

К. т. н. **А. С. Колесников** (✉), к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**,
доктор PhD **Н. Е. Ботабаев**, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**,
к. т. н. **А. Ж. Суйгенбаева**, к. т. н. **Х. А. Аширбеков**, **О. Г. Колесникова**

*Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан
Алматинский технологический университет, г. Алматы,
Республика Казахстан*

УДК 662.613.12+546.26]:544.344.015.4.451.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ШЛАК ОТ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ – УГЛЕРОД

Проведено моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания – углерод в интервале 1700–2100 К при давлении 0,1 МПа. Установлено, что максимальная степень перехода железа в конденсированный Fe_3Si от 34,7 % при 1800 К до 99,9 % при 2100 К, а в соединение Fe_5Si_3 от 47,7 % при 1900 К до 45,6 % при 2000 К. При дальнейшем повышении температуры железо начинает переходить в газовую фазу. Кремний в сравнении с железом восстанавливается труднее и с повышением температуры начинает переходить в газовую фазу. Степень перехода цветных металлов Zn, Cd и Pb в газовую фазу составляет 99,99 % во всем температурном интервале. Моделирование позволило проанализировать возможность получения ферросилиция из техногенных отходов цветной металлургии методом электроплавки в дуговой электротермической печи.

Ключевые слова: шлак от вельцевания, углерод, термодинамическое моделирование, химические и фазовые превращения, ферросилиций, возгоны цветных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 40 лет на Земле произведено 11 млрд т металлов (из 16 млрд т металлов, произведенных человечеством за 6600 лет) [1–7]. Однако мировые запасы для производства металлов не беспредельны. Так, исходя из индекса использования ресурсов [1–7], резервы цветных металлов в первой половине XXI века истощатся в следующей последовательности: Au, Sn, Zn, Pb, W, Cu и Sb. Затем во второй половине XXI века произойдет истощение Mo, Ni, Mn, Co, Al, Ti и Fe. Сейчас сырьевая проблема металлургии не может быть решена только комплексной переработкой природного сырья с вовлечением в сферу производства техногенного и вторичного сырья. В этом случае продолжительность истощения запасов Cu, например, возрастает в 4 раза, Zn в 5,6 раза, Ag в 7,2 раза. Касаясь комплексной переработки природного сырья, следует отметить, что в природе мономинеральное сырье практически не встречается; то же самое

можно сказать о техногенном сырье. Поэтому сложившаяся классификация сырья по отраслевому принципу не в полной мере отвечает задачам его комплексного использования. В металлургии все чаще (с последней четверти XX века) используется понятие единого рудного или техногенного сырья, при переработке которого можно получить не только, например, цветные металлы, но и продукты для черной металлургии [1–7].

Сегодня новая технологическая революция предполагает использовать рациональный подход к использованию природных и технических ресурсов с максимальным эффективным энергосбережением, а также комплексную вторичную переработку всех промышленных отходов и получение из них новой продукции, сырья или энергии. Соответственно, SMART-технологии позволяют найти оптимальные пути для сохранения окружающей среды [8].

Однако при этом следует учитывать, что техногенное минеральное сырье имеет сложный минеральный и химический состав и требует индивидуального подхода к поиску новейших методов его переработки. Отходы обогатительного и металлургического переделов образуются в результате специфических технологических процессов и в последующем подвергаются вто-



А. С. Колесников
E-mail: kas164@yandex.ru

ричным изменениям при выветривании, окислении, выщелачивании, переосаждении и т. п. Техногенное сырье не может эффективно перерабатываться с помощью традиционных технологий, основанных на разделительных признаках и на контрастности свойств минералов, поскольку содержит минеральные образования, которые невозможно разделить на минеральные фазы, а следовательно, и обогатить [9].

Поэтому приоритетными научными и технологическими исследованиями, направленными на вовлечение в переработку отходов добычи и переработки полезных ископаемых, становятся: развитие методологии минералогической технологической прогнозной оценки обогатимости труднообогатимого техногенного сырья, сочетающей методы современной технологической минералогии с повышенной достоверностью анализа нетрадиционных форм соединений металлов в новых видах минерального сырья; обоснование и разработка эффективных технологических процессов извлечения ценных компонентов из техногенного сырья на основе комбинирования механических способов обогащения (гравитация, флотация и т. д.) с химико-металлургическими методами (пиро- и гидрометаллургия, автоклавное выщелачивание, электрохимическое и биологическое окисление) с применением энергетических воздействий, интенсифицирующих процессы разделения сложных минеральных комплексов; обоснование и разработка технологических процессов получения дополнительной готовой продукции из нерудной части отходов для вторичного использования [10].

Исходя из этого, к категории единого техногенного сырья можно отнести шлаки от вельцевания окисленных цинковых руд Ачисайского свинцово-цинкового месторождения, содержащие кроме Zn, Pb, Cd такие важные элементы для черной металлургии, как Fe и Si. Несмотря на имеющийся опыт переработки и использования шлаков задача их комплексной переработки полностью еще не решена. Так, при переработке шлаков от вельцевания окисленных руд Zn и Pb практически не извлекаются и переходят в хвосты. Поэтому необходим поиск новых инновационных технологий и рациональных научных подходов.

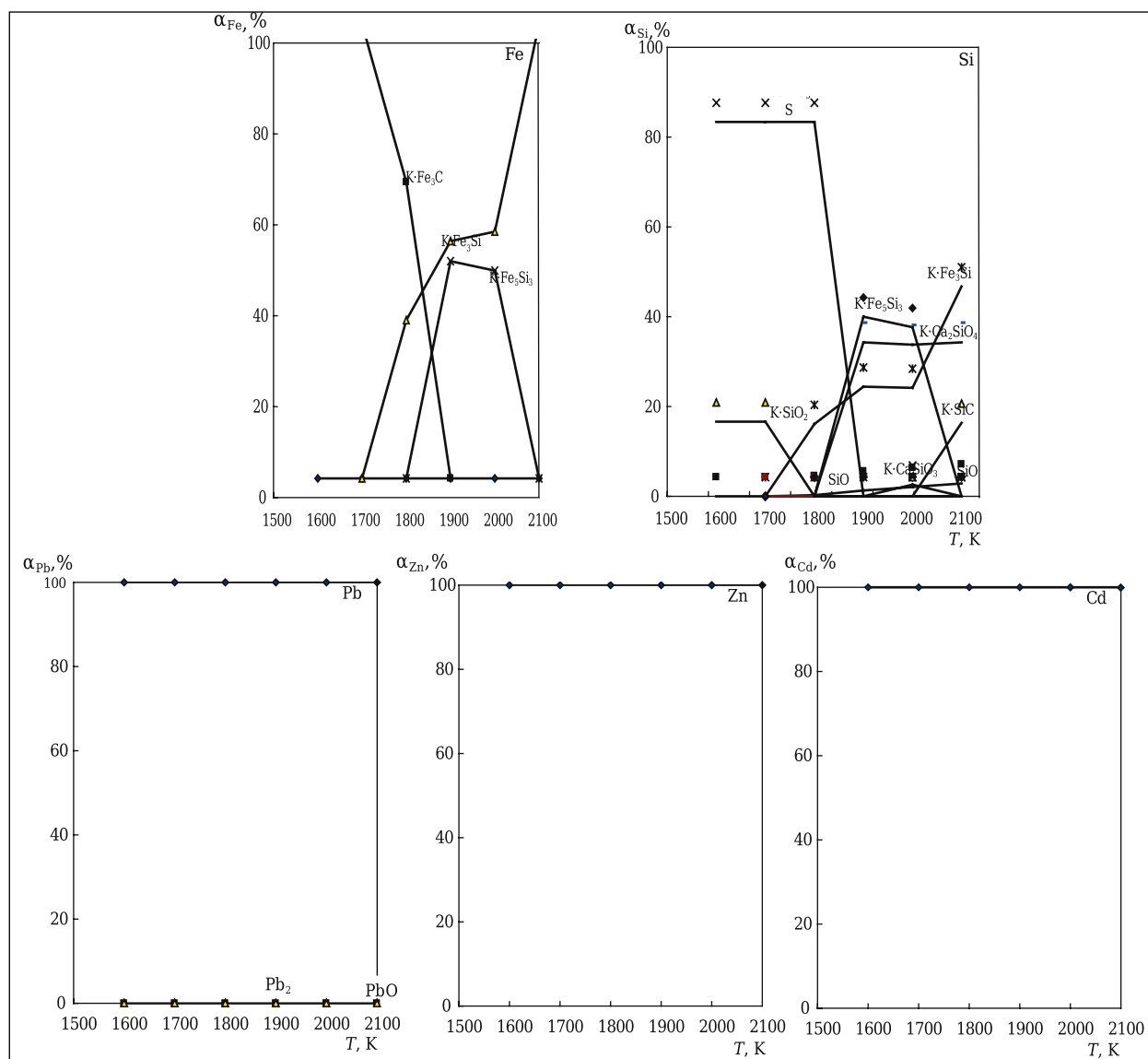
Для повышения качества конструкционных сталей большое значение имеют ферросплавы. Развитие теории и технологии производства ферросплавов является актуальным направлением в металлургии специальных сталей. Эффективность ферросплавного производства во многом определяется стоимостью сырья и восстановителя. Использование техногенных металл- и углеродсодержащих отходов позволит утилизировать их переработкой с получением дешевой продукции [11–18].

В настоящей работе рассматривается возможность образования силицидов железа ферросилиция из шлаков от вельцевания на основе термодинамического моделирования в интервале 1700–2100 К при давлении $p = 0,1$ МПа. Моделирование химических и фазовых превращений в системе проводили при помощи многоцелевого программного комплекса «Астра 4», разработанного в МГТУ имени Н. Э. Баумана. Состав фаз и характеристики равновесия рассчитывали по свойствам индивидуальных веществ с использованием справочной базы данных. Основу информации в базе данных программного комплекса «Астра 4» составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, которые были систематизированы в Институте высоких температур АН СССР и национальном бюро стандартов США. Данные опубликованы в периодической печати, монографиях, справочниках, а также обработаны и рассчитаны в МГТУ имени Н. Э. Баумана [19–23].

В системе шлак от вельцевания – углерод рассмотрено взаимодействие химического состава шлака с углеродом. Влияние температуры на распределение железа, кремния, углерода, кадмия, цинка и свинца в системе характеризуется образованием более шести элементов и соединений: Fe, Fe_3C , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , Si, Si_2 , Zn, ZnO, Pb, PbO, Cd, CO и CO_2 . Из рисунка следует, что степень перехода Fe в Fe_mSi_n в системе шлак от вельцевания – углерод составляет для соединения Fe_3Si 34,7 % при 1800 К, затем 52,3 % при 1900 К и 99,9 % при 2100 К, а для соединения Fe_5Si_3 47,7 % при 1900 К и 45,6 % при 2000 К.

Степень перехода Si в Fe_mSi_n составляет для соединения Fe_3Si от 24,4 % при 1800 К до 46,6 % при 2100 К, для соединения Fe_5Si_3 — до 40,09 % при 1800 К. Степень перехода цветных металлов Zn, Cd и Pb в газовую фазу во всем исследуемом интервале 1700–2100 К составляет практически 100 % (см. рисунок).

Таким образом, в системе шлак от вельцевания – углерод возможно образование группы силицидов кремния с максимальным содержанием кремния от 19,0 до 27 % (что соответствует маркам ферросилиция ФС20 и ФС25 по ГОСТ 1415–93). Степень извлечения в сплав кремния α_{Si} составляет от 24 до 46 %, железа α_{Fe} от 34,7 до 99,9 %; цветных металлов (Zn, Cd и Pb с отгонкой в газовую фазу) 100 % в температурном интервале 1800–2000 К. Таким образом, из техногенного отхода — шлака от вельцевания путем его электроплавки с восстановителем возможны извлечение Fe и Si в ферросплав, в частности в ферросилиций, который можно использовать в металлургической и нефтегазовой промышленности [24–26], и отгонка Zn, Cd и Pb в коллективные возгоны. Образующийся шлак, который представлен в основном на 90 %



Влияние температуры T на степень распределения α Fe, Si, Pb, Zn и Cd в системе шлак от вельцевания — углерод

суммой оксидов кальция, кремния, алюминия, можно использовать в качестве корректирующей добавки в сырьевую смесь для получения цементного клинкера [27–29] с дальнейшим его помолом на портландцемент.

Библиографический список

1. Резниченко, В. А. Комплексное использование руд и концентратов / В. А. Резниченко, М. С. Липихина, А. А. Морозов [и др.]. — М. : Наука, 1989. — 72 с.
2. Гельманова, З. С. Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — № 7, часть 5. — С. 749–753. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=9954> (дата обращения: 23.01.2020).
3. Аксенова, Л. Л. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной

индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Хлебных // Технические науки в России и за рубежом : материалы III Междунар. науч. конф. (Москва, июль 2014 г.). — М. : Буки-Веди, 2014. — С. 106–108. URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 23.01.2020).

4. Кенжалиев, Б. К. О концепции развития рационального использования минерального, техногенного сырья и вторичных металлов для организации производства 4-го и 5-го переделов в металлургическом комплексе Республики Казахстан / Б. К. Кенжалиев // Комплексное использование минерального сырья. — 2001. — № 6. — С. 117–136.
5. Маннанова, Г. В. Техника и технология утилизации твердых отходов / Г. В. Маннанова. — М. : Знание, 2007. — 24 с.
6. Аксенова, Л. Л. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Хлебных // Технические науки в России и за рубежом : материалы

III Междунар. науч. конф. (Москва, июль 2014 г.). — М. : Буки-Веди, 2014. — С. 106–108. URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 23.01.2020).

7. **Кожасхан, А. К.** Научно-технологический анализ вторичной переработки техногенных отходов энергетики и горно-химических предприятий / А. К. Кожасхан, Ш. М. Умбетова // Молодой ученый. — 2009. — № 12. — С. 54–57. URL <https://moluch.ru/archive/12/898/> (дата обращения: 23.01.2020).

8. Новая технологическая революция: вызовы и возможности для России : экспертно-аналитический доклад ; под науч. рук. В. Н. Княгинина. — М. : ЦСР, 2017. — 136 с.

9. **Чантурия, В. А.** Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов / В. А. Чантурия, И. В. Шадрюнова, О. Е. Горлова // Междунар. науч.-практ. конф. «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». — Алматы : ИМиО, 2018. — С. 7–13. <https://doi.org/10.31643/2018-7.45>.

10. **Чантурия, В. А.** Современное состояние и основные научные направления в области обогащения полезных ископаемых / В. А. Чантурия // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения — 2015) : материалы междунар. совещ. — Иркутск, 2015. — С. 3–5.

11. **Kolesnikov, A. S.** Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry / A. S. Kolesnikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>.

12. **Nurumgaliev, A. K.** Properties of steel reduced by means of ferrosilicoaluminobarium. / A. K. Nurumgaliev, A. A. Amenova, G. E. Akhmetova, U. A. Saduakas // Steel in Translation. — 2017. — № 47. — P. 618–622. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090108>.

13. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass / B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, E. O. Aimbetova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.

Сатбаев, Б. Н. Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса / Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 64–68.

14. **Abdrakhimova, E. S.** Study of acid-resistant material properties based on non-ferrous metallurgy waste using regression analysis / E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9878-9>.

Абдрахимова, Е. С. Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.

15. **Ferreira, Wellington L.** Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production

of clay-lime brick / Wellington L. Ferreira, Erica L. Reis, Rosa M. F. Lima // Journal of Cleaner Production. — 2015. — Vol. 87. — P. 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.013>.

16. **Ilutiu-Varvara, Dana-Adriana.** Researching the hazardous potential of metallurgical solid wastes / Dana-Adriana Ilutiu-Varvara // Pol. J. Environ. Stud. — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 147–152. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60178>.

17. **Peng, Zhiwei.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White // JOM. — 2016. — Vol. 68, № 9. — P. 2313–2315. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2047-2>.

18. **Khoroshavin, L. B.** Problems of technogenic resources / L. B. Khoroshavin, V. A. Perepelitsyn, D. K. Kochkin // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 9/10. — P. 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF02770604>.

19. **Трусов, Б. Г.** Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация : дисс. ... докт. техн. наук / Б. Г. Трусов. — М. : МГТУ, 1984. — 292 с.

20. **Kolesnikov, A. S.** Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon / A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev [et al.] // Steel in Translation. — 2017. — Vol. 47, № 9. — P. 605–609. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090078>.

21. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. — М. : Металлургия, 1994. — 352 с.

22. **Белов, Г. В.** Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. — М. : Научный Мир, 2002. — 184 с.

23. **Моисеев, Г. К.** Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных. — Екатеринбург : Институт металлургии УрО РАН, 1997. — 231 с.

24. **Nadirov, K. S.** Examination of optimal parameters of oxy-ethylation of fatty acids with a view to obtaining demulsifiers for deliquescence in the system of skimming and treatment of oil a method to obtain demulsifier from fatty acids / K. S. Nadirov, M. K. Zhantasov, G. Zh. Bimbetova [et al.] // Chimica oggi. — 2016. — Vol. 34, № 1. — P. 72–77.

25. **Nadirov, K. S.** The study of the gossypol resin impact on adhesive properties of the intermediate layer of the pipeline three-layer rust protection coating / K. S. Nadirov, M. K. Zhantasov, B. A. Sakybayev [et al.] // Int. J. Adhes. Adhes. — 2017. — Vol. 78. — P. 195–199. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.07.001.

26. **Bondarenko, V. P.** Study of a reagent-emulsifier for the preparation of reverse water-oil emulsions used for well-killing [In Russian] / V. P. Bondarenko, K. S. Nadirov, V. G. Golubev // Neftyanoe Khozyaystvo — Oil Industry. — 2017. — № 1. — P. 58–60. OIJ-2017-01-058-060-RU.

27. **Taimasov, B. T.** Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova [et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355. <https://doi.org/10.18321/ectj683>.

28. **Zhanikulov, N. N.** Receiving portland cement from technogenic raw materials of South Kazakhstan

portlandcement / N. N. Zhanikulov, T. M. Khudyakova, B. T. Taimasov [et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2019. — Vol. 21, № 4. — P. 334–340. <https://doi.org/10.18321/ectj890>.

29. **Khudyakova, T. M.** Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physicochemical properties / T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.

Худякова, Т. М. Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и

их физико-механических характеристик / Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>. ■

Получено 24.01.2020

© А. С. Колесников, Г. С. Кенжибаева,

Н. Е. Ботабаев, А. Н. Кутжанова,

Г. М. Изтлеуов, А. Ж. Суйгенбаева,

Х. А. Аширбеков, О. Г. Колесникова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





Materials Congress 2020

21st World Congress on

Materials Science and Engineering

June 22-23, 2020 Rome, Italy

<https://materialsscience.insightconferences.com/>

Тематика конгресса включает:

- 2D-материалы
- Адаптивные нанотрубчатые архитектуры
- Технологии углеродных наноматериалов
- Углеродные нанотрубки
- Керамические материалы и стекло
- Алмазные наночастицы
- Новые области материаловедения
- Фуллерены
- Функциональные наноматериалы
- Графеновые материалы
- Наночастицы оксида графена
- Многостенные нанотрубки
- Наноструктуры и нанотехнологии
- Диоксид циркония