C+2C=3FeSi+3CO$; **F**) $6SiO+Fe_3C+5C=3FeSi_2+6CO$; **G**) $3FeO+2Fe_3C+3SiO_2+7C=$
$=3Fe_3Si+9CO$; **H**) $FeO+Fe_3C+4SiO_2+8C=4FeSi+9CO$; **Q**) $FeO+Fe_3C+8SiO_2+16C=4FeSi_2+17CO$.

из которой, видно, что при увеличении соотношения Fe/Si $T_H$ уменьшается. Соотношение Fe/Si в силициде зависит и от $\Delta G_T^o$ их образования в системе $lSiO_2$-$rFe_3C$-tFeO-bC (рисунок 13) и имеет следующую зависимость:

$$\Delta G_T{}^o{}_{1873} = -19{,}542-(22{,}495\cdot \mathrm{Ln}(r_{Fe} / l_{Si})); \ (R^2 = 0{,}996) \qquad (17)$$

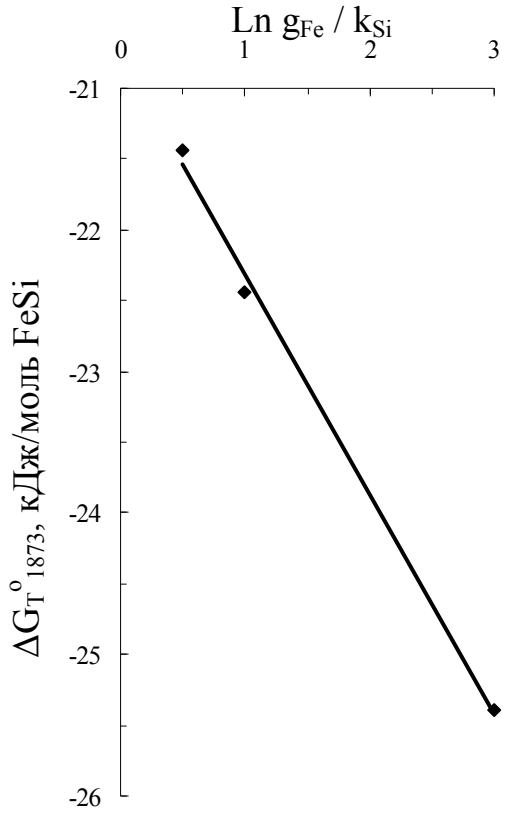



Рисунок 11- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T^o{}_{1873}$ его образования в системе $kSiO$-$gFe_3C$-zC

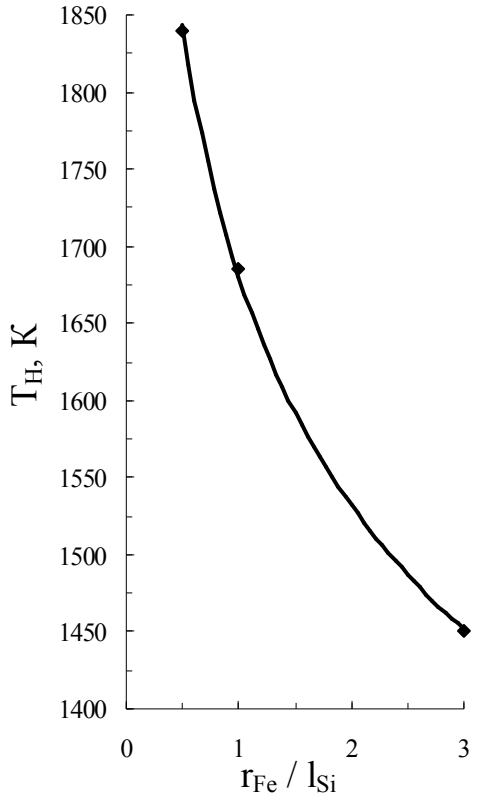



Рисунок 12- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования ($T_H$) в системе $lSiO_2$-$rFe_3C$-$tFeO$-$bC$

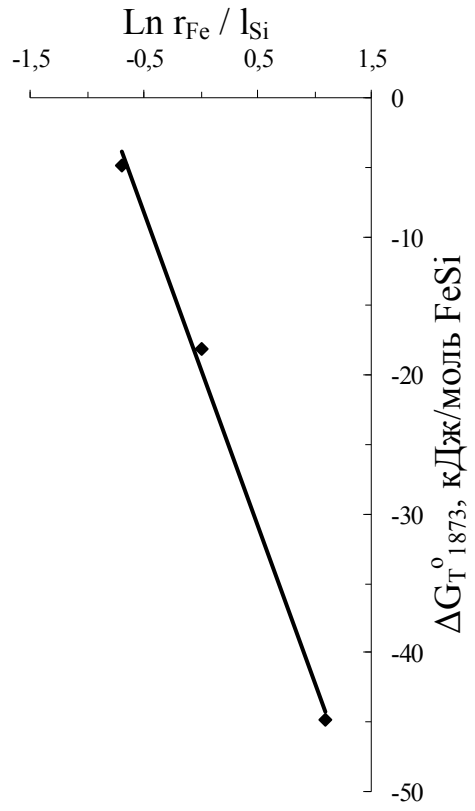



Рисунок 13- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T^{o}{}_{1873}$ его образования в системе $lSiO_2$-$rFe_3C$-$tFeO$-$bC$

### 2.4 Образование силицидов железа из силикатов цинка в присутствии $Fe_3C$

В клинкере Zn может присутствовать в виде силикатов ($ZnO{\bullet}SiO_2$, $2ZnO{\bullet}SiO_2$). В настоящем разделе рассмотрена возможность совместного восстановления Zn и образования силицидов железа в присутствии $Fe_3C$**.** Анализировались две системы:

$$ZnO{\bullet}SiO_2\text{-}hFe_3C\text{-}rSiO_2\text{-}\ vC; \quad (18)$$
$$(2ZnO){\bullet}SiO_2\text{-}aFe_3C\text{-}bSiO_2\text{-}gC. \quad (19)$$

В таблице 5 приведена информация о влиянии температуры на $\Delta G_T^{o}$ в присутствии $ZnO{\bullet}SiO_2$. В этой системе совместное образование Zn и силицидов Fe начинает происходить в температурном интервале 1575-1835К (1575К-$Fe_3Si$, 1690К-FeSi, 1835К-$FeSi_2$). В расчете на 1 моль силицида вероятность их образования и цинка имеет следующую последовательность (например, при Т=1873К): $Fe_3Si$>FeSi>$FeSi_2$.

Таблица 5- Влияние температуры на $\Delta G_T^\circ$ (ккал/моль) систем $ZnO{\bullet}SiO_2+hFe_3C+rSiO_2+ vC$, $(2ZnO){\bullet}SiO_2+aFe_3C+bSiO_2+gC$.

| Реакции | | Температура, К | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 273 | 473 | 673 | 873 | 1073 | 1273 | 1473 | 1673 | 1873 | 2073 | 2273 |
| Энергия Гиббса, $\Delta G_T^\circ$ | L | 273,169 | 231,085 | 189,579 | 147,69 | 105,201 | 62,801 | 20,181 | -20,945 | -56,333 | -79,378 | -81,601 |
| | M | 408,258 | 348,531 | 289,298 | 230,399 | 172,218 | 114,77 | 57,822 | 1,304 | -60,589 | -122,32 | -183,38 |
| | N | 831,998 | 721,378 | 611,491 | 502,789 | 395,683 | 290,165 | 185,674 | 82,055 | -20,809 | -122,54 | -222,78 |
| | O | 325,499 | 274,258 | 223,806 | 172,756 | 121,245 | 69,972 | 18,594 | -31,202 | -74,207 | -103,56 | -112,10 |
| | P | 460,588 | 391,705 | 323,525 | 255,465 | 188,262 | 121,941 | 56,235 | -8,953 | -78,463 | -146,51 | -213,89 |
| | R | 884,328 | 764,551 | 645,717 | 527,855 | 411,727 | 297,336 | 184,087 | 71,797 | -38,683 | -146,73 | -253,29 |

Реакции: **L**) $ZnO{\bullet}SiO_2+2Fe_3C+SiO_2+3C=Zn+2Fe_3Si+5CO$; **M**) $ZnO{\bullet}SiO_2+Fe3C+2SiO_2+6C=Zn+3FeSi+7CO$;
**N**) $ZnO{\bullet}SiO_2+Fe_3C+5SiO_2+12C=Zn+3FeSi_2+13CO$; **O**) $(2ZnO){\bullet}SiO_2+2Fe_3C+SiO2+4C=2Zn+2Fe_3Si+6CO$;
**P**) $(2ZnO){\bullet}SiO_2+Fe_3C+2SiO_2+7C=2Zn+3FeSi+8CO$; **R**) $(2ZnO){\bullet}SiO_2+Fe_3C+5SiO_2+13C=2Zn+3FeSi_2+14CO$.

В присутствии $2ZnO•SiO_2$ (таблица 5) совместное образование силицидов железа и Zn наблюдается в температурном интервале 1535-1800К (1535К-$Fe_3Si$, 1695К-FeSi, 1800К-$FeSi_2$). На 1моль силицида вероятность их образования и Zn (например, при Т=1873К) имеет следующую последовательность: $Fe_3Si>FeSi>FeSi_2$.

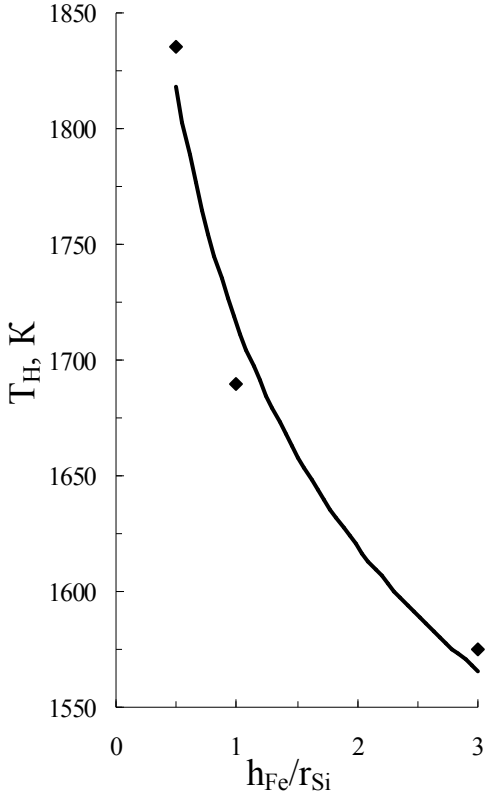



Рисунок 14- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования ($T_H$) в системе $ZnO•SiO_2$-$hFe_3C$-$rSiO_2$- vC

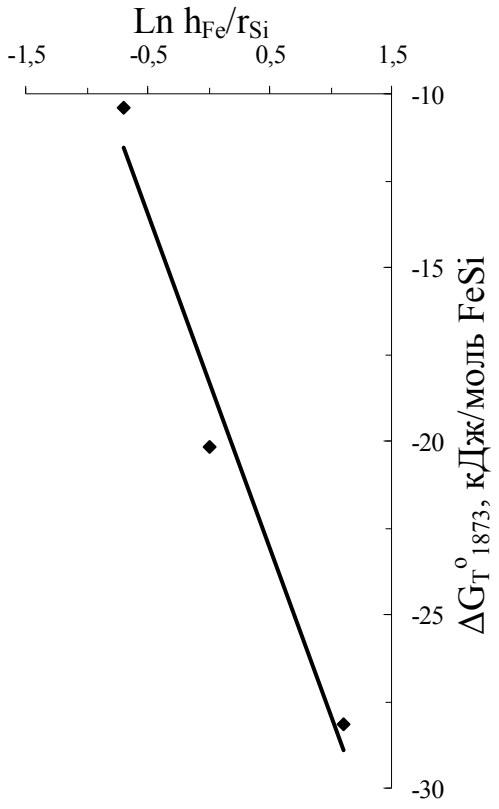



Рисунок 15- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T^o{}_{1873}$ его образования в системе $ZnO•SiO_2$-$hFe_3C$-$rSiO_2$- vC

Для двух групп систем имеют ясновыраженные закономерности влияния соотношения Fe/Si в силицидах на их $T_H$ и $\Delta G_T^o$ (рисунки 14-17). Причем уравнения этих зависимостей имеют вид:

Для системы $ZnO•SiO_2$-$hFe_3C$-$rSiO_2$- vC;

$$T_H = 1715{,}9\cdot(h_{Fe}/r_{Si})^{-0{,}0834};\ (R^2 = 0{,}969) \qquad (20)$$

$$\Delta G_T^o{}_{1873} = -18{,}282-(9{,}6714\cdot \mathrm{Ln}(h_{Fe}/r_{Si}));\ (R^2 = 0{,}964) \qquad (21)$$

Для системы $(2ZnO)•SiO_2$-$aFe_3C$-$bSiO_2$-gC;

$$T_H = 1693{,}3\cdot(\ a_{Fe}/b_{Si})^{-0{,}089};\ (R^2 = 0{,}999) \quad (22)$$

$$\Delta G_T{}^{o}{}_{1873} = -\ 23{,}601-(13{,}189\cdot \mathrm{Ln}(a_{Fe}/b_{Si}));\ (R^2 = 0{,}966) \quad (23)$$

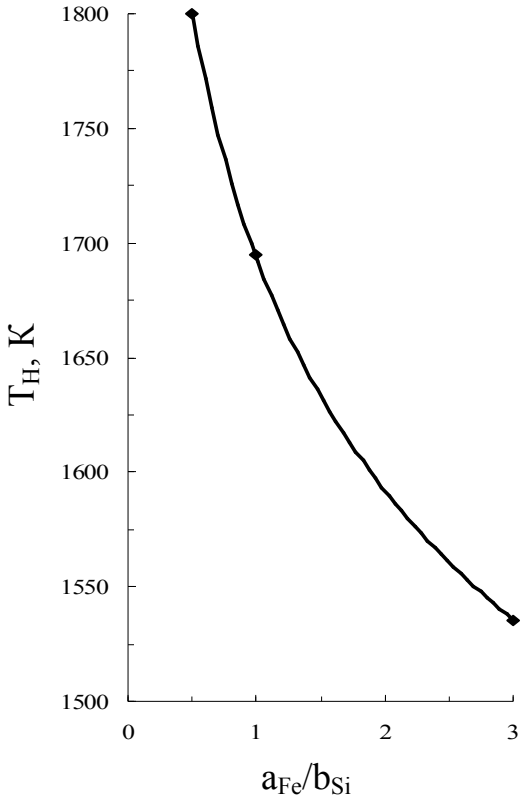



Рисунок 16- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на температуру начала его образования ($T_H$) в системе (2ZnO)•$SiO_2$-a$Fe_3C$-b$SiO_2$-gC

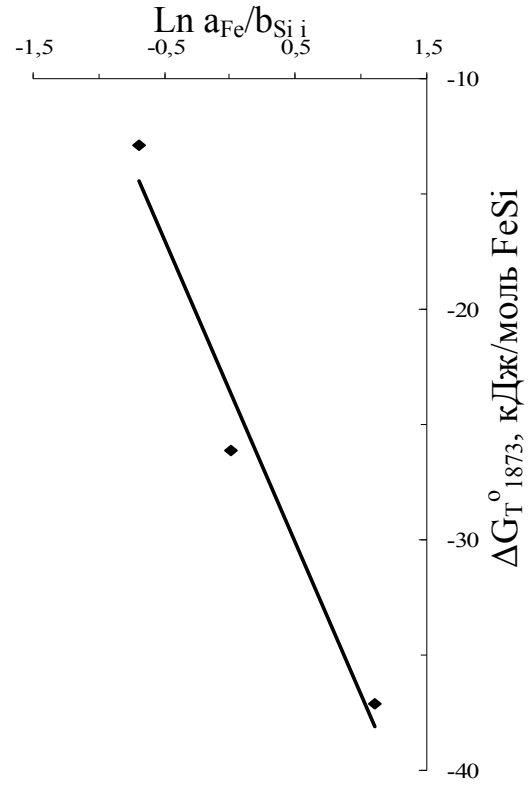



Рисунок 12- Влияние отношения числа атомов Fe к числу атомов Si в силициде (Fe/Si) на $\Delta G_T{}^{o}{}_{1873}$ его образования в системе (2ZnO)•$SiO_2$-a$Fe_3C$-b$SiO_2$-gC

## 2.5 Моделирование восстановления свинца и цинка карбидом железа из оксидов

### 2.5.1 Системы nPbO- $Fe_3C$ (n=1,4)

Первоначально анализировалась реакция взаимодействия PbO с $Fe_3C$ по уравнению $PbO+Fe_3C=Pb+3Fe+CO$. Как следует, из рисунков 18,19 в рассматриваемой системе свинец восстанавливается полностью в температурном интервале 1000-1800К. Однако взаимодействие в системе имеет более сложный характер, который связан с промежуточным образованием FeO (и только затем Fe). С учетом промежуточных стадий взаимодействие описывается следующей схемой:

1000 К

$$PbO + Fe_3C=Pb+0,666FeO+ 0,778Fe_3C +0,127CO+0,094CO_2; \quad (79)$$

1100 К

$$Pb+0,666FeO+0,778Fe_3C+0,127CO+0,094CO_2=$$
$$=Pb+2,415Fe+0,195Fe_3C+0,645CO+0,355CO_2; \quad (80)$$

1400 К

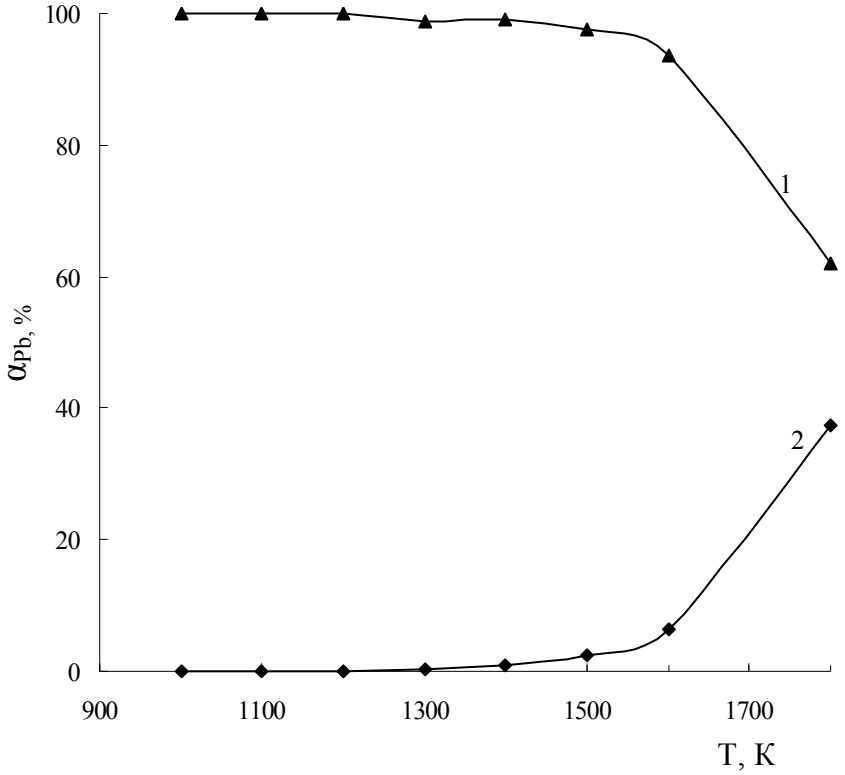
$$Pb+2,415Fe+0,195Fe_3C+0,645CO+0,355CO_2=Pb+2,908Fe+0,0306Fe_3C+$$
$$+0,9596CO+0,0096CO_2;$$
(81)

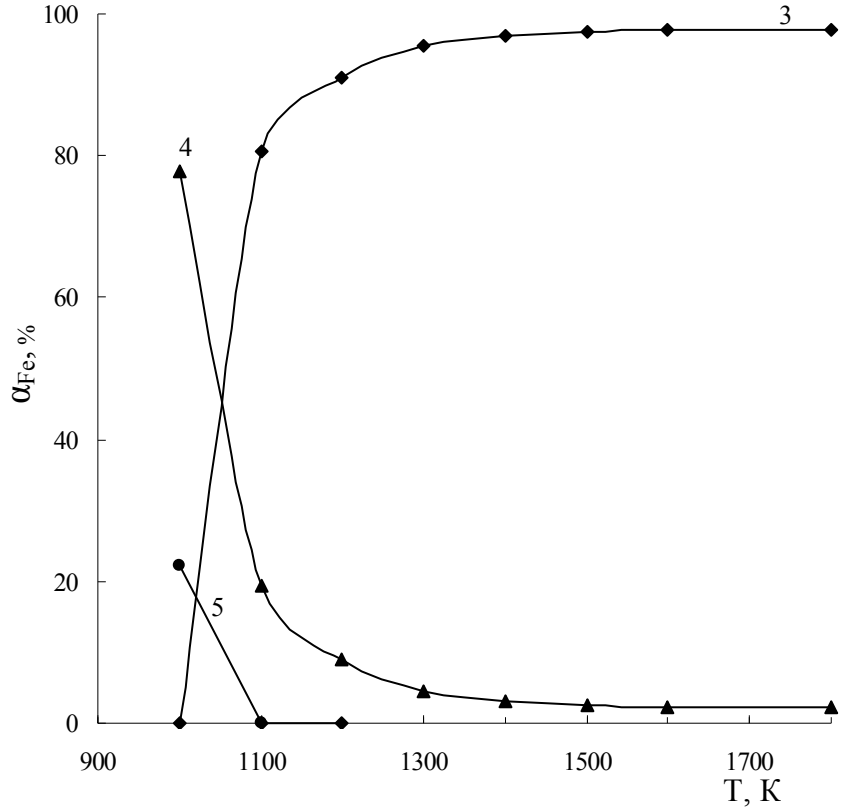
1800 К

$$Pb+2,908Fe+0,0306Fe_3C+0,9596CO+0,0096CO_2=$$
$$=Pb+2,934Fe+0,022Fe_3C++0,9774CO+0,0008CO_2. \quad (82)$$

Исходя из уравнений 79- 82 следует, что в системе PbO с $Fe_3C$ в температурном интервале 1000- 1800К происходит полное восстановление Pb, образование 80,5-97,8% элементного Fe, а переход Fe в $Fe_3C$ от 19,5 до 2,2%. Восстановление Pb при этом происходит углеродом $Fe_3C$. Газовая фаза этой системы при средних температурах состоит в основном из CO и $CO_2$ (например при 1000К-57,28% CO, 42,41% $CO_2$). При увеличении температуры становится, заметен переход Pb в газообразное состояние и газовая фаза изменяется (например при 1800К она содержит 72,57% CO, 27,14% Pb, 0,219% $Pb_2$, 0,06% $CO_2$).

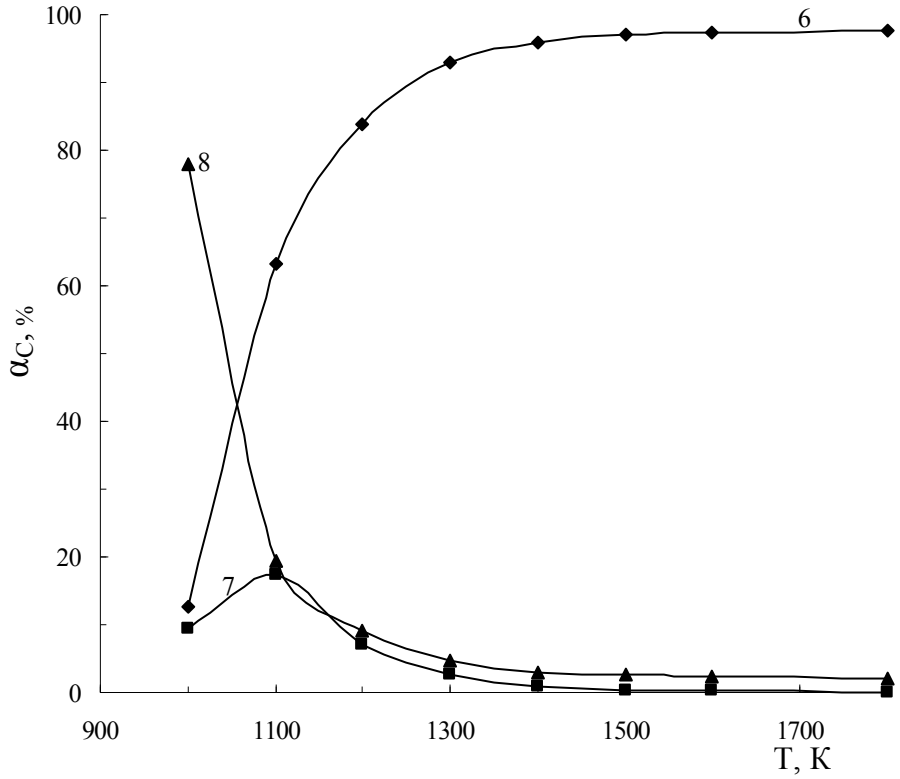
При увеличении в системе PbO - $Fe_3C$ числа молей PbO до 4 (система 4PbO - $Fe_3C$), с прогнозом протекания реакции $4PbO+Fe_3C=4Pb+3FeO+CO$, свинец восстанавливается полностью в температурном интервале 1000-1800К (рисунок 20, 21, [114]), однако процесс сопровождается образованием элементного железа при $T\geq1100$К и описывается схемой:

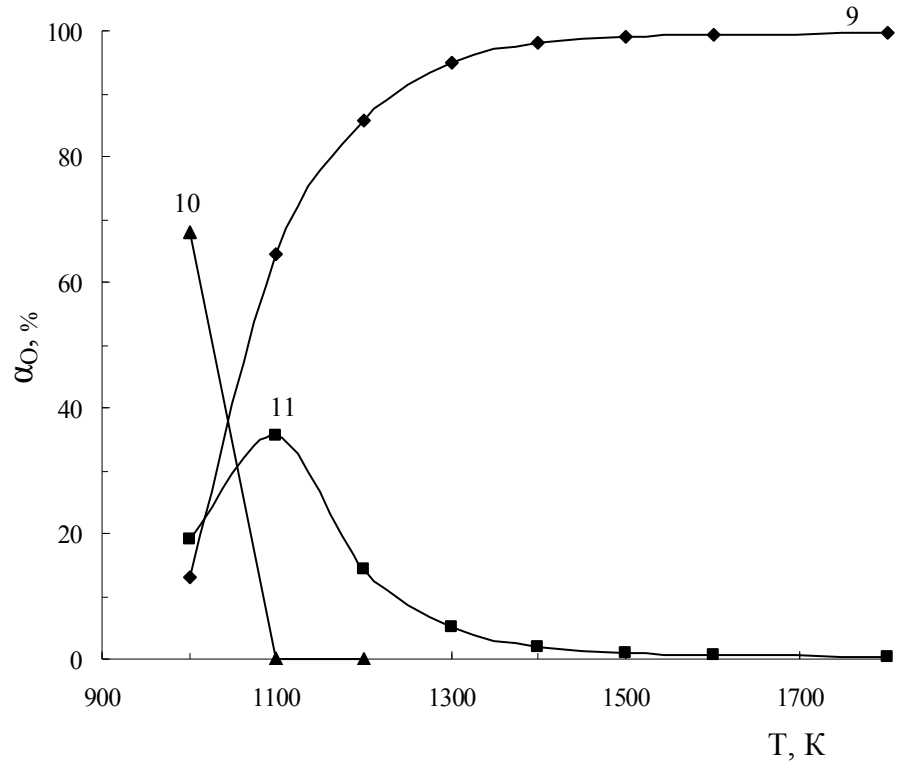



Распределение: 1) Pb→ $Pb_к$; 2) Pb→ $Pb_г$; 3) Fe→$Fe_к$; 4) Fe→$Fe_3C$; 5) Fe→FeO

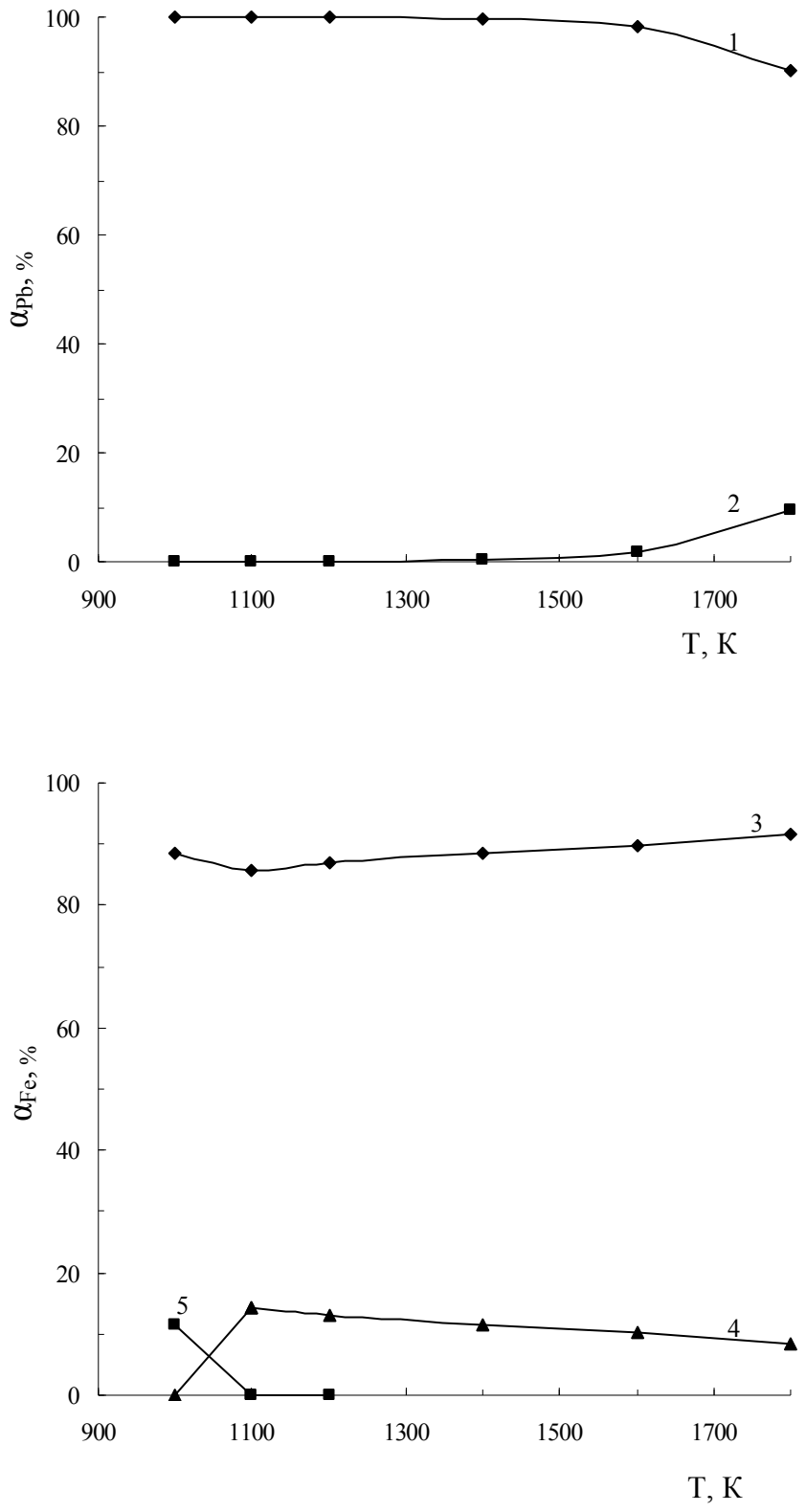
Рисунок 18- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе PbO- $Fe_3C$



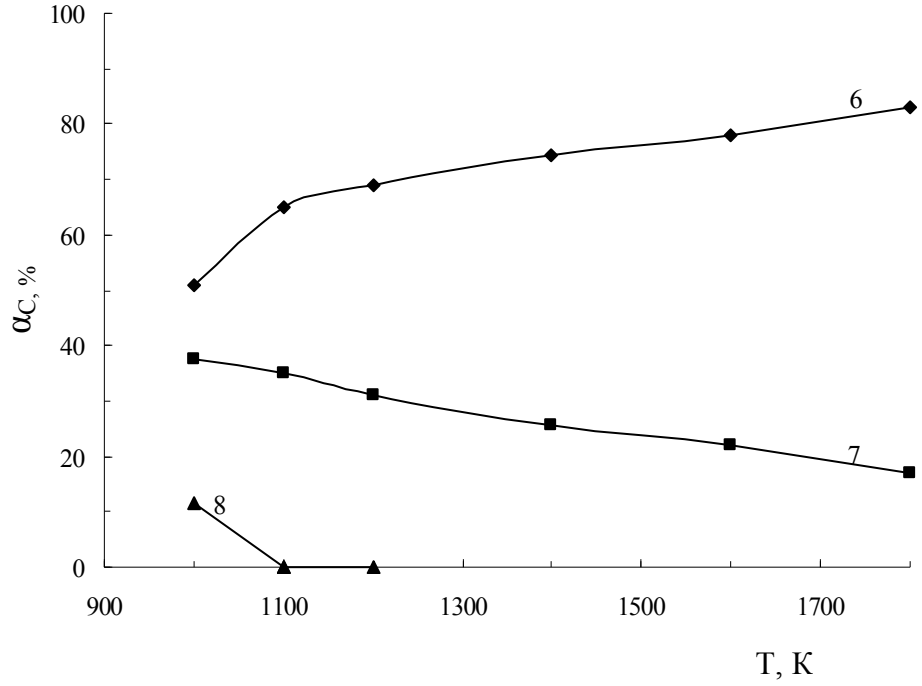

Распределение: 6) C→CO; 7) C→$CO_2$; 8) C→$Fe_3C$; 9) $O_2$→CO; 10) $O_2$→FeO; 11) $O_2$→$CO_2$

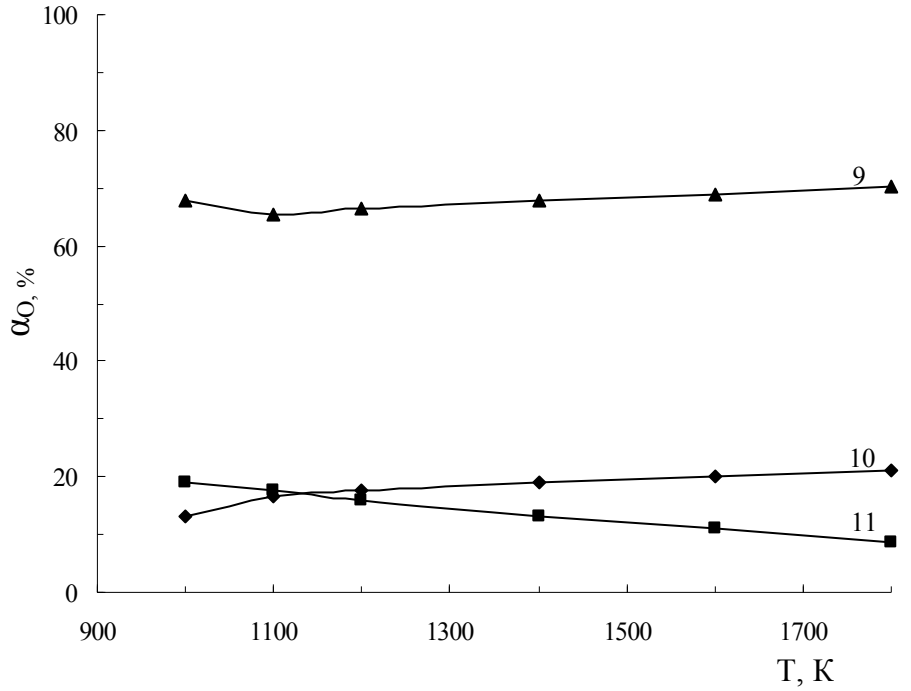
Рисунок 19- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе PbO- $Fe_3C$.




Распределение: 1) Pb→ $Pb_к$; 2) Pb→ $Pb_г$; 3) Fe→FeO; 4) Fe→$Fe_к$; 5) Fe→$Fe_3C$

Рисунок 20- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 4PbO- $Fe_3C$.




Распределение: 7) C→CO; 7) C→$CO_2$; 8) C→$Fe_3C$; 9) O→FeO; 10) O→CO; 11) O→$CO_2$

Рисунок 21- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе 4PbO- $Fe_3C$.

1000 К
$4PbO + Fe_3C = 4Pb + 2{,}655FeO + 0{,}115Fe_3C + 0{,}5098CO + 0{,}375CO_2$; (83)

1100 К
$4Pb + 2{,}655FeO + 0{,}115Fe_3C + 0{,}5098CO + 0{,}375CO_2 =$
$= 4Pb + 2{,}567FeO + 0{,}433Fe + 0{,}6515CO + 0{,}348CO_2$; (84)

1400 К
$4Pb + 2{,}567FeO + 0{,}433Fe + 0{,}6515CO + 0{,}348CO_2 =$
$= 4Pb + 2{,}66FeO + 0{,}34Fe + 0{,}743CO + 25{,}67CO_2$; (85)

1800 К
$4Pb + 2{,}66FeO + 0{,}34Fe + 0{,}743CO + 25{,}67CO_2 =$
$= 4Pb + 2{,}745FeO + 0{,}255Fe + 0{,}8293CO + 17{,}07CO_2$. (86)

То есть, при избытке PbO в системе $4PbO\text{-}Fe_3C$ при $T \geq 1100К$ происходит полное восстановление Pb и от 14,43% (1000К) до 8,9% (1800К) образование элементного Fe. Оставшаяся часть железа взаимодействует с PbO с образованием FeO. То есть, при недостатке $Fe_3C$ свинец из PbO восстанавливается как углеродом, так и железом $Fe_3C$.
Газовая фаза системы $4PbO - Fe_3C$ состоит из CO, $CO_2$, Pb, PbO, $Pb_2$, Fe. Содержание компонентов зависит от температуры и характера взаимодействия в ней (таблица 6). Так увеличение в ней CO (с одновременным содержанием $CO_2$) объясняется протеканием реакции $Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$.

Таблица 6- Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе системы $4PbO - Fe_3C$ (об.%)

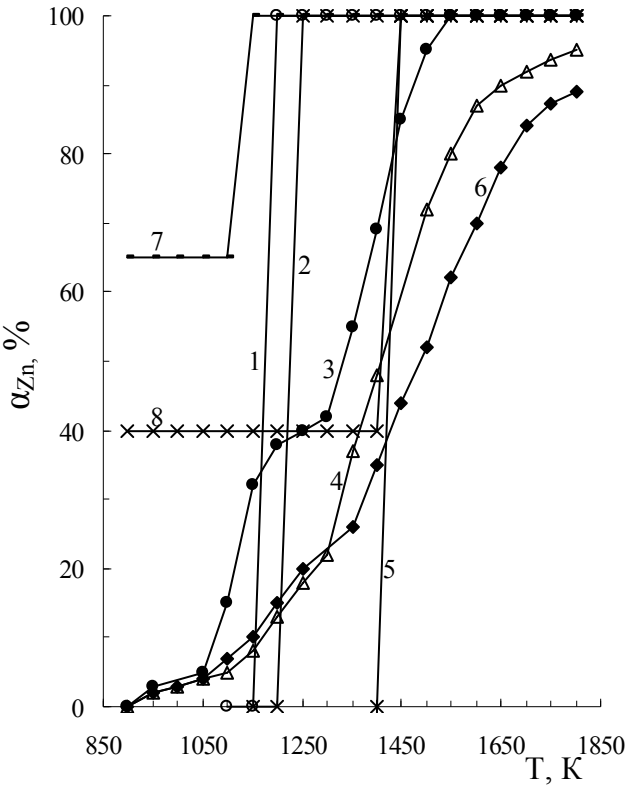
| Компоненты газовой фазы | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 |
| Pb | 0,0016 | 0,064 | 0,87 | 4,46 | 27,14 | 78,45 |
| $Pb_2$ | - | - | 0,0013 | 0,006 | 0,22 | 1 |
| PbO | - | - | - | 0,0042 | 0,049 | 0,311 |
| Fe | - | - | - | - | 0,003 | 0,038 |
| CO | 57,58 | 68,64 | 73,68 | 73,32 | 60,2 | 17,29 |
| $CO_2$ | 42,11 | 30,99 | 25,44 | 23,06 | 12,38 | 2,901 |

### 2.5.2 Системы $nZnO\text{-}Fe_3C$ (n=1,4)

Первоначально нами термодинамическим моделированиемв системе $ZnO\text{-}Fe_3C$ (т.е. при n=1) определялась реакционная способность $Fe_3C$ по отношению к ZnO (в сравнении с традиционными восстановителями - C, CO, $H_2$, $CH_4$ и восстановителями образующимися в процессе выплавки ферросилиция- SiC,). Полученные результаты по восстановлению Zn из ZnO приведены на рисунке 22, из которого следует, что минимальная

температура полного восстановления Zn ($T_{пол}\alpha_{Zn}$) имеет следующие значения:

| Восстановитель | SiC, C | $Fe_3C$ | $Fe_3Si$, Fe | $CH_4$ | $H_2$ | CO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_{пол}\alpha_{Zn}$, К | 1200 | 1232 | 1450 | 1550 | 1900 | 2050 |




Восстановители: 1- C, 2- $Fe_3C$, 3- $CH_4$, 4- $H_2$, 5- Fe, 6- CO, 7- SiC, 8- $Fe_3Si$

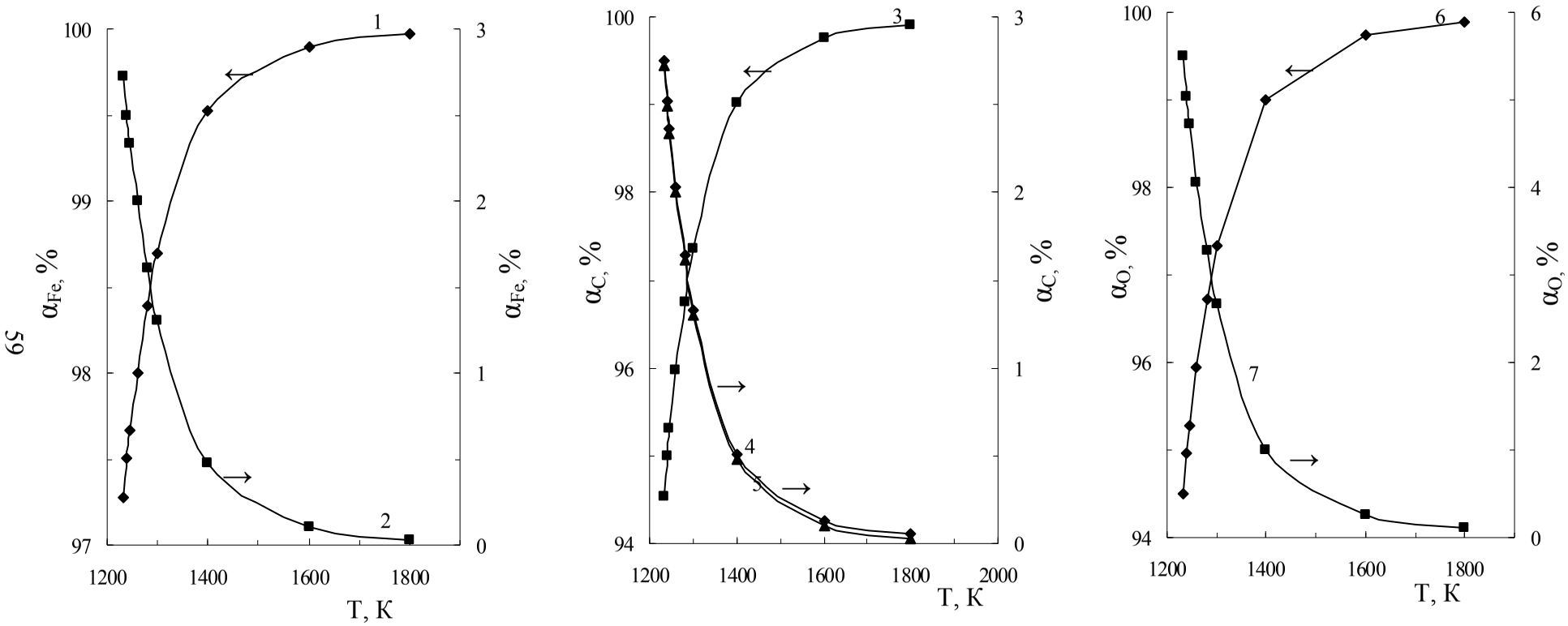
Рисунок 22- Влияние температуры и типа восстановителя на степень образования элементного Zn из ZnO

То есть реакционная способность восстановителей изменяется следующим образом: SiC, C > $Fe_3C$> $Fe_3Si$, Fe> $CH_4$ > $H_2$ > CO. Из выявленного ряда следует, что $Fe_3C$ по восстановительной способности лишь немного уступает SiC и C. Поэтому следует ожидать заметное влияние $Fe_3C$ на восстановление цинка при переработке клинкера.

В системе ZnO-$Fe_3C$ (базовая реакция $ZnO+Fe_3C=Zn+3Fe+CO$, то есть при x=1) полное восстановление Zn отмечается при 1232К а Fe при Т=1700К (рисунок 23, [114]). При увеличении температуры до 1800К наблюдается увеличение степени перехода углерода в CO до 99,91%, и уменьшение в $CO_2$ до 0,055%. Схема взаимодействия системы ZnO- $Fe_3C$ имеет вид:

1232К

$ZnO+Fe_3C=Zn+2{,}918Fe+0{,}027Fe_3C+0{,}9453CO+0{,}0275CO_2$; (87)




Распределение: 1) $Fe \rightarrow Fe_к$; 2) $Fe \rightarrow Fe_3C$; 3) $C \rightarrow CO$; 4) $C \rightarrow CO_2$; 5) $C \rightarrow Fe_3C$; 6) $O \rightarrow CO$; 7) $O \rightarrow CO_2$

Рисунок 23- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе ZnO- $Fe_3C$

1400К

$$Zn+2,918Fe+0,027Fe_3C+0,9453CO+0,0275CO_2= Zn+2,985Fe+0,0047Fe_3C+0,999CO+0,005CO_2; \quad (88)$$

1800К

$$Zn+2,985Fe+0,0047Fe_3C+0,999CO+0,005CO_2= =Zn+2,988Fe+0,002Fe_3C+0,999CO+0,0005CO_2. \quad (89)$$

То есть, в системе $ZnO\text{-}Fe_3C$ в температурном интервале 1232-1800К происходит одновременное восстановление Zn углеродом $Fe_3C$ и образование элементного Fe, с небольшим (2,74% при 1232К) переходом Fe в $Fe_3C$. Характер влияния температуры на состав газовой фазы этой системы приведен в таблице 7. При 1800К она, в частности, содержит от. %: Zn-69,29%; CO-25,46; $CO_2$-4,77; Fe-0,011.

Несколько по иному происходит взаимодействие в системе $4ZnO\text{-}Fe_3C$ (то есть при x=1) с прогнозируемой реакцией $4ZnO+Fe_3C=4Zn+3FeO+CO$, (рисунки 24, 25, [114]). Zn восстанавливается в системе в температурном интервале 1200-1300К, достигая 28,29% при 1300К. Уравнение взаимодействия при этой температуре имеет вид:

$$4ZnO+Fe_3C=1,13Zn+2,87ZnO+3Fe+0,927CO+0,073CO_2. \quad (90)$$

Т.е. Zn из ZnO в температурном интервале от 1200 до 1300К восстанавливается углеродом $Fe_3C$. При этом высвобождается железо. Затем, при Т=1400К наблюдается восстановление Zn до 31,74%. Основным восстановителем при этом является CO, т.к. железо по прежнему находится в элементном состоянии. Уравнение взаимодействия при 1400К имеет вид:

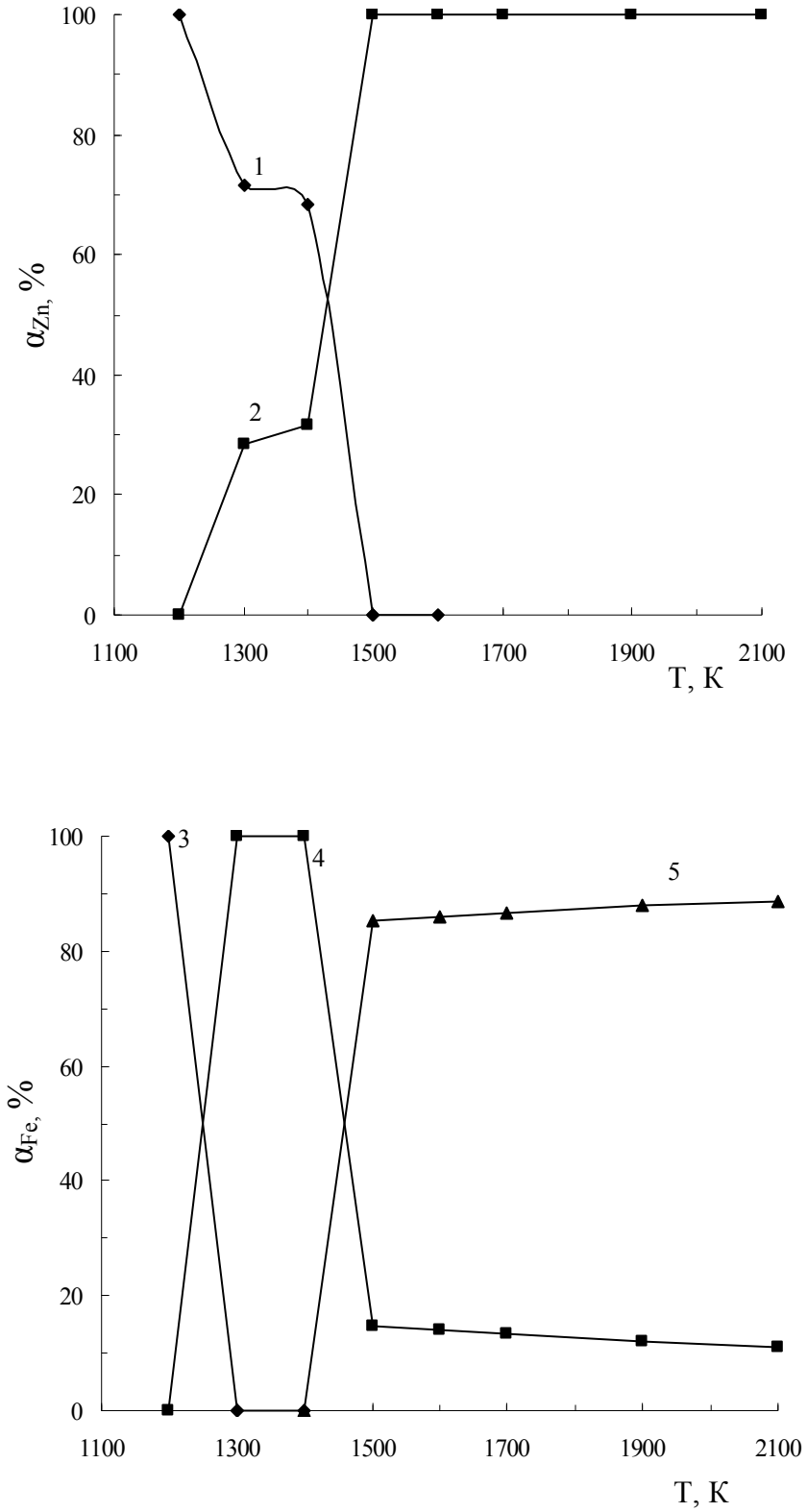
$$1,13Zn+2,87ZnO+3Fe+0,927CO+0,073CO_2= =1,27Zn+2,73ZnO+3Fe+0,796CO+0,204CO_2. \quad (91)$$

Затем, при температуре ≥1500К железо начинает восстанавливать Zn из ZnO с образованием FeO:

$$1,27\ Zn+2,73\ ZnO+3Fe+0,796CO+0,204CO_2= =4Zn+0,852FeO+0,454Fe+0,7635CO+0,2364CO_2. \quad (92)$$

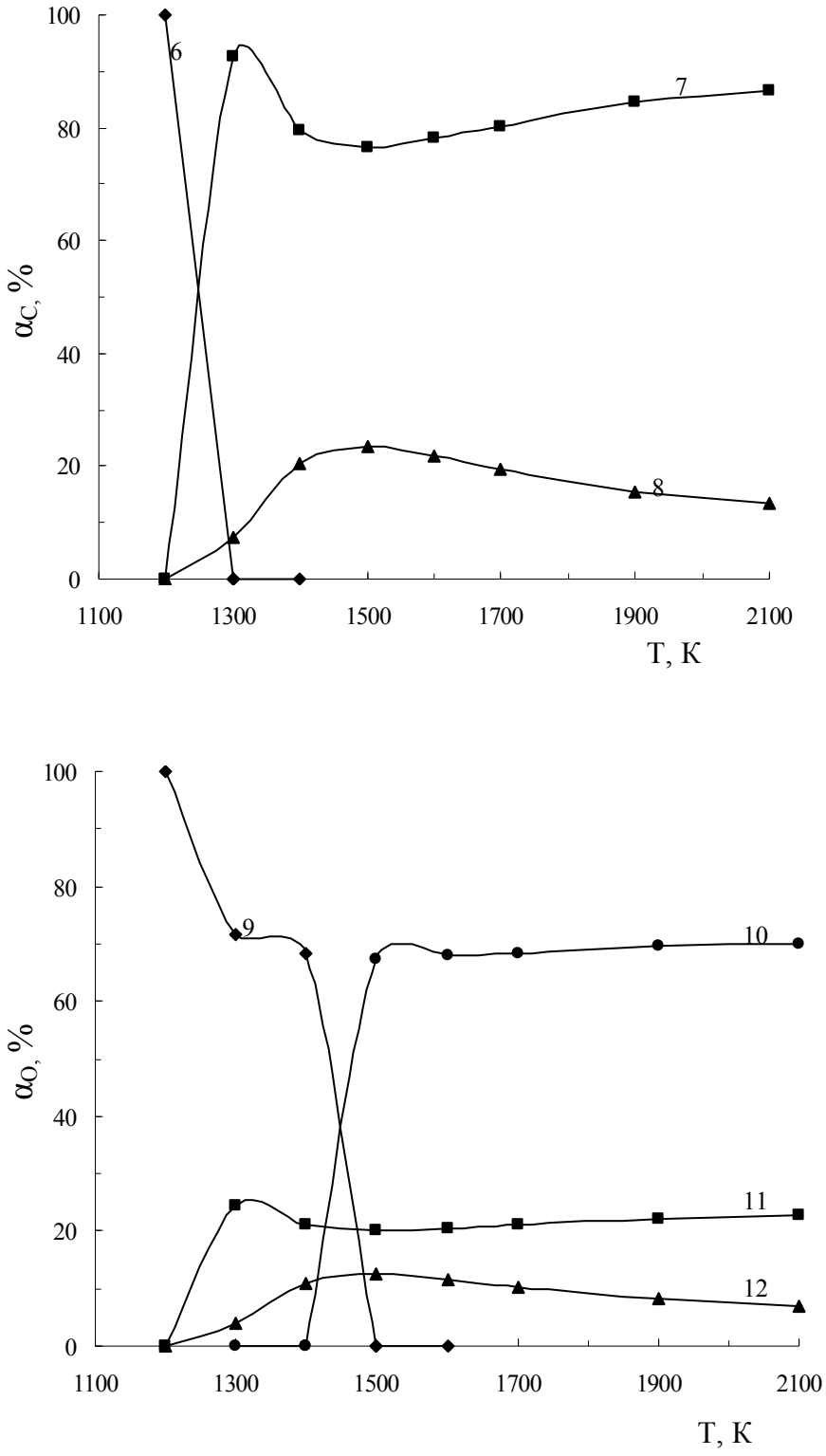
При увеличении температуры до 2100К характер взаимодействия в системе не изменяется. Например, при 1900К процесс описывается уравнением;

$$4Zn+0,852FeO+0,454Fe+0,7635CO+0,2364CO_2= =4Zn+0,363Fe+0,879FeO+0,844CO+0,155CO_2. \quad (93)$$




Распределение: 1)Zn→ZnO; 2) Zn→$Zn_к$; 3) Fe→$Fe_3C$; 4) Fe→$Fe_к$; 5) Fe→FeO

Рисунок 24- Влияние температуры на степень распределения (α) элементов в системе 4ZnO- $Fe_3C$




Распределение: 6) C→$Fe_3C$; 7) C→CO; 8) C→$CO_2$; 9) O→ZnO; 10) O→ FeO; 11) O→CO; 12) O→$CO_2$

Рисунок 25- Влияние температуры на степень распределения (α) элементов в системе 4ZnO- $Fe_3C$

Таким образом, в системе $4ZnO\text{-}Fe_3C$ цинк восстанавливается от 1200 до 1300 углеродом $Fe_3C$, в температурном интервале 1300-1400К основным восстановителем Zn является CO, а при большей температуре - железо. Характер влияния температуры на состав газовой фазы приведен в таблице 7, из которой следует, что основными ее компонентами являются Zn, CO, $CO_2$.

Таблица 7- Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе систем $ZnO\text{-}Fe_3C$ и $4ZnO\text{-}Fe_3C$.

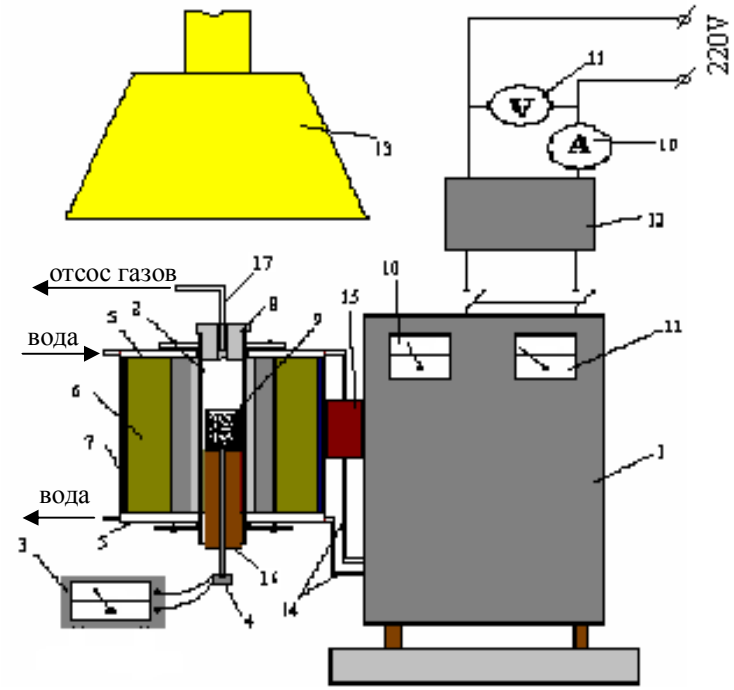
| Система | Компо-ненты газовой фазы | Температура, К | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
| $ZnO\text{-}Fe_3C$ | CO | 44,71 | 36,12 | 23,44 | 23,97 | 24,68 | 25,46 | 25,93 | 26,28 |
| | $CO_2$ | 3,521 | 9,25 | 7,26 | 6,72 | 6,027 | 5,24 | 4,77 | 4,409 |
| | Zn | 51,76 | 54,62 | 69,29 | 69,29 | 69,29 | 69,29 | 69,28 | 69,27 |
| | Fe | | | | | - | 0,003 | 0,011 | 0,037 |
| $4ZnO\text{-}Fe_3C$ | CO | 44,71 | 36,12 | 15,27 | 15,61 | 16,07 | 16,58 | 16,88 | 17,12 |
| | $CO_2$ | 3,52 | 9,25 | 4,72 | 4,38 | 3,92 | 3,41 | 3,11 | 2,87 |
| | Zn | 51,76 | 54,63 | 79,99 | 79,99 | 79,99 | 79,99 | 79,99 | 79,97 |
| | Fe | | | | | - | 0,002 | 0,010 | 0,030 |

## 3. Кинетические закономерности восстановления Zn, Fe, и Si из клинкера вельцевания

Предложенный нами способ переработки клинкера вельцевания 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 металлов из клинкера необходима информация о кинетических закономерностях восстановления из клинкера цветных металлов, Fe и Si.

### 3.1 Схема установки. Методика проведения опытов

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 26.




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

В процессе исследований определялось влияние температуры и продолжительности опытов на степень отгонки цинка ($\alpha_{Zn}$) из клинкера вельцевания при получении из него ферросилиция. Количество клинкера содержащего: 1,5-2%Zn, 0,1-0,2%Pb, 13-16%CaO, 2-3%MgO, 16-20%$SiO_2$, 3-5%$Al_2O_3$, 20-23%$Fe_{общ.}$, 16-17%C. Степень отгонки Zn определяли по

разнице между его количеством в исходном клинкере, шлаке и ферросилиции. Перед проведением опытов клинкер вельцевания подвергали сушке при температуре 150°С в течение 60 мин. Клинкер 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 ($\alpha_{Zn}$) определялась по разнице масс загруженного с клинкером металла и металла перешедшего в шлак и сплав. Степень извлечения Zn, Fe и Si ($\alpha_{Zn}$, $\alpha_{Fe}$ и $\alpha_{Si}$) в сплав определялась по формулам:

$$\alpha_{Fe} = \frac{G_{спл.} \times C_{Fe}(спл)}{G_{кл.} \times C_{Fei}(кл)} \times 100; \quad (94)$$

$$\alpha_{Si} = \frac{G_{спл.} \times C_{Si}(спл)}{G_{кл.} \times C_{Si}(кл)} \times 100; \quad (95)$$

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

$G_{кл}$- масса исходного клинкера, г;

$C_{Si}$(кл) и $C_{Fe}$(кл)- соответственно содержание в клинкере Si и Fe, %;

$C_{Si}$(спл) и $C_{Fe}$(спл)- соответственно содержание в сплаве Si и Fe, %.

Температура в печи измерялась вольфрам- рениевой термопарой. Регистрация температуры осуществлялась милливольтметром типа МПП-154 М , а переход Zn в возгоны из выражения:

$$\alpha_{Zn} = \frac{G_{кл.} \times C_{Zn}(кл) - G_{спл.} \times C_{Zn}(спл) - G_{шл.} \times C_{Zn}(шл)}{G_{кл.} \times C_{Zn}(кл)} \times 100; \quad (96)$$

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

$G_{шл}$- масса получаемого шлака, г;

$G_{кл}$- масса исходного клинкера, г;

$C_{Zn}$(кл)- соответственно содержание в клинкере Zn, %;

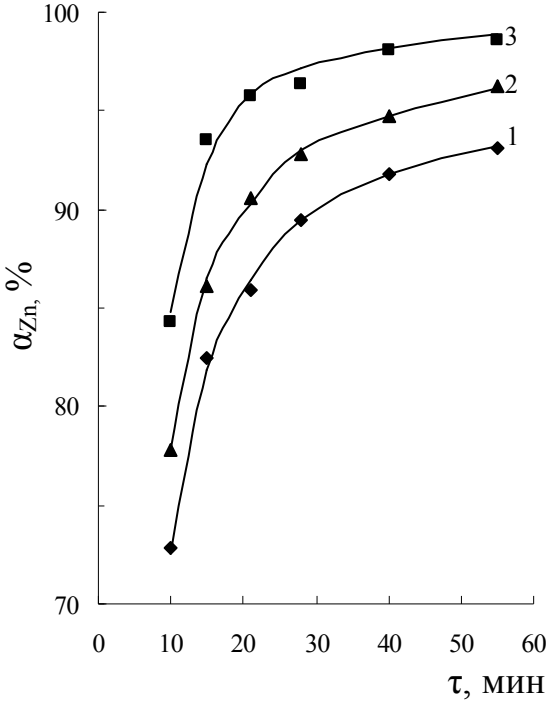
$C_{Zn}$(спл)- соответственно содержание в сплаве Zn,%;

$C_{Zn}$(шл)- соответственно содержание в шлаке Zn,%.

### 3.2 Кинетика отгонки и восстановления Zn

На рисунке 27 и в [116], приведена информация о влиянии температуры и продолжительности опытов на $\alpha_{Zn}$ из клинкера вельцевания, из которого следует, что $\alpha_{Zn}$>90% наблюдается при Т=1773К и $\tau$=28 мин.

При увеличении температуры до 1973К в течение 55 мин $\alpha_{Zn}$ возрастает до 98,6%. При этой температуре основное количество Zn (94-96%) отгоняется в первые 28-32 мин.




1-1773К, 2-1873К, 3-1973К

Рисунок 27- Влияние температуры (Т) и продолжительности опытов (τ) на степень отгонки цинка ($\alpha_{Zn}$) из клинкера вельцевания при получении ферросилиция.

Обработка полученных экспериментальных данных проведена при помощи уравнения [117]:

$$\alpha = 1 - \exp[-k \times t^n]; \qquad (97)$$

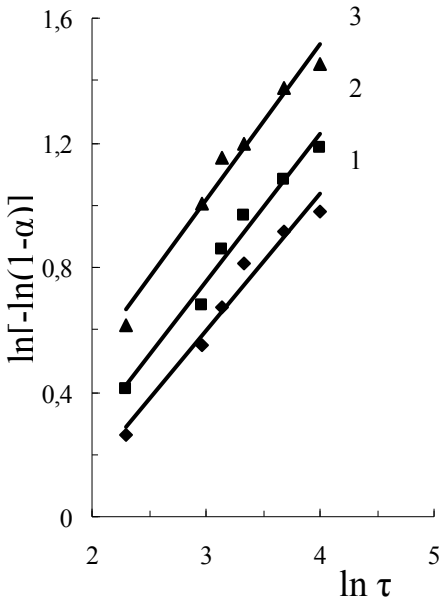
Как правило, уравнение (97) часто используется для описания различных процессов. Это связано с простотой методов расчета констант "n" и "k" и гибкостью уравнения (97) [118]. В данной работе уравнение (97) использовано для получения математической зависимости $\alpha_{Zn}$= f(T,τ), в которой "n" и "k" носят эмпирический характер. Для определения "кажущейся энергии активации" ($E_{каж}$) процесса нами для фиксированной $\alpha_{Zn}$ определялась скорость процесса (V) посредством дифференцирования уравнения (97) [119]:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \times k^{1/n}[-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \times (1-\alpha). \qquad (98)$$

Исходя из [120-122] при фиксируемом значении α и большом количестве восстановителя определение "кажущейся" энергии активации можно проводить по зависимости lgV=f(1/T). На рисунке 28, приведена

информация о применимости уравнения (97) к изучаемому процессу. При этом получены следующие значения коэффициентов "n" и "k".

| | | |
|---|---|---|
| T=1773К | n= 0,4391 | k= 0,4855 |
| T=1873К | n= 0,4712 | k= 0,5156 |
| T=1973К | n= 0,5 | k= 0,6156 |




1-1773К, 2-1873К, 1973К

Рисунок 28- Применимость уравнения $\alpha = 1-\exp[-k\cdot\tau^{n}]$ для описания отгонки цинка из клинкера вельцевания при получении ферросилиция

На основании рисунков 29 и 30 найдены зависимости n=f(T) и k=f(τ) в виде: n=0,0003T-0,1002 ($R^2$= 0,999); k=0,0007T-0,6795 ($R^2$=0,97).

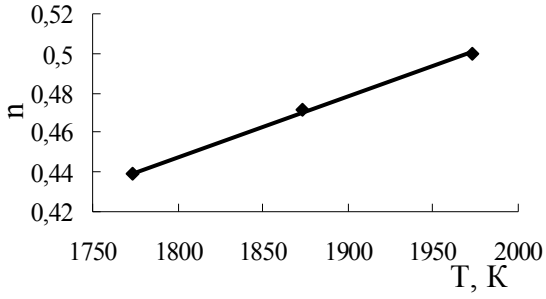



Рисунок 29- Влияние температуры на коэффициент "n"

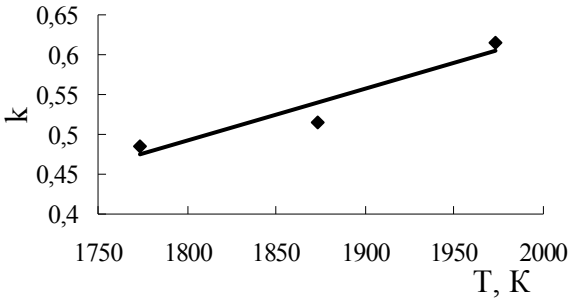



Рисунок 30- Влияние температуры на коэффициент "k"

После чего установлены зависимости $\alpha_{Zn}$= f(T, τ) и $V_{Zn}$= f(T, τ):

$$\alpha_{Zn} = 1 - \exp[-0{,}0007 \times T - 0{,}6795 \times \tau^{(0{,}0003 \times T - 0{,}1002)}]; \qquad (99)$$

$$V_{Zn} = \frac{d\alpha}{d\tau} = (0{,}0003 \times T - 0{,}1002) \times (0{,}0007 \times T - 0{,}6795)^{1/(0{,}0003 \times T - 0{,}1002)} \times$$
$$\times [-\ln(1-\alpha)^{1-1/(0{,}0003 \times T - 0{,}1002)}] \times (1-\alpha) \qquad (100)$$

В таблице 8 приведена информация о сопоставлении $\alpha_{Zn}$ по эксперименту и по уравнению (97), которое описывает эксперимент с $R^2$ от 0,97% (k) до 0,999%(n).

Таблица 8 - Расчетные и экспериментальные значения перехода Zn в ферросплав из клинкера вельцевания.

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

Как следует из таблицы 8, максимальная разница в $\alpha_{Zn}$ составляет 6,7% (при Т=1773К и $\tau$=10 мин.) $E_{каж}$ определялось для различных значений $\alpha_{Zn}$ из зависимости lgV=f(1/T). В таблице 9, приведена информация о скорости процессов для различной $\alpha_{Zn}$.

Таблица 9- Значения скоростей (доли/мин) отгонки Zn при получении ферросилиция из клинкера вельцевания

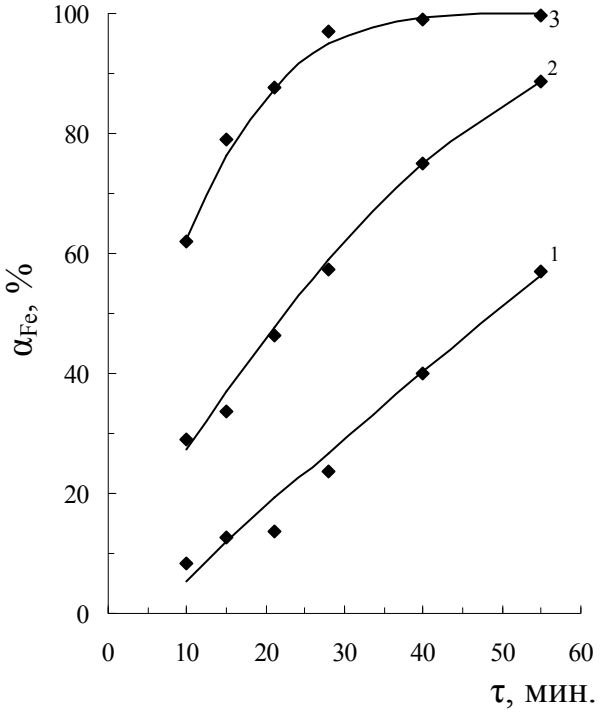
| $\alpha_{Zn}$ доли ед. | Температура, К | | |
|---|---|---|---|
| | 1773 | 1873 | 1973 |
| 0,7 | 0,019149 | 0,030435 | 0,045896 |
| 0,8 | 0,008712 | 0,014465 | 0,022666 |
| 0,9 | 0,002718 | 0,007232 | 0,011333 |

Как следует из таблицы 9, по мере увеличения $\alpha_{Zn}$ (при постоянной температуре) скорость процесса уменьшается, а при постоянном значении $\alpha_{Zn}$, увеличение температуры приводит к возрастанию скорости. Установлено, что $E_{каж}$ составляет для $\alpha_{Zn}$= 70% 127 кДж/моль.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что при переработке клинкера вельцевания на ферросилиций степень отгонки цинка составляет 98,6% при температуре 1973К в течение 55 мин, причем основное количество цинка (94-96%) отгоняется в течение первых 28-32 мин; отгонка Zn при $\alpha_{Zn}$= 70% характеризуется $E_{каж}$=127 кДж/моль.

### 3.3 Кинетика восстановления и перехода железа в ферросилиций

На рисунке 31 приведена информация о влиянии Т и τ на степень восстановления Fe и переход его в сплав ($\alpha_{Fe}$), из которого следует, что в течение 55 минут максимальная $\alpha_{Fe}$ наблюдается при Т=1973К (99,8%). Причем при Т=1973К в течение 28 мин. $\alpha_{Fe}$= 97,1. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась при помощи уравнения [97]:




1-1773К, 2-1873К, 3-1973К

Рисунок 31- Влияние температуры (Т) и продолжительности опытов (τ) на степень перехода Fe в ферросплав($\alpha_{Fe}$) из клинкера вельцевания

На рисунке 32 приведены зависимости ln[-ln(1-α)]=f(lnτ), по которым определяли коэффициент n (как tgφ к оси абцисс; параметр ln k (при ln τ= 0), а затем- k, которые имеют следующие значения:

| Т,К | 1773 | 1873 | 1973 |
|---|---|---|---|
| n | 1,353 | 1,113 | 1,103 |
| k | 0,003 | 0,022 | 0,078 |

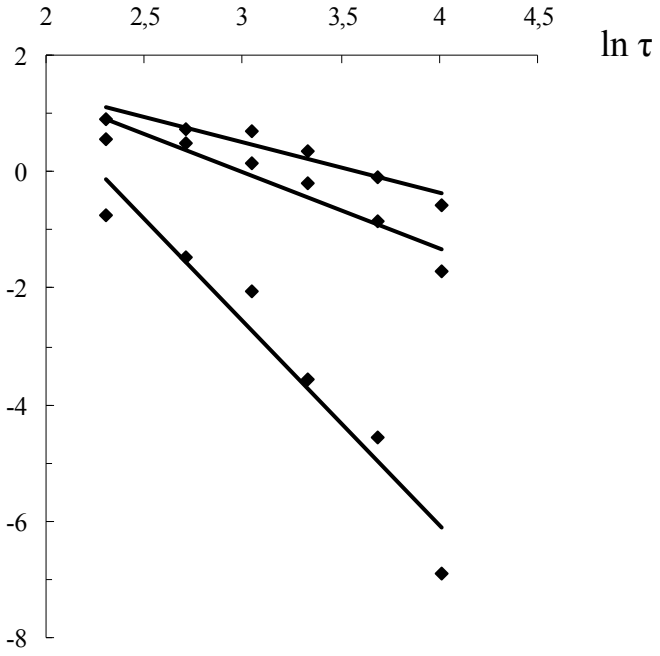
Используя полученные значения k и n, получили зависимости n=f(T) и k=f(τ) в виде уравнений:

$n= 8{,}028\cdot EXP[-0{,}001\cdot T]$, ($R^2 = 0{,}948$) и $k= 2\cdot 10^{-15}\cdot EXP[0{,}0159\cdot T]$, ($R^2 = 0{,}984$).

Подставляя полученные уравнения n=f(T) и k=f(τ) в выражение (97) получим следующее выражение $\alpha_{Fe}$= f(T, τ):

$$\alpha_{Fe} = 1 - \exp[-(2 \times 10^{-15} \times \exp[0{,}0159 \times T]) \times \tau^{(0{,}028 \times \exp[-0{,}001 \times T])}]; \qquad (101)$$

Сопоставление полученных значений $\alpha_{Fe}$ по уравнению (101) с расчетными значениями приведено таблице 10, из которой следует, что максимальное расхождение в параметре α составляет 7,5% (Т=1873К, τ=28 мин).




Т=1773К, 2- Т=1873К, 3-=Т 1973К

Рисунок 32- Применимость уравнения (97) для описания перехода Fe в ферросплав из клинкера вельцевания

Таблица 10- Расчетные и экспериментальные значения перехода Fe в ферросплав из клинкера вельцевания.

| Продолжительность, мин. | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1773 | | 1873 | | 1973 | |
| | $\alpha_{Fe\ эксп.}$, % | $\alpha_{Fe\ расч}$, % | $\alpha_{Fe\ эксп}$, % | $\alpha_{Fe\ расч}$, % | $\alpha_{Fe\ эксп}$, % | $\alpha_{Fe\ расч}$, % |
| 10 | 8,1 | 7,7 | 29,1 | 25,4 | 62,0 | 66,7 |
| 15 | 12,7 | 13,1 | 33,6 | 38,4 | 79,1 | 82,2 |
| 21 | 13,8 | 19,9 | 46,1 | 52,0 | 87,8 | 91,9 |
| 28 | 23,6 | 28,0 | 57,3 | 64,8 | 97,1 | 96,8 |
| 40 | 39,9 | 41,4 | 74,9 | 80,3 | 98,8 | 99,4 |
| 55 | 56,8 | 56,2 | 88,5 | 90,9 | 99,8 | 99,9 |

Для получения уравнения скорости (V, доли/мин) использовали уравнение (98).

Подставляя в уравнение (98) зависимости n=f(T) и k=f(τ) получили следующее уравнение скорости процесса:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = 8{,}028 \times \exp[-0{,}001 \times T] \times (2 \times 10^{-15} \times \exp[0{,}0159 \times T])^{1/8{,}028 \times \exp[-0{,}001 \times T]} \times$$
$$\times [-\ln(1-\alpha)]^{1-1/8{,}028 \times \exp[-0{,}001 \times T]} \times (1-\alpha). \qquad (102)$$

Полученные значения скорости процесса для α = 0,7; 0,8; 0,9 и "кажущейся" энергии активации ($E_{каж.}$) приведены в таблице 11 ($E_{каж.}$ в соответствии с [121-123] определялась для нескольких фиксированных значениях $\alpha_{Fe}$ из зависимости lgV=f(1/T)).

Таблица 11- Скорость (V, доли 1) и "кажущаяся" энергия активации ($E_{каж}$) перехода Fe из клинкера вельцевания в ферросплав.

| $\alpha_{Fe}$ | Температура, К | | | $E_{каж.}$, |
|---|---|---|---|---|
| доли ед. | 1773 | 1873 | 1973 | кДж/моль |
| 0,7 | 0,0067 | 0,0048 | 0,0026 | 247 |
| 0,8 | 0,0142 | 0,0100 | 0,0050 | 240 |
| 0,9 | 0,0371 | 0,0255 | 0,0127 | 226 |

Как следует из таблицы 11 по мере развития процесса, переход Fe в ферросплав сопровождается некоторым усилением диффузионных сопротивлений. При этом, исходя из рисунка 33, зависимость $E_{каж}$=f(T) имеет вид $E_{каж}$ = 321,46-104,95*α ($R^2$= 0,96%).

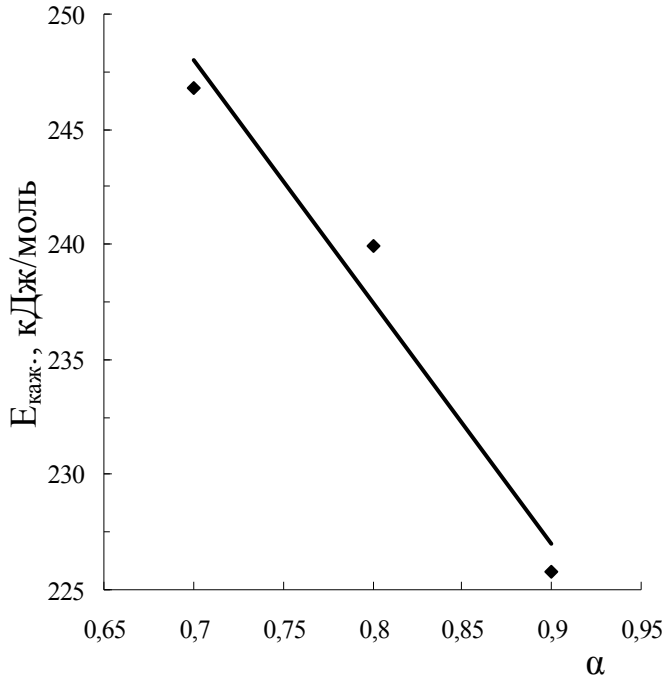



Рисунок 33- Влияние степени перехода Fe в ферросплав из клинкера вельцевания (α) на $E_{каж}$

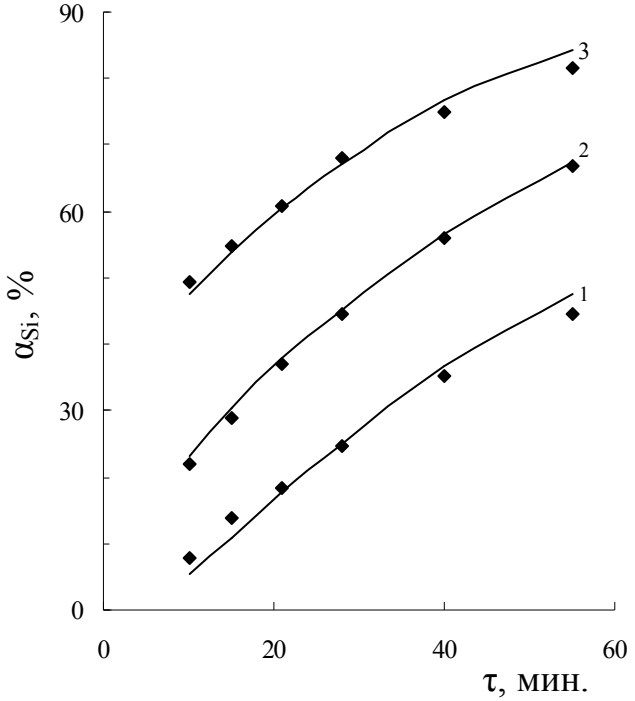
Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что:

- высокую (99,8%) степень перехода Fe из клинкера вельцевания в ферросплав можно достичь при T = 1973К в течение 55 мин;
- по мере развития процесса перехода Fe из клинкера вельцевания в ферросплав, он испытывает влияние диффузионных явлений, при этом $E_{каж}$ изменяется от 247 до 226 кДж/моль.

(Кинетика восстановления и перехода железа в сплав из клинкера вельцевания опубликована нами в [123].)

### 3.4 Кинетика восстановления и перехода кремния в ферросилиций

На рисунке 34 приведена информация о влиянии температуры (Т) и продолжительности опытов (τ) на степень перехода кремния в ферросилиций $\alpha_{Si}$, из которого следует, что в течение 55 минут максимальная $\alpha_{Si}$ наблюдается при Т=1973К (81,7%).




1- Т=1773К, 2- Т=1873К, 3-=Т 1973К

Рисунок 34- Влияние (Т) и (τ) на $\alpha_{Si}$ при получении ферросилиция из клинкера вельцевания

Для создания математической модели влияния Т и τ на α использовали следующее уравнение (97). На рисунке 35 приведены зависимости ln[-ln(1-α)]=f(lnτ), по которым определяли коэффициент n (как tgφ к оси абцисс; параметр ln k (при ln τ= 0), а затем- k, которые имеют следующие значения:

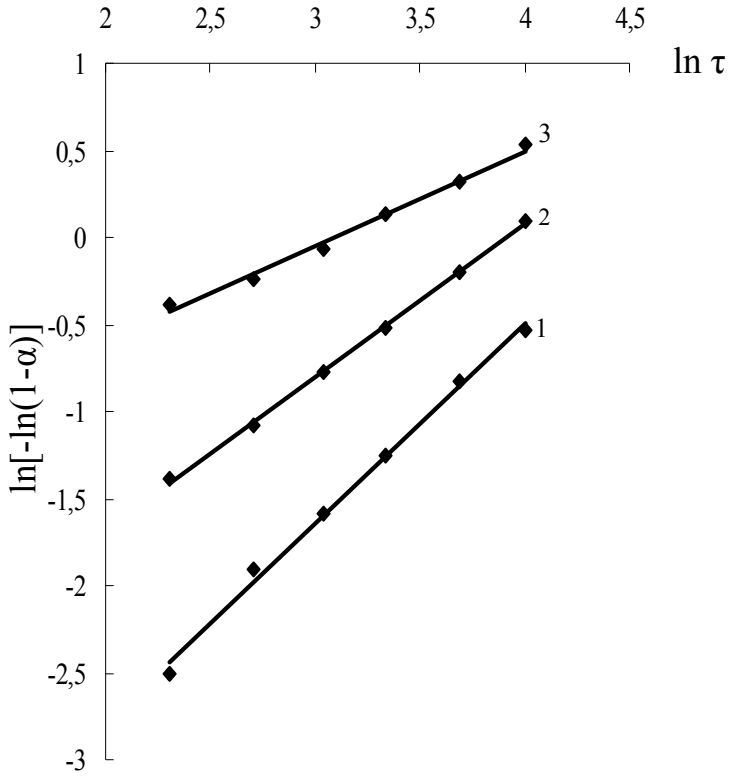
| T, К | 1773 | 1873 | 1973 |
|---|---|---|---|
| n | 1,146 | 0,878 | 0,542 |
| k | 0,006 | 0,032 | 0,187 |

Используя полученные значения k и n нашли зависимости n=f(T) и k=f(τ) в виде следующих уравнений:

n= 6,5114-0,003·T, ($R_2$ = 0,9959) и k= $5\cdot10^{-16}$·EXP[0,017·T] ($R_2$ = 0,9996).

Подставляя полученные уравнения n=f(T) и k=f(τ) в выражение (97) получили следующее уравнение α= f(T, τ):

$$\alpha_{Si} = 1 - \exp[-(5\times10^{-16}\times\exp[0{,}017\times T]\times t^{(-0{,}003\times T+6{,}5114)}]; \qquad (103)$$




1- T=1773К, 2- T=1873К, 3-=T 1973К

Рисунок 35- Применимость уравнения (97) для перехода кремния в ферросплав при получении ферросилиция из клинкера вельцевания

Сопоставление значений $\alpha_{Si}$ полученных по уравнению (93) с расчетными значениями приведено в таблице 12, из которой следует, что максимальная разница между $\alpha_{эксп.}$ и $\alpha_{расч.}$ Составляет только 7,5% (T=1773К, τ=55 мин).

Таблица 12- Расчетные ($\alpha_{расч.}$) и экспериментальные ($\alpha_{эксп.}$) значения перехода Si в ферросплав из клинкера вельцевания.

| Продолжительность, мин. | Температура, К | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1773 | | 1873 | | 1973 | |
| | $\alpha_{Si\ эксп.}$, % | $\alpha_{Si\ расч}$, % | $\alpha_{Si\ эксп}$, % | $\alpha_{Si\ расч}$, % | $\alpha_{Si\ эксп}$, % | $\alpha_{Si\ расч}$, % |
| 10 | 7,8 | 9,1 | 22,0 | 23,1 | 49,5 | 51,4 |
| 15 | 13,8 | 14,4 | 28,8 | 31,4 | 54,7 | 60,0 |
| 21 | 18,5 | 20,7 | 36,9 | 39,9 | 60,9 | 67,3 |
| 28 | 24,7 | 27,9 | 44,6 | 48,3 | 67,9 | 73,5 |
| 40 | 35,3 | 39,4 | 56,0 | 59,6 | 74,9 | 80,6 |
| 55 | 44,4 | 51,9 | 66,7 | 70,0 | 81,6 | 86,2 |

Подставляя в уравнение (98) зависимости n=f(T) и k=f(τ) получили следующее уравнение скорости процесса:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = 6{,}5114 - 0{,}0003 \times T \times (5 \times 10^{-16} \times \exp[\ 0{,}017 \times T\ ])^{1/6{,}5114 - 0{,}0003 \times T} \times$$
$$\times [-\ln(1-\alpha)^{1-1/(6{,}5114 - 0{,}0003 \times T)}] \times (1-\alpha) \qquad (104)$$

Полученные значения скорости процесса для α = 0,6; 0,7; 0,8 приведены в таблице 13.

Таблица 13- Влияние температуры на скорость перехода Si (V) из клинкера в ферросилиций при фиксированных значениях α.

| № | Температура, К | α= 0,6 | α= 0,7 | α= 0,8 |
|---|---|---|---|---|
| | | V, доли/мин. | V, доли/мин. | V, доли/мин. |
| 1 | 1773 | 0,005377 | 0,004176 | 0,002889 |
| 2 | 1873 | 0,007079 | 0,005112 | 0,003274 |
| 3 | 1973 | 0,010657 | 0,00635 | 0,003315 |

Как следует из таблицы 13, при Т= 1973К процесс характеризуется максимумом скорости восстановления при α= 0,6, затем, скорость постоянно снижается.

Для определения $E_{каж.}$ использовали метод трансформации кинетических кривых [124]. На рисунке приведены зависимости коэффициентов трансформации (æ) от температуры, согласно которым $E_{каж}$ изменяется от α (%) следующим образом:

| α (%) | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|
| $E_{каж}$, кДж/моль | 339,8 | 309,7 | 275,6 | 199,6 |

Причем, зависимость $E_{каж}= f(\alpha)$ имеет вид:

$$E_{каж}= 485,8-4,6\cdot\alpha_{Si} \quad (R^2= 0,94). \qquad (105)$$

При $\tau=0$ $E_{каж}$ в соответствии с выражением (105) приближается к 489,79 кДж/моль. Очевидно, это значение характеризует $E_{каж}$ в период зарождения реакции. Согласно зависимости (105) при увеличении $\alpha$ $E_{каж}$ процесса уменьшается, что свидетельствует о влиянии на процесс диффузионных явлений. Полученные значения $E_{каж}$, близки к $E_{каж}$ восстановления $SiO_2$ ферросилицием марок ФС45, ФС75 (314-377 кДж/моль) [125]. Это свидетельствует о том, что в восстановлении $SiO_2$ из клинкера вельцевания принимают участие компоненты ферросилиция или карбид железа, присутствующий в клинкере вельцевания [101], а также системы Fe-карбид Fe-C. (присутствие Fe в клинкере вельцевания показано в работе [113]). О возможности протекания реакции $SiO_2+Fe_3C+C=Fe_3Si+2CO$ при $T\geq1690К$ свидетельствует $\Delta G^{\circ}_T$ этой реакции ($\Delta G^{\circ}_{1690}$=-0,10 кДж/моль $Fe_3Si$; $\Delta G^{\circ}_{1873}$ = -13,13 кДж/моль $Fe_3Si$) [3].

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что:

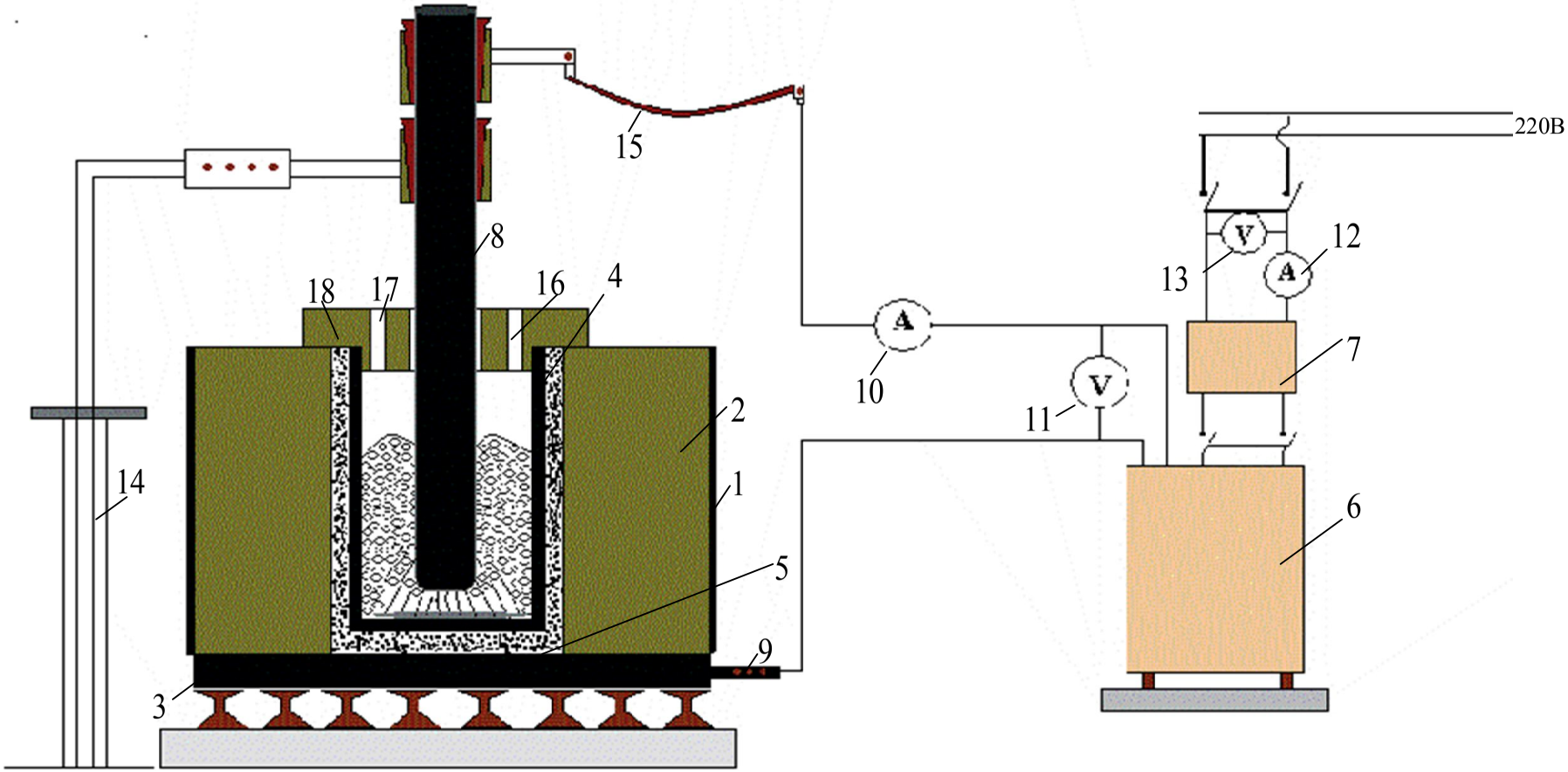
- степень восстановления Si из клинкера вельцевания и переход его в ферросплав при T= 1973К составляет 81,6% за 55 мин;
- $E_{каж}$ восстановления Si из клинкера уменьшается по мере развития процесса, составляя в период зарождения реакции 485,79 кДж/моль;
- близость полученных значений $E_{каж}$ к $E_{каж}$ восстановления Si из $SiO_2$ ферросилицием свидетельствует о существенном влиянии на механизм восстановления Si из клинкеров металлизированной фазы.

(Кинетика восстановления и перехода кремния в сплав из клинкера вельцевания опубликована нами в [126].)

## 4. Определение оптимальных параметров электроплавки клинкера вельцевания оксидных руд

### 4.1. Схема установки. Методика проведения опытов. Исходные реагенты

Лабораторные опыты по получению ферросилиция из клинкера вельцевания с одновременной отгонкой цветных металлов (Zn и Pb) проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 36. Печным агрегатом, в котором происходил процесс переработки клинкеров вельцевания, 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 клинкер – 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




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 36- Схема лабораторной установки для электроплавки клинкера вельцевания

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 [115]. Кроме того, ферросилиций подвергался рентгенофазовому анализу на приборе ДРОН-3. Некоторые разрезы тиглей фотографировались.

Характеристика исходных реагентов приведена в таблице 14.

Таблица 14- Химический состав исходных материалов

| Содержание, % | Материалы | | |
|---|---|---|---|
| | Клинкер вельцевания АО "Ачполиметалл" | Кварцит (ЮКО, п. Высокое) | Металлургический кокс |
| $SiO_2$ | 16,2 | 97,0 | 4,9 |
| CaO | 14,9 | 0,7 | 1,5 |
| MgO | 4,8 | 0,3 | 0,4 |
| $Al_2O_3$ | 4,6 | 0,7 | 1,8 |
| $Fe_2O_3$ | 22,8* | 0,8 | 2,2 |
| Zn | 0,9 | - | - |
| Pb | 0,1 | - | - |
| Cu | 0,15 | - | - |
| S | 1,8 | - | 0,8 |
| $H_2O$ | 4,8 | 0,2 | 1,1 |
| C | 17,3 | - | 86,0 |
| BaO | 2,6 | - | - |
| Прочие | 8,9 | 0,3 | 1,3 |
| * $Fe_{общ}$, в том числе металлизированное состояние 80-90% | | | |

Исследования проводили методом планирования эксперимента.

### 4.2 Методика планирования эксперимента

Для поиска оптимальных условий получения ферросилиция из клинкера вельцевания нами был применен метод планирования экспериментов [127].

В основе методов статистического планирования эксперимента лежит использование упорядоченного плана расположения точек (входных

параметров опытов) в факторном пространстве и использование новой безразмерной системы координат.

Под факторами понимают входные параметры, в нашем случае имеем два фактора $Z_1$ и $Z_2$ (к=2). В ходе эксперимента факторы должны принимать строго определенные значения – уровни, нами использование планирование эксперимента на двух уровнях, определяющих значения $Z_1$ и $Z_2$ для верхнего и нижнего диапазона исследования.

В методах планирования эксперимента используются кодированные (безразмерные) параметров. Они соответствуют переносу начала координат в точку $z_j^0$ - центр плана (основной уровень).

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2},\ j = 1,2..k. \tag{106}$$

Интервал варьирования по оси $z_j$ определяется по формуле:

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2}. \tag{107}$$

Для перехода от физических (натуральных) переменных $z_j$ к безразмерным координатам $x_j$ используют выражение:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, \tag{108}$$

Для безразмерных переменных верхний уровень $x_j$ в кодированных координатах равен +1, а нижний –1, координаты центра плана равны нулю. В некоторых планах (см. ниже) используются безразмерные значения факторов $x_j = \pm\alpha$, соответствующие им значения в натуральных координатах находят по выражению:

$$z_j = z_j^0 + \alpha \cdot \Delta z_j. \tag{109}$$

Полный факторный эксперимент предполагает проведение опытов при всех возможных сочетаниях значений факторов на всех уровнях варьирования. При двух факторах и двух уровнях необходимо 4 опыта. Это минимальное количество опытов позволяющих определить параметры линейной математической модели. Получение более сложной модели требует проведения дополнительных опытов.

Для сокращения числа опытов нами использовано ортогональное планирования эксперимента (план Бокса-Уилсона). Этот метод позволяет сократить количество опытов и упростить математическую обработку результатов экспериментов. Для построения ортогональных центральных композиционных планов используется так называемое звездное плечо $\alpha$ (плечо звездных точек). Для двух факторов $\alpha$= ±1,414 (в кодированном масштабе). План проведения эксперимента, приведен в таблице 15.

Таблица 15. Матрица планирования эксперимента для 2-х переменных.

| Безразмерные входы | № опыта | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| $X_1$ | -1 | 1 | -1 | 1 | 1,41 | -1,41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $X_2$ | -1 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1,41 | -1,41 | 0 | 0 | 0 | 0 |

В этом плане первые четыре опыта – полный факторный эксперимент, следующие четыре опыта – дополнительные опыты в звездных точках. Остальные пять опытов проводятся в центре плана, они необходимы для получения дополнительной статистической информации, используемой при проверке значимости коэффициентов математической модели и оценки ее адекватности.

В результате математической обработки результатов экспериментов определяются коэффициенты *b* математической модели описывающей исследуемый объект в виде уравнения регрессии:

$$Y_R = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2, \qquad (110)$$

где $Y_R$ - расчетное значение выхода.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии (обычно с использованием критерия Стьюдента [127,128], при этом незначимые коэффициенты принимаются равными нулю, что упрощает вид и дальнейшее использование математической модели. Кроме того, проверка адекватности математической модели проводилась с использованием критерия Фишера [127,128].

Для практического использования математической модели, например для поиска оптимальных режимов, производится пересчет коэффициентов модели (100) для натурального масштаба входных переменных. Это осуществляется путем подстановки в (100) выражения (98):

$$X_1 = \frac{Z_1 - Z_1^0}{\Delta z_1} \text{ и } X_2 = \frac{Z_2 - Z_2^0}{\Delta z_2} \qquad (111)$$

После чего получаем уравнение:

$$Y_R = a_0 + a_1 \cdot Z_1 + a_2 \cdot Z_2 + a_{11} \cdot Z_1^2 + a_{22} \cdot Z_2^2 + a_{12} \cdot Z_1 \cdot Z_2, \qquad (112)$$

где вместо $Z_1$ и $Z_2$ подставляются реальные значения входов в диапазоне от $-\alpha$ до $\alpha$.

Для автоматизации обработки результатов нами была разработана специальная программа для персонального компьютера на базе системы MsExcel, используемая в среде системы MsWindowsXP. Программа

позволяет в ходе диалога получать необходимые результаты расчетов и обеспечивает поиск оптимальных режимов проведения процесса.

### 4.3 Исследование влияния кокса и кварцита на содержание кремния в ферросилиции

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

Входными параметрами (факторами) являлись:

К – Количество кокса, % от массы клинкера;

КВ - Количество кварцита, % от массы клинкера.

На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 16).

Таблица 16. Исходные данные для планирования экспериментов.

| | $X_1$ | $X_2$ | $Z_1$ | $Z_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Нижний уровень | -1 | -1 | 0,582 | 1,45 |
| Верхний уровень | +1 | +1 | 3,42 | 8,54 |
| Нулевой уровень | 0 | 0 | 2,00 | 5,00 |
| Интервал варьирования | Δ | Δ | 1,419 | 3,545 |
| Плечо + α | +1,44 | +1,44 | 4,00 | 10,00 |
| Плечо – α | -1,44 | -1,44 | 0 | 0 |

План и результаты проведенных экспериментов в натуральном масштабе переменных приведены в таблице 17.

Таблица 17. План и результаты экспериментов

| № опыта | К | КВ | $Si_ф$ экс |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,582 | 1,45 | 20 |
| 2 | 3,42 | 1,45 | 22,8 |
| 3 | 0,582 | 8,54 | 27 |
| 4 | 3,42 | 8,54 | 35,4 |
| 5 | 4,0 | 5,0 | 27 |
| 6 | 0,0 | 5,0 | 20,3 |
| 7 | 2,0 | 10,0 | 32,6 |
| 8 | 2,0 | 0,0 | 21 |
| 9 | 2,0 | 5,0 | 22,3 |
| 10 | 2,0 | 5,0 | 21,8 |
| 11 | 2,0 | 5,0 | 22,4 |
| 12 | 2,0 | 5,0 | 21 |
| 13 | 2,0 | 5,0 | 22 |

В таблице 18 приведены значения коэффициентов уравнений (61) и (62). Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все

коэффициенты оказались значимы. Использование критерия Фишера подтвердило адекватность математической модели.

Таблица 18. Коэффициенты уравнения регрессии.

| Натуральный масштаб | | Безразмерный масштаб | |
|---|---|---|---|
| a0 | 22,37 | b0 | 21,9 |
| a1 | -1,84 | b1 | 2,584 |
| a2 | -1,44 | b2 | 4,50 |
| a11 | 0,567 | b11 | 1,14 |
| a22 | 0,216 | b22 | 2,718 |
| a12 | 0,278 | b12 | 1,40 |

На основании данных таблицы уравнения регрессии в кодированной и натуральной форме имеют следующий вид:

Кодированный вид:

$$Si_ф = 21,9+2,584\cdot К+4,50\cdot КВ+1,14\cdot К^2+2,718\cdot КВ^2+1,4\cdot К\cdot КВ \qquad (113)$$

Натуральный вид:

$$Si_ф =22,37-1,84\cdot К-1,44\cdot КВ+0,567\cdot К^2+0,216\cdot КВ^2+0,2567\cdot К\cdot КВ \qquad (114)$$

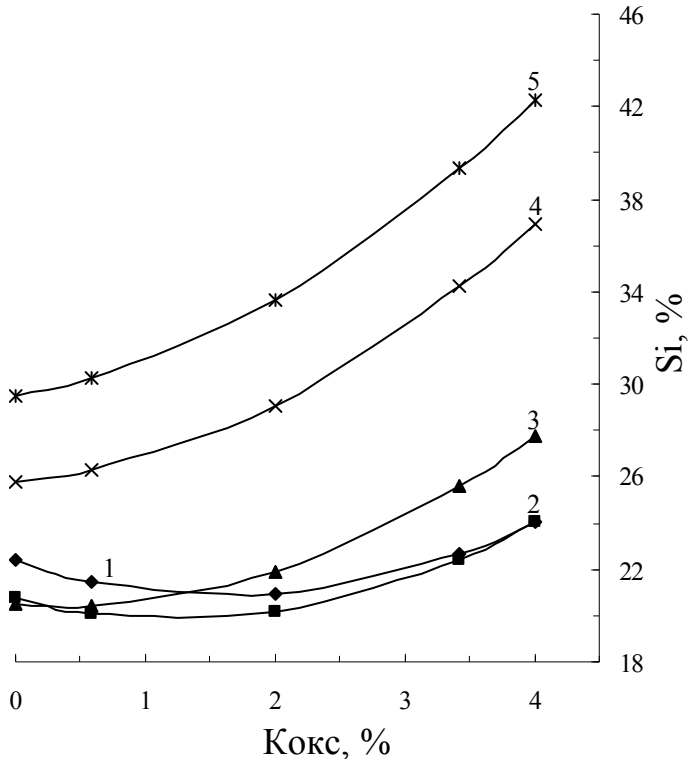
В таблице 19 приведены результаты сравнения результатов эксперимента и расчета по полученной математической модели, показывающие высокую точность модели (относительная ошибка не превышает 3,3%).

Таблица 19- Результаты расчета по математической модели и сопоставление их с экспериментальными результатами.

| № опыта | $Si_ф$,(экс.), % | $Si_ф$,(рас.), % | $Si_ф$,(экс.)- $Si_ф$,(рас.),% | Относительная ошибка, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 20,07 | -0,387 | -0,019 |
| 2 | 22,8 | 22,44 | 1,551 | 0,068 |
| 3 | 27 | 26,27 | 2,671 | 0,099 |
| 4 | 35,4 | 34,24 | 3,255 | 0,092 |
| 5 | 27 | 27,84 | -3,119 | -0,116 |
| 6 | 20,3 | 20,53 | -1,145 | -0,056 |
| 7 | 32,6 | 33,70 | -3,381 | -0,104 |
| 8 | 21 | 20,97 | 0,130 | 0,006 |
| 9 | 22,3 | 21,90 | 1,793 | 0,080 |
| 10 | 21,8 | 21,90 | -0,458 | -0,021 |
| 11 | 22,4 | 21,90 | 2,232 | 0,100 |
| 12 | 21 | 21,90 | -4,285 | -0,204 |
| 13 | 22 | 21,90 | 0,454 | 0,021 |
| Суммарная относительная ошибка, % | | | | -0,04 |

На рисунке 37 приведена информация о влиянии количества кокса и кварцита на марку ферросилиция. Исходя из [129], 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 38, из клинкера вельцевания возможно получение ферросилиция марок ФС20 и ФС25. Получение ферросилиция более высокой марки, возможно, лишь при более высоком расходе кокса и кварцита. Поэтому необходимо рассмотреть условия получения ферросилиция марок ФС 20 и ФС 25 при минимальном расходе дефицитного кокса и кварцита.

На рисунке 38 приведена информация о влиянии кокса и кварцита (при постоянном содержании клинкера) на поверхность отклика – содержание кремния в ферросилиции, из которого следует, что влияние кокса и кварцита 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 кварцита. Причем по мере увеличения содержания кокса влияние кварцита на содержание кремния усиливается, и поверхность имеет тенденцию резкого нелинейного роста.




Содержание кварцита: 1- 0%; 2- 1,45%; 3- 4,995%; 4- 8,54%; 5- 10%

Рисунок 37- Влияние количества кокса и кварцита на содержание Si в ферросилиции

Для определения границ составов шихты на содержание кремния в ферросилиции нами выполнены вертикальные сечения поверхности, показанные на рисунке 38 с получением изолиний содержания Si в ферросилиции с шагом в 2 %, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Полученные результаты приведены на рисунке 39, из которого следует, что ферросилиций марки ФС20 может быть получен в области составов, обозначенных плоскостью $BB_1CAA_1$ (исключая область $A_1BR$). Ферросилиций марки ФС25 может быть получен в области составов, ограниченных плоскостью $B_1DEFC$.

Необходимо отметить, что из клинкера вельцевания можно получить (при добавлении кокса и кварцита) ферросилиций с большим содержанием кремния (до 38 %).

Однако в виду того, что ферросилиций такой марки не выпускается ввиду рассыпания при хранении с выделением смеси сплавов, фосфина [129] нами рассматривался вариант получения ферросилиция марок ФС20 и ФС25.

С экономической точки зрения необходимо выбрать такие составы шихт, которые содержали бы меньшее количество кокса для получения ферросилиция большей марки. В связи с этим необходимо отметить, что при плавке только клинкера (в отсутствии кокса и кварцита) возможно получение ферросилиция с содержанием 21-22,4% Si. В перерабатываемом клинкере содержание железа составляет 22,8%, Si –7,56% ($SiO_2$-16,2%) и C-17,3%. Характерной особенностью клинкера является присутствие в нем восстановленного и карбидного железа, на долю которых приходится до 90 % всего железа [3]. При электроплавке железо практически нацело переходит в ферросилиций (из 160 г – 22 г). При содержании Fe в ферросилиции 76 % масса ферросилиция составила 28,9 г. При содержании Si в ферросплаве 21,5 % масса Si в ферросплаве составила 6,22 г. Т.е. степень перехода Si в сплав составила 82,3%. Поэтому в шлаке после электроплавки клинкера остается непрореагировавший углерод (в среднем ≈7-9 %), рациональное использование которого может быть достигнуто добавлением в шихту кварцита. Этот прием позволит увеличить тугоплавкость шихты и уменьшить потери времени испарения. По рисунку это может быть осуществлено по оси ординат (при содержании кокса = 0). Такие условия создаются вдоль оси ординат. Т.е. вводя в шихту кварцит в количестве 6,7-10 % от массы клинкера. Содержание Si в сплаве можно несколько увеличить (от 21 до 23%) если к клинкеру добавить 2,7-4% кокса. В этом случае в электропечи создаются условия для более полного восстановления Si вследствие увеличения тугоплавкости шихты и уменьшения вспенивания шихты и потерь Si с газовой фазой. По всей вероятности подшихтовка кокса необходима и к системе клинкер-кокс. В этом случае можно работать с шихтой с меньшим содержанием кварцита.

Выбор состава шихты для получения ферросилиция во многом зависит от технологической возможности ее электроплавки, степени

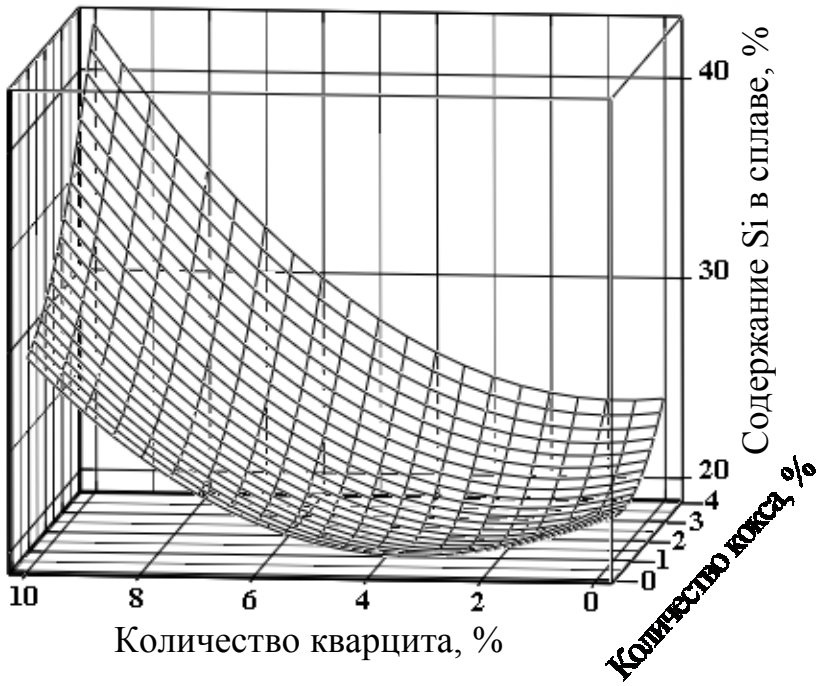
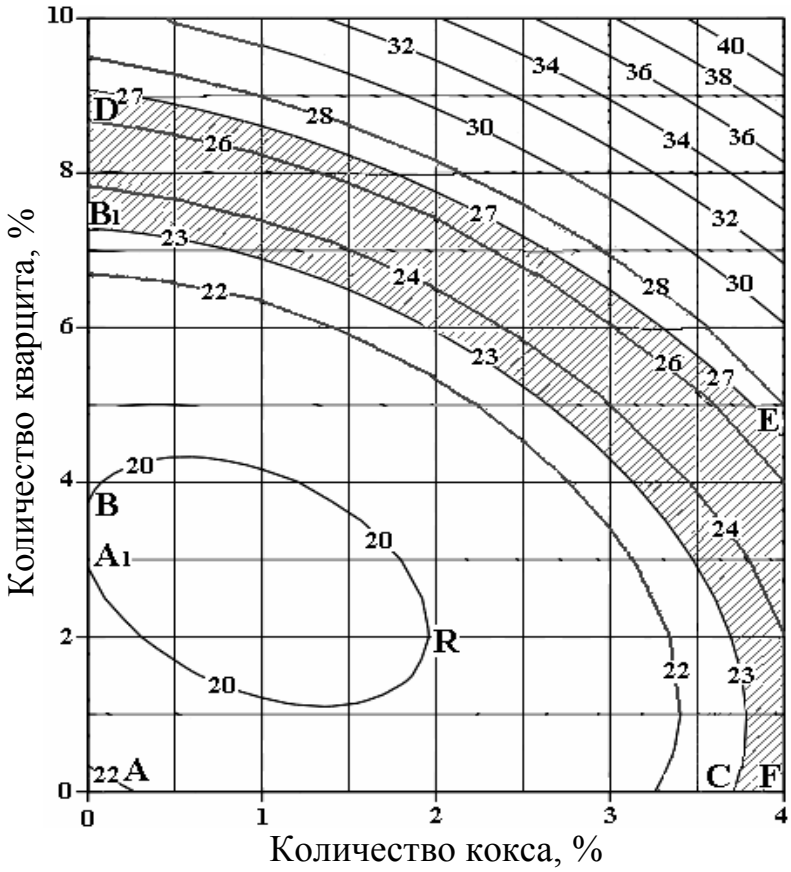



Рисунок 38- Влияние кокса и кварцита на поверхность отклика-содержание Si в ферросилиции




Цифры на линиях- содержание Si (%) в ферросплаве

Рисунок 39- Влияние количества кварцита и кокса на форму изолиний содержания Si в ферросилиции

стабильности электрического режима, физическими свойствами шихтовых компонентов. При выплавке ферросилиция из клинкеров вельцевания основная трудность заключается в организации восстановления кремния. Клинкер вельцевания, имеющий температуру плавления не менее 1350-1380$^0$С, в условиях электроплавки, когда минимальная температура начала восстановления $SiO_2$ составляет для ФС20 и ФС25 1530-1600$^0$С [130] (а в эл. печи она составляет 1650-1700$^0$С) находится в перегретом состоянии. Это является следствием того, что в эл. печи получают опережающее развитие плавление клинкера, а не восстановление из него кремния. В этом случае процесс протекает по схеме $[SiO_2]_ж$+2C=Si+2CO, т.е. по жидкофазному механизму (восстановления). Кроме того, с появлением расплава в ванне снижается удельное электрическое сопротивление, происходит расслоение шихты (в т.ч. всплытие кокса на поверхность расплава), приводящее к осложнению хода печи, его режима. Причем эти осложнения обостряются при выплавке из расплавов ферросилиция высокой марки.

(Исследование влияния кокса и кварцита на содержание кремния в ферросилиции опубликовано нами в [131, 132].)

### 4.4 Строение печной ванны. Получение ферросилиция средней и высокой марок

Важной технологической характеристикой электротермических процессов является строение ванны печи и, в частности, строение реакционного тигля, определяемое физико-химическими свойствами шихтовых компонентов и продуктов процесса, а также режимом электроплавки. С целью определения строения печной ванны нами было проведено фотографирование разреза тигля (после его остывания в течение 15-20 часов) [133].

На рисунке 40 приведена фотография разреза тигля, полученного после электроплавки шихты, не содержащей кокс и кварцит. Как следует из фотографии, в реакционном тигле хорошо просматриваются металлизированная фаза, шлаковая фаза и верхний слой с вкраплениями кокса. Необходимо отметить, что электроплавка клинкера сопровождалась кипением расплава. Однако электрический режим был относительно стабильным с колебанием тока на 5-8%. Полученный при этом ферросилиций содержал 22,4% кремния и соответствовал марке ФС-25.

На рисунке 41 приведена фотография разреза тигля, полученного при плавке шихты содержащей 91,4% клинкера, 4,9% кварцита и 3,7% кокса (опыт №5 по таблице 17). Как следует из рисунка, в реакционном тигле наблюдается разделение фаз между шлаком и металлизированной фазой. В верхней части фаза содержала вкрапления углерода. При электроплавке наблюдалось кипение – разбрызгивание расплава. Расплав обладал низкой вязкостью. После расплавления шихты наблюдались колебания тока на 8-

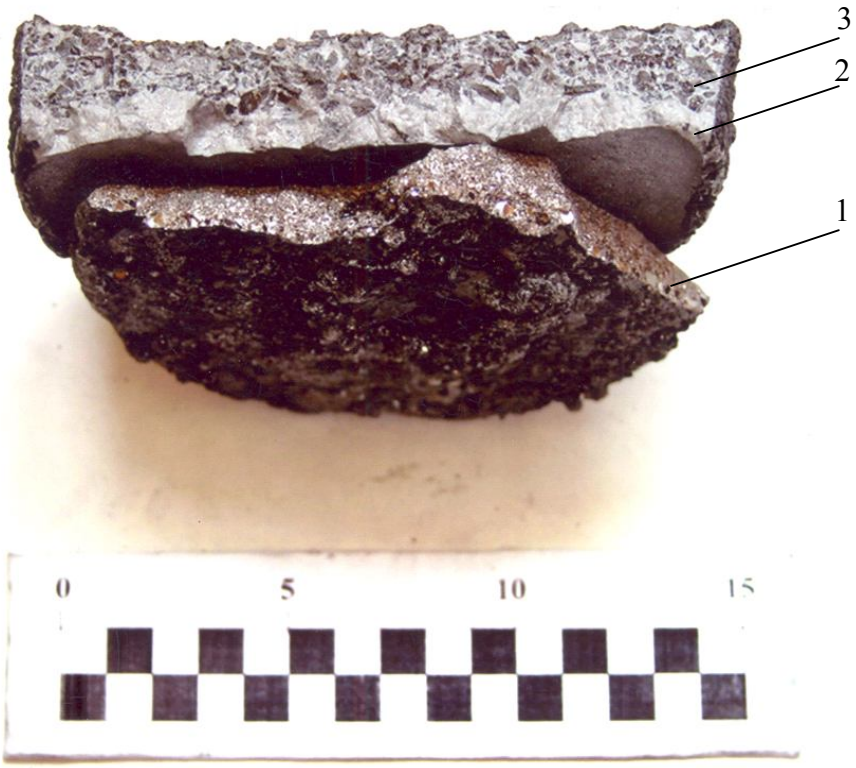
12%. Полученный ферросилиций соответствовал марке ФС-25 и содержал 27% кремния.

На рисунке 42 приведена фотография разреза тигля, полученного при электроплавке шихты, состоящей из 93% клинкера, 5,1% кварцита и 1,5% кокса. Как следует из рисунка, в реакционном тигле происходит удовлетворительное расплавление металлизированной фазы от шлака и не прореагировавшей шихты, в которой имеются вкрапления кокса.

Вся шихта при электроплавке находилась в расплавленном состоянии. При плавке наблюдались выплески расплава. Колебания тока составляли 10-18%. Полученный ферросилиций содержал 22,8% Si, т.е. соответствовал марке ФС-20.

На рисунке 43 приведена фотография разреза тигля, полученной при электроплавке шихты содержащей 88,6% клинкера, 1,8% кокса и 9,6% кварцита (опыт №7). Как и в предыдущих случаях наблюдается удовлетворительное расслаивание в ванне на металлизированную фазу, шлак и верхний слой. При электроплавке наблюдалось выплескивание расплава. Электрический режим был мало стабильным, чем в предыдущих случаях с колебаниями тока 15-20%. Полученный ферросилиций содержал 32,6% Si.

Для получения ферросилиция марки ФС 45 нами была проведена электроплавка шихты, содержащей 75% клинкера, 7% кокса и 18% кварцита.




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 40- фотография разреза тигля, при электроплавке клинкера вельцевания в отсутствии кварцита и кокса




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 41- фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 91,4% клинкера, 4,9% кварцита, 3,7% кокса




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 42- фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 93% клинкера, 5,1% кварцита, 1,9% кокса




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 43 - фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 88,6% клинкера, 9,6% кварцита, 1,8% кокса

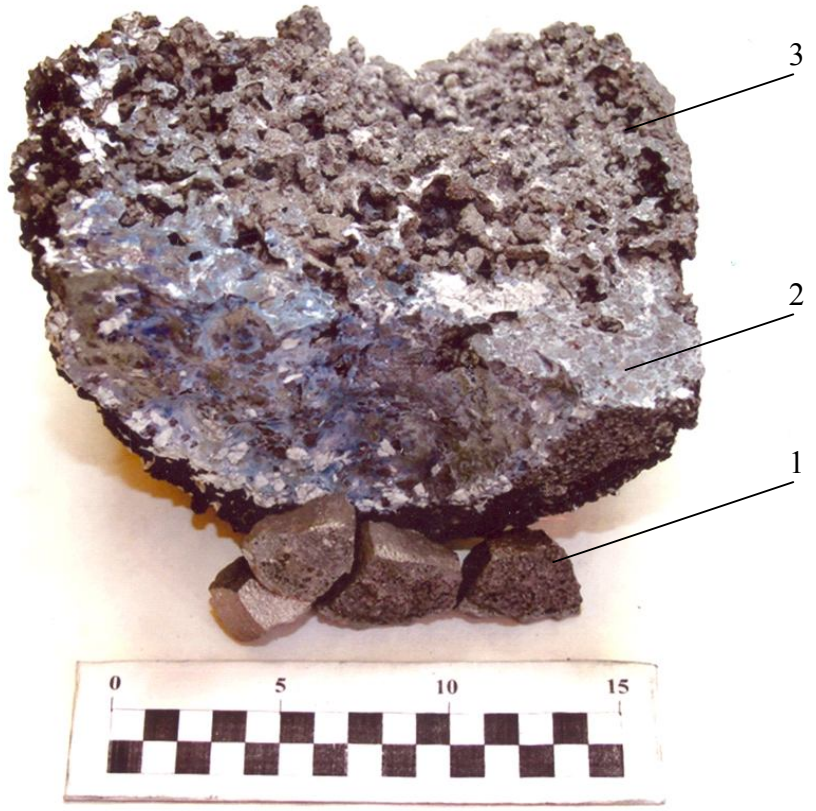
На рисунке 44 представлена фотография разреза тигля, полученного при плавке вышеупомянутой шихты. Как следует из рисунка, шлак был в этом случае более темного цвета. Расслаивание фаз наблюдалось также. На протяжении электроплавки выплескивание было менее интенсивным, расплав был более вязким в сравнении с предыдущими плавками. Колебание тока составляло до 25-30%. Однако, несмотря на то, что шихта была составлена на получение ферросилиция марки ФС 45, фактически был получен ферросилиций марки только ФС 25

Нами была предпринята попытка получения ферросилиция марки ФС 65. С этой целью была проплавлена шихта, состоящая из 44% клинкера, 40% кварцита и 16% кокса. Фотография разреза тигля электроплавки шихты, приведена на рисунке 45, из которого следует, что ванна печи представлена 3 слоями: Шлаковая фаза, металлизированная и конгломерата шихты. Шлак обладал большой вязкостью. Наблюдалось налипание верхнего слоя шихты на электрод. Электрический режим характеризовался большой нестабильностью, с колебаниями тока до 70-80%. В некоторых случаях наблюдалась потеря фазы. Печь работала в дуговом режиме, с характерным для дуги звуком. При электроплавке был получен сплав с содержанием кремния 39,4%. Т.е. ферросилиций марки ФС 65 в печи не образуется.




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 44- фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 75% клинкера, 18 % кварцита, 7% кокса.




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 45- фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 44% клинкера, 40% кварцита, 16% кокса.




1- сплав, 2- шлак, 3-шихта

Рисунок 46- фотография разреза тигля, при электроплавке шихты, состоящей из 44% клинкера, 47% кварцита, 9% кокса.

Практически подобная картина наблюдалась и при электроплавке шихты содержащей 44% клинкера, 47% кварцита и 9% кокса (шихта была составлена на получение ферросилиция с содержанием в сплаве кремния ≈ 70%, рисунок 46). Колебания тока были до 85-90%. Печь работала в прерывном 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 32,6% кремния.

Таким образом, тигельные плавки клинкера вельцеванием 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, развитию дугового разряда в печи, которые не обеспечивают получение прогнозируемой марки. Поэтому для проведения укрупнено-лабораторных опытов по электроплавке клинкера вельцевания в непрерывном режиме

рекомендуются шихты, обеспечивающие получение ферросилиция марок ФС-20 и ФС-25.

1) Не содержащая кокс:

– Клинкер 100%;

– клинкер 92,6%, кварцит – 7,4%;

– клинкер 90,9%, кварцит – 9,1%;

2) Не содержащая кварцит:

- клинкер 96,2%, кокс –3,8%;

3) Содержащая кварцит и кокс:

- клинкер 90,9%, кварцит –7,2%, кокс –1,9%;

- клинкер 91,7%, кварцит –4,6%, кокс –3,7%.

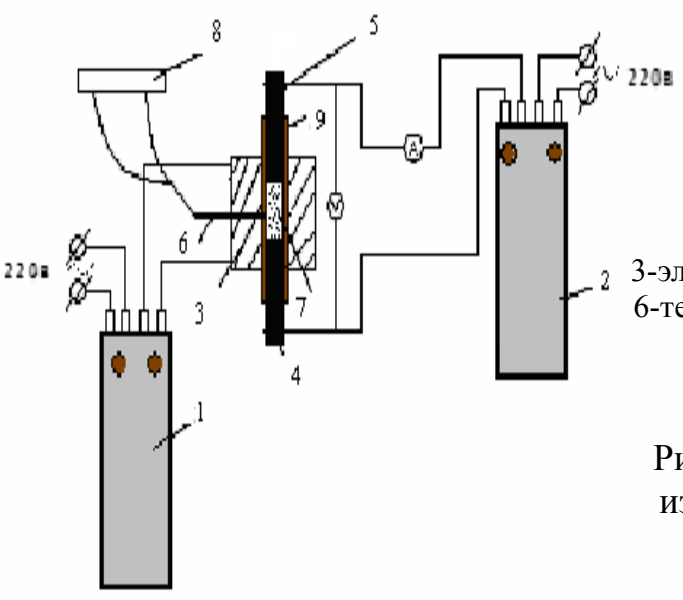
Кроме этого необходима дополнительная проверка возможности получения ферросилиция марки ФС45 в непрерывном режиме при работе с закрытым колошником и отработкой режима загрузки шихты и слива шлака, ферросилиция.

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%.

**5 Электросопротивление клинкера**

Для определения возможности переработки клинкера электротермическим методом необходимо определение его электротехнических свойств, в частности электропроводности в твердом состоянии. С этой целью в настоящей работе приводятся результаты исследования влияния температуры и давления на электропроводность Ачисайского клинкера.

Электропроводность твердого клинкера определялась контактным методом на токе промышленной частоты с использованием самопишущих амперовольтметров марки Н 390, классом точности 2,5%. Напряжение на электроды подавалась от трансформатора РНО-250. В качестве измерительных электродов использовали графит. Измерительная ячейка имела диаметр 4,3см и высоту 6 см. Нагрев клинкера в кварцевой ячейке осуществлялся карборундовыми нагревателями. Температура клинкера измерялась термопарой, в качестве регистрирующего прибора использовали милливольтметр марки МПП-154 М. Схема установки приведена на рисунке 47.




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

Рисунок 47- Схема установки для изучения электросопротивления шихты

Исследования проводились с клинкером, содержащим Zn-0,66%; Pb-0,14%; Fe–16,8%; Cu – 0,17; S – 1,01%; $SiO_2$–22,4%; $Al_2O_3$–4,8%; CaO–19%; MgO–7,6%; C-17,3% и имеющим следующий гранулометрический состав.

| Фракция, мм | <1,0 | 1-3 | 3-5 | 5-7 | 7-10 | >10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание фракции, % | 11 | 15 | 21 | 22 | 15 | 16 |

Исследование проводилось в температурном интервале 460-800 $^0$C при давлениях 0,19кг/см$^2$, 0,37кг/см$^2$, 0,52кг/см$^2$. Верхний предел температуры был выбран в связи с тем, что при температуре T>800 $^0$C наблюдалось частичное оплавление клинкера. Интервал давлений был выбран исходя из опыта работы ферросплавных производств [134].

Удельное электросопротивление (ρ) определялось по формуле: $\rho=(U/I)\cdot(S/h)$,

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, поэтому р (ом·см) определялось из выражения

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

На рисунке 48 и в [135] приведена информация о влиянии температуры и давления на удельное электросопротивление из которого следует, что по мере увеличения температуры и давления удельное электросопротивление клинкера уменьшается. При температурах 460 - $600^oC$ удельное сопротивление клинкера велико и составляет от 60 до 1,4 МΩ·см (рисунок 48а), в температурном интервале от 600 до $770^0C$ ρ изменяется от 1400 до 0,45 КΩ·см (рисунок 48б) и в температурном интервале 770- $800^0C$ ρ изменяется от 450 до 4,09 ом·см.

Клинкер вельцевания – это гетерогенная система состоящая из углерода (17-20%) и компонентов пустой породы (20 – 23% $SiO_2$; 4– 6% $Al_2O_3$;17–19%; CaO; 6–8% MgO) [3]. Его сопротивление определяется как собственно проводимостью коксовых включений, клинкерных составляющих, так и контактных сопротивлений между ними. Известно,что ρ металлургических коксов колеблется от 2,4 до 9,9 ом·см, тогда как собственное удельное электросопротивление кусочков кокса составляет 0,012- 0,02 ом·см [136]. При этом сопротивление насыпного кокса определяется цепочкой контактных сопротивлений между частичками кокса. При увеличении давления происходит смятие шероховатостей в местах контакта. При этом число контактов уменьшается, поэтому уменьшается и удельное электросопротивление [134]. В виду того, что до 750 $^0C$ удельное сопротивление клинкера большое (>100ом·см), нами детально исследовано влияние температуры и давления на электросопротивление в температурном интервале 770-800 $^0C$. На рисунке 49 приведены зависимости $\ln\rho = f(T)$ для различных давлений. При этом математическая форма зависимостей $\ln\rho=f(T,P)$ описывается уравнением $\rho=\exp[A-B\cdot T]$:

Для $P_1=0{,}19кг/см^2$ $\rho = \exp[93.61 - 0{,}1138\cdot T]$;

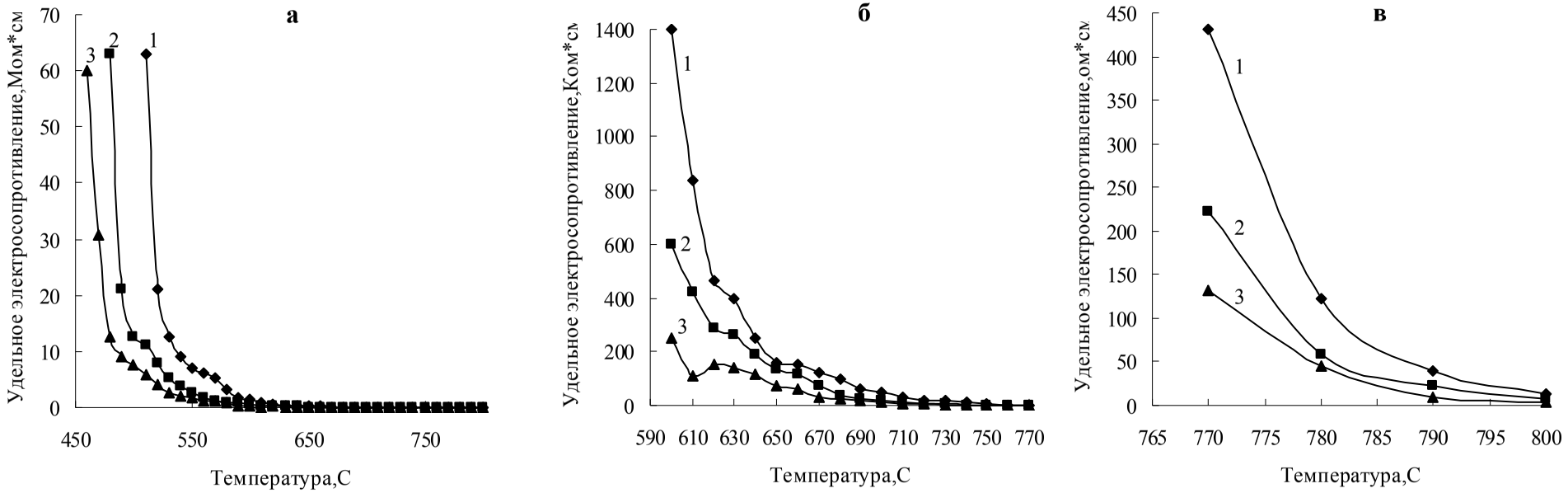
Для $P_2=0{,}37кг/см^2$ $\rho = \exp[93{,}625 - 0{,}1148\cdot T]$;

Для $P_3=0{,}52кг/см^2$ $\rho = \exp[96{,}625 - 0{,}1191\cdot T]$.

Как следует из полученных уравнений коэффициенты А и В уравнений при увеличении давления имеют возрастающий характер. При этом зависимости коэффициентов А и В уравнений от давлений имеют вид:

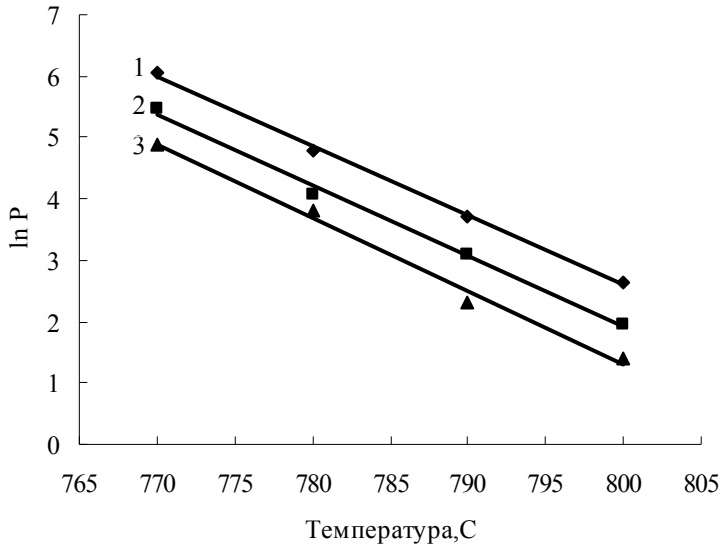
$$A=\exp(4{,}5167 + 0{,}0932\cdot P);$$

$$B=0.1102+0.0157\cdot P.$$




1- давление 0,19 кг/см$^2$; 2- давление 0,37 кг/см$^2$; 3- давление 0,52 кг/см$^2$

Рисунок 48- Влияние температуры и давления на изменение удельного сопротивления клинкера




1- давление 0,19 кг/см$^2$; 2- давление 0,37 кг/см$^2$; 3- давление 0,52 кг/см$^2$

Рисунок 49- Влияние температуры и давления на Р клинкера в координатах ln ρ -Т

Подставляя последние уравнения в уравнение $\rho = \exp [A-B\varphi \cdot T]$ получили следующее обобщенное уравнение изменения удельного электросопротивления клинкера от температуры и давления:

$$\rho = \exp [\exp(4{,}5167+0{,}0932 \cdot P)-(0{,}1102+0{,}0157 \cdot P) \cdot T] \quad (115)$$

В таблице 20, приведены значения ρ клинкера по экспериментальным данным и по формуле, из которой следует, что расхождение ( $\Delta\rho$) между $\rho_{эксп.}$ и $\rho_{расч.}$ не превышает ±5%.

Таблица 20- Влияние температуры и давления на изменение удельного электросопротивления (экспериментального и расчетного).

| Давление, кг/см$^2$ | Источник значения ρ | Удельное электросопротивление клинкера (ом·см ) при температурах | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 770$^o$С | 780$^o$С | 790$^o$С | 800$^o$С |
| 0,19 | По эксперименту | 430,30 | 126,02 | 40,59 | 14,01 |
| | По формуле 8 | 410,52 | 132,37 | 42,68 | 13,76 |
| | ±Δρ % | +4,6 | -4,8 | -4,9 | +1,8 |
| 0,37 | По эксперименту | 221,41 | 67,17 | 21,76 | 7,10 |
| | По формуле 8 | 225,34 | 70,63 | 22,14 | 6,77 |
| | ±Δρ % | -1,7 | -4,9 | -1,7 | +4,6 |
| 0,52 | По эксперименту | 132,66 | 44,80 | 12,43 | 4,10 |
| | По формуле 8 | 139,50 | 42,71 | 13,08 | 4,00 |
| | ±Δρ % | -4,9 | +4,7 | -5,0 | +2,4 |

Наряду с удельным электросопротивлением важной характеристикой для токопроводящих систем является энергия активации электрической проводимости, необходимая для переноса токаносителя в местах контакта твердых частиц. С удельной электропроводностью (æ) она связана выражением: $æ = æ_o \cdot \exp[-E/RT]$.

Зависимость для $\ln æ = f(1/T)$ для давления 0,19 кг/см$^2$ приведена на рисунке 50. Определенная по формуле $E = tg\varphi \cdot 1{,}98 \cdot 4{,}19$ кажущаяся энергия активации электрической проводимости составила 1039 кДж.

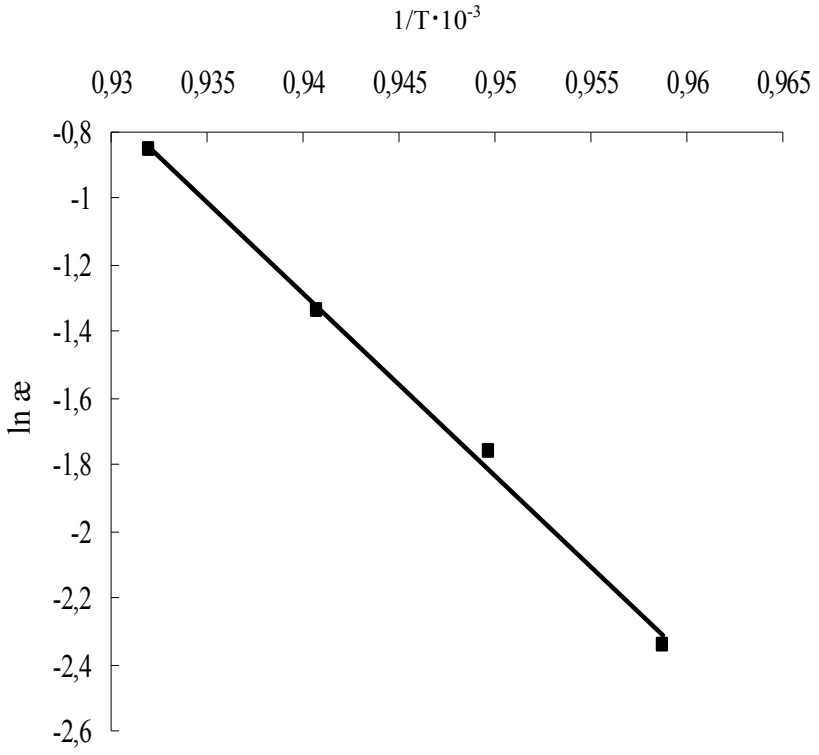



Рисунок 50 - Зависимость ln æ клинкера от 1/T

**6. Взаимосвязь напряжения и мощности при электроплавке клинкера**

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 $U_П = c \cdot P_П^{\,n}$

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 [137]. Цель настоящей работы заключается в определении типа оптимального электрического режима электроплавки клинкера вельцевания Ачисайских цинковых руд с получением ферросилиция и определения (на этой основе) зависимости

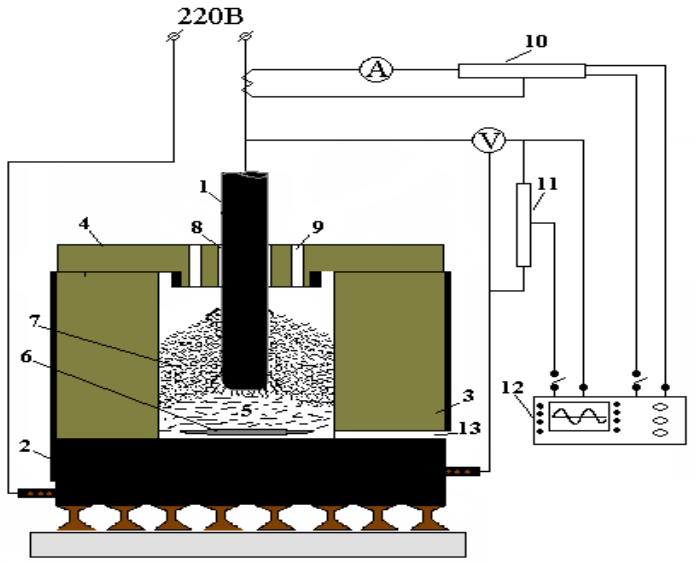
$$U_П = f(P_n)$$

Основным методом исследования электрического режима печей является метод осцилографирования, позволяющий по виду осциллограмм определить степень развития дугового разряда в ванне. Схема осцилографирования приведена на рисунке 51. Исследования проводили на установке, состоящей из одноэлектродной печи объемом 0,036м$^3$, (*L=0,3*м, *h=0,4*м). 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. [138]

На рисунке 52 приведены осциллограммы начала и конца розжига печи на коксике *d*= 2-3 см, из которого следует, что собранная установка надежно обеспечивает фиксацию присутствия дугового разряда. В начале розжига дуговой разряд по форме кривой напряжения относится к дуге с двумя пиками и провалом, и в период окончания розжига – к дуге с одним явным пиком [134]. Это объясняется тем, что в конце розжига (τ=2 часа) под электродом пространство достаточно хорошо прогрелось и газовое пространство обладает достаточной степенью ионизации для устойчивого горения дуги.

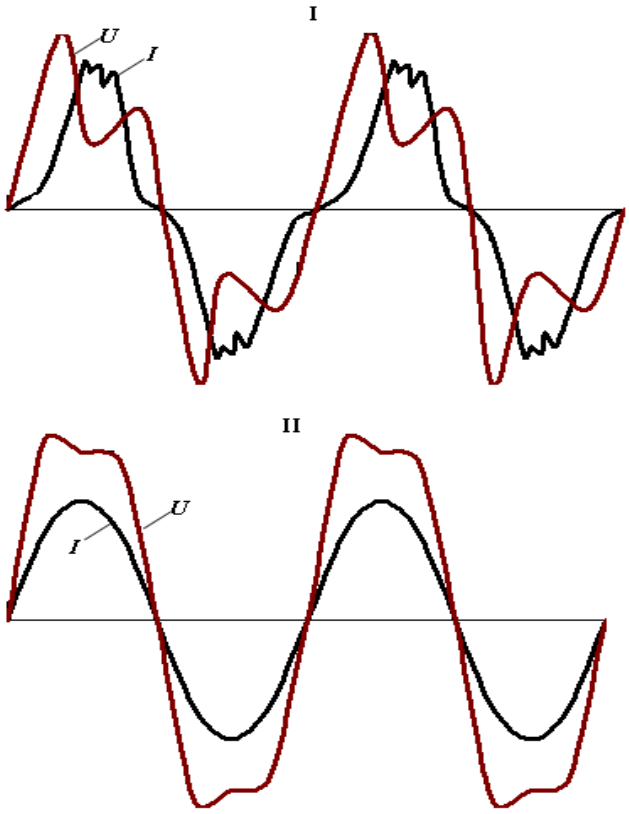
На рисунке 53 приведена осциллограмма электроплавки клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды, содержащего 18%$SiO_2$; 4,5%$Al_2O_3$; при постоянной мощности трансформатора равной 28 квт, но с различным заглублением электрода в расплав, а следовательно с различными напряжением и током.

Как следует из рисунка 53 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 0,166 электропечь при U=40В и I=700А работает в достаточно явном дуговом режиме (имеются два максимума на кривой напряжения и отклонения тока от синусоиды при переходе его через ноль).



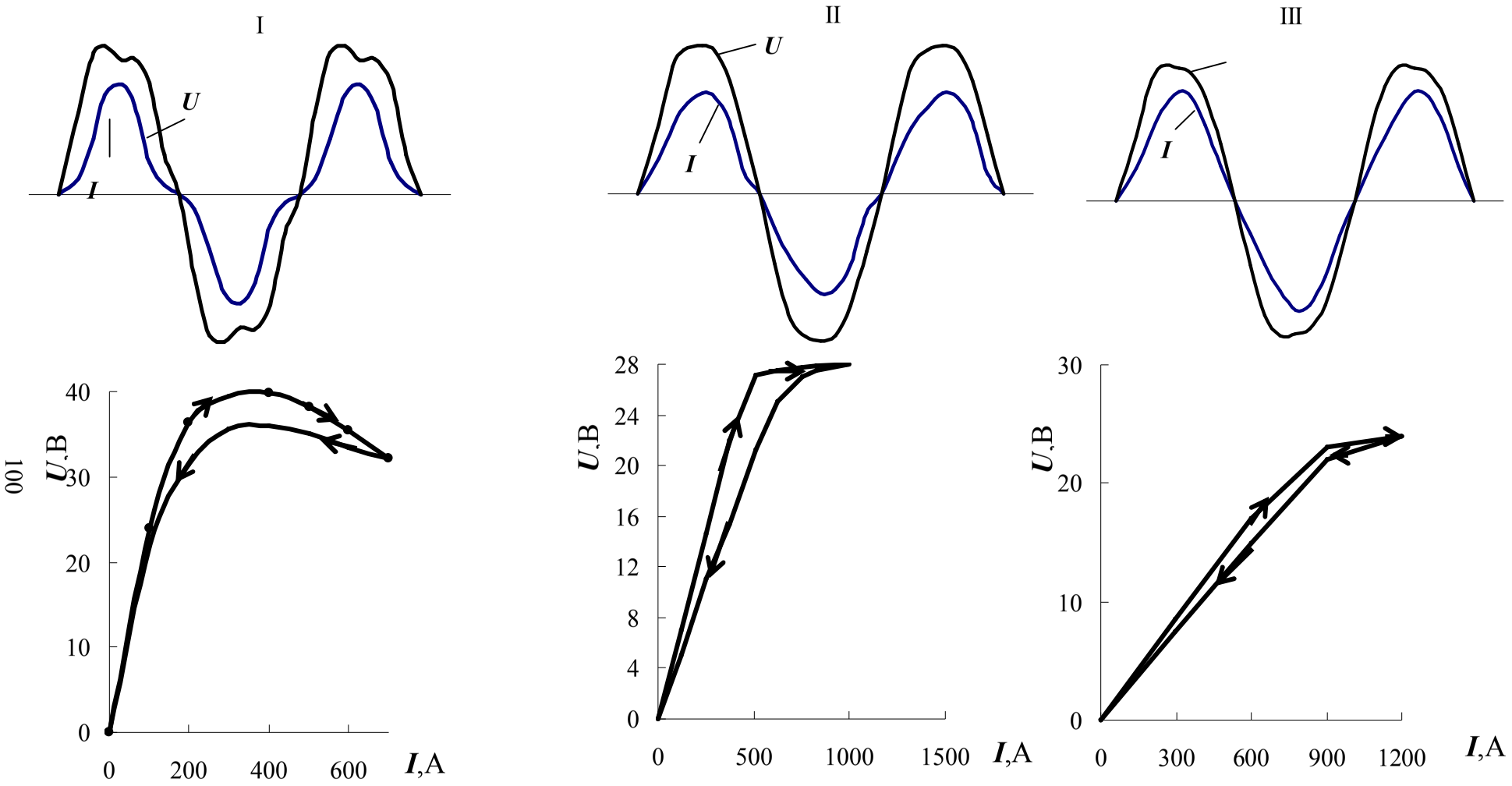

1– графитированный электрод, 2- углеграфитовая подина, 3– хромомагнезитовая футеровка, 4- крышка, 5 – расплав, 6 – ферросплав, 7 – клинкер, 8 – отверстие для загрузки шихты, 9 – отверстие для вывода газов, 10, 11– шунты, 12- осциллограф С1-55, 13- летка

Рисунок 51- Схема установки исследования режима электроплавки клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды.




I- начало розжига (*I*=750А, *U*=40В); II- окончание розжига (*I*=800А, *U*=40В)

Рисунок 52- Осциллограмма силы тока (*I*) и напряжения (*U*) розжига печи на коксике




I- ***I***=700А, ***U***=40В; II - ***I***=1000А, ***U***=28В; III - ***I***=1200А, ***U***=24В;

Рисунок 3- Осцилограммы силы тока (***I***), напряжения (***U***) и вольт-амперная характеристика электроплавки клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды

В этом режиме плавки динамическая вольт-амперная характеристика имеет сильное отклонение от прямой линии (и даже горизонтальные участки), обусловленное наличием дугового разряда (рисунок 4). При этом режиме степень восстановления Si из клинкера составила 94,6%. Однако в ферросплав перешло только 66,4% Si. Остальное его количество (28,2%) перешло в газовую фазу в виду высокой среднемассовой температуры в зоне дуги, связанной с потенциалом ионизации Si (7,946) и Fe (7,836) [139] формулой Хренова [137]:

$$T_д = \frac{800 \cdot (U_{Si} - U_{Fe})}{2} \qquad (116)$$

и равной 6308К, которая значительно превышает температуру кипения Si (2953К) [136].

На рисунке 53 приведены кривые напряжения и тока, а также вольт-амперная характеристика электроплавки клинкера вельцевания при $h_э$=3,0см и соотношении $h_э/d_э$=0,4, силе тока 1000А и напряжении 28В. Как следует из рисунка кривые напряжения имеют форму незаконченной синусоиды, а токовая кривая небольшие искажения при переходе тока через ноль. Это, а также нелинейная вольт-амперная характеристика, свидетельствует о том, что при $h_э/d_э$=0,4, I=1000А и U=28В в ванне существует дуговой разряд не большой интенсивности. В этих условиях степень восстановления Si составила 90,6%, а в ферросплав перешло 83,3% Si. Потери Si с газом составили 7,3%.

При более глубоком погружении электрода в расплав (при $h_э/d_э$=0,66 и I=1200А, U=24В) кривая тока носит почти синусоидальный характер, а кривые напряжения имеют небольшие горизонтальные участки при рисунок 53. О слабом развитии дугового разряда в этом случае свидетельствует вольт-амперная характеристика (рисунок 54), имеется малый гистерезис и наибольшее отклонение от прямой линии. В этом режиме печь работает в смешанном режиме (с большой долей режима сопротивления). При этом степень восстановления Si составила 74,3%. В сплав перешло 69,7% Si, а вгазовую фазу 4,6%. Не высокая степень восстановления Si в этом случае объясняется практически отсутствием дугового разряда и недостаточно высокой температуры в зоне реакции.

На основании полученных результатов получены зависимости степени восстановления ($\alpha_в$) Si и степени перехода ($\alpha_с$) Si в сплав от $h_э/d_э$:

$$\alpha_в(Si) = 91{,}302 + 35{,}175 \cdot h_э/d_э - 92{,}327 \cdot (h_э/d_э)^2; \qquad (117)$$

$$\alpha_{спл}(Si) = 37{,}492 + 215{,}63 \cdot h_э/d_э - 252{,}77 \cdot (h_э/d_э)^2. \qquad (118)$$

Полученные данные показывают, что наиболее благоприятный режим переработки клинкера на ферросилиций характеризуется U=28В, I=1000А и $h_э/d_э$=0,4. Поэтому представляется возможным определить зависимость:

$$U_n = f(P_n)$$

Приняв для исследуемого шлакового процесса n=0,25 [137] и учитывая, что для экспериментальной печи cosφ=0,9 и ξ= 0,86 получим выражение для расчета $U_n := C \cdot (U \cdot I \cdot \cos\varphi \cdot \xi)^{0,25}$ .

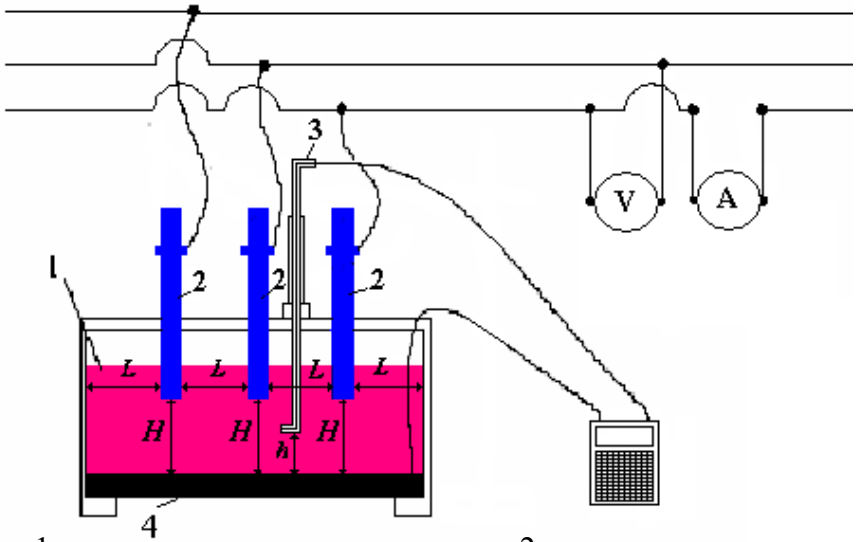
Откуда $$C = \frac{U_n}{(U_n \cdot I \cdot \cos\varphi \cdot \xi)^{0,25}} = \frac{28}{(28 \cdot 1000 \cdot 0,9 \cdot 0,86)^{0,25}} = 12,98 . \qquad (119)$$

Т.е выражение зависимости $U_n = f(P_n)$ имеет вид: $U_П = 12,98 \cdot P_П^{0,25}$.

**7 Моделирование распределения мощности в ванне электропечи**

Электротермическая переработка сырья связана с прохождением тока через расплавляемый материал и нагревом его до определенной температуры. В связи с этим для рационального ведения электротермического процесса необходимо изучение закономерностей выделения мощности в различных зонах ванны руднотермической печи, которая в свою очередь зависит от геометрических параметров печи, электрического режима и свойств компонентов шихты [129,140,141]. В работах [100,142,143] показано, что новым направлением в электротермии цветных металлов и ферросплавов может стать технология переработки некондиционных, необогатимых руд и техногенных отходов с отгонкой цветных металлов и выплавкой ферросплавов.

В настоящей работе на модельной установке, изучено распределение мощности в ванне имитирующей прямоугольную рудовосстановительную печь. Посредством изучения состава шлака, образуемого при выплавке ферросилиция из клинкеров вельцевания нами был подобран электролит, удельная электропроводность которого соответствовала удельной электропроводности расплава при получении ферросилиция из клинкера вельцевания [144]. В статье приведены результаты моделирования распределения мощности в прямоугольной ванне, применительно к электроплавке клинкеров вельцевания. Распределения тока и напряжения в ванне исследовали на водяной модели (рисунок 54) при допущении, что проводимость (æ) расплава в ванне печи постоянна и составляет 0,337 ом$^{-1}$•см$^{-1}$, чему соответствует 20% раствор $NH_4Cl$ при температуре 20$^{o}$C. Ванна лабораторной установки, заполненная 20% раствором хлорида аммония с опущенными тремя электродами была по размерам геометрически подобна промышленной печи, выплавляющей ферросилиций.




1-ванна с исследуемым раствором, 2-электроды,
3-передвижной щуп, 4-металлическая пластинка

Рисунок 54- Схема лабораторной установки

Значения тока и напряжения в ванне замерялись с помощью подвижного щупа, соединенного через чувствительный амперовольтмер. Схема, показанная на рисунке 54, позволяла измерять напряжение и силу тока в любой точке расплава. Для координации щупа в пространстве, применялась система специальной конструкции, фиксируемой на крышке ванны. Модель питалась трехфазным током от трансформатора, позволяющего регулировать напряжение в пределах от 0 до 200 в. При различном положении электродов в электролите, имитирующем расплав, посредством щупа определялись сила тока и напряжение. Мощность определялась по формуле $W = I \cdot U \cdot \cos\varphi$, где: $I$-сила тока; $U$ - напряжение; $cos\varphi$ -коэффициент мощности.

Учитывая, что максимальная мощность выделяется на электроде относительное значение мощности в исследуемой точке ванны ($W_i$) определяли из выражения:

$$W_i = \frac{I_i \cdot U_i \cdot \cos\varphi}{I_0 \cdot U_0 \cdot \cos\varphi} \cdot 100 = \frac{I_i \cdot U_i}{I_0 \cdot U_0} \cdot 100$$

где: $I_0$, $I_i$ -сила тока на электроде и в исследуемой точке объема ванны;

$U_0$ , $U_i$ - напряжение на электроде и в исследуемой точке объема ванны.

Все линейные размеры в работе приводились к диаметру электрода и определялись по формулам:

$$L_i = n \cdot d_{эл.}; \qquad H_i = n \cdot d_{эл.}; \qquad h_i = n \cdot d_{эл.}$$

где: $L$-расстояние от электрода до точки замера (передвижного щупа) по горизонтали;

$H_i$– местоположение электрода,-(определялось как расстояние от торца электрода до подины модельной печи);

$h_i$- местоположение точки замера, определялось как расстояние от точки замера (передвижного щупа) до подины модельной печи;

$d$ - диаметр электрода;

$n$- кратность диаметра электрода.

Исследования проводили методом планирования эксперимента с использованием рототабельного плана второго порядка [127]. Параметрами оптимизации служила степень выделения мощности в ванне печи $W$, а в качестве переменных факторов расстояние от электрода до точки замера ($L_i$) по горизонтали, расстояние от торца электрода до низа печи ($H_i$) и от точки замера до низа печи ($h_i$). В таблице 21 приведены уровни и интервалы варьирования переменных.

Количество опытов определялось из выражения: $N=2^к+2к+6$, где к - количество факторов. В нашем случае $N=2^3+2\cdot3+6=20$ опытов. В таблице 22 приведена матрица планирования и результаты экспериментов.

Таблица 21- Уровни и интервалы варьирования переменных факторов.

| Уровни | $X_1$ | $X_2$ | X3 | $L_i$ | $H_i$ | $h_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Основной | 0 | 0 | 0 | 1,38 | 1,405 | 1,165 |
| Интервал варьирования | Δ | Δ | Δ | 0,762 | 0,737 | 0,693 |
| Верхний | +1 | +1 | +1 | 2,142 | 2,142 | 1,858 |
| Нижний | -1 | -1 | -1 | 0,618 | 0,668 | 0,472 |
| «Звездное» плечо | +1,68 | +1,68 | +1,68 | 2,662 | 2,645 | 2,331 |
| «Звездное» плечо | -1,68 | -1,68 | -1,68 | 0,098 | 0,165 | -0,001 |

Таблица 22- Матрица планирования и результаты

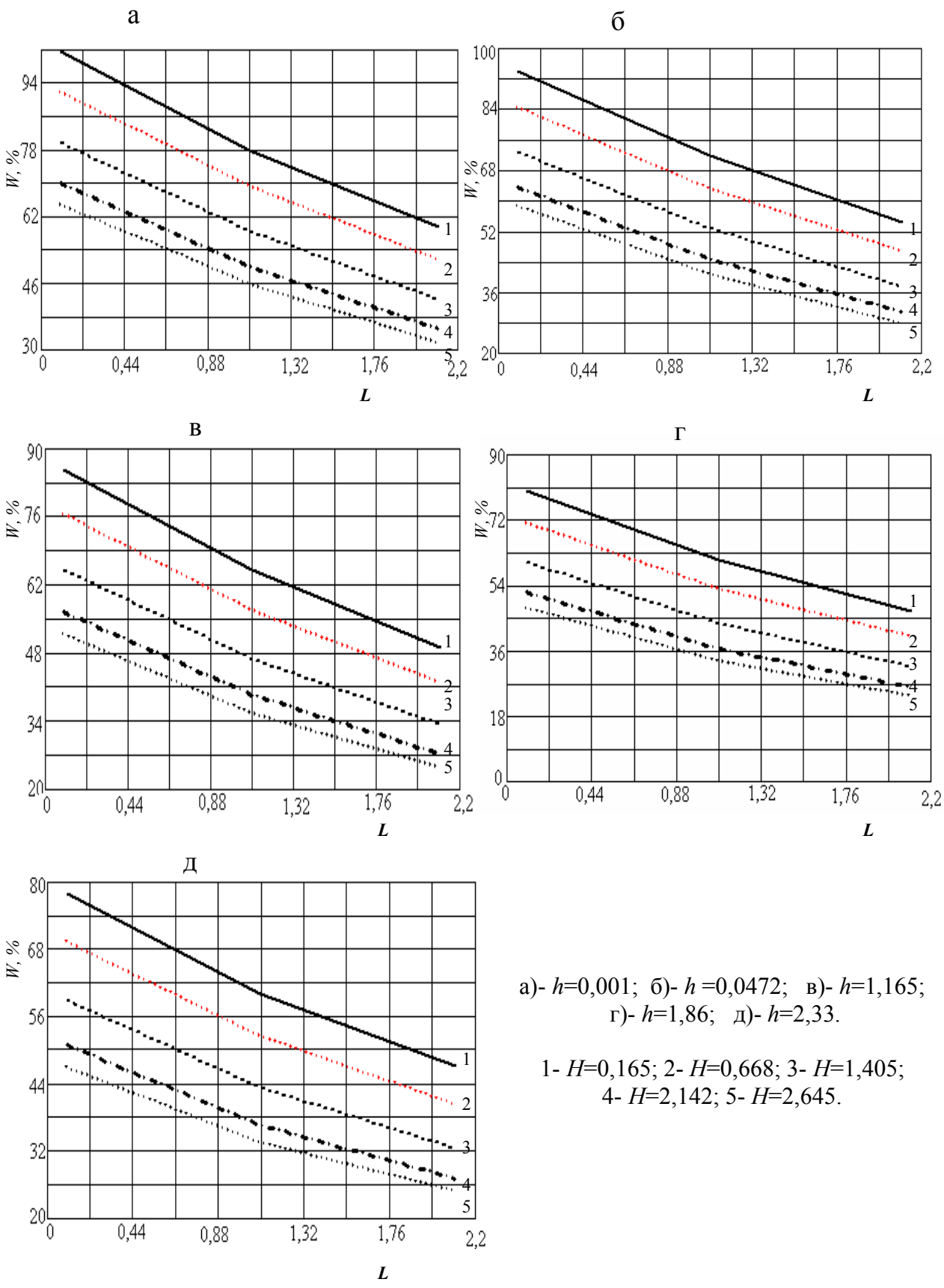
| № опыта | $L$ | $h$ | $r$ | $W_{эксп.}$, % | $W_{расч.}$, % | Отклонение,% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,142 | 2,142 | 1,86 | 27,00 | 25,79 | 4,48 |
| 2 | 0,618 | 2,142 | 1,86 | 43,00 | 43,54 | -1,25 |
| 3 | 2,142 | 0,668 | 1,86 | 38,00 | 39,50 | -3,96 |
| 4 | 0,618 | 0,668 | 1,86 | 61,00 | 61,25 | -0,41 |
| 5 | 2,142 | 2,142 | 0,47 | 30,00 | 30,43 | -1,42 |
| 6 | 0,618 | 2,142 | 0,47 | 54,00 | 53,17 | 1,53 |
| 7 | 2,142 | 0,668 | 0,47 | 46,00 | 46,14 | -0,30 |
| 8 | 0,618 | 0,668 | 0,47 | 71,00 | 72,89 | -2,66 |
| 9 | 2,6617 | 1,405 | 1,17 | 28,00 | 27,81 | 0,66 |
| 10 | 0,0983 | 1,405 | 1,17 | 66,00 | 65,23 | 1,17 |
| 11 | 1,38 | 2,645 | 1,17 | 31,00 | 31,97 | -3,12 |
| 12 | 1,38 | 0,165 | 1,17 | 62,00 | 60,08 | 3,10 |
| 13 | 1,38 | 1,405 | 2,33 | 40,00 | 39,68 | 0,79 |
| 14 | 1,38 | 1,405 | 0 | 54,00 | 53,36 | 1,19 |
| 15 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 42,00 | 42,53 | -1,26 |
| 16 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 43,00 | 42,53 | 1,10 |
| 17 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 42,00 | 42,53 | -1,26 |
| 18 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 43,00 | 42,53 | 1,10 |
| 19 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 42,00 | 42,53 | -1,26 |
| 20 | 1,38 | 1,405 | 1,17 | 43,00 | 42,53 | 1,10 |

После проведения экспериментов были получены следующие адекватные уравнения (отклонение экспериментальных и расчетных значений $\eta \leq 5{,}0\%$) регрессии в кодированном и натуральном виде:

$$W=100-26{,}57\cdot x_1-21{,}33\cdot x_2-17{,}37\cdot x_3+2{,}43\cdot 10^{-6}\cdot x_1^2+2{,}27\cdot x_2^2+2{,}94\cdot x_3^2+$$
$$+1{,}78\cdot x_1\cdot x_2+2{,}36\cdot x_1\cdot x_3+0{,}98\cdot x_2\cdot x_3; \quad (120)$$

$$W=42{,}53-11{,}13\cdot L-8{,}36\cdot H-4{,}07\cdot h+1{,}41\cdot 10^{-6}\cdot L^2+1{,}24\cdot H^2+1{,}41\cdot h_3^2+$$
$$+1{,}0\cdot L\cdot H+1{,}25\cdot L\cdot h+0{,}5\cdot H\cdot h \quad (121)$$

На рисунке 55, приведена информация о влиянии выделяемой мощности ($W$) по глубине ванны при различном заглублении крайнего электрода.

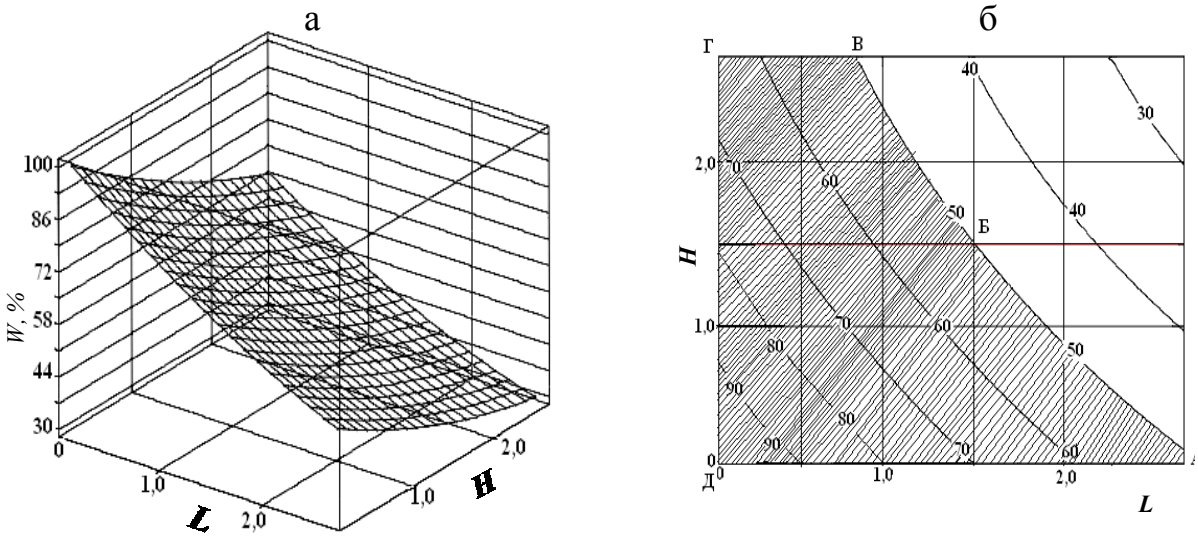



а)- $h$=0,001; б)- $h$ =0,0472; в)- $h$=1,165;
г)- $h$=1,86; д)- $h$=2,33.

1- $H$=0,165; 2- $H$=0,668; 3- $H$=1,405;
4- $H$=2,142; 5- $H$=2,645.

Рисунок 55- Влияние $L$ и $H$ на $W_i$ крайнего электрода

Как видно из рисунка по мере отдаления от электрода степень выделения мощности в ванне печи снижается. Об одновременном влиянии расстояния от электрода до точки замера (*L*), местоположения электрода (*H*) и точки замера (*h*) по глубине ванны на степень выделения мощности (*W*) можно судить по рисунку 56(а), на котором представлена информация о влиянии *L, H* и при постоянном *h*= 0,001 т.е при замере в нижнем горизонте ванны печи на форму поверхности отклика –степень выделения мощности *W* в ванне печи.



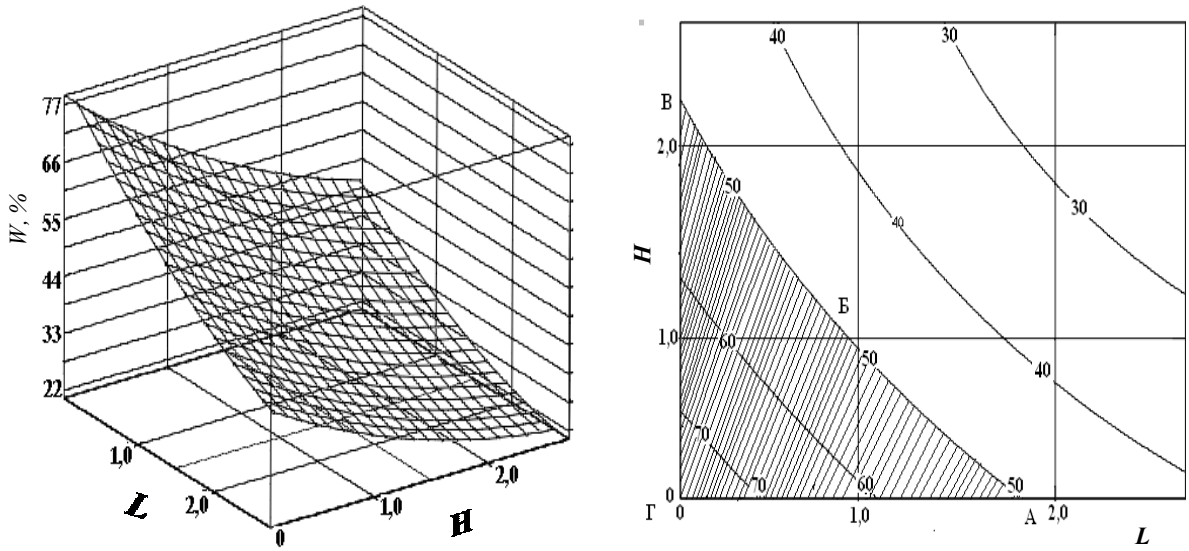

Цифры на линиях- степень выделения мощности в ванне печи *W* %

Рисунок 56- Влияние расстояния от электрода (*L*) , местоположения электрода (*H*) на форму поверхности отклика – степень выделения мощности *W* (а) и на расположения его изолиний (б) при постоянном значении *h*= 0.0001

Форма поверхности имеет падающий характер. По мере отдаления от электрода и подины печи к периферии мощность, выделяемая в ванне печи снижается. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 56(б). Как видно из рисунка 50% выделение мощности наблюдается по линии А-Б-В, *W*>50% выделяется в области А-Б-В-Г-Д (заштрихованная область) т.е. при $L \leq 2{,}5$ и $H \leq 2{,}3$. На рисунке 57 представлена информация о влиянии расстояния от электрода до точки замера (*L*), местоположения электрода (*H*) и точки замера (*h*) по глубине ванны на степень выделения мощности (*W*), на котором представлена информация о влиянии *L, H* и при постоянном *h*= 2,33 т.е при замере в верхнем горизонте ванны печи на форму поверхности отклика –степень выделения мощности *W* в ванне печи. Форма поверхности имеет аналогичный характер, здесь так-же по мере отдаления от электрода и подины печи к периферии мощность, выделяемая в ванне печи снижается

Из рисунка видно, что 50% выделение мощности наблюдается по линии А-Б-В, *W*>50% выделяется в области А-Б-В-Г-Д (заштрихованная область) т.е. при $L \leq 1{,}8$ и $H \leq 2{,}2$.

а б




Цифры на линиях- степень выделения мощности в ванне печи $W$ %

Рисунок 57- Влияние расстояния от электрода ($L$) , местоположения электрода ($H$) на форму поверхности отклика –степень выделения мощности $W$ (а) и на расположения его изолиний (б) при постоянном значении $h$= 2,33

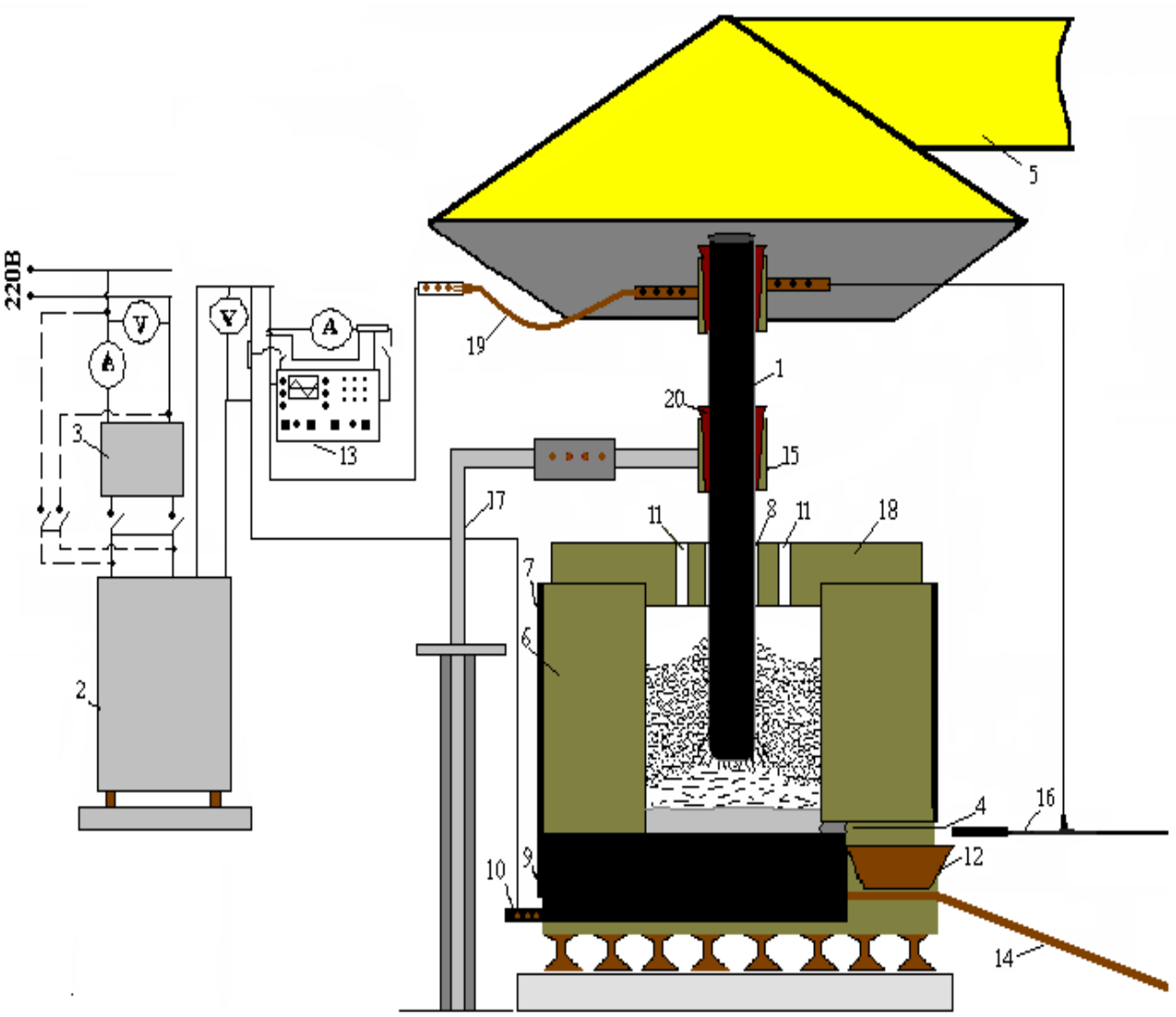
Как видно в данном случае максимальная мощность, выделяемая в ванне печи не превышает 77%.

## 8. Укрупненно-лабораторные испытания получения ферросилиция из клинкера вельцевания ачисайской цинковой руды

### 8.1 Схема установки. Методика проведения опытов. Исходные реагенты

Укрупненно-лабораторные испытания по получению ферросилиция из клинкера вельцевания с одновременной отгонкой цветных металлов (Zn и Pb) проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 58. 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) вольфрам-рениевой

термопарой. Газы из электропечи через газоход направлялись в пылевую камеру для улавливания цинка, свинца. Очищенный газ выбрасывался в трубу посредством дымососа. Пыль, осаждаемая в камере, собиралась в подвесных мешках.

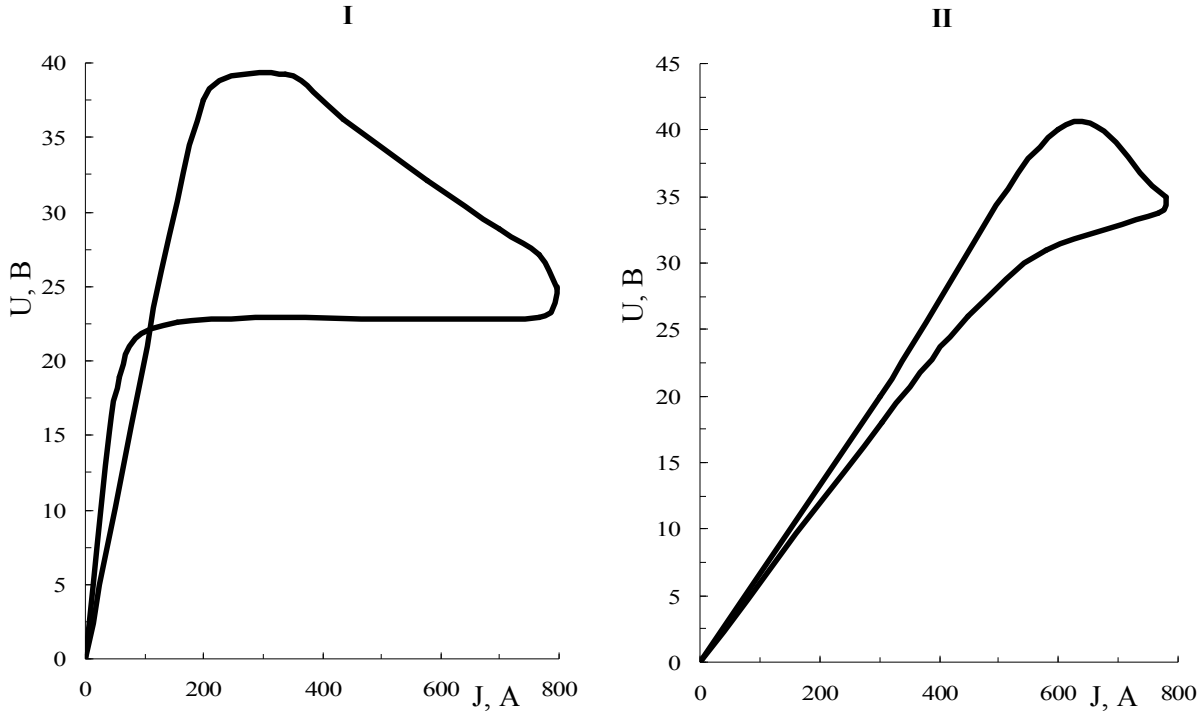



1– графитированный электрод, 2– трансформатор ОСУ-80, 3– терристорный регулятор, 4- летка, 5 – зонт печи, 6 – хромомагнезитовая футеровка, 7 – кожух печи, 8 – отверстие для вывода газов в систему улавливания возгонов, 9 – углеграфитовая подина, 10 – нижний токоподвод, 11- отверстие для загрузки шихты,12- 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.

Рисунок 58- Схема укрупненно - лабораторной установки для электроплавки клинкера вельцевания на выпуск.

Перед проведением укрупнено-лабораторных испытаний исходные материалы (клинкер, кокс, кварцит, железная стружка, химический состав которых приведен в таблице 23) дробились до фракции 0,7- 0,9 см, а клинкер – 0,3-1 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.

Вольт - амперные характеристики дуги (рисунок 59) имеют сложный и нелинейный характер с большим гистерезисом.




I- начало розжига (J=750A, U=40B); II- окончание розжига (J=800A, U=40B)

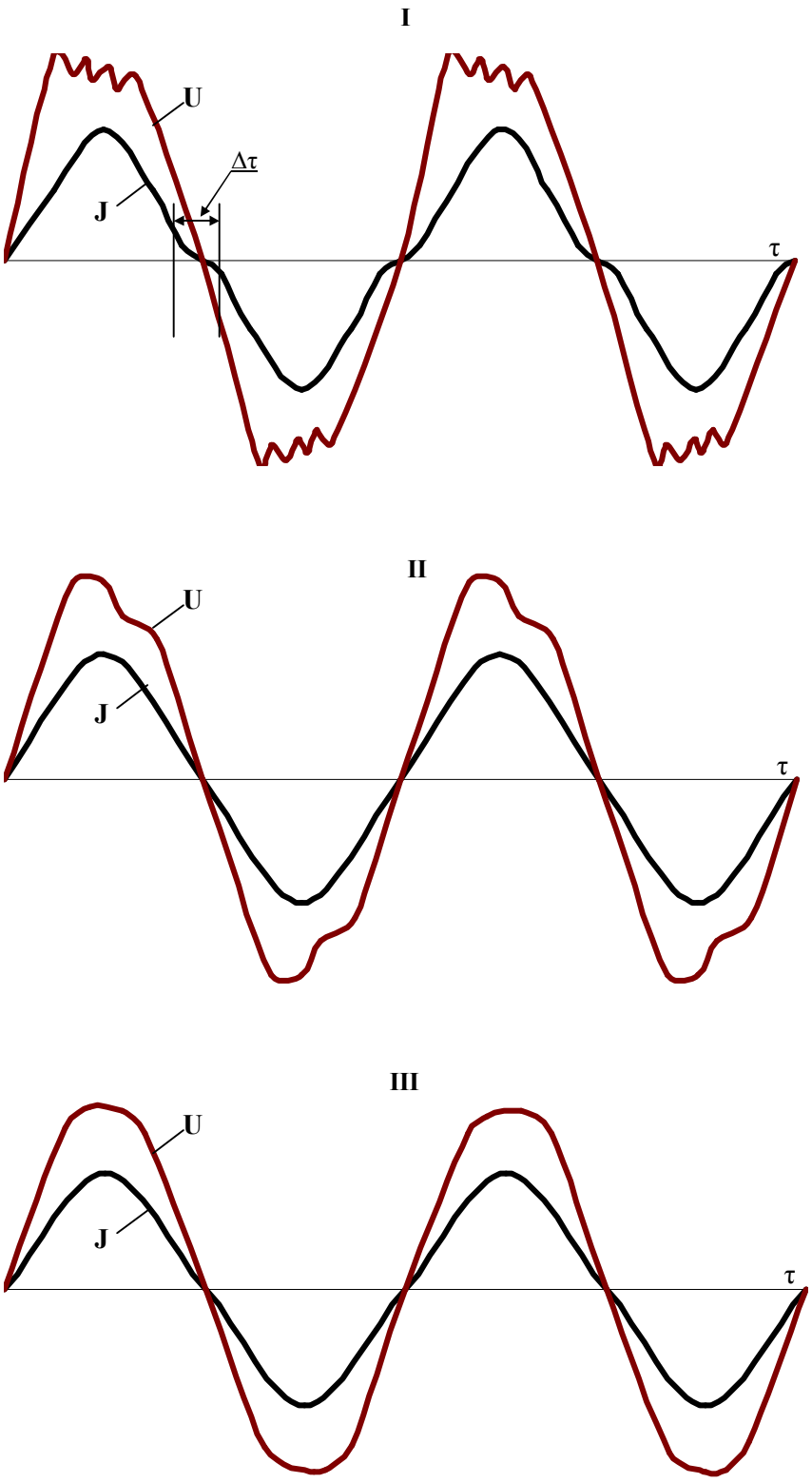
Рисунок 59- Вольт - амперные характеристики розжига печи на коксе

После розжига печи в течение 12-17 мин через загрузочные отверстия загружали порциями шихту в количестве 35-42 кг. После выработки 40-45 кВт•часов 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 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].

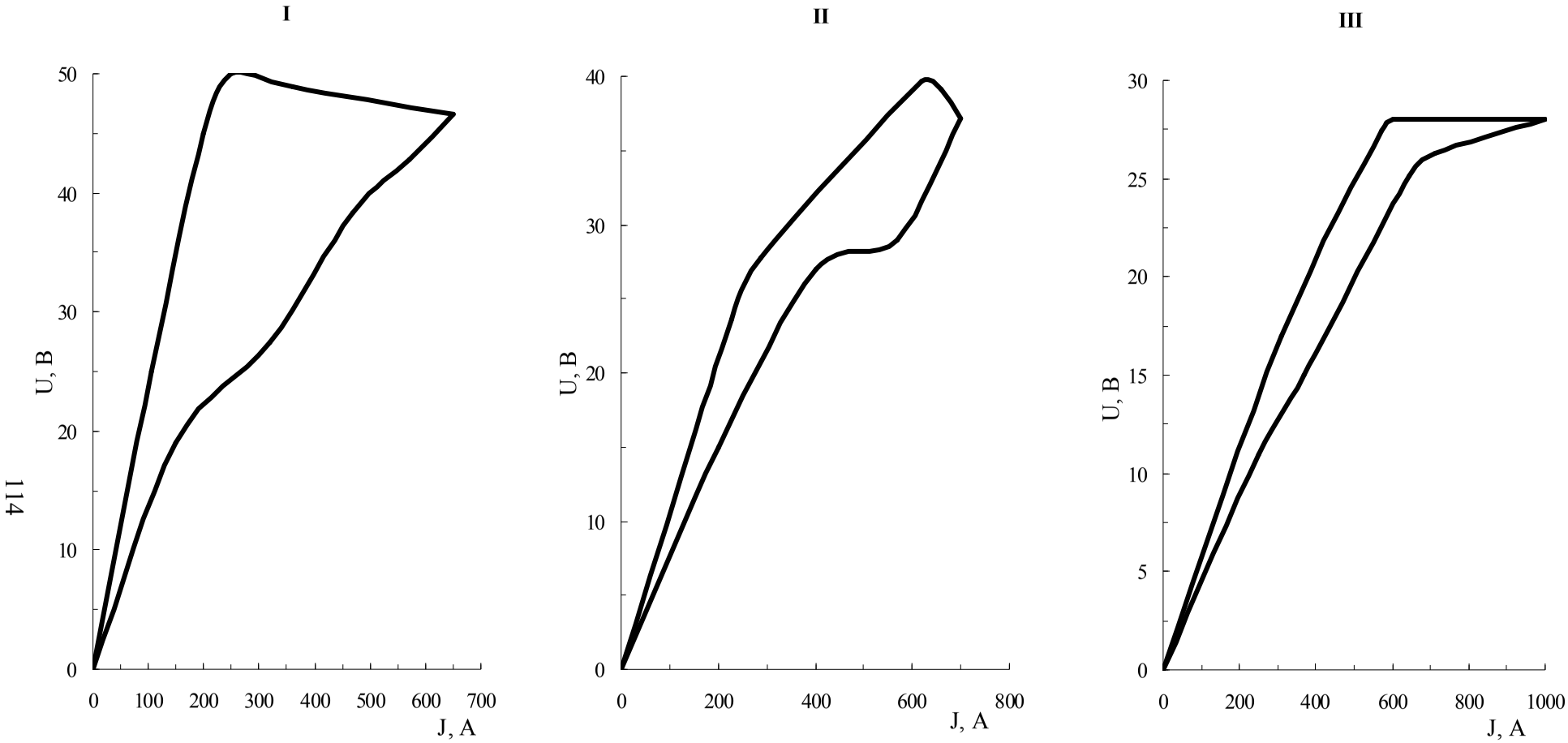
### 8.2 Результаты испытаний.

В период испытаний было переработано 318 кг клинкера, в том числе в период балансовых опытов- 250 кг. Результаты балансовых опытов приведены в таблице 24. В результате плавок было установлено, что при электроплавке клинкера, ферросплав представляет ферросилиций с содержанием Si = 25,4%, т.е. ферросилиций марки ФС25, со степенью перехода Si в ферросплав от 88 до 90,0%, а Fe от 96,2 до 97%. Содержание меди в ферросилиции не превышало 0,29%. Выход ферросилиция составил 30,1% от массы клинкера. Цинк и свинец в ферросилиции присутствовали в шлаке соответственно на 0,008 и 0,0024%. Т.е. основная часть этих металлов (Zn на 99,4-99,72%, Pb на 99,12-99,56) переходила в возгоны. Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 2100-2700 кВт•час на 1 т ферросилиция (в среднем 2400 кВт•час). Электропечь при переработке клинкера работала в смешанном режиме, о чем свидетельствуют полученные осциллограммы и вольт - амперная характеристика (рисунки 60,61). Из рисунка 60 следует, что в период загрузки печи шихтой в печи работала неустойчивая электрическая дуга, характерными признаками которой являлись искажения напряжения (особенно при максимальных значениях), наличие периода $\Delta\tau$ на кривой J и явно нелинейный характер U – J характеристики (рисунок 61). Окончание плавки клинкера характеризуется меньшим искажением U и J (рисунок 60). В этот период вольт- амперная характеристика (рисунок 61) при амплитудных значениях J=700А и U=40В также носит нелинейный характер. Однако он имеет гораздо меньше отклонений от прямолинейного характера в сравнении с периодом загрузки. Поэтому окончание процесса плавления также характеризуется наличием дугового разряда. В середине периода электроплавки клинкера (20 минут после расплавления) кривые U и J также имеют отклонения от синусоидальной формы (рисунок 60), а U – J характеристика носит не линейный характер (рисунок 61). Отмеченные проявления свидетельствуют о том, что при электроплавке клинкера электропечь работает в смешанном режиме, когда энергия в ванне выделяется и в расплаве, и в дуговом разряде. Такой режим обеспечивает степень перехода Si в сплав на 88- 90,6 а Fe от 96,2 до 97% и характеризуется отношением глубины погружения электрода в расплав ($h_Э$) к диаметру электрода ($d_Э$) равным $h_Э/d_Э$=0,37-0,43




I- начало розжига (J=650А, U=50В); II- окончание расплавления шихты (J=700А, U=40В); III- середина плавки шихты (J=1000А, U=28В)

Рисунок 60- Осциллограмма силы тока (J) и напряжения (U) электроплавки клинкера вельцевания с получением ферросилиция




I- начало розжига (J=650A, U=50B); II- окончание расплавления шихты (J=700A, U=40B);
III- середина плавки шихты (J=1000A, U=28B)

Рисунок 61- Вольт - амперные характеристики процесса получения ферросилиция из клинкера вельцевания Ачисайской руды

Таблица 23- Химический состав исходных материалов

| **Материалы** | **Содержание, %** | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_{общ.}$ | Zn | Pb | Cu | S | $H_2O$ | C | BaO | Прочие |
| Клинкер вельцевания АО "Ачполиметалл" | 16,4 | 14,3 | 4,2 | 5,2 | 22,6 | 1,3 | 0,3 | 0,1 | 1,6 | 6,2 | 17,9 | 2,8 | 7,0 |



Таблица 24- Материальный баланс укрупненно - лабораторной переработки клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды.

| **Статьи баланса** | **Количество** | | **Содержание элементов** | | | | | | | | | | **Распределение элементов, %** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Fe | | Si | | Zn | | Pb | | Cu | | Fe | Si | Zn | Pb | Cu |
| | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | | | | | |
| **Приход** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Клинкер | 250 | 100 | 57,0 | 22,3 | 18,9 | 7,6 | 3,25 | 1,3 | 0,75 | 0,3 | 0,25 | 0,1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| **Расход** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Шлак | 76,4 | 30,6 | 1,9 | 2,48 | 1,3 | 1,7 | 0,003 | 0,004 | 0,0015 | 0,0019 | 0,01 | 0,012 | 3,4 | 6,0 | 0,1 | 0,2 | 4,2 |
| Ферросилиций | 78,9 | 32,1 | 54,8 | 69,45 | 16,67 | 21,12 | 0,006 | 0,008 | 0,002 | 0,0024 | 0,23 | 0,29 | 96,2 | 88,1 | 0,2 | 0,3 | 94,6 |
| Газы | 94,7 | 37,3 | 0,3 | 1,24 | 0,93 | 0,391 | 3,241 | 4,8737 | 0,746 | 1,1229 | 0,0033 | 0,0098 | 0,4 | 5,9 | 99,7 | 99,5 | 1,2 |
| **Итого** | **250** | **100** | **57** | **22,3** | **19** | **7,6** | **3,26** | **1,3** | **0,75** | **0,3** | **0,25** | **0,1** | **100** | **100** | **100** | **100** | **100** |

Усредненный ферросилиий содержал: 22,25% Si; 68,8% Fe; 0,88% C; 0,38% Ba; 1,9%Ca; 0,29% Cu; 0,008% Zn; 0,002% Pb; % S; % P; прочие- 1,0%. Шлак после электроплавки содержал: 46,3% CaO; 3,8% $SiO_2$; 13,9% $Al_2O_3$; 17% MgO; 7,8% BaO; 0,4%S; 2,5% FeO; прочие- 7,85%.

Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 820-900$^oC$, температура отходящих газов- 660-700$^oC$, температура сливаемого расплава- 1610-1670 $^oC$.

**(Результаты** укрупненно – лабораторных испытаний получения ферросилиция из клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды опубликованы нами в [145].)

## 9. Опытно- промышленные испытания электроплавки клинкера вельцевания ачисайской цинковой руды с отгонкой Zn и Pb и получением ферросилиция

### 9.1 Схема установки

Испытания проводились на полупромышленной установке ТОО НПФ "Казхиминвест" (г. Тараз). Общий вид печи представлен на рисунке 62, схема установки приведена на рисунке 63. Печной агрегат установки - однофазная электропечь, снабженная трансформатором типа ОС-100/0,5-УХЛ4 с ступенями на низкой стороне:

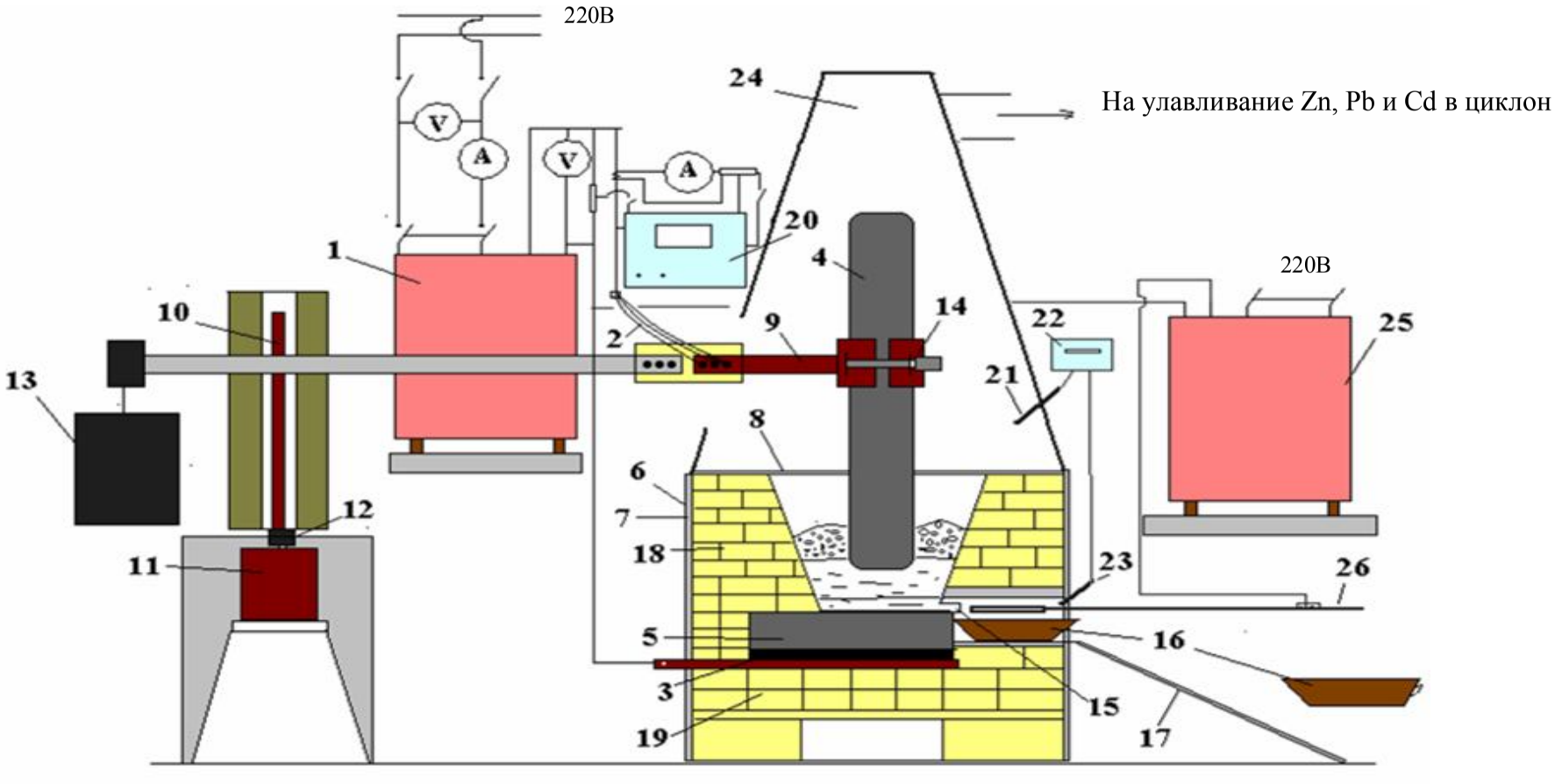
I ступень (сила тока до 2000А), напряжение 18,4В, 24,5В, 36,8В, 49,0В;
II ступень (сила тока до 4000А), напряжение 9,2В, 12,3В, 18,4В, 24,5В;
III ступень (сила тока до 8000А), напряжение 4,6В, 6,1В, 9,2В, 12,3В.

Мощность трансформатора- 100кВт. Напряжение к электропечи от трансформатора (1) подводилось 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 была установлена подина – графитовая плита (3). Нижняя часть подинного электрода опиралась на опоры из высокоглиноземистого кирпича (19). Футеровка электропечи была выполнена из хромомагнезистого кирпича (18). Ванна электропечи имела 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 заполнено листовым асбестом толщиной- 0,025 м. Верхняя часть печи закрывалась металлической крышкой толщиной 0,01 м (8). К верхнему графитированному электроду напряжение подводилось через короткую сеть, состоящую из алюминиевых шин (9) и гибких кабелей (2). Механизм перемещения электрода (10) имел механический привод, перемещаемый с помощью электродвигателя (11) с редуктором (12). Уравновешивание электрода осуществлялось при помощи противовеса (13). Электрод в вертикальном положении фиксировался замком (14). Подина электропечи имела уклон в 5 градусов в сторону летки (15), диаметром 0,05м. Для слива шлака и ферросплава в нижнюю часть подины устанавливалась металлическая изложница (16) с толщиной стенок и днища в 0,01м. Для транспортировки изложницы из ниши на охлаждение печь была снабжена наклонной эстакадой (17). Для определения типа электрического режима электрическая часть между верхним электродом и подиной подвергалась осциллографированию с помощью двухлучевого осциллографа марки С1-93 (20). Температура на колошнике, отходящих

газов измерялись при помощи термопары ПП-1 (21) в паре с милливольтметром (22), а расплава на выпуске (эпизодически) термопарой ВР (23). Газы из электропечи через отверстия в крышке электропечи и отводящий зонт (24) направлялись в циклон для улавливания цинка, свинца и кадмия. Очищенный газ выбрасывался в трубу посредством дымососа. Пыль, осаждаемая в циклоне, собиралась в подвесных мешках.



Рисунок 62- Общий вид полупромышленной электротермической установки

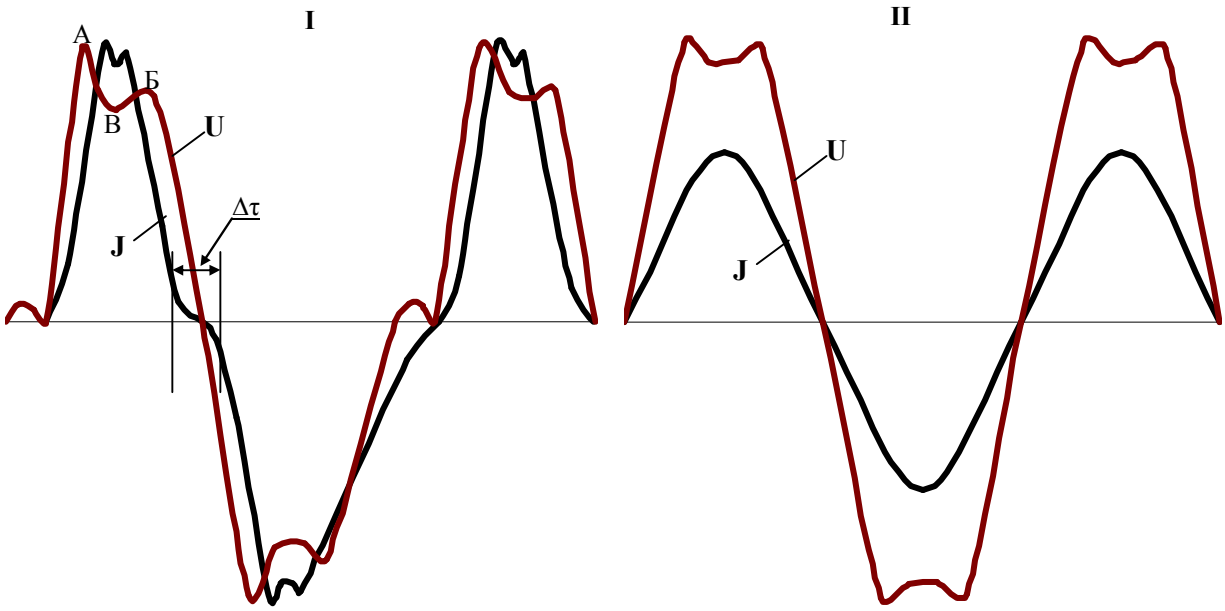



1- печной трансформатор, 2-гибкие пакеты, 3-графитовая плита, 4- графитированный электрод, 5- подинный электрод, 6-кожух ванны, 7- листовой асбест, 8- крышка металлическая, 9-алюминиевые шины, 10- механизм перемещения электрода, 11- электродвигатель, 12- редуктор, 13-противовес, 14- замок, 15- летка, 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- зонт печи, 25- трансформатор прожига, 26- аппарат прожига.

Рисунок 63- Схема опытно-промышленной установки

### 6.2 Методика проведения опытов. Исходные материалы

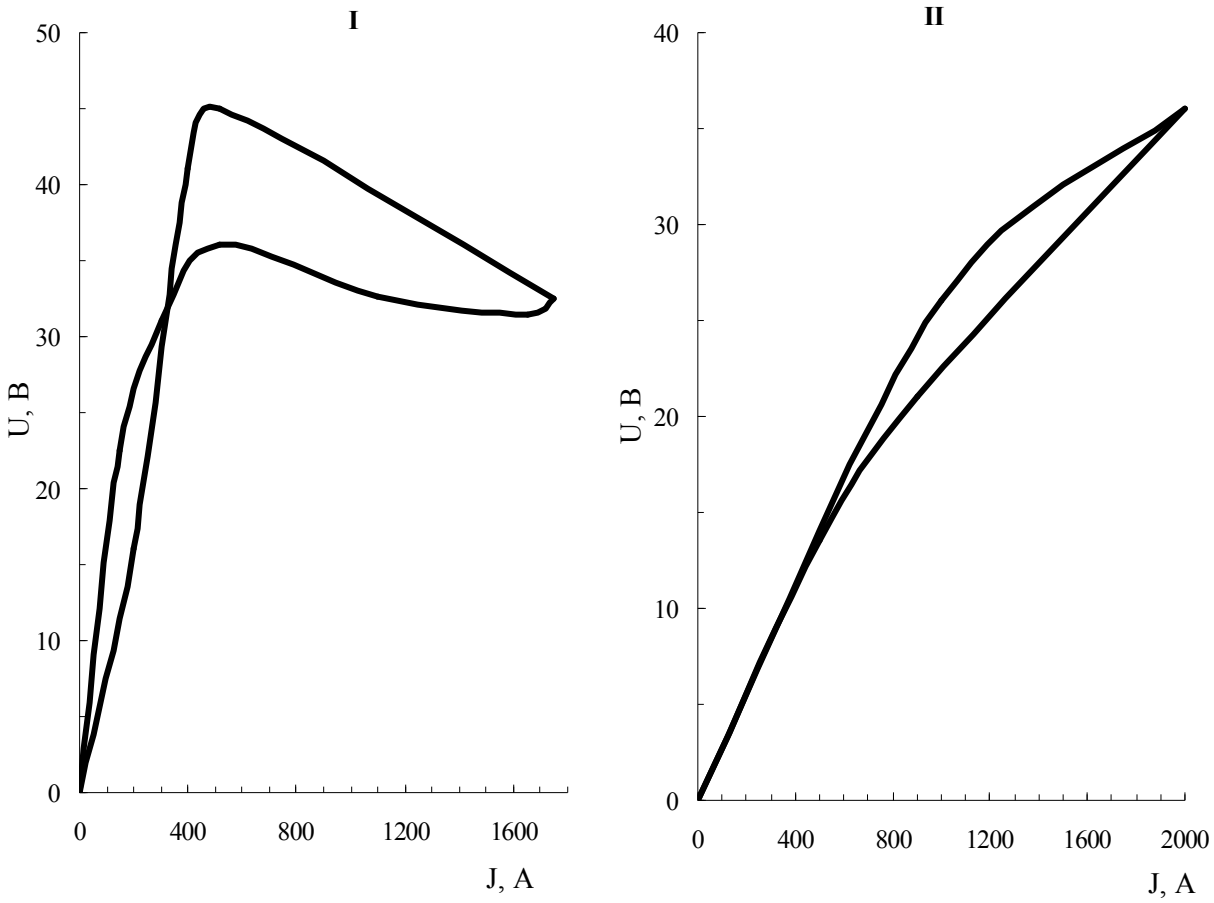
Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горящей между графитированным верхним электродом и коксом, уложенным на подину. Разогрев электропечи проводился в течение 28 часов с использованием I ступени трансформатора с постепенным переходом от 2000 до 4000А, осциллограммы розжига печи свидетельствуют о том, что режим розжига печи - дуговой. На кривых тока явно просматривается пик зажигания и пик гашения дуги. Кривые U и J периода розжига печи (рисунок 64 и в [146]) имеют значительные отклонения от синусоидального характера (точки А, Б и В на кривой U и Δτ на кривой J).




I- розжиг печи (J=1750А, U=45В); II- электроплавка клинкера (J=2000А, U=36В);

Рисунок 64- Осциллограмма силы тока (J) и напряжения (U) электроплавки клинкера вельцевания с получением ферросилиция

Эти признаки, а также нелинейность U – J динамической характеристики (рисунок 65 и в [146]) свидетельствуют о наличие в печи электрической дуги. Иные кривые U и J были получены в период плавки клинкера (рисунок 64). В этот период кривая тока ($J_{ампл.}$=2000А) не имеет каких-либо искажений. О наличие дуги в печи свидетельствуют только искажения кривой напряжения ($_{л.}$=36В). Форма U в этом случае близка к трапеции. U – J характеристика плавки клинкера имеет отклонения от прямой в интервале U от 14 до 36 В и J от 600 до 1200А (рисунок 65). Подобная U – J характеристика и кривые U, J свидетельствуют о том, что при электроплавке клинкера основная масса электроэнергии преобразуется в тепловую, по закону Джоуля-Ленца, а доля тепловой энергии, выделяемой в дуговом разряде значительно меньше [135].




I- розжиг печи (J=1750А, U=45В); II- электроплавка клинкера (J=2000А, U=36В);

Рисунок 65- Вольт - амперные характеристики процесса получения ферросилиция из клинкера вельцевания Ачисайской руды

Баланс напряжения печи при электроплавке клинкера вельцевания ($U_{печ}$) можно представить как сумму напряжения, теряемого в электроде ($U_{эл}$), контакте электрод- щека ($U_{э-щ}$), напряжения закрытой дуги ($U_{дуг}$) и напряжения, теряемого в расплаве ($U_{распл}$). В соответствии с [36] при некоторых допущениях:

$$U_{эл} = \rho \times l_{эл} \times \delta_{эл}; \qquad (122)$$

$$U_{распл} = R_{распл} \times J = \rho^{I} \times \frac{h_p}{\pi r^2} \times K_p \times J, \qquad (123)$$

где: ρ- удельное электросопротивление электрода (ом·см);

$l_{эл}$- длинна электрода (см);

$\delta_{эл}$- плотность тока в электроде (ом/см$^2$);

$\rho^{I}$- эквивалентное удельное сопротивление расплава, равное такому удельному сопротивлению однородной среды, сопротивлению растекания тока по которой при тех же геометрических размерах такое же как и по относительно неоднородному расплаву (ом·см);

r- радиус электрода (см);

$h_р$- глубина расплава в ванне печи (см);

$К_р$- коэффициент учитывающий отклонение электрического поля в расплаве от плоскопараллельного [определяется из зависимости $К_р=f(h_р/d_{эл})$].

Из [36] следует, что $U_{э-щ}$ не превышает 0,35% от $U_{печ}$. В нашем случае:

$$U_{эл} = \frac{J}{3{,}14 \times r^2} \times l_{эл} \times \rho = \frac{200}{3{,}14 \times 10^2} \times 1000 \times 0{,}08 \times 10^{-2} = 0{,}51 \qquad (124)$$

$$U_{э-щ} = 32 \times 0{,}35 \times 10^{-2} \times 2 = 0{,}22B \qquad (125)$$

$$U_{распл} = 0{,}6 \times \frac{15}{3{,}14 \times 100} \times 0{,}42 \times 2000 = 24B \qquad (126)$$

Поэтому $U_{дуг}$= *32-24-0,51-0,22В=7,27В*. Следовательно подводимая к печи мощность при последовательно соединенных проводниках будет распределятся следующим образом:

В контакте электрод- щека - 0,68%;
В электроде - 1,6%;
В расплаве ($Р_р$) - 75%;
В дуговом разряде ($Р_д$) - 22,72%.

то есть соотношение $Р_р/Р_д$=3,3.

После нескольких плавок был установлен режим загрузки клинкера в электропечь и слива расплава:

-загрузка 10 кг и выдержка в печи в течение 2- 4 минут;
-загрузка 20 кг и выдержка в печи в течение 5- 6 минут;
-загрузка 30 кг и выдержка в печи в течение 7- 10 минут.

После выработки 950-1100 кВт•часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3 х 3см., насаженным на штангу длинной 2 м. соединенной к трансформатору для прожига летки. После слива расплава (шлака совместно с ферросплавом) в изложницу, она транспортировалась по наклонной эстакаде на площадку охлаждения и разборки (масса расплава в изложнице не превышала 30 кг.). После охлаждения расплава изложница разбивалась с отделением ферросплава и шлака. После слива расплава печь загружалась вновь шихтой. Шлак и металлизированная фаза взвешивались и анализировались на основные компоненты. Плотность содержания Si в ферросплаве определялось пикнометрическим методом с использованием керосина [115].

Испытания проводили по схеме представленной на рисунке 66. Характеристика сырьевых материалов приведена в таблице 25.




Рисунок 66- Технологическая схема получения ферросилиция из клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды на ТОО НПФ "Казхиминвест"

**9.3 Результаты испытаний.**

В период испытаний было переработано 2720 кг клинкера, в том числе в период балансовых опытов- 2500 кг (таблица 26). Акт проведения испытаний приведен в приложении В. В результате плавок было установлено, что при электроплавке клинкера, ферросплав представляет ферросилиций с содержанием кремния от 21 до 29%. Степень перехода Si в ферросплав от 85 до 95%, а Fe от 94 до 98%. Содержание меди в ферросилиции не превышало 0,3%. Выход ферросилиция составил от 29,6 до 32,4% от массы клинкера. Материальный баланс приведен в таблице 23. Полученный усредненный ферросилиций содержал: 24,6% Si; 67% Fe; 0,9% C; 0,2% Ba; 1,1%Ca; 0,29% Cu; 0,012% Zn. Основная часть Zn (99,5-99,7%), Pb (98,8-99,2%), а также 99,6% кадмия перешли в возгоны. На микрофотографиях ферросилиция, полученного из клинкера вельцевания с увеличением в 320 раз (рисунок 67), показано наличие в нем силицидов Fe, карбида Fe.




1– FeSi, $Fe_3Si$, 2 – углерод , 3 – цементит

Рисунок 67- Микрофотографии ферросилиция, полученного из клинкера вельцевания с увеличением в 320 раз

Как видно из рисунка 67 проба представлена сплавом стального - серого цвета. В отраженном свете в полированном шлифе структура пробы массивная, пористая, отражательная способность очень высокая. Основная составляющая пробы – FeSi, при этом наблюдаются крупные участки FeSi с включениями крупных иголок пластинчатого углерода С. При травлении шлифа 5% раствором $HNO_3$ в спирте проявились небольшие включения цементита (рисунок 67).

Рентгено- фазовый анализ также подтвердил образование силицида железа – FeSi (рисунок 68). Полный химический анализ ферросплава, проведенный методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, приведен в таблице 27. Расход электроэнергии в период балансовых опытов составил 2700 кВт•час на 1 т ферросилиция.

Таблица 25- Химический состав исходных материалов

| Материалы | Содержание, % | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_{общ.}$ | Zn | Pb | Cu | S | $H_2O$ | C | BaO | Прочие |
| Клинкер вельцевания АО "Ачполиметалл" | 18 | 14,1 | 5 | 5,1 | 22,3 | 1,6 | 0,2 | 0,1 | 1,6 | 5,9 | 13,4 | 4,9 | 7,79 |
| Металлургический кокс (для розжига) | 4,9 | 1,5 | 0,4 | 1,8 | 2,2 | - | - | - | 0,8 | 1,1 | 86,0 | - | 1,3 |



Таблица 26- Материальный баланс получения ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды в опытно- промышленных масштабах на ТОО НПФ "Казхиминвест".

| Статьи баланса | Количество | | Содержание элементов | | | | | | | | | | Распределение элементов, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Fe | | Si | | Zn | | Pb | | Cu | | Fe | Si | Zn | Pb | Cu |
| | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | кг | % | | | | | |
| Приход | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Клинкер | 2500 | 100 | 557,5 | 22,3 | 210 | 7,6 | 40,0 | 1,3 | 5,0 | 0,3 | 2,5 | 0,1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Расход | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Шлак | 774,4 | 30,9 | 11,25 | 1,51 | 10,29 | 1,33 | 0,1 | 0,013 | 0,03 | 0,004 | 0,087 | 0,011 | 2,1 | 4,9 | 0,2 | 0,6 | 3,5 |
| Ферросилиций | 800,6 | 32 | 539,0 | 67,3 | 196,9 | 24,6 | 0,1 | 0,012 | 0,02 | 0,0025 | 2,35 | 0,29 | 96,7 | 93,8 | 0,2 | 0,4 | 94,1 |
| Газы | 925,0 | 37,1 | 7,25 | | 2,81 | | 39,8 | | 4,95 | | 0,063 | | 1,2 | 1,3 | 99,6 | 99,0 | 2,4 |
| **Итого** | **2500** | **100** | **557,5** | **22,3** | **210** | **7,6** | **40,0** | **1,3** | **5,0** | **0,3** | **2,5** | **0,1** | **100** | **100** | **100** | **100** | **100** |

Таблица-27 Химический состав ферросилиция полученного из клинкера вельцевания

| Элементы | % | Элементы | % | Элементы | % | Элементы | % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si | 25,0001 | Ge | 0,0104 | La | 0,0023 | W | 0,0078 |
| Fe | 67,646 | Se | 0,0023 | Ce | 0,0001 | Re | 0,0017 |
| Ti | 0,1868 | Sr | 0,0052 | Pt | 0,0001 | Os | 0,0001 |
| V | 0,0995 | Y | 0,0006 | Hf | 0,0001 | Zn | 0,0129 |
| Cr | 0,6256 | Zr | 0,0193 | Cs | 0,1655 | Pb | 0,0003 |
| Co | 0,0325 | Nb | 0,005 | Ga | 0,0047 | C | 0,823 |
| Ni | 0,1432 | Cd | 0,0004 | Ta | 0,0035 | прочие | 5,2 |

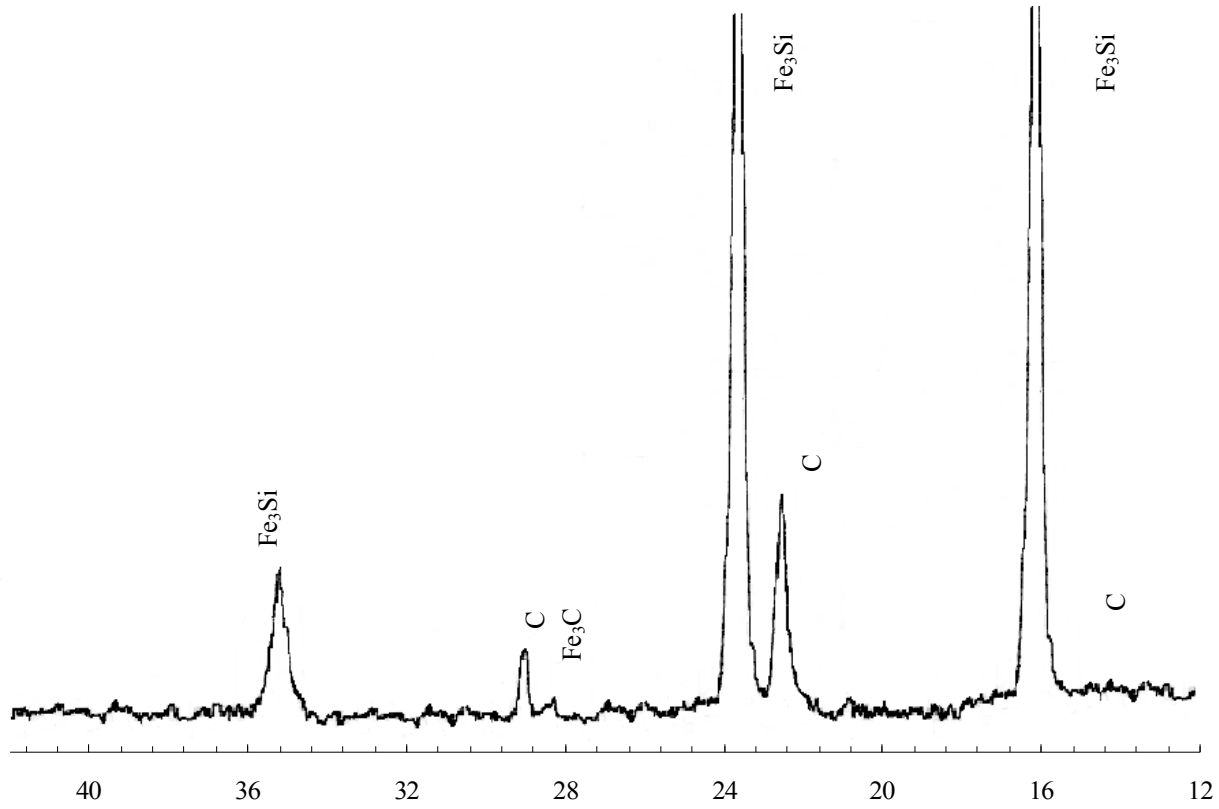



Рисунок 68- Ретгенограмма ферросилиция полученного из клинкера вельцевания

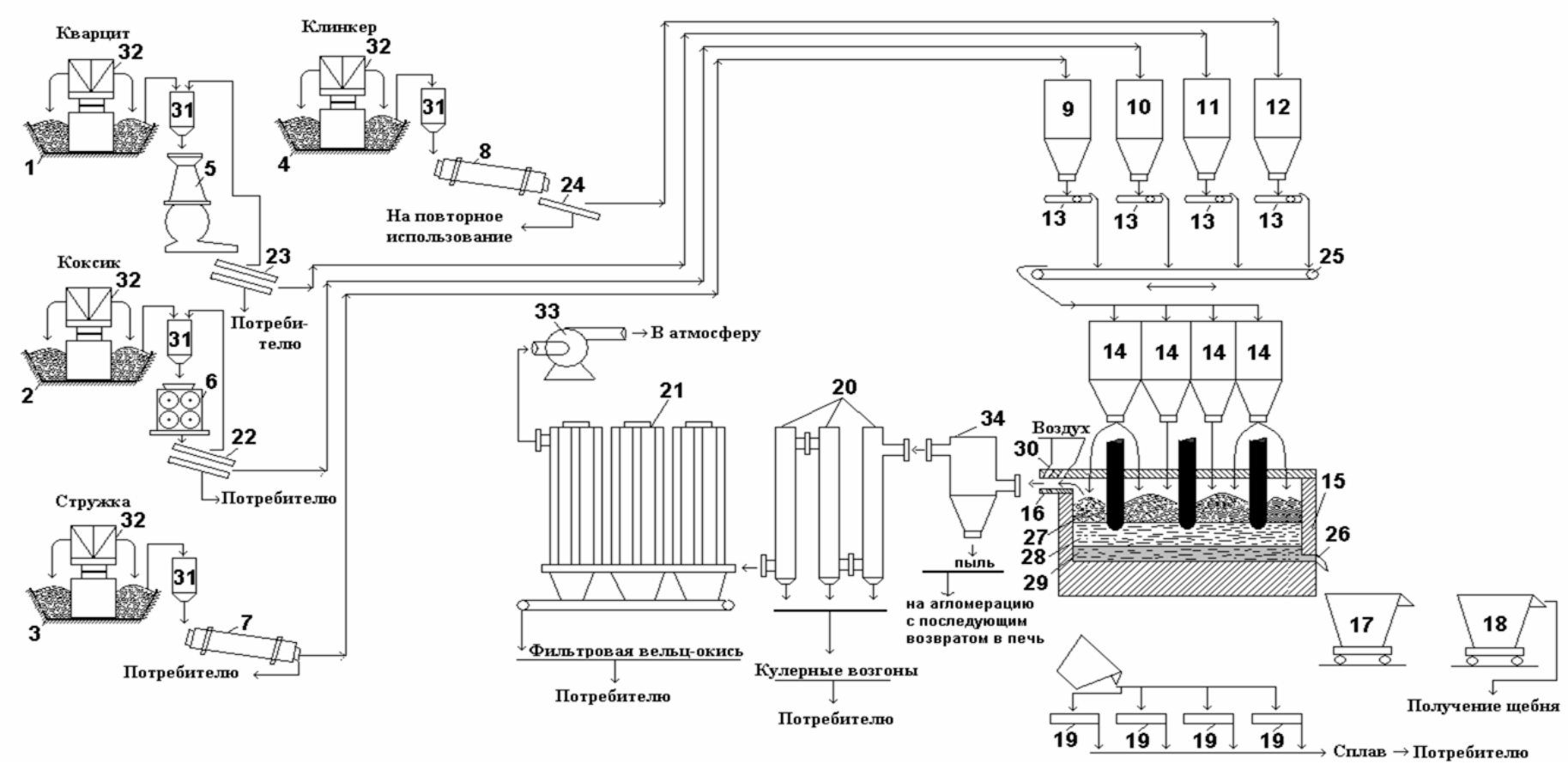
Для получения ферросилиция более высокой марки было проплавлено 50 кг шихты, содержащей клинкер, кварцит, кокс и железную стружку. Шихта была составлена на получение ферросилиция марки ФС45. При электроплавке шихты состоящей из: 43,1% клинкера; 34,5% кварцита; 14,6% кокса и 9,8% железной стружки электрический режим был нестабилен. В течение всей электроплавки наблюдались постоянные колебания тока, несмотря на попытки стабилизировать режим перемещением электрода в ванне печи. На электроде (в верхней части)

наблюдалось налипание шихты в виде вязкого конгломерата. После вскрытия летки устройством для прожига, расплав из печи сливался с большим трудом. После охлаждения расплава в нем наблюдались вкрапления кварцита и кокса. Полученный ферросилиций содержал 34% кремния. Неполное использование кремния в этом случае объясняется тем, что в электропечи происходило постоянное экранирование кварцита от кокса клинкерным расплавом. При попытке увеличить температуру процесса за счет развития дугового режима, происходило разбрызгивание расплава и его испарение. Поэтому, прямым способом получение из клинкера ферросилиция марки ФС45 и выше довольно проблематично. Для этого необходима иная (не прямая) технология. Возгоны, собранные в циклоне и газовом тракте содержали 53-59% ZnO; 9,2-11,7% PbO; 2,6-3,2% FeO; 7,6-8,7 $SiO_2$; 8,3-9,2% $Al_2O_3$; 6,4-6,8% CaO; 0,9-1,6% MgO. Полученный продукт рекомендуется использовать по обычной схеме в цинковом производстве, для получения катодного цинка или подвергнуть вторичной термической переработке методом разгонки во вращающихся печах с получением более концентрированных (до 97%) по Zn сухих белил, в котором содержание Pb возможно уменьшить до 1,5% [3].

**(**Опытно-промышленные испытания получения ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды опубликованы нами в [147].)

На основании результатов исследований по разработке комплексной электротермической технологии извлечения цветных металлов и железа из клинкера вельцевания оксидных руд нами предлагается следующая технологическая схема (рисунок 69).

Шихтовые компоненты – клинкер, коксик, кварцит, стружка доставляются в полувагонах и разгружаются в приемные бункера кварцита, коксика, стружки и клинкера (1, 2, 3, 4). Затем шихтовые компоненты подаются в промежуточные бункера (31), из промежуточных бункеров кварцит подается в конусную дробилку (5), коксик в четырехвалковую дробилку, стружка в барабан для рассева стружки и клинкер в сушильный барабан. После дробления дробленные кварцит и коксик 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, коксика, кварцита и клинкера подаются в бункера (9, 10, 11, 12), после этого из бункеров по ленточному дозатору (13) шихтовые компоненты подаются на реверсивный конвер (25) из которого готовая шихта поступает в печные бункера (14) непосредственно из которых шихта подается в закрытую руднотермическую электропечь марки РКЗ16. 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




1- приемный бункер кварцита, 2- приемный бункер коксика, 3- приемный бункер стружки, 4- приемный бункер клинкера- 5- конусная дробилка, 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- грохотдвухситный. 23- грохот двухситный, 24- грохот односитный, 25- конвер реверсивный, 26- летка, 27- твердая шихта. 28- шихто-шлаковыйрасплав, 29- сплав, 30-отверстия для подсоса воздуха, 31- промежуточный бункер, 32- вагоны, 33- эксгаустер, 34- пылевая камера

Рисунок 69- Аппаратурно-технологическая схема переработки клинкера вельцевания

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. 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.

## 10 Технико-экономическая оценка переработки клинкера вельцевания электроплавкой с получением ферросилиция и возгонов цветных металлов

Технико-экономическая оценка разработанной технологии определялась на основании результатов укрупнено-лабораторных и опытно-промышленных испытаний переработки клинкера вельцевания цинксодержащих материалов. Переработка клинкера вельцевания цинксодержащих материалов характеризуется (на основании опытно-промышленных испытаний) степенью перехода Si в ферросплав до 96%, Fe - 97% и степенью извлечения Zn в возгоны на 99,6%, Pb- 99%. В качестве основного агрегата для электроплавки клинкера вельцевания цинксодержащих материалов с получением ферросилиция марки ФС25 и возгонов цветных металлов, нами рекомендуется электропечь марки РКЗ-16. В таблице 28 нами приведены показатели себестоимости существующего производства ферросилиция марки ФС25 и себестоимость ферросилиция по предлагаемому способу.

Как следует из таблицы 28 при получении 1т ферросилиция марки ФС25 по предлагаемому способу себестоимость уменьшается от 42115 тенге до 38070 тенге. Цена на основное сырье- клинкер является договорной. В расчетах принята цена клинкера вельцевания 3000 тенге за 1 тонну. Такая цена может быть даже гораздо меньше, исходя из того, что клинкер принадлежит к антропогенным отходам и является загрязнителем окружающей среды.

Исходя из таблицы 28, для получения 1 тонны ферросилиция (*ФС*) необходимо проплавить в руднотермической печи 3,125 т клинкера вельцевания (см. таблицу 28). При этом образуется, кроме ферросилиция 0,0875т возгонов цинка и свинца и 0,968т шлака-гравия (щебня). На основании приведенных ценовых показателях в [148-150], цена 1т ферросилиция марки ФС25 составляет 57000 тенге. Стоимость 0,968т гравия-щебня (*ГР*) получаемого из 3,125 т клинкера вельцевания при цене 500 тенге за тонну составит- 0,968т · 500тг. = 484тг. По данным опытно-промышленных испытаний при получении 1 ферросилиция из клинкера вельцевания в возгоны извлекаются цинк и свинец в количестве:

*Цинк=3,125 ·0,016·0,996=0,0498 т (примем 0,05 т)*
*Свинец=3,125 ·0,002·0,99=0,0062 т (примем 0,06 т)*

Таблица 28- Сопоставление калькуляции себестоимости на 1т ферросилиция марки ФС25 базового способа (на стандартной шихте) и предлагаемого способа при электроплавке клинкера вельцевания цинксодержащих материалов.

| Наименование статей калькуляции | Базовый вариант | | Предлагаемый вариант | |
|---|---|---|---|---|
| | количество | сумма тенге | количество | сумма тенге |
| Кварцит, кг | 579 | 2639 | | |
| Стальная стружка,кг | 802 | 15238 | | |
| Кокс сухой, кг | 261 | 5220 | | |
| Клинкер вельцевания, кг | | | 3379 | 10137 |
| Итого задано | 1642 | 23097 | 3379 | 10137 |
| Газ ферросплавный | | 118 | | 118 |
| Задано за вычетом отходов | | 22979 | | 100019 |
| Расходы на освоение | | 103 | | 1000 |
| Электроэнергия технологическая, кВт·час | 2762 | 13810 | 2700 | 13500 |
| Электродная масса, кг | 8,8 | 276 | 8.8 | 276 |
| Электродная арматура, кг | 0,56 | 46 | 0.56 | 46 |
| Основная зарплата | | 2779 | | 2779 |
| Сменное оборудование | | 1299 | | 1299 |
| Расход по переделу и общезаводские расходы | | 112 | | 112 |
| Прочие расходы | | 160 | | 1000 |
| Заводская себестоимость | | 41564 | | 37519 |
| Внепроизводственные расходы | | 551 | | 551 |
| Полная себестоимость в тг. | | 42115 | | 38070 |

При стоимости Zn в возгонах 50 000 тенге, Pb – 20 000 тенге, общая стоимость возгонов (*ВЗ*), получаемых при переработке 1т клинкера вельцевания составит:

$$\begin{array}{l} 0{,}05\cdot 50000=2500 \text{ тенге} \\ + \\ \underline{0{,}06\cdot 20000=120 \text{ тенге}} \\ \text{Итого} = \quad 2620 \text{ тенге} \end{array}$$

Тогда общая стоимость (*С*) продукции, получаемой при получении 1т ферросилиия из клинкера вельцевания, будет равна:

$$C=ФС+ВЗ+ГР=57000+2620+484=60104 \text{ тенге.} \quad (127)$$

По данным ЗАО "Сибэлектротерм" (Новосибирск, Россия) 1 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, а на 1т ферросилиция капитальные вложения составят:

$$1{,}666 \text{ млрд.}/37500=44427 \text{ тенге}$$

где 37500- годовой выпуск ферросилиция печью РКЗ-16,5 т
Прибыль (*П*) при получении 1т ферросилиция (ФС25), коллективного Zn-Pb концентрата и гравия-щебня составит:

$$\begin{array}{c} П=ФС+ВЗ+ГР-(C_C+E\cdot К)=57000+2620+484- \\ -(38070+0{,}15\cdot 44427)=15370тг, \end{array} \quad (128)$$

где *Е* – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений = 0,15;
$C_C$ – себестоимость получения 1т ферросилиция;
*К* – удельные капитальные вложения на 1т ферросилиция
Срок окупаемости капитальных затрат (СОК) будет равен:

$$СОК=К/П=44427/15370= 2{,}89 \text{ года (Принимаем 3 года)} \quad (129)$$

При выпуске 75000т в год ферросилиция марки ФС25 предлагаемым методом годовая прибыль ($П_Г$) составит:

$$П_Г = П\cdot 75000=15370\cdot 75000= 1152750000 \text{ тенге, т.е}(\approx 1{,}153 \text{ млрд. тг}) \quad (130)$$

Таким образом, предложенный метод переработки клинкера вельцевания позволяет:

- уменьшить себестоимость получения 1т ферросилиция от 42115 до 38070 тенге (т.е. на 9,6%);
- получить годовую прибыль при производстве 75000 т ферросилиция (марки ФС25) в количестве 1, 153 млрд. тенге;
- окупить капитальные вложения в течение 3 лет.

## Заключение

На основании выполненных физико-химических исследований и технологических опытов по восстановлению Fe, Si, Zn и Pb в присутствии $Fe_3C$ и комплексной переработки клинкера вельцевания можно сделать следующие выводы.

- Степень образования $Fe_3C$ из FeO, $Fe_2O_3$ и Fe зависит от вида исходного железосодержащего материала, восстановителя и соотношения между ними; так в системах nFeO-mC железо полностью переходит в цементит при $T \geq 1000К$ и $n/m \geq 1{,}333$; в системах fFeO-lCO независимо от соотношения l/f $Fe_3C$ существует в температурном интервале 900-1100К с максимальным образованием $Fe_3C$ (67,13%) при l/f= 2,333 и T=1000К; в системе 3Fe-2CO по мере увеличения температуры от 944 до 1800К степень образования $Fe_3C$ уменьшается от 88,99 до 0,23%; $Fe_3C$ образуется ≈ на 100% из системы $Fe_2O_3$-C в температурном интервале 900-1800К.
- В системах $nSiO_2$-$mFe_3C$-fC, $lSiO_2$-$rFe_3C$-tFeO-bC температура начала образования силицидов железа ($Fe_3Si$, FeSi и $FeSi_2$), а в системах ZnO•$SiO_2$-$hFe_3C$-$rSiO_2$-vC, (2ZnO•$SiO_2$)-$hFe_3C$-$rSiO_2$-vC температура образования элементного Zn и силицидов железа, уменьшается по мере увеличения атомарного отношения Fe/Si в силициде, что связано с увеличением в силициде доли более легковосстанавливаемого (в сравнении с Si) железа.
- При восстановлении Zn из ZnO восстановители по мере увеличения реакционной способности образуют ряд: $SiC>C>Fe_3C>Fe_3Si>Fe>CH_4>H_2>CO$; при этом селективное восстановление Zn карбидом железа из системы ZnO- $Fe_3C$ носит ступенчатый характер, связанный с первоначальным восстановлением Zn углеродом карбида железа, затем Zn восстанавливается оксидом углерода (II) и на последнем этапе при T>1400К Zn восстанавливается железом.
- Восстановление Pb из PbO карбидом железа характеризуется первоначальным (при T=1000К) образованием элементного Pb, а Fe образуется при $T \geq 1400К$, при этом особенностью образования Fe является реакция $Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO$.
- В температурном интервале 1773- 1973К из клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды первоначально восстанавливается Fe, затем Zn и Si. Совместное восстановление Fe и Si из клинкера протекает в кинетическом режиме и характеризуется в период зарождения реакции $E_{каж}$=321,4 кДж/моль для Fe и 485,5 кДж/моль для Si; по мере развития процессов на них оказывают влияния диффузионные явления, и $E_{каж}$ уменьшается до 226,5 кДж/моль для Fe и до 199,6 кДж/моль для Si, причем в восстановлении кремния помимо углерода и $Fe_3C$ принимают участие компоненты образующего ферросилиция.
- Методом планирования экспериментов электроплавки клинкеров вельцевания с последующей оптимизацией найдены составы шихт

(кварцитные, коксовые, кварцитно- коксовые и без коксо- кварцитные), обеспечивающие получение ферросилиция марки ФС20 и ФС25 с извлечением Zn и Pb в возгоны не менее 98%.

- Удельное электросопротивление клинкера вельцевания экспотенциально уменьшается при увеличении давления и температуры и имеет следующий вид: $\rho = \exp[\exp(4{,}5167+0{,}0932\cdot P)-(0{,}1102+0{,}0157\cdot P)\cdot T]$; в температурном интервале 770-800°С удельное электросопротивление составляет (в зависимости от давления) 4,09-430 ом·см; энергия активации проводимости клинкера вельцевания в температурном интервале 770-800°С составляет 1039 кДж/моль.
- Электроплавка клинкера вельцевания протекает в смешанном электрическом режиме, при котором доля энергии, выделяемая в расплаве, составляет 75% и в дуговом разряде- 22,7%.
- Степень перехода Si в сплав зависит от погружения электрода в расплав в соответствии с выражением $\alpha_{спл}(Si)=37{,}492+ 215{,}63\cdot h_э/d_э -252{,}77\cdot ( h_э/d_э )^2$ и составляет максимальное значение при $h_э/d_э= 0{,}4$;
- Между напряжением и полезной мощностью при электроплавке клинкера найдена взаимосвязь: $U_{П} = 12{,}98 \cdot P_{П}^{0,25}$.
- Выделение мощности в ванне рудно-термической печи происходит не равномерно, по мере отдаления от электрода и подины к периферии печи выделяемая мощность в ванне печи снижается в соответствии с соследующей закономерностью:

$W=42{,}53-11{,}13\cdot L -8{,}36\cdot H -4{,}07\cdot h +1{,}41\cdot 10^{-6}\cdot L^2+1{,}24\cdot H^2+1{,}41 h_3^2++1{,}0\cdot L\cdot H+ +1{,}25\cdot L\cdot h +0{,}5\cdot H\cdot h$

- 50% выделение мощности в ванне печи наблюдается при $L \leq 1{,}8$ и $H \leq 2{,}2$;
- Наименьшая потеря мощности в ванне руднотермической печи происходит при более низкой посадке электродов.
- Укрупнено - лабораторными опытами и опытно- промышленными испытаниями установлено, что электроплавка клинкера вельцевания обеспечивает получение ферросилиция марок ФС20 и ФС25 с одновременным переводом в возгоны 99,5-99,7% Zn и 99-99,5% Pb и характеризуется расходом энергии в 2700 кВт·час на 1 тонну ферросплава.
- Исходя из цен на сырье, электроэнергию и готовую продукцию (ферросилиций, Zn-Pb возгоны, шлаковый гравий), структуру себестоимости электротермической переработки клинкера вельцевания ачисайских оксидных руд на ТОО НПФ «Казхиминвест» прогнозируемая прибыль при получении 1 т ферросилиция марки ФС25 из ачисайского клинкера составит 15,37 тыс. тенге, а срок окупаемости капитальных вложений составляет 3 года.

## Список использованных источников

1 Резниченко В.А, Липихина М.С., Морозов А.А и др. Комплексное использование руд и концентратов. -М.: Наука, 1989 -172с.

2 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: Проблемы и их решение. – Алматы, 2004. -220с.

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

4 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов: Избранные труды. - Алматы, 2005 -400с.

5. 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.

6 Минсеитов С.Р., Раджибаев М.Ю., Мироевский Г.П. и др. Переработка клинкера на БГМК. //Тез. докл. респ. конф. "Состояние и перспективы внедрения автогенных процессов в отрасли" - Балхаш, Каз НИИНТИ, 1987, -С. 15-16.

7 Кожахметов С.М., Жалелев Р.З., Квятковский С.А. Испытания по переработке клинкера в печах Ванюкова АО "Балхашмедь" // Сб. докл. V Межд. Конф. По химии и технологии халькогенов, посв. 70- летию Е.А. Букетова. Караганда, 1995. -С. 229

8 А. С. № 1690393. СССР. Способ переработки клинкера цинкового производства /Мечев В.В., Мызенков Ф.А., Куленов А.С., Багаев И.С., Гумаров Э.З., Глупов О.В., Калнин Е.И., Смаилов С.Д., Клюев Г.Ф.; опубл.15.06.94, Бюл. № 11. -3с.

9 Гречко А.В. и др. Применение процесса Ванюкова для переработки клинкера цинкового производства, “Цветная металлургия”, 1988, № 8, -С.25-27.

10 Огородничук В.И., Коваленко А.С., Мальцев В.И. – Цветные металлы, 1983, № 10, -С.44-45.

11 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.

12 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой. - Алматы, Ғалым, 1996. -208с.

13 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.

14 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.

15 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.

16 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.

17 Пестунова Н.П., Огнев Ю.Г. Физико-химические исследования в металлургии свинца и цинка. //Науч. тр. Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 1980, № 36, С.37-42.

18 Абдеев М.А., Юсупова А.И., Пискунов В.М., Колесников А.В. //Извлечение ценных компонентов из отвальных продуктов производства тяжелых цветных металлов. -М.: Цветметинформация, 1980. -48с.

19 Топчаев В.П., Ходов Н.В., Давидсон А.Н., Епутаев Г.А. Использование коксика клинкера для интенсификации процесса вельцевания.// Цветные металлы, 1972, № 11, С. 23- 24.

20 Колесников А.В., Пусько А.Г., Дивак А.А. Влияние соединений кальция и магния на отгонку цинка при производстве цинковых белил. // Цветные металлы, 1977, № 6, С. 15-17.

21 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1965.- 358с.

22 Митрофанов С.И., Мещанинова В.И. и др. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М., Недра, 1998.- С. 230

23 Феттерольф Л.Д. Электроплавка цинкового клинкера на зеркальный чугун на заводе фирмы Нью-Джерси Цинк // Материалы 28 конференции по электроплавке.- Нью-Йорк, 1970.- V2№15.- С. 409-422

24 Kasivadi M., Kimarlin G. Arme World symposium in mining and Metallurgy of Jead Zinc.- New-York, 1970.- V2№15.- P. 409-422

25 Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка.- М.: Металлургия, 1985.- С.269

26 Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. ФАН., Ташкент. 2007.

27 Зак М.С., Чехова Е.Ф., Довершин А.И., Селявин В.С. Полупромышленные испытания хлоридовозгоночного обжига клинкера в кипящем слое. //Сб. научн. тр. Гинцветмета «Совершенствовоние технологии производства тяжелых цветных металлов» -М.: ЦНИИцветме,1983. -С. 35-43.

28 Зак М.С., Чехова Е.Ф. Исследование закономерностей хлоридовозгоночного обжига клинкера ЧЭЦЗ. //Сб. научн. тр. Гинцветмета «Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов» -М.: ЦНИИцветме,1983. -С. 22-29.

29 Доверман А.И. Разработка и исследование основных узлов температурного оформления процесса хлоридовозгоночного обжига в кипящем слое и их влияние на технологию процесса: автореф. … канд. техн. Наук:. -М.: Гинцветмет, 1983. -23с.

30 А.С. № 1125275. СССР. Способ переработки цинкового клинкера. Зак М.С., Доверман А.И., Майский О.В. и др.;

31 Тлеукулов О.М., Оспанов С.С., Шевко В.М. Изучение поведения цветных металлов при хлоридовозгоночном обжиге клинкера УКСЦК. // Тезисы докладов III Республиканской конференции «Физико-химия и технология свинца». Чимкент, 1984. -С. 221-222.

32 Оспанов С.С. Хлоридная технология переработки свинцово-цинковых промпродуктов и труднообогатимых руд: автореф. … канд. техн. наук:. Алма-Ата, 1985. -29с.

33 Егер Г. Электроплавка в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1958.- 302 с.

34 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, цинка и свинца -М.: Металлургия, 1964. -283 с.

35 Платонов Г.Ф. Труды Алт. ГМНИИ АН КазССР, т.V, 1957.

36 Платонов Г.Ф. Параметры и электрические режимы металлургических электродных печей. - М.-Л.: Энергия, 1965.- 151с.

37 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. Алматы 2005.-460с.

38 Лакерник М.М., Лидов В.П., Сычев А.П. //Цветные металлы, № 7, 1963. -С. 19-22.

39 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии тяжелых цветных металлов //Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы. (Памяти Д.М. Чижикова), - М.: Наука 1976. -С. 219-234.

40 Платонов Г.Ф., Михайлов Н.И. и др. //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. № 4. 1959. -С.59-75.

41 Малкин И.М., Чиркова Н.П. и др. //Цветные металлы, № 12, 1960. -С. 15-18.

42 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.

43 Паплаухин А.С., Монтильо И.А. и др. // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. по комплексному использованию руд и концентратов. -М.: 1984. -С.105-106.

44 Смирнов В.И., Лебедев Б.В. и др. О комплексной переработке отвальных шлаков медного производства. // Цветные металлы, № 10, 1961, -С. 46-50.

45 Лебедев Б.В., Смирнов В.И. и др. // Цветные металлы, № 6, 1961. -С. 43-47.

46 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.

47 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.

48 Шелудяков Л.Н., Касьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. - Алма- Ата.: Наука, 1990. – 168с.

49 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.

50 Шумаков В.В. Исследование процесса обучения отвальных шлаков медеплавильного производства: автореф. дисс. ... канд. техн. наук:. А-Ата, 1971. -26с.

51 Нурмуханбетов Ж.У., Ким В.А., Толымбеков М.Ж. Выплавка углеродистого феррохрома с применением спецкокса //Докл. III междунар. Науч.- прак. Конф. «Научно – технический прогресс в металлургии» – Темиртау, 2005.- С. 166-170.

52 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.

53 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

54 Пред. пат. № 13413 РК. Способ получения ферросиликоалюминия в рудновосстановительной печи / Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Хасен Б.П., Жарменов А.А., Школьник В.С., Амургалимов Б.А., Такенов Т.; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9. – 5с.

55 Разработка и освоение технологии получения ферросиликоалюминия. С.Байсанов, М.Толымбеков, А.Жарменов, Б.Амургалинов // “Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана”. Сб. трудов Химико-металлургического института им. Ж.Абишева. -Алматы, “Искандер”, Книга 1, 2002. -С.41-52.

56 Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: «Химия», 1988. – 288 с.

57 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.

58 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.

59 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

60 Пред. пат. № 2094518 РФ. Шихта для выплавки ферросицилия / Харлан В.В.,Саблин П.И. Бобрышов В.Н. Харлан В.В. Кононенко А.В. Белкин Г.А.; опубл. 27.10.1997, Бюл. № 2.-6с.

61 А.С. № 531887 СССР. Способ подготовки шунгитовых пород для производства кремнистых ферросплавов // Шандюрко Н.М., Спиридонов Г.Н.; опубл. 15.10.1976. в БИ № 38, С. 91.

62 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.

63 Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск. 1956,

64 А.С. № 629235 СССР. Восстановительная смесь /Невский Р.А., Сафонов Б.П., Мизин В.Г., Серов Г.В., Гусаров В.Н., Пигалов С.Е., Рысс М.А. и др.; опубл. 25.10.1978. в БИ № 39, С. 92.

65 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.

66 А.С. № 773089 СССР. Способ интенсификации выплавки ферросплавов углетермическим способом. /Воробьев В.П., Островский Я.И., Бродский А.Я., Кулинич В.И. и др.; опубл. 23.10.1980, в БИ № 39, С.116.

67 Ершов В.А. Ферросплавы в химической промышленности. Л.: ЛТИ. 1980. – 72с.

68 Микулинский А.С., Жучков В.И. и др. Получение ферросилиция с применением в качестве восстановителя кокса с добавкой кварцита // Процессы рудной электротермии. Свердловск, 1964, № 0, -С. 115-121.

69 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.

70 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.

71 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.

72 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.

73 Нурмуханбетов Ж.У., Ким В.А., Толымбетов М.Ж. Исследование свойств спецкокса из шубаркульских углей // Новости науки Казахстана, 2005, №2, С. 41-46.

74 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.

75 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.

76 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.

77 А.С. № 527476. СССР. Восстановительная смесь /Злоказов Б.Г., Кожевников Г.Н., Воробьев В.П.; опубл. 5.09.1976, в БИ № 33, С. 84.

78 А.С. № 507664. СССР. Способ получения кремнистых ферросплавов // Зайко В.П., Попов В.П., Рысс М.А. и др.; опубл. 25.03.1976, в БИ № 11, С. 91.

79 А.С. № 711113. СССР. Способ выплавки ферросплава //А.С. Микулинский, В.П. Зайко, Г.С. Беляев, М.А. Рысс, Р.А. Невский, А.А. Фролов, В.Т. Бабенко, Л.А. Дьяконова и А.К. Голев.; опубл. 25.01.80, Бюл. № 3. -2с.

80 А.С. № 1025747. СССР. Способ выплавки ферросилиция в закрытых электропечах. /Мухин Ю.И., Донской С.А., Масленников А.В., Топильский П.В. и др.; опубл. 30.06.1983, в БИ № 24, С.75.

81 А.С. № 998567. СССР. Шихта для плавки низкокремнистого ферросплава. /Толстогузов Н.В., Сальников Г.И., Серов Г.В. и др.; опубл. 23.09.1983, в БИ № 7, С.174.

82 А.С. № 1059018. СССР. Способ производства высококремнистых ферросплавов. /Толстогузов Н.В., Сальников Г.И., Серов Г.В. и др.; опубл. 7.12.1983, в БИ № 45, С. 96.

83 А.С. № 1227705. СССР. Способ загрузки шихты. /Корчевный, Ткач Г.Д. и Кучер И.Г.; опубл. 30.04.1986, в БИ № 16, С.118.

84 А.С. № 1565907. СССР. Способ выплавки ферросплавов в рудовосстановительных электропечах. /Чачило И.П., Кожевников Г.Н., Щербин А.Н. и др.; Опубл. 23.05.1990, в БИ № 19, С.118.

85 Лапенков В.И. и др. Кремнистые ферросплавы, М.: Металлургия, 1988, -С. 16-22.

86 А.С. № 1759935. СССР. Способ выплавки ферросплавов в герметичной рудовосстановительной печи. /Гусев В.И., Малахов С.М., Грабчук В.Г., Кравченко Г.П. и др.; опубл. 7.09.1992, в БИ № 33, С.97.

87 А.С. № 92005641/02. РФ. Способ выплавки высококремнистого ферросилиция. // Толстогузов Н.В., Толстогузов В.Н., Жиляков С.С., Матвиенко В.А., Кулинич В.И., Привалов О.Е.; опубл. 10.05.1995, в БИ № 13, С. 74.

88 А.С. № 92005709/02. РФ. Способ вывплавки ферросилиция. /Толстогузов Н.В., Толстогузов В.Н., Жиляков С.С., Матвиенко В.А., Кулинич В.И., Привалов О.Е.; опубл. 10.05.1995, в БИ № 13, С.74.

89 А.С. № 92005726/02. РФ. Способ выплавки ферросилиция в закрытых руднотермических печах. /Толстогузов Н.В., Толстогузов В.Н., Жиляков С.С., Кулинич В.И., Привалов О.Е.; опубл. 10.05.1995, в БИ № 13, С.74.

90 А.С. № 998558. РФ Шихта для получения ферросилиция. /Парфенов А.А., Рябчиков И.В., Жучков В.И. и др.; опубл. 23.02.1983, в БИ № 7, С. 172.

91 Нуркеев С.С., Коспанов М.М., Ушурбакиев З.В. Получение ферросилиция и шлаков с заданными свойствами на основе минеральной части Экибастузских углей // ж. «Комплексное использование минерального сырья», 1990, № 11, С. 61-63.

92 Пред. пат. № 950032.1. РК. Шихта для выплавки ферросицилия /С. А. Донской, В. А. Матвиенко, В. И. Кулинич,О. Е. Привалов, Е. А. Польских, П. В. Топильский, Б. Л. Левинтов, В. Н. Бобир, Г. Д. Тимофеев. опубл. 15.06.95. Бюл. № 2

93 А.С. № 531862. СССР. Шихта для получения ферросплавов /Рябчиков И.В., Щедровицкий В.Я., Рысс М.А., Мизин В.Г. и др.; опубл. 15.10.1976, в БИ № 38, С. 86.

94 Пред. пат. № 2109836. Шихта для получения ферросилиция. /Зайко В.П. Садитдинов В.А. Петров А.А. Карнаухов В.Н. Воронов Ю.И. Исхаков Ф.М. Лапченков В.И. опубл. 1998. 04. 27

95 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.

96 А.С. № 532647. СССР. Способ выплавки сплава, содержащего бор, кремний и железо /Зайко В.П., Кожевников Г.Н.,Попов В.П.; Опубл. 25.10.1976, в БИ № 39, С. 69.

97 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.

98 А.С. № 542887. СССР. Шлак для обработки ферросплавов /Королев А.А., Кулинич В.И., Островский Я.И.; опубл. 5.01.1977, в БИ № 1, С. 115.

99 Нурумгалиев А.Х. Восстановление трудновосстановимых металлов твердым углеродом и переспектива его развития на практике// Вестник НИА РК.- Алматы.- 2005, №1.- С.59-67.

100 Предварительный патент № 16191 Казахстан. Шихта для получения ферросилиция /Бишимбаев В.К., Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С., Картбаев С.К.; опубл.15.09.05, Бюл. № 9.

101 Лоскутов Ф.М. Металлургия цинка. Учебник для вузов М.: «Металлургия» –1945, 432с.

102 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия 1989.-392с.

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

104 Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация /МГУ. Дис. на соискание докт. техн. наук, 1984, -272с.

105 Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. Киев.: Наукова думка, 1973.-270с.

106 Barin J., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer- Verlag. 1973.-921p

107 Schick H.L. Thermochemics of certain refractory compounds. V. 1-2. N.-Y.-London

108 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 //Деп.в Каз НИИ НТИ 25.06.85,№1010 Ка-15-9с.

109 Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций под руководством Крестовникова А.Н. М.: «Металлургия», 1963. -416с.

110 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П., Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. -351с.

111 Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под. Ред. Самсонова Г.В. М.: «Металлургия» ,1962. -456с.

112 Марачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник М.: "Металлургия" 1985, -137с.

113 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С. Термодинамическое моделирование образования карбида железа ($Fe_3C$) в системах nFeO-mC и fFeO-lCO. //Научные труды ЮКГУ им. М.Ауезова, 2005, № 8, С.33-36.

114 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С. Восстановление свинца и цинка карбидом железа. //Наука и образование Южного Казахстана. 2005, №7, С. 23-26.

115 Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. М: Металургия. 1949.-483с.

116 Колесников А.С., Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Картбаев С.К. Кинетика отгонки Zn при выплавке ферросилиция из клинкеров вельцевания. //Наука и образование Южного Казахстана. 2006 №5, С.88-91.

117 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия. 1973. -504с.

118 Шевко В.М. Разработка физико- химических основ и комплексных хлоридо- и восстановительно- возгоночных технологий извлечения цветных металлов из отходов цветной и черной металлургии. Дис. … док. тех. наук. Шымкент, 1992. 707с.

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 Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Т. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.- 400с.

125 Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск: Металлургия, 1957г, 646с.

126 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С. Кинетика восстановления и перехода кремния в ферросилиций из клинкеров вельцевания.// КИМС, 2007, № 2, С.36-40.

127 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. М.: Высшая школа. 1978.- с.319

128 Батунер А.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971.- 124 с.

129 М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. Теория и технология производства ферросплавов. М.: «Металлургия» . – 1988, 764 с.

130 В.А.Ершов Ферросплавы в химической промышленности. Учебное пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. – 1980. -70 с.

131 Шевко В.М., Колесников А.С., Капсалямов Б.А., Картбаев С.К. Получение ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской окисленной руды.// Сборник трудов Всероссийской научно- технической конференции "Электротермия-2006". Под ред. Ю.П. Удалова Санкт-Петербург, 2006г., С. 228-229.

132 Шевко В.М., Колесников А.С., Капсалямов Б.А., Картбаев С.К., Инков А.М. Электротермическая переработка клинкеров вельцевания Ачисайской окисленной руды.// КИМС, 2007, №3, С.40-44.

133 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Картбаев С.К. Строение тигля при выплавке ферросилиция из клинкера вельцевания.// Наука и образование Южного Казахстана. 2006, № 4, С. 102-105.

134 Сисоян Г.А. Электрическая дуга в электрической печи. М.:- Металлургия, 1974.- 304с.

135 Колесников А.С., Шевко В.М., Капсалямов Б.А. Электросопротивление клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды.// КИМС, 2006, №2, С.81-84.

136 Емлин Б.И., Гасик М.И. Справочник по металлургическим процессам. - М: Металлургия, 1978.-288с.

137 Свенчанский А.Д., Смелянский М.Я. Электрические промышленные печи. ч.2 –М.: Энергия 1970 – 264 с.

138 Капсалямов Б.А. Влияние типа электрического режима плавки клинкера вельцевания на ферросилиций.// КИМС, 2007, №6, С.55-60.

139 Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга.–М.:Машиностроение 1970 – 335 с.

140 Б.М.Струнский Руднотермические плавильные печи. М. Металлургия, 1972, 368 с.

141 Ершов В.А., Данцис Я.Б., Жилов Г.М. Теоретические основы химической электротермии. Изд-во "Химия"Л., 1978, 184 с

142 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С. Электротермическая переработка отходов полиметаллических руд. // Республиканский научный журнал № 35 Наука и образование Южного Казахстана, Шымкент, 2003. С 126-128

143 Капсалямов Б.А. Переработка необогатимых полиметаллических руд месторождения шалкия на ферросилиций.//Новости науки Казахстана. Выпуск 1(96), Алматы 2008, С55-59.

144 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С. Моделирование распределения напряжения и тока в ванне рудно-термической печи при получении ферросилиция из клинкеров вельцевания. Материалы международной научно-практической конференции. «Индустриально-инновационное развитие-основа устойчивой экономики Казахстана»Том III, Шымкент, 2006 С126-129.

145 Колесников А.С., Шевко В.М., Капсалямов Б.А. Труды международной научно- практической конференции «М. Ауезов- Гений нового времени» /Укрупненно-лабораторные испытания получения ферросилиция из клинкера вельцевания Ачисайской цинковой руды. - Шымкент 2007. - С. 130-135.

146 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С. Электрический режим выплавки ферросилиция из клинкера вельцевания ачисайской руды.// Наука и образование Южного Казахстана. 2007, № 3, С. 130-136.

147 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я., Колесников А.С., Картбаев С.К. Опытно- промышленные испытания получения ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды.// Новости науки Казахстана. 2006, №3(90), С. 36-39.

148 Самойлов И. А. Анализ мирового рынка черной металлургии и сплавов. http://www.metalltorg.ru/Chapters/News/214.html. ИАЦ «Минерал», 2006.

149 Коньюктура цен стали и сплавов в мире. http:// www.fermet.ru/Chapters/News/402.html. ИАЦ «Глобал», 2006.

150 Ферросплавная промышленность в СНГ и в мире. Обзор цен, объемов импорта и экспорта ферросплавов, заключений сделок. http://www.metalweb.ru/Chapters/News/117.html., 2006.

# Приложение А

## Исходные данные для расчета распределения элементов в системе FeO-C при давлении 0,1 МПа

```
---------------------------------------- Исходные данные ------------------------------
      <STEP<NOION>
      P=0.1, t=1800, -100, 300,
      (244.55%FelOl), (48%C1);
```

Брутто-формула раб.тела: FE 11.6349 O 11.6349 C 13.66041

```
                Характеристики равновесия - СИ
P=0.1           T=1800          V=l.73936       S=4.22651       1=150.397
U=-23.5433      M=19.1792       Cp=0.913605     k=l.11828     Cp"=0.920737
k"=l.11936      A=440.985       Mu=0.0000575    Lt=0.105172   Lt"=O.105172
MM=52.1397    Cp.r=1.28386    k.r=l.30048   MM.r=28.0294    R.r=296.64
Z=0.674241    Пл=0              Bm=0.0001588
                Содержание компонентов - моль/кг
          CO 11.6085            CO2   0.013218          k*Fe   5.51852
          Fe  0.0003559       k*Fe3C 2.03868
                Характеристики равновесия - СИ
P=0.1           T=1700          V=l.64184       S=4.17409       1=58.6674
U=-105.514      M=19.1599       Cp=0.905601     k=l.11938     Cp"=0.914434
k"=l.12112      A=428.661       Mu=0.0000554    Lt=O.10081    Lt"=0.10081
MM=52.1925    Cp.r=1.27655    k.r=1.30261   MM.r=28.0377    R.r=296.553
Z=0.674334    Пл=0              Bm=0.0002363
                Содержание компонентов - моль/кг
          CO  11.5955           CO2   0.019677          k*Fe   5.49942
          Fe   0.0000761      k*Fe3C 2.04513
                Характеристики равновесия - СИ
P=0.1           T=1600          V=l.54382       S=4.11666       I=-36.1166
U=-190.497      M=19.1276       Cp=0.881137     k=l.12297     Cp"=0.895023
k"=l.12577      A=416.34        Mu=0.0000533    Lt=0.0963225
Lt"=O.0963225
MM=52.2806    Cp.r=l.26802    k.r=l.30506   MM.r=28.0524    R.r=296.397
Z=0.674467    Пл=0              Bm=0.0003656
                Содержание компонентов - моль/кг
          CO  11.574            CO2   0.0304423         k*Fe   5.46719
          Fe   0.0000133      k*Fe3C 2.0559
                Характеристики равновесия - СИ
P=0.1           T=1500          V=l.44492       S=4.0588        I=-125.756
U=-270.247      M=19.0698       Cp=0.873455     k=l.12395     Cp"=0.8992
k"=l.12863      A=402.969       Mu=0.0000511    Lt=0.09171    Lt"=O.09171
MM=52.439     Cp.r=l.25816    k.r=1.3078    MM.r=28.079     R.r=296.116
Z=0.674699    Пл=0              Bm=0.0005969
                Содержание компонентов - моль/кг
          CO  11.5355           CO2   0.0496964         k*Fe   5.40944
          Fe   0.1813e-5       k*Fe3C 2.07515
                Характеристики равновесия - СИ
p=0.1           T=1400          V=l.34088       S=3.9209        I=-329.21
U=-463.297      M=18.8711      Cp=0.858784      k=l.12553     Cp"=l.01638
k"=1.1344       A=388.115       Mu=0.0000489    Lt=0.0869952
Lt"=O.0869952
MM=52.9911    Cp.r=l.24721    k.r=l.31001   MM.r=28.1714    R.r=295.145
Z=0.6754 94   Пл=0              Bm=0.0013924
                Содержание компонентов - моль/кг
          CO 11.403             CO2   0.115926          k*Fe   5.21075
      k*Fe3C 2.14138
```

```
            Характеристики равновесия - СИ
p=0.1         T=1300        V=l.22521    ' S=3.83685      I=-442.454
U=-564.973    M=18.3188     Cp=0.848668    k=l.12492   Cp"=l.30262
k"=l.14603     A=370.209    Mu=0.0000466  Lt=0.0822114
Lt"=O.0822114
MM=54.5887  Cp.r=1.2356    k.r=l.31004  MM.r=28.4339   R.r=292.421
Z=0.677706   Пл=0            Bm=0.0036036
            Содержание компонентов - моль/кг
        CO  11.0348           CO2  0.300025        k*Fe  4.65845
    k*Fe3C  2.32548
            Характеристики равновесия - СИ P=0.1         T=1200
 V=l.07804      S=3.70425      I=-607.567
 U=-715.37     M=16.7278    Cp=O.841074     к=1.11958    Cp"=2.12338
 к"=1.17536     A=345.542    Mu=0.0000444   Lt=0.0774558
 Lt"=O.0774558
 MM=59.7808  Cp.г=1.22498   к.г=1.30231  MM.г=29.24
 R.r=284.359
 Z=0.684075    Пл=0       Bm=0.0099736
            Содержание компонентов - моль/кг
 CO  9.97416             CO2  0.830368        k*Fe  3.06742
 k*Fe3C 2.85583
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1         T=1100        V=0.894677     S=3.49566     I=-
 847.766
 U=-937.234     M=13.6604     Cp=0.838449     k=l.10743
 Cp"=0.838449
 k"=l.10743     A=314.764    Mu=0.0000421   Lt=0.0726871
 Lt"=O.0726873
 MM=73.2045   Cp.r=1.2158     k.r=l.28258   MM.r=31.0409
 R.r=267.861
 Z=0.696356   Пл=0       Bm=0.0222545
            Содержание компонентов - моль/кг
 CO 7.92921              CO2  1.85284       k*Fe3C  3.8783
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1         T=1000        V=0.750954    S=3.29028     I=-
 1059.17
 U=-1134.27    M=13.6604    Cp=0.834465    k=l.09889   Cp"=4.7473
 k"=l.21391     A=284.826    Mu=0.0000396  Lt=0.0674235
 Lt"=O.0674236
 MM=73.2045  Cp.r=l.20062   k.r=1.2695   MM.r=32.6222
 R.r=254.877
 Z=0.705371   Пл=0       Bm=0.0312688
            Содержание компонентов - моль/кг
 k*C  0.750508            CO  6.4282            CO2  2.60335
 k*Fe3C  3.8783
```

## Приложение Б

### Исходные данные для состава газовой фазы системы FeO-C при давлении 0,1 МПа

```
I ---------------------------- Исходные данные ------------------------------ 1
       <STEP<PRM<PRR<NOION>
       P=0.1, t=1800, -100, 300,
       (244.55%FelOl), (48%C1);
```

Брутто-формула раб.тела: FE 11.634 9 O 11.634 9 C 13.6604I

```
                Характеристики равновесия - СИ
    P=0.1          T=1800         V=l.73936      S=4.22651       1=150.397
    U=-23.5433     M=19.1792     Cp=0.913605      k=l.11828     Cp"=0.920737
    k"=l.11936      A=440.985     Mu=0.0000575    Lt=O.105172    Lt"=0.105172
    MM=52.1397   Cp.r=1.28386    k.r=1.30048   MM.r=28.0294    R.r=296.64
    Z=0.674241    Пл=0             Bm=0.0001588
            Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
            CO  0.998832          CO2   0.0011373       k*Fe
            0.308193 Fe  0.0000306      k*Fe3C  0.366048
            Характеристики равновесия - СИ
    P=0.1          T=1700         V=l.64184       S=4.17409       1=58.6674
    U=-105.514      M=19.1599     Cp=0.905601      k=l.11938     Cp"=0.914434
    k"=l.12112      A=428.661     Mu=0.0000554   Lt=0.10081     Lt"=O.10081
    MM=52.1925   Cp.r=1.27655    k.r=1.30261   MM.r=28.0377    R.r=296.553
    Z=0.674334    Пл=0             Вш=0.0002363
            Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
            CO 0.998299           CO2   0.0016941       k*Fe
            0.307126 Fe  0.6547e-5      k*Fe3C  0.367208
            Характеристики равновесия - СИ
    P=0.1          T=1600         V=l.54382      S=4.11666      I=-36.1166
    U=-190.497     M=19.1276     Cp=0.881137      k=l.12297    Cp"=0.895023
    k"=l.12577      A=416.34      Mu=0.0000533   Lt=0.0963225
    Lt"=O.0963225
    MM=52.2806    Cp.r=l.26802    k.r=l.30506   MM.r=28.0524    R.r=296.397
    Z=0.674467    Пл=0             Bm=0.0003656
            Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
            CO 0.997376           CO2   0.0026233       k*Fe
            0.305326 Fe  0.1142e-5      k*Fe3C 0.369141
            Характеристики равновесия - СИ
    P=0.1          T=1500         V=l.44492      S=4.0588        I=-125.756
    U=-270.247     M=19.0698     Cp=0.873455      k=l.12395    Cp"=0.8992
    k"=l.12863      A=402.969     Mu=0.0000511   Lt=0.09171     Lt"=O.09171
    MM=52.439     Cp.r=l.25816    k.r=1.3078    MM.r=28.079     R.r=296.116
    Z=0.674699    Пл=0             Bm=0.0005969
                Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
            CO 0.99571            CO2   0.0042896       k*Fe
            0.302101
            Fe  0.1565e-6      k*Fe3C  0.372598
                 Характеристики равновесия - СИ
    P=0.1          T=1400         V=l.34088      S=3.9209        I=-329.21
    U=-463.297     M=18.8711     Cp=0.858784      k=l.12553    Cp"=l.01638
    k"=1.1344       A=388.115     Mu=0.0000489   Lt=0.0869952
    Lt"=O.0869952
    MM=52.9911   Cp.r=l.24721    k.r=l.31001   MM.r=28.1714    R.r=295.145
    Z=0.675494    Пл=0             Bm=0.0013924
             Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        CO 0.989936           CO2   0.0100639       k*Fe  0.291005
```

k*Fe3C 0.38449
Характеристики равновесия - СИ
P=0.1 T=1300 V=l.22521 S=3.83685 I=-442.454
U=-564.973 M=18.3188 Cp=0.848668 k=l.12492 Cp"=l.30262
k"=l.14603 A=370.209 Mu=0.0000466 Lt=0.0822114 Lt"=O.0822114
MM=54.5887 Cp.r=1.2356 k.r=l.31004 MM.r=28.4339 R.r=292.421
Z=0.677706 Пл=0 Bm=0.0036036
Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
CO 0.973531 CO2 0.0264692 k*Fe 0.260161
k*Fe3C 0.417545
Характеристики равновесия - СИ P=0.1 T=1200
V=l.07804 S=3.70425 I=-607.567
U=-715.37 M=16.7278 Cp=O.841074 к=1.11958 Cp"=2.12338
к"=1.17536 A=345.542 Mu=0.0000444 Lt=0.0774558
Lt"=O.0774558
MM=59.7808 Cp.г=1.22498 к.г=1.30231 MM.г=29.24 R.r=284.359
Z=0.684075 Пл=0 Bm=0.0099736
Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
CO 0.923146 CO2 0.0768537 k*Fe 0.171306
k*Fe3C 0.512769
Характеристики равновесия - СИ
P=0.1 T=1100 V=0.894677 S=3.49566 I=-847.766
U=-937.234 M=13.6604 Cp=0.838449 k=l.10743 Cp"=O.838449
k"=l.10743 A=314.764 Mu=0.0000421 Lt=0.0726871
Lt"=O.0726873
MM=73.2045 Cp.r=1.2158 k.r=l.28258 MM.r=31.0409 R.r=267.861
Z=0.696356 Пл=0 Bm=0.0222545
Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
CO 0.810588 CO2 0.189412 k*Fe3C 0.696356
Характеристики равновесия - СИ
P=0.1 T=1000 V=0.750954 S=3.29028 I=-1059.17
U=-1134.27 M=13.6604 Cp=0.834465 k=l.09889 Cp"=4.7473
k"=l.21391 A=284.826 Mu=0.0000396 Lt=0.0674235
Lt"=O.0674236
MM=73.2045 Cp.r=l.20062 k.r=1.2695 MM.r=32.6222 R.r=254.877
Z=0.705371 Пл=0 Bm=0.0312688
Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
k*C 0.0090144 CO 0.711749 CO2 0.288251
k*Fe3C 0.696356

*Научное издание*

**Шевко Виктор Михайлович**

**Капсалямов Бауыржан Ауесханович**

**Бишимбаев Валихан Козыкеевич**

**Колесников Александр Сергеевич**

**Картбаев Смаил Картбаевич**

# КОМПЛЕКСНАЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КЛИНКЕРОВ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ОКСИДНЫХ АЧИСАЙСКИХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ РУД

Редактор: **Колесников** А.С.

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Шевко В.М.
Капсалямов Б.А.
Бишимбаев В.К.
Колесников А.С.
Картбаев С.К.

Подписано в печать 09.06.2009г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Объем 9,5 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №17

---

Издательский центр ИП «Марченко М.Я.»
Адрес: 160012 г. Шымкент, ул. Г. Иляева, 25