

В. М. ШЕВКО*, Г. М. СЕРЖАНОВ, Д. К. АЙТКУЛОВ, А. С. АБЖАНОВА, М. А. ТУЛЕЕВ

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Шымкент, *sunstroke_91@mail.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СМЕСИ ОКСИДОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ И СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА¹

Определенная часть цинковых руд, содержащих 10-25 % Zn, перерабатывается пирометаллургически методами (Стерлинг-процесс, Империл Сметлинг-процесс, вельцевание), которые ориентированы только на извлечение цинка и не обеспечивают комплексного использования сырья. В частности, в шлак или клинкер практически полностью переходят кремний, кальций и железо. Для переработки цинксо-держащих руд нами предложена их пирометаллургическая переработка с одновременным получением в электропечи ферросплава, карбида кальция и извлечением цинка в возгоны. В статье приводятся результаты исследований термодинамического моделирования совместного восстановления кремния, железа и кальция в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-nC}$ применительно к предложенному процессу. Исследования проводили методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компанией «Outokumpu» и основанного на минимизации энергии Гиббса. Определялось влияние температуры (от 1500 до 2400 °C), количества углерода (от 8 до 18 к-ат) на степень распределения кремния, железа и кальция в исследуемой системе при давлении 0,1 МПа. Найдено, что высокую (80-90 %) степень перехода кальция в карбид кальция можно наблюдать в температурном интервале 1870-2000 °C и 12,5-18 к-ат углерода. Образование силицидов железа (Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2) происходит при меньшей температуре, чем образование карбида кальция. Кремний полностью переходит в ферросплав в температурном интервале 1820-1870 °C и $n=10-18$.

Ключевые слова: восстановление, кремний, кальций, термодинамическое моделирование, силициды железа, карбид кальция.

Введение. Основным источником получения цинка являются коренные сульфидные руды, в зоне окисления которых находится оксидное и смешанное сырьё. Перерабатываются эти руды методом Империл Сметлинг (IS), Стерлинг-процессом, вельцеванием [1, 2]. В настоящее время около 20 % цинка получают этими методами [1]. Однако они имеют существенные недостатки. Так, при электроплавке оксидных материалов (Стерлинг-процесс) кремний и до 30 % железа остаются в отвальном шлаке, содержащим кроме этого некоторое количество цинка. Несмотря на высокую производительность процесса IS, он характеризуется значительным выходом шлака (70 % от массы цинка), с которым теряется все железо, кремний и кальций. Вельцевание характеризуется значительным

расходом дорогостоящего кокса (46-49 % от массы руды), большой продолжительностью (2-2,5 часа) и образованием отхода-клинкера (85-88 % от массы руды), с которым полностью теряется Ca, Si, Fe и до 30 % кокса. То есть метод IS, Стерлинг-процесс и вельцевание характеризуются низкой степенью комплексного использования сырья вследствие образования шлака и клинкера.

Для повышения комплексного использования оксидного цинксо-держащего сырья нами предлагается пирометаллургическая переработка оксидных цинковых руд с одновременным получением в электропечи ферросплава, карбида кальция и с извлечением цветных металлов (Zn, Pb, Cd) в возгоны [4]. Для оптимизации этого процесса необходимо детальное рассмотрение

¹Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

совместного углестермического восстановления кремния, кальция, железа с образованием силицидов железа и карбида кальция.

Цель работы заключалась в термодинамическом моделировании взаимодействия оксидов железа, кальция и кремния в системе Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 - $n\text{C}$ ($n=8, 10, 12, 14, 16$) с получением силицидов железа и карбида кальция.

Экспериментальная часть. Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компанией «Outokumpu» [5]. Разработчики комплекса основывались на идеологии консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), который занимается объединением усилий исследователей разных стран с целью унификации термодинамических данных и методов их получения, а также на поддержке и распространении высококачественных баз данных, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем. В состав SGTE входят специализированные научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США (www.sgte.org). В нашей работе мы использовали подпрограмму Equilibrium Compositions комплекса HSC-5.1 для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса, исходя из выражения:

$$G(x) = \sum_{a=1}^f * \sum_{j=1}^{ia} X_j (C_j + \ln \left(\frac{X_j}{X_a} \right) + \ln y_j) \rightarrow G(x) \min, \quad (1)$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы вещества:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} X_j = b_i, \quad (2)$$

и условия нормировки:

$$\sum_{j=1}^{La} X_j = X_a, \quad (3)$$

где f – число фаз системы;

B_i – общее число независимого компонента в системе;

i – масса чисел, показывающих число j -тых независимых компонентов в фазе a системы;

n – число независимых компонентов системы;

C_j – эмпирическая термодинамическая функция;

X_a – общее число молей фазы a в системе;

$\frac{X_j}{X_a}$ – мольная доля зависимого компонента в фазе a ;

Y_j – коэффициент активности компонента.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лангранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

При работе с комплексом HSC-5.1 первоначальная информация представлялась в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем определялась равновесная степень элемента ($\alpha_{i\text{эл.}}$, %) по продуктам взаимодействия.

Для расчета равновесного распределения элементов в исследуемых системах использовали следующую формулу:

$$\alpha_{i\text{эл.}} = \frac{G_{i(\kappa)} \cdot \frac{mA_{i\text{эл.}}}{Mi}}{G_{\text{исх.}} \cdot \frac{n \cdot A_{i\text{эл.}}}{M}}, \quad (4)$$

где $G_{\text{исх.}}$ – масса исходного вещества, кг;

$G_{i(\kappa)}$ – масса конечного вещества, в которое переходит i -тый элемент, кг;

M – молекулярная масса исходного вещества, в котором находится i -ый элемент;

$A_{i\text{эл.}}$ – атомная масса i -го элемента;

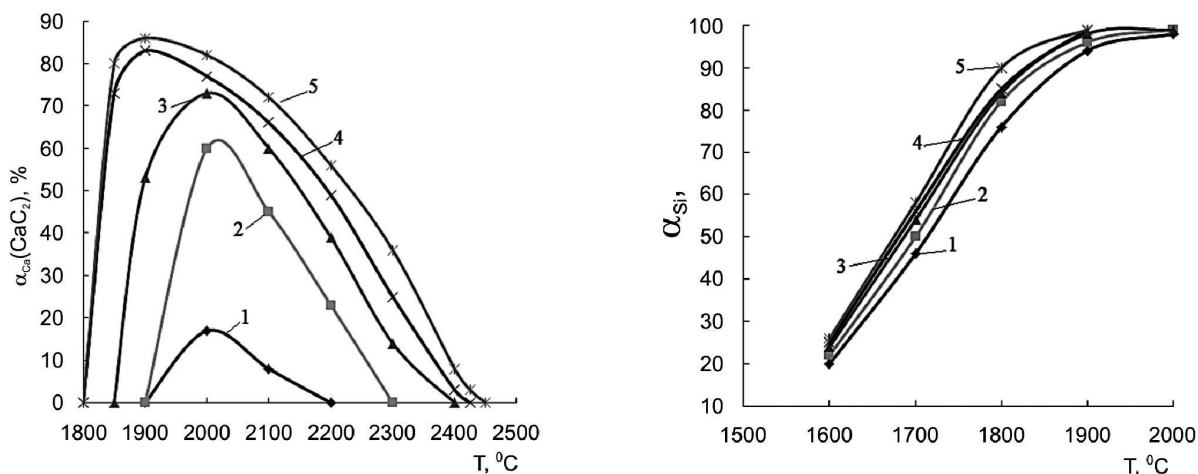
n – число атомов i -го элемента в исходном веществе;

m – число атомов i -го элемента в конечном веществе.

При поиске оптимальных условий для перехода Ca в CaC_2 , кремния и железа в ферросплав, цинка в газообразное состояние использовали метод исследований на основе рототабельных планов второго порядка [6] с получением адекватного уравнения регрессии и построением геометрического изображения параметров оптимизации [7] (значимость коэффициентов уравнения определялась по критерию Стьюдента, а адекватность уравнения – по критерию Фишера).

Результаты исследований и обсуждение.

На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры и количества углерода на равновесную степень распределения (α , %) кальция в CaC_2 и кремния суммарно в силициды железа (FeSi , Fe_3Si , Fe_5Si_3 и FeSi_2) и металлический кремний.



1 – n=8; 2 – n=10; 3 – n=12; 4 – n=14; 5 – n=18

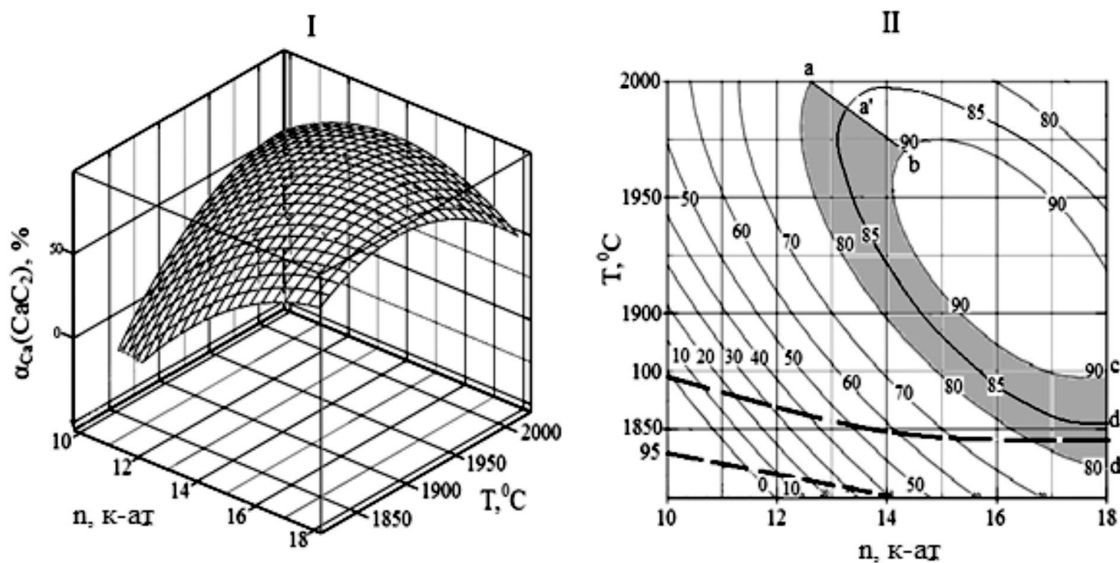
Рисунок 1 – Влияние температуры и углерода на степень перехода кальция в CaC_2 и кремния суммарно в силициды железа и металлический кремний в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-n(C)}$ при 0,1 МПа

Из рисунка 1 следует, что заметный (>20 %) переход кремния в сплав отмечается при $T \geq 1600^\circ\text{C}$, а полный – при $T \geq 2000^\circ\text{C}$. При этом увеличение числа килограмм-атомов углерода (n) от 8 до 18 приводит к увеличению α_{Si} в температурном интервале $1600\text{-}2000^\circ\text{C}$. Образование CaC_2 в рассматриваемых системах отмечается при $T \geq 1800^\circ\text{C}$. Причем изменение n от 8 до 18 уменьшает температуру начала образования карбида кальция от 1950 до 1800°C . Кроме того, зависимость $\alpha_{\text{Ca}}(\text{CaC}_2)=f(T)$ имеет максимум в температурном интервале $1900\text{-}2000^\circ\text{C}$, что связано с разложением CaC_2 на кальций и углерод [8].

Имея в виду сложный характер зависимости $\alpha_{\text{Ca}}(\text{CaC}_2)=f(T)$, нами с использованием ротатбельного плана второго порядка выполнены исследования по определению оптимальных параметров извлечения кремния в ферросплав (в виде силицидов железа и Si) и кальция в CaC_2 . (При этом для CaC_2 рассматривалась левая – низкотемпературная область рисунка). Получены следующие уравнения регрессий:

$$\alpha_{\text{Ca}}(\text{CaC}_2) = -12989,98 + 210,79n + 11,82T - 1,637n^2 - 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot n \cdot T \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{Si}} = -1630,45 + 5,363 \cdot n + 1,6372 \cdot T - 0,1262 \cdot n^2 - 3,92 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 5,034 \cdot 10^{-4} \cdot n \cdot T \quad (6)$$



Цифры на линиях – (—) – $\alpha_{\text{Ca}}(\text{CaC}_2)$, (---) – α_{Si}

I – объемное изображение поверхности отклика; II – горизонтальные разрезы поверхности

Рисунок 2 – Влияние температуры и углерода на степень перехода кальция в карбид кальция в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-nC}$

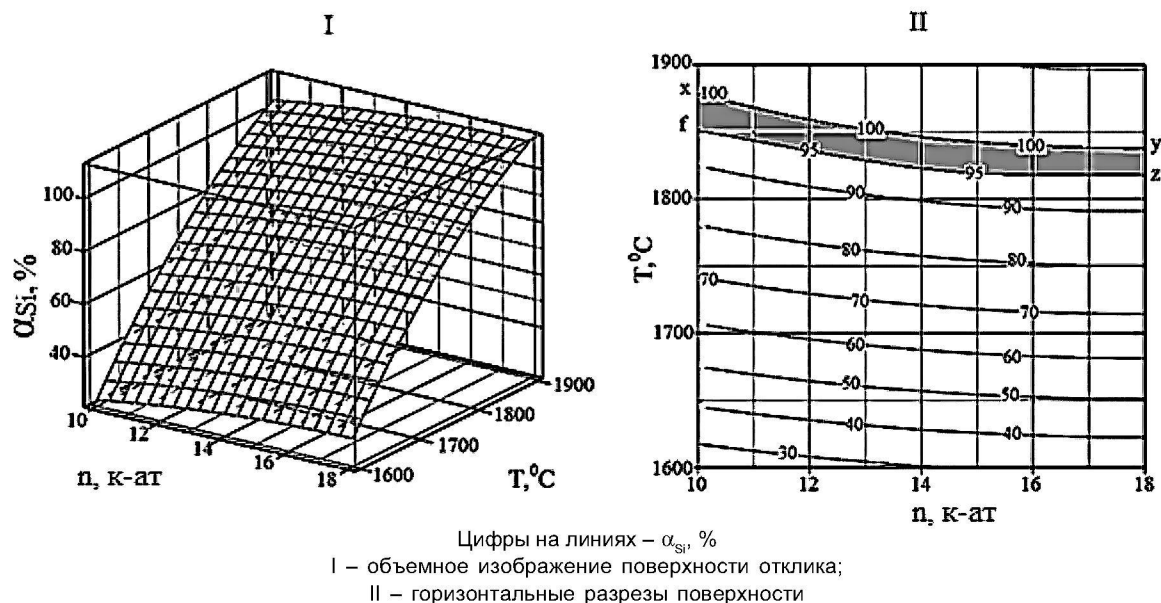


Рисунок 3 – Влияние температуры и углерода на степень перехода кремния в ферросплав

в которых T – температура, $^{\circ}\text{C}$,

n – число килограмм-атомов углерода.

На основании уравнений построены графические зависимости $\alpha_{Ca}(\text{CaC}_2)=f(T)$ и $\alpha_{Si}=f(T)$ в объемном и плоскостном вариантах (рисунки 2, 3).

Из рисунка 2 следует, что высокую $\alpha_{Ca}(\text{CaC}_2)$ (80-90 %) можно ожидать в области *abcd*, т. е. в температурном интервале 1830-2000 $^{\circ}\text{C}$ и n от 12,5 до 18, а $\alpha_{Ca}(\text{CaC}_2)$ от 85 до 95 % в области *abcd*, т. е. при 1850-1990 $^{\circ}\text{C}$ и $n=13,3-18$. Величина α_{Si} в ферросплав ≥ 95 % наблюдается в области *xuzf* (рисунок 3), т. е. в температурном интервале 1820-1875 $^{\circ}\text{C}$ и количестве углерода n от 10 до 18. Полученные данные свидетельствуют о том, что восстановление Si и переход его в ферросплав происходит более полно (в сравнение с образованием CaC_2) и при меньшей температуре. Так, полный переход кремния в ферросплав отмечается уже в температурном интервале 1820-1870 $^{\circ}\text{C}$, n от 8 до 18.

Наложением изолиний α_{Si} на $\alpha_{Ca}(\text{CaC}_2)$ можно определить условия $\alpha_{Si}=100$ % и $\alpha_{Ca}(-\text{CaC}_2)=85-90$ % и определить минимальную температуру процесса. Она (исходя из рисунка 2) должна быть более 1860-1875 $^{\circ}\text{C}$. Для уменьшения расхода углерода эта область может быть сдвинута до 1900 $^{\circ}\text{C}$, тогда можно уменьшить n от 18 до 14.

Выводы. Термодинамическим моделированием совместного углетермического восстановления кремния и кальция из системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-nC}$ установлено, что:

— увеличение температуры и углерода способствует образованию карбида кальция; кальций извлекается в CaC_2 на 80-90 % при 1830-2000 $^{\circ}\text{C}$ и $n=12,5-18$; при увеличении температуры более 1900-2000 $^{\circ}\text{C}$ происходит разложение CaC_2 ;

— кремний в системе восстанавливается при меньшей температуре в сравнении с температурой образования карбида кальция (при этом кремний из SiO_2 переходит в FeSi , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi_2 и Si); увеличение углерода в системе приводит к развитию перехода кремния в ферросплав; полностью кремний переходит в ферросплав уже при 1820-1870 $^{\circ}\text{C}$, $n=8-18$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Романтеев Ю.П., Федоров А.И., Быстров С.В. Металлургия цинка и кадмия. – М.: МИСиС, 2006. – 193 с.
- 2 Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – М.: Интермет инженерии, 2004. – 442 с.
- 3 Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинцовосодержащих материалов. – М.: Metallurgy, 1985. – 120 с.
- 4 Инновац. пат. 26393 РК. Способ переработки оксидной цинксоодержащей руды / Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Сержанов Г.М., Колесников А.С., Тулеев М.А.; опубл. 15.11.2012, Бюл. № 11.
- 5 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
- 6 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.

7 Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2007. – 368 с.

8 Ершов В.А., Данцис Я.Б., Реутович Л.Н. Производство карбида кальция. – Л.: Химия, 1974, 152 с.

REFERENCES

1 Romanteev Yu.P., Fedorov A.I., Bystrov S.V. *Metallurgiya tsinka i kadmiya* (Metallurgy of zinc and cadmium). Moscow: MISiS. **2006**. 193 (in Russ.).

2 Utkin N.I. *Proizvodstvo tsvetnykh metallov* (Non-ferrous industry). Moscow: Internet inzhenerii. **2004**. 442 (in Russ.).

3 Abdeev M.A., Kolesnikov A.V., Ushakov N.N. *Vel'tsevanie tsink-svinets soderzhashchikh materialov* (Forge-rolling of zinc-, lead containing materials). Moscow: Metallurgiya. **1985**. 120 (in Russ.).

4 Innov. pat. 26393 RK. *Sposob pererabotki oksidnoy tsinksoderzhashchej rudy* (Method of process-

ing of oxidation zink contained ore). Shevko V.M., Bishimbaev V.K., Serzhanov G.M., Kolesnikov A.S., Tuleev M.A.; opubl. **15.11.2012** (in Russ.).

5 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical Reaction and Equilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database*. Pori: OutokumpuResearchOY, **2002** (in Eng.).

6 Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii ehksperimenta v khimicheskoy tekhnologii* (Optimization technique of experiment in chemical technology). Moscow: Higher school. **1985**. 527 (in Russ.).

7 Ochkov V.F. *Mathcad 14 dlya studentov, inzhenerov i konstruktorov* (Mathcad 14 for students. engineers, designers). SPb.: BKhV-Petersburg, **2007**. 368 (in Russ.).

8 Ershov V.A., Dantsis Ya. B., Reutovich L.N. *Proizvodstvo karbida kal'tsiya*. (Production of calcium carbide). Leningrad: Khimiya, **1974**. 152 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

10-25 % Zn құрамды мырышты кенді шикізаттардың кешенді қолданумен қамтамасыз етілмейтін және мырышты бөліп алуға ғана бағытталған белгілі бір бөлігі пирометаллургиялық әдістермен (Стерлинг процесі, Империял Сметлинг процесі, вельц процесі) өңделеді. Алайда шлаққа немесе клинкерге кремний, кальций және темір толығымен өтеді. Бұл мақалада мырышқұрамды кендерді өңдеу үшін оларды пирометаллургиялық өңдеуде электропеште ферроқорытпаны, кальций карбидін және айдалымдағы мырышты бөліп алу бір мезгілде алу әдісі ұсынылған. Ұсынылған процесте $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-nC}$ жүйесіндегі кремнийдің, темірдің және кальцийдің заманауи тотықсыздандудың термодинамикалық моделдеудің зерттеудің нәтижелері келтірілген. Зерттеу жұмысы термодинамикалық моделдеу әдісімен Гиббс энергиясының минималдық негізінде Outokumpu финдік металлургиялық компаниясымен жасалынған HSC-5.1кешенді бағдарламасын қолдану арқылы жүргізілді. Зерттеу жүйесінде 1 бар қысымда температураның (1500 °C-тан 2400 °C-қа дейін), көміртек мөлшерінің (8-ден 18 кг-ат-ға дейін) әсерінен кремнийдің, темірдің және кальцийдің тарала бөліну дәрежелдері анықталды. Зерттеу нәтижесінде кальций карбидіне кальцийдің жоғары дәрежеде (80-90 %) өтуі 12,5-18 кг-ат көміртегі мөлшерімен 1870-2000 °C температуралық интервалда байқалды. Темір силицидтерінің (Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2) түзілуі кальций карбидіне қарағанда төменгі температурада байқалды. Кремний 1820-1870 °C-та және 10-18 кг-ат көміртек мөлшерімен ферроқорытпаға толығымен өтеді.

Түйінді сөздер: тотықсыздану, кремний, кальций, термодинамикалық моделдеу, темір силицидтері, кальций карбиді.

SUMMARY

A certain part of the zinc ores containing 10-25 % of Zn is processed by various pyrometallurgical methods (the Sterling process, the Imperial Smelting process, the Waelz process), which allow to extract only zinc and do not ensure complex use of raw materials. In particular silicon, calcium and iron pass practically completely into slag or clinker. For processing zinc-containing ores we offer a pyrometallurgical way, which provides simultaneous production of a ferroalloy and calcium carbide in an electric furnace and extraction of zinc in sublimates. This article contains the research results of thermodynamic modelling of the chemical reduction of silicon, iron and calcium in a system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-nC}$ in respect to the offered process. The results were obtained by a method of the full thermodynamic analysis using the program HSC-5.1 of the Finnish metallurgical company Outokumpu, which was developed on a principle of the Gibbs energy minimization. We have studied the influence of temperature (from 1500 °C to 2400 °C) and amount of carbon (from 8 to 18 k-atoms) on the distribution degree of silicon, iron and calcium in the investigated system at pressure of 0,1 MPa. It is found, that a high transition degree of calcium into calcium carbide (80-90 %) can be observed in a temperature interval of 1870-2000 °C and 12.5-18 k-atom of carbon. Iron silicides (Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2) form at a lower temperature than calcium carbide. Silicon completely passes in a ferroalloy in a temperature interval of 1820-1870 °C and n=10-18.

Key words: reduction, silicon, calcium, thermodynamic modelling, iron silicides, calcium carbide.

Поступила 28.08.2015