

УДК 541.127

КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РУДЫ ШАЙМЕРДЕН КРЕМНИЯ В ФЕРРОСПЛАВ, КАЛЬЦИЯ В КАРБИД КАЛЬЦИЯ, ЦИНКА И СВИНЦА В ВОЗГОНЫ

¹Шевко В.М., ¹Тулеев М.А., ¹Каратаева Г.Е., ²Айткулов Д.К.

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, e-mail: shevkovm@mail.ru;

²Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, АО «Казахский национальный
исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева», Алматы

Для улучшения полноты использования цинксодержащих оксидных руд прилагается их восстановительная электроплавка с получением ферросплава, карбида кальция и конденсированных цинк-свинцесодержащих возгонов. В статье приводятся результаты исследований кинетики получения ферросплава, карбида кальция и отгонки цинка из руды месторождения Шаймерден (22,8% Zn). Установлено, что высокое извлечение кремния в ферросплав и кальция в карбид кальция происходит при 1700-1900 °С. Цинк и свинец восстанавливаются при более низких температурах. Извлечение кремния в сплав и кальция в карбид кальция сдерживаются кинетическими факторами, процесс характеризуется $E_{\text{каж}}$ соответственно 343 и 434 кДж/моль. Возгонка цинка и свинца происходит более интенсивно чем восстановление кремния и свинца; процессы сдерживаются диффузионными явлениями и характеризуются для цинка $E_{\text{каж}}$ 11,7 кДж/моль и 21,2 кДж/моль для свинца.

Ключевые слова: цинксодержащая руда, восстановление, кинетика, ферросплав, карбид кальция, возгонка, цинк, свинец

KINETICS OF EXTRACTION FROM ORE SHAIMERDEN SILICON IN FERROALLOY, CALCIUM CARBIDE CALCIUM, ZINC AND LEAD IN THE SUBLIMATES

¹Shevko V.M., ¹Tuleev M.A., ¹Karataeva G.E., ²Aitkulov D.K.

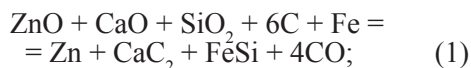
¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, e-mail: shevkovm@mail.ru;

²Institute of Geological Sciences named K.I. Satpayev, JSC «Kazakh National Research
Technical University named after K.I. Satpayev», Almaty

In order to improve the completeness of the use of zinc-containing oxide ores supplied them with access to recovery electrofusion ferroalloy, calcium carbide and fused zinc-lead-containing fumes. The article presents the results of studies of the kinetics of producing ferroalloy, calcium carbide and zinc from ore stripping Shaimerden deposits (22,8% Zn). It is found that high recovery of Si in the ferroalloy and calcium carbide in the calcium occurs at 1700-1900 °C. Zinc and lead are recovered at lower temperatures. Removing silicon alloy and calcium carbide in the calcium constrained kinetic factors, the process is characterized E_{app} respectively 343 and 434 kJ/mol. Sublimation of zinc and lead is more intense than the silicon recovery and lead; constrained diffusion processes and phenomena are characterized by zinc E_{app} 11,7 kJ / mol and 21,2 kJ/mol for the lead.

Keywords: zinc-containing ore, recovery kinetics, ferroalloy, calcium carbide, sublimation, zinc, lead

Одним из наиболее распространенных методов переработки оксидных цинксодержащих руд является вельцевание [1]. Несмотря на то, что вельцеванием из руд извлекается в газовую фазу до 93,8% цинка и 96-98% свинца, этот метод обладает рядом недостатков: образованием отвального клинкера (56-61% от массы шихты) и большим расходом кокса (45-55% от массы руды), 15-30% углерода которого теряется с клинкером [2]. Поэтому необходим поиск новых технологий, лишенных отмеченных недостатков. По нашему мнению таким методом может стать электротермический способ, позволяющий из оксидной цинксодержащей руды по реакциям:



получать карбид кальция, ферросплав и извлекать цинк и свинец в газовую фазу [3]. Цель настоящей работы заключалась в определении влияния температуры и времени на степень извлечения кремния в ферросплав, кальция в карбид кальция, цинка и свинца в возгоны из руды месторождения Шаймерден, содержащий 22,8% Zn, 0,54% Pb, а также Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, Al, K, S, O, C (рис. 1). Кроме этого руда содержит 0,04-0,08% Cd, 0,03-0,05 Mo. В рудном

теле сосредоточено ≈ 1 млн т. цинка, который находится преимущественно в виде каламина, смитсонита, морсентита, а также в небольшой степени в виде сфалерита и связанного с алюмосиликатами. Свинец в руде находится в виде церуссита, связанного с гидроксидами железа, а также в виде англезита, галенита. Руда карбонатная, содержащая 29,8-38,5% CO₃.

Руда с эквивалентным диаметром 1 см имеет статистическую прочность 16 кг и разрушается после шестого сбрасывания с высоты 1 м, 45,85% массы руды имеют размер ≤ 5 мм (табл. 1).

Исследования проводили с использованием печи Таммана в температурном интервале 1700-1900 °С. Шихта проплавлялась в графитовом тигле диаметром 5 см и высотой 6 см. Масса шихты (руда, кокс (содержащий 87,2% твердого углерода), стальная стружка) составляла 300 г. Температура в печи измерялась термопарой марки ВР 5/20. После проплавления шихты в течение необходимого времени тигель извлекается из печи, охлаждается и разбивается. Ферросплав и карбидно-шлаковая фаза взвешивались и анализировались: Сплав пикнометрическим методом на содержание Si и Al, а карбидно-шлаковая фаза – на содержание CaC₂ (C_{CaC₂}, %) по формуле:

$$C_{CaC_2} = \frac{L}{372} \cdot 100; \quad (3)$$

где *L* – литраж полученного карбида кальция, л/кг; 372 – количество ацетилена, выделяемого при взаимодействии 1 кг CaC₂ с водой при 20 °С, л.

Степень извлечения кремния в сплав определялась отношением массы кремния в сплаве к массе кремния в шихте, а степень извлечения кальция в карбид кальция отно-

шением массы кальция в карбидно-шлаковой фазе к массе кальция в шихте.

Обработка экспериментальных результатов влияния температуры и времени на степень извлечения (α) и скорость исследуемых процессов (*V*) в соответствии с [4] проводилась уравнениями

$$1 - e^{-k \cdot \tau^n}, \quad (4)$$

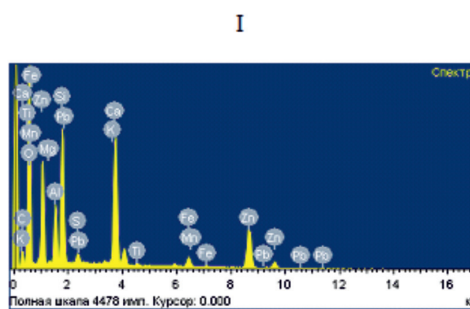
$$V = \frac{d\alpha}{dt} = n \cdot k^n (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} [5.6], \quad (5)$$

где *k* и *n* – эмпирические коэффициенты, α – степень протекания процесса, доли 1

Расчет кажущейся энергии активации (*E_{каж}*) проводился из зависимости $\lg V = f(1/T)$, а также методом трансформации кинетических кривых [5].

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведена информация о влиянии температуры и времени на степень перехода кремния в сплав (α_{Si}), кальция в карбид кальция (α_{Ca}), цинка и свинца в возгоны (α_{Zn} , α_{Pb}). Из рис. 1 следует, что высокая (> 80%) степень извлечения кремния в сплав наблюдается при 1850 °С ($\tau = 60$ мин) и 1900 °С ($\tau = 20-60$ мин). Максимум перехода кальция в карбид кальция (77-79%) отмечается при 1850-1900 °С. Причем при 1900 °С и $\tau > 90$ мин, α_{Ca} уменьшается в виду разложения карбида кальция по реакции $CaC_2 = C + 2C$ [6]. Цинк при 1700 °С за 60 мин переходит в возгоны на 99,1%. При 1900 °С этот переход становится более интенсивным и процесс заканчивается при 30 мин. Свинец также довольно полно переходит в газовую фазу $\alpha_{Pb} > 95\%$ отмечается при 1850-1900 °С в течение 24-60 мин.

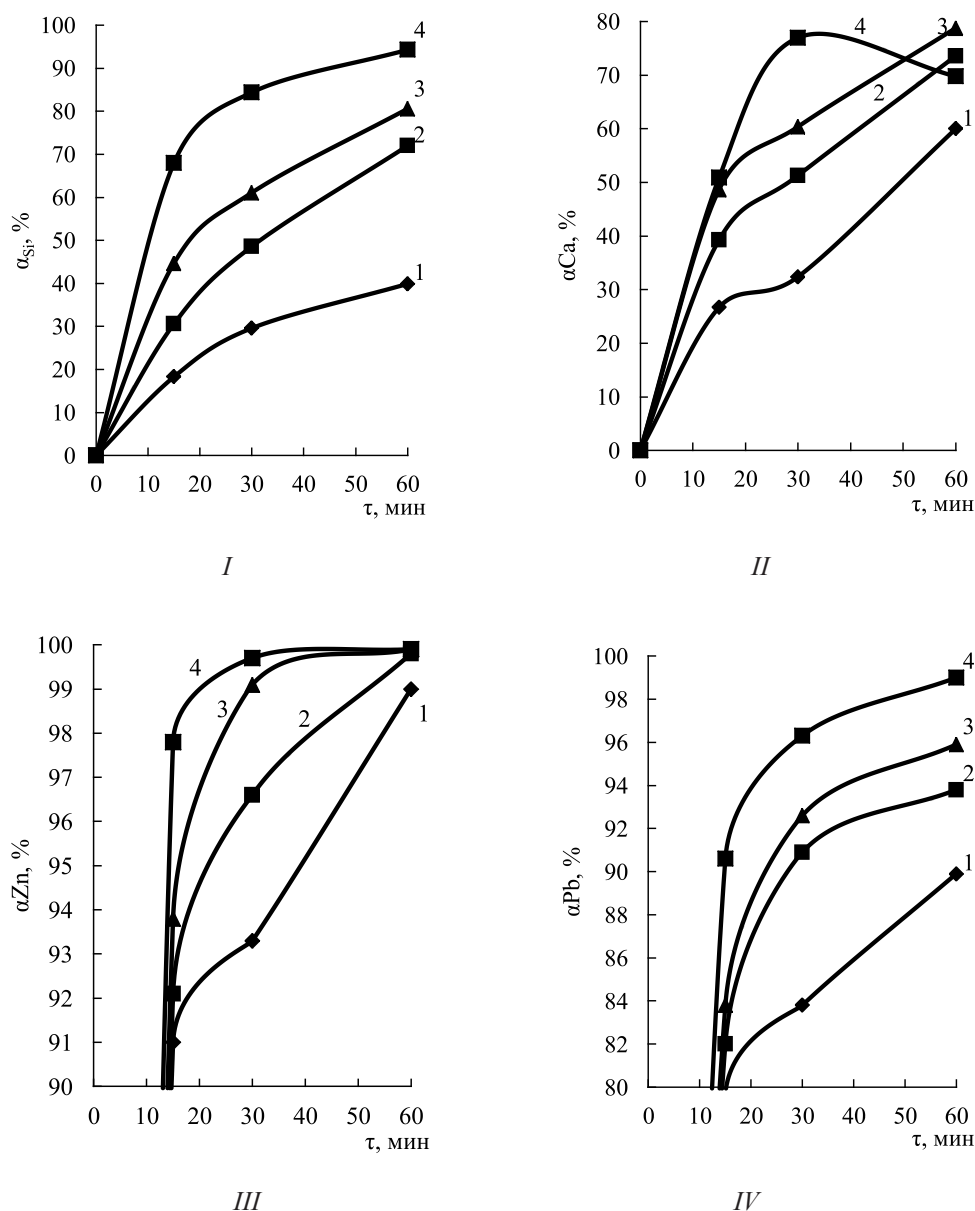


I – Качественный состав руды Шаймерден;

I		II	
Элемент	%	Элемент	%
C	7.72	Ca	11.37
O	40.23	Ti	0.24
Mg	0.36	Mn	0.49
Al	4.35	Fe	2.22
Si	8.89	Zn	22.82
S	0.56	Pb	0.54
K	0.22		

II – Количественный состав

Рис. 1. Электронно-микроскопический анализ руды Шаймерден



I – Si; II – Ca; III – Zn; IV – Pb

1 – 1700 °C; 2 – 1800 °C; 3 – 1850 °C; 4 – 1900 °C

Рис. 2. Влияние температуры и времени на извлечение кремния в сплав, кальция в карбид кальция, цинка и свинца в возгоны из руды Шаймерден

В табл. 2 приведена информация о найденных уравнениях влияния температуры и времени на α_{Si} , α_{Ca} , α_{Zn} и α_{Pb} :

На основании уравнения (3) были получены значения скорости для 40%-ного уровня протекания процессов (табл. 3).

$E_{каж}$, определяемая по уравнению для извлечения кремния в сплав составила 343 кДж/моль, а для кальция в карбид каль-

ция – 434 кДж/моль. На основании найденных $E_{каж}$ следует, что оба рассматриваемых процесса протекают в кинетическом режиме [7]. $E_{каж}$ для цинка определенной методом трансформации кинетических кривых составила 11,7 кДж, а для свинца – 21,2 кДж/моль. Следовательно возгонка цинка и свинца из руды Шаймерден сдерживается диффузионными явлениями.

Таблица 1

Гранулометрический состав руды Шаймерден

Фракция, мм	< 1мм	≥ 1 – < 5	≥ 5 – < 10	≥ 10 – < 15
Масс, %	14,6	31,25	18,75	35,4

Таблица 2

Уравнения $\alpha_i = f(t, \tau)$ для Si, Ca, Zn и Pb

Металл	Уравнение
Si	$\alpha_{Si} = 1 - \exp\left[-\left[1,355 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 4,852 \cdot 10^{-2} \cdot T + 43,453\right] \tau^{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 6,819 \cdot 10^{-2} \cdot T + 65,96}\right]$
Ca	$\alpha_{Ca} = 1 - \exp\left[-\left[-1,723 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,384 \cdot 10^{-2} \cdot T - 59,057\right] \tau^{1,148 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,223 \cdot 10^{-1} \cdot T + 389,078}\right]$
Zn	$\alpha_{Zn} = 1 - \exp\left[-\left[6,897 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 3,675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,523 \cdot T - 3855,399\right] \tau^{-2,833 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1,513 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,689 \cdot T + 1591,927}\right]$
Pb	$\alpha_{Pb} = 1 - \exp\left[-\left[1,242 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 6,673 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,194 \cdot T - 709,994\right] \tau^{1,4 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,99 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,987}\right]$

Таблица 3

Значения скоростей (доли/мин) извлечения кремния в сплав, кальция в карбид кальция из руды Шаймерден

Температура, °С	1800	1850	1900
V_{Si}	$12,21 \cdot 10^{-3}$	$17,48 \cdot 10^{-3}$	$46,51 \cdot 10^{-3}$
V_{Ca}	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$12,77 \cdot 10^{-3}$	$29,18 \cdot 10^{-3}$

Заключение

На основании полученных результатов по исследованию влияния температуры и времени на извлечение металлов при плавке руды Шаймерден совместно с коксом и железной стружкой можно сделать следующие выводы:

– высокая (80-90%) степень извлечения кремния в ферросплав наблюдается в температурном интервале 1850-1900°С в течение 20-60 мин, а кальция в карбид кальция на уровне 77-79% за 30-60мин.

– цинк переходит в газовую фазу практически полностью за 15-60 мин при температуре 1850-1900°С (97,8-99,9%), а свинец на 95-98%.

– извлечение кремния в сплав и кальция в карбид кальция сдерживаются кинетическими факторами, процесс характеризуется $E_{каж}$ соответственно 343 и 434 кДж/моль.

– возгонка цинка и свинца происходит более интенсивно чем восстановление

кремния и свинца; процессы сдерживаются диффузионными явлениями и характеризуются для цинка $E_{каж}$ 11,7 кДж/моль и 21,2 кДж/моль для свинца.

Список литературы

1. Шевко В.М., Каратаева Г.Е., Даулетбаева Д.А. Металлургия свинца, цинка, вольфрама, молибдена. – Шымкент: ЮКГУ, 2016. – 236 с.
2. Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Сержанов Г.М., Тулеев М.А. Способ переработки оксидной цинксодеждающей руды // Инновационный патент РК № 26393. 2012. Бюл. № 11.
3. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинцосодержащих материалов. – М.: Металлургия, 1985. – 120 с.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ (перевод с английского). – М.: Мир, 1969. – 263 с.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
6. Ершов В.А., Данчис Я.Б., Реутович Л.Н. Производство карбида кальция. – Л.: Химия, 1974. – 152 с.
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – 504 с.