

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО – УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(Национальный исследовательский университет)
Политехнический институт
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
КАФЕДРА «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

/ Ермаков И.Н. /

2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Г.Г. Михайлов

2019 г.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЕЛЪЦ-ОКИСИ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 22.04.02.15.2017.203. ПЗ ВКР

Консультант
по литературному обзору
аспирант кафедры МиФХМ

А.Г. Рязанов

2019 г.

Руководитель работы
доцент кафедры МиФХМ

А.В.Сенин

2019 г.

Автор работы
студент группы П-243

Д.А. Пономарев

2019 г.

Нормоконтроллер, профессор

Ю.Д. Корягин

2019 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы (проекта)	Срок выполнения этапов работы (проекта)	Отметка о выполнении руководителя
1. Литературный обзор способов и технологий переработки вельц-окси	30 декабря 2018	
2. Установить состав вельц-окси и конденсированных продуктов обжига вельц-окси в производственных условиях ПАО «ЧЦЗ»	21 января 2019	
3. Выполнить термодинамические расчеты изменения состава компонентов вельц-окси при нагреве, чтобы оценить температурные интервалы химических превращений компонентов вельц-окси	9 марта 2019	
4. Выполнить эксперименты по прокалке сырой вельц-окси от ПАО «ЧЦЗ» в лабораторных условиях	15 апреля 2019	
5. Установить состав и микроструктуру образцов прокаленной вельц-окси	30 мая 2019	
6. Оформление результатов работы	15 июня 2019	

Заведующий кафедрой _____ Г.Г.Михайлов

Руководитель работы (проекта) _____ А.В.Сенин

Студент _____ Д.А.Пономарев

РЕФЕРАТ

Пономарев Д.А. Окислительная термическая обработка вельц-окиси – Челябинск: ЮУрГУ, П-243, 2019. – 105 с., 63 ил., 25 табл., библиогр. список – 37 наим., 15 слайдов.

Объектом исследования является вельц-окись ПАО «Челябинский цинковый завод».

Цель работы – установить возможные причины образования окатышей при прокатке сырой вельц-окиси во вращающейся печи.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить состав вельц-окиси и конденсированных продуктов обжига вельц-окиси в производственных условиях ПАО «ЧЦЗ»;
- выполнить термодинамические расчеты изменения состава компонентов вельц-окиси при нагреве, чтобы оценить температурные интервалы химических превращений компонентов вельц-окиси;
- выполнить эксперименты по прокатке сырой вельц-окиси от ПАО «ЧЦЗ» в лабораторных условиях;
- установить состав и микроструктуру образцов прокатенной вельц-окиси;
- сделать выводы о возможных причинах образования окатышей при прокатке сырой вельц-окиси во вращающейся печи ПАО «ЧЦЗ».

В работе применены методы электронно-микроскопического, рентгеноспектрального микроанализа, дифракционного рентгеноструктурного анализа, термодинамическое моделирование, математическая обработка результатов.

Область применения результатов – результаты будут использованы при проектировании и разработке технического регламента участка обжига пыли электродуговых печей на ПАО «Челябинский цинковый завод».

Степень внедрения – проведены укрупненные лабораторные испытания.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1	Описание и схема получения сырой вельц-оксида в ПАО «ЧЦЗ». Основные направления исследований	
1.1.1	Технологическая схема вельцевания в ПАО «ЧЦЗ».....	8
1.1.2	Сырье вельц-печей ПАО «ЧЦЗ».....	10
1.1.3	Физико-химические основы процесса вельцевания	12
1.1.4	Продукты вельцевания ПАО «ЧЦЗ».....	16
1.1.5	Исследования вельцевания	16
1.2	Патентно-литературный обзор по технологиям и причинам удаления хлора и фтора из сырой вельц-оксида. Описание технологии прокаливания	19
1.2.1	Отмывка вельц-оксида от Cl и F	21
1.2.2	Прокалка вельц-оксида после вельцевания пыли электродуговой печи в полупромышленных условиях	23
1.2.3	Микроволновое удаление F и Cl из вельц-оксида	31
1.2.4	Удаление хлора и фтора из вельц-оксида после вельцевания свинцовых шлаков	36
1.2.5	Причины удаления хлора и фтора из вельц-оксида	45
1.3	Описание технологии прокаливания вельц-оксида в ПАО «Челябинский цинковый завод»	
1.3.1	Подготовка и загрузка вельц-оксида в печь прокаливания ...	46
1.3.2	Технология прокаливания вельц-оксида	46
1.3.3	Улучшение технологии при использовании прокаленной вельц-оксида в ПАО «ЧЦЗ»	49
1.4	Металлургические расчёты с использованием пакета прикладных программ HSC CHEMISTRY	
1.4.1	Термодинамическое моделирование	50
1.4.2	Программный комплекс HSC CHEMISTRY	51
1.4.3	Работа с программным комплексом HSC CHEMISTRY	52
1.4.4	Основы термодинамического моделирования	53
1.4.5	Расчет автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата	53
1.4.6	Термодинамический подход пирометаллургии на поведение галогенов	57

2 ПРОКАЛКА ВЕЛЬЦ-ОКИСИ	62
2.1 Состав промышленных материалов	62
2.2 Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов вельц-окиси при нагреве	66
2.2.1 Термический распад хлоридов	68
2.2.2 Термический распад сульфатов	70
2.3 Экспериментальные работы по прокалке вельц-окиси в лабораторных условиях	
2.3.1 Дериватографический анализ	71
2.3.2 Прокалка в муфельной печи	71
Выводы по разделу два	75
3 ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ВЕЛЬЦ-ОКИСИ	
3.1 Химический состав прокаленной вельц-окиси.....	76
3.2 Микроструктура образцов прокаленной вельц-окиси.....	77
3.2.1 Образец 5 (1000 °С).....	77
3.2.2 Образец 6 (1050 °С).....	80
3.2.3 Образец 7 (1100 °С).....	82
3.2.4 Образец 8 (1160 °С).....	89
3.2.5 Окатыш из печи прокаливания.....	93
3.3 Обсуждение результатов.....	99
Выводы по разделу три.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	102
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	103

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Описание и схема получения сырой вельц-оксида в ПАО «ЧЦЗ». Основные направления исследований

1.1.1 Технологическая схема вельцевания в ПАО «ЧЦЗ»

Вельцевание – это углетермическое восстановление цинка из соединений кек в окислительной газовой среде при температурах, превышающих температуру кипения цинка. Кек смешивается с коксиком и нагревается до температуры 1100 – 1200 °С. Восстановление и отгонка цинка осуществляется углеродом кокса и продуктами его газификации при непрерывном перемешивании шихты. Пары цинка, неизрасходованный при восстановлении монооксида углерода, пылевидный углерод, а также сопутствующие цинку легколетучие металлы и их соединения (Cd, Pb, PbS), попадая в газовый поток над шихтой, окисляются. При температурах выше 1075 К железцинковые оксиды имеют высокое равновесное давление паров цинка, величина которого повышается

с понижением давления кислорода в системе. Восстановление сульфатов цинка $ZnSO_4 \cdot ZnO - 2ZnSO_4$ может приводить к образованию сульфида или оксида цинка [1].

По характеру процессов, протекающих на различных участках печи её разделяют на три части: подготовительную (600 – 800 °С), возгонную (1200 – 1300 °С) и формирование клинкера (1000 – 1200 °С). В подготовительной зоне осуществляется разогрев загружаемой шихты отходящим газом. В этой зоне удаляется влага, сульфат частично разлагается до оксида, начинается процесс восстановления железа.

Процесс вельцевания в ПАО «Челябинский цинковый завод» осуществляется в трубчатых вращающихся печах № 3, 4 длиной 40 м и внешним диаметром 2,5 и 2,8 м (рисунок 1.2), а также на вельц-печах № 5, 6 длиной 60 метров и внутренним диаметром 4 м (рисунок 1.1). Печи представляют собой стальной барабан, расположенный под углом 3 – 5 ° к горизонту для того, чтобы шихта могла передвигаться при вращении барабана от верхнего конца к нижнему. Скорость вращения равна 1 – 2 оборотам в минуту. По всей длине печь футеруют огнеупорным кирпичом. Реакционная зона и зона клинкера подвержены химическому взаимодействию между футеровкой и шихтой, клинкером, поэтому необходимо футерование выкладывать из хромомagneзитового кирпича. Зона подогревания футеруют шамотом. Печи опираются на катки, при этом обычно ее ставят на три опоры. Одна из опор совмещается с приводом печи от электродвигателя через редуктор и венечную шестерню, укрепленную на барабане печи. У нижнего разгрузочного конца печи размещают газовую горелку. Помимо первичного воздуха, поступающего в смеси с топливом, в рабочее пространство печи подают вторичный воздух путем подсоса, пар водяной, при необходимости нагретым воздухом эсгаустером [4].



Рисунок 1.1 – Вельц-печь №6

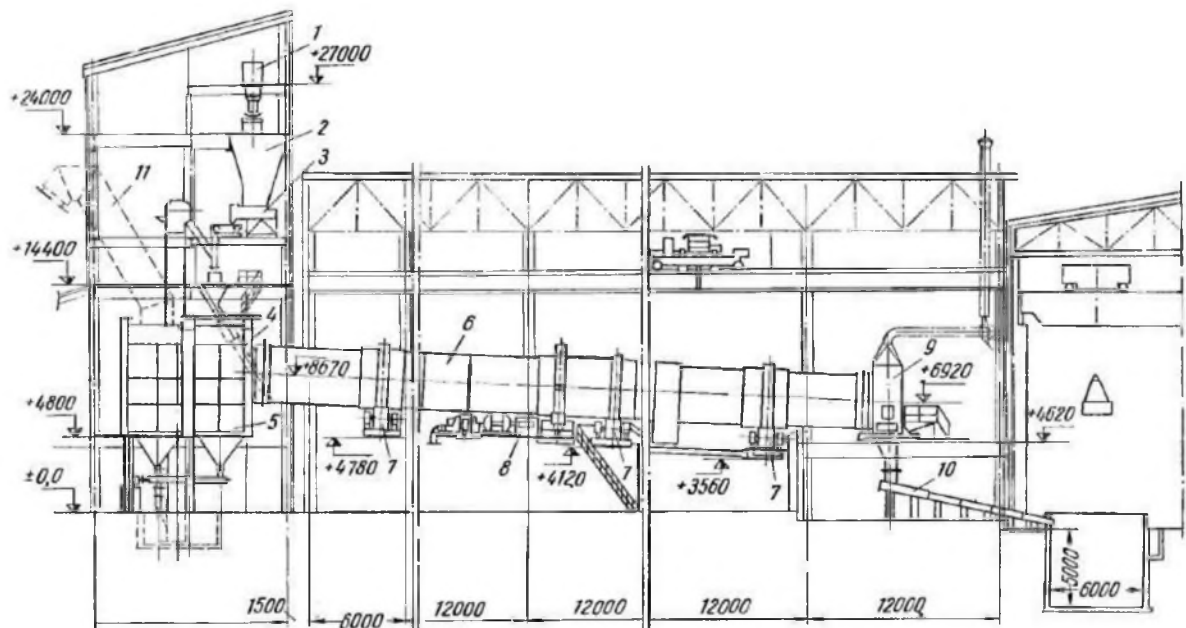


Рисунок 1.2 – Вельц-печи № 3, 4 для переработки цинковых кеков:
 1 – транспортер; 2 – бункер; 3 – питатель; 4 – загрузочная течка;
 5 – верхняя головка печи; 6 – барабан; 7 – опоры печи; 8 – привод;
 9 – нижняя головка печи; 10 – желоб для грануляции клинкера; 11 – газоход
 для отвода газов

1.1.2 Сырье вельц-печей ПАО «ЧЦЗ»

В поступающих на вельцевание материалах цинка присутствует в различных формах. Так, в окисленных рудах 55 – 65 % находится в виде карбонатов и гидродинкатов. В шлаках свинцовой и медно-цинковой плавки он присутствует в основном в форме сложных железозинковых силикатов (70 – 80 %), ферритов (10 – 15 %) и сульфидов (8 – 10 %). В цинковых кеках большая часть цинка находится в виде ферритов (40 - 50 %) и сульфатов (30 – 35%), а также в форме сульфидов (6 – 7 %) и силликатов (3 – 5 %) [2].

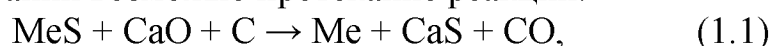
Также в качестве сырья на ПАО «ЧЦЗ» для вельцевания по производству цинка используют добавление флюсов (доломита), коксика, цинковый кек после фильтратов «Лагох», гетитная пульпа из ГМЦ. Коксовая мелочь используется при вельцевании в качестве восстановителя, для впитывания штейно-шлакового расплава («осушка шихты») и топлива [2]. В качестве флюсующих добавок, позволяющих оптимизировать вельц-процесс при переработке цинкосодержащих материалов, например, кеков различного состава, применяют: известняк и песок.

Процесс вельцевания применим для переработки различных цинк-свинцосодержащих материалов. Его используют для переработки окисленных цинковых руд, отвальных свинцовых шлаков, цинковых кеков, пылей и шламов доменного производства, химический состав представлен в таблице 1.1.

Выход цинковых кеков зависит от качества цинковых концентратов, т.е. от содержания в них цинка, железа, свинца. При богатых цинковых концентратах цинковых кеков получается 25 – 30 % от количества исходного концентрата.

Фильтрация кеков в отделении «Ларокс».

Фильтрация — один из старейших и наиболее широко используемых методов отделения частиц. Фильтровальная ткань обычно представляет собой волокнистый материал с пористой структурой, задерживающий частицы. Материал фильтра должен сохранить свои качества при заданной температуре газа-носителя в его атмосфере и в условиях налипания на ткань пылевидных частиц [3]. При эксплуатации подвешивают параллельно несколько рядов таких фильтров, что обеспечивает большую площадь поверхности для прохода газа. В реакционной зоне вельц-печи происходит взаимодействие сульфатов с шихтой, в том числе восстановление до сульфидов, которые могут в последующем окисляться до сернистого ангидрида с выделением в газовую фазу печи. При вельцевании возможно протекание реакции:



где Me – Zn, Pb.

Таблица 1.1 – Химический состав сырья, используемого для вельцевания, мас. %

Сырье	Zn	Pb	Cd	In·10 ⁻²	Fe	Cu	CaO	SiO ₂	Собщ	S _{SO₄}	S _S	MgO	Ag, г/т	Au, г/т
Цинковые кеки	18–21	1,5–5	0,8–0,3	1–2	13–30	1–3	2–5	5–8	4–8	3–6	0,8–2,0	0,5–1,5	250–450	1–5
Металлургические шлаки:														
свинцовой шахтной плавки	9–15	1,5–3,0	–	1	25–28	0,06–1,5	10–14	21–29	1,5–2,5	–	–	2–4	9–20	0,01–0,03
медной плавки	9–10	0,6–0,8	–	–	–	27–28	0,2–0,5	5–6	30–38	1–2	–	1–2	1–9	0,2–0,8
Окисленные руды	8–15	0,2–8	0,1–0,2	–	3–15	0,2–11	16–20	5–6	1–3	0,1–2	0,5–1,4	3–8	–	–
Шламы очистки сточных вод химических и металлургических производств	8–17	0,2–0,3	–	–	3,7	–	10–18	5–10	1–3	–	–	1–2	–	–
Отходы гальванических производств	8–9	0,1–0,2	–	–	17–20	–	6–8	3–9	–	–	–	1–2	–	–
Медно-цинковые пром-продукты	21–23	1,4–2,0	0,05–0,08	–	19–31	2–9	0,1–0,3	0,8–6,5	1–3	–	–	–	160–100	0,8–1,0

В отделении фильтрации «Ларокс» фильтруется пульпа цинкового кека. Через промежуточный бак, выщелачивательного цеха по трубопроводу, расположенному на эстакаде между выщелачивательным цехом и отделением фильтрации «Ларокс», центробежным насосом закачивают в приёмный бак пульпы с определенной автоматической дозировкой. Из приёмного бака пульпы закачивается на фильтр-прессы, где осуществляется процесс фильтрации циклично в автоматическом режиме.

Конструкция пресс-фильтра «Ларокс» приведена на рисунке 1.3.

В пресс-фильтрах фирмы «Ларокс» фильтровальные пластины расположены горизонтально между двумя пресс-плитами – верхней и нижней. В процессе фильтрации пакет пластин закрыт. При удалении сухих твёрдых кеков после фильтрации пакет пластин открыт. Пакет пластин открывается и закрывается при помощи гидравлических цилиндров. Лента фильтровальной ткани зигзагом проходит между пластинами, в результате чего кек образуется на обеих сторонах ткани. При продавливании фильтрата сквозь ткань он адсорбирует и удаляет твёрдые частицы, оставшиеся в ткани от предыдущих рабочих циклов.

При загрузке кека фильтроткани одновременно подвергается промывке подогретой водой (50 – 60 °С) под высоким давлением с обеих сторон через сопла. Привод протяжки осуществляется гидравлическими двигателями, которые приводят в движение протяжные ролики. Натяжные ткани поддерживаются постоянно при помощи механизма натяжения. Пульпа подаётся в камеры фильтрата через питающий трубопровод, расположенный сбоку. Промывочная вода и сжатый воздух для сушки подаются тем же путём. Слив из питающего трубопровода осуществляется через дренажный клапан. Фильтрат стекает в бак фильтрата самотеком и откачивается в выщелачивательный цех.

Отфильтрованный, промытый кек разгружается на ленточные конвейеры по галерее, соединяющей отделение фильтрации «Ларокс» с вельц-цехом, транспортируется в скиповые ямы старого вельц-цеха (печи № 3, 4) и комплекса вельц-печи № 5, 6 [1].

1.1.3 Физико-химические основы процесса вельцевания

К основным процессам вельцевания относятся:

- восстановление металлов из оксидных форм в присутствии твердого углеродистого восстановителя в слое шихты;
- возгонка летучих соединений и металлов в газовую фазу;
- окисление возгонов металлов в кислородно-воздушной среде и образование пылевидных оксидных соединений, улавливаемых в кулерах и рукавных фитрах. Основные реакции в процессе вельцевания – реакция горения и газификации углерода, восстановление оксидов металлов, разложения сульфатов, карбонатов и пр. Химизм процесса вельцевания определяется фазовым составом исходных материалов и температурным градиентом по длине печи (рисунок 1.4) [5].

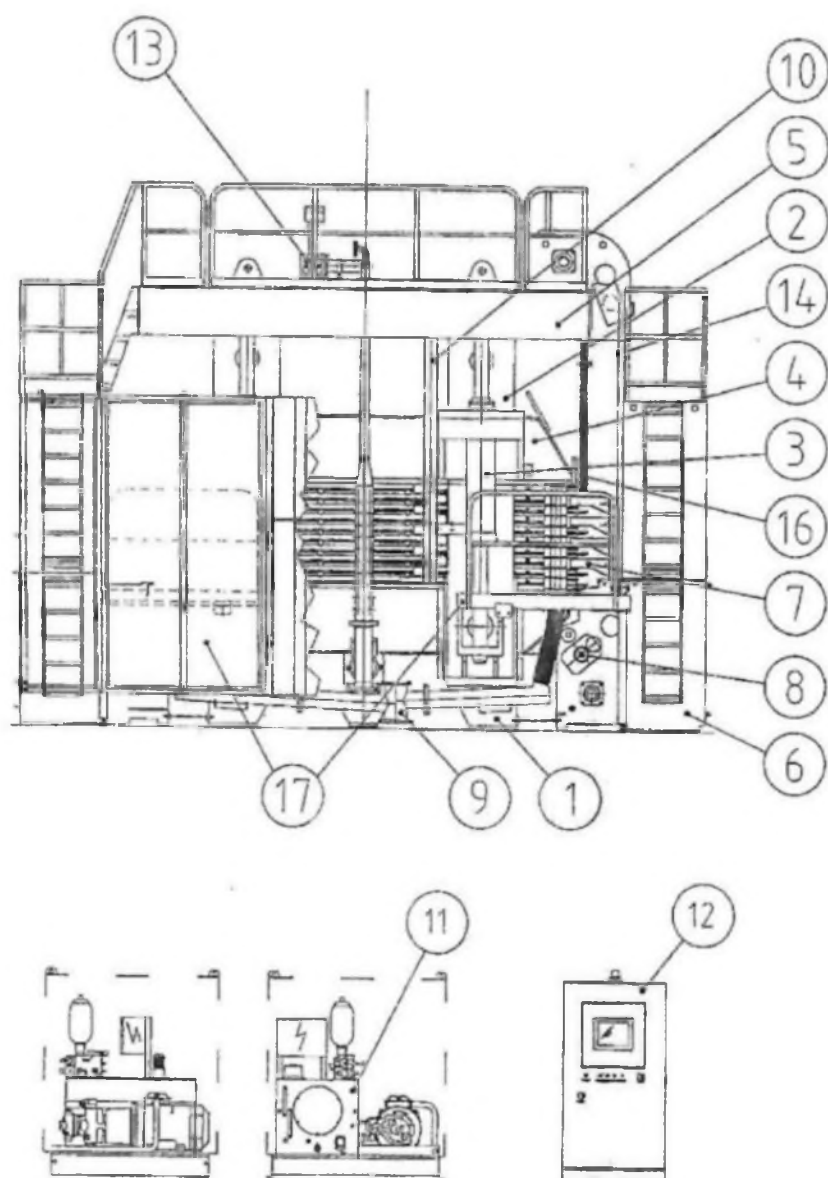


Рисунок 1.3 – Конструкция пресс - фильтра «Ларокс»

1 – нижняя пресс-плита; 2 – колонны; 3 – быстродействующие цилиндры;
 4 – Верхняя пресс- плита; 5 – верхняя рама; 6 – узел протяжки ткани и лоток для сбора кека; 7 – пакет пластин; 8 – ролики;
 9 – трубопроводы; 10 – защитные штанги; 11 – гидравлический узел;
 12 – панель управления; 13 – вентили; 14 – фильтровальная ткань;
 16 – гидрорыводы; 17 – боковые крышки и площадка обслуживания.

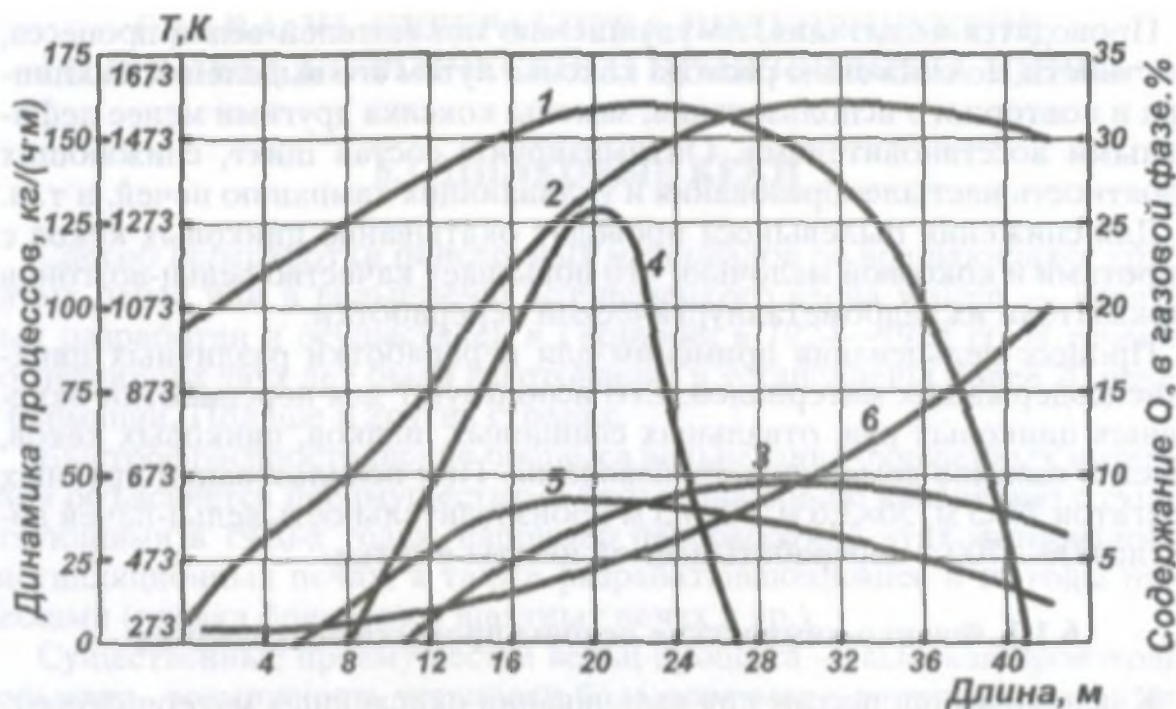


Рисунок 1.4 – Изменение температуры и показателей процессов по длине вельц-печи № 3

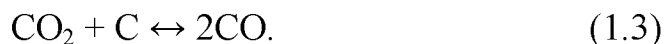
1 – температура газового потока, K; 2 – температура шихты, K;
 3 – возгонка цинка, кг/(ч·м); 4 – разложение сульфатов цинка, кг/(ч·м);
 5 – восстановление железа, кг/(ч·м); 6 – содержание кислорода в газовой фазе, об. %.

Сульфаты цинка, железа, карбонаты кальция, магния разлагаются до оксидов. В некоторых случаях трудноразлагаемые соединения в зоне сушки начинают восстанавливаться до сульфидов:



В зоне разложения сульфатов также происходит частичная возгонка свинца и кадмия в форме сульфидов и оксидов [8].

Основным восстанавливающим реагентом является оксид углерода, образующийся при окислении коксика кислородом воздуха, поступающего в печь и проходящего над слоем шихты, которая непрерывно пересыпается при вращении печи и находится в постоянном контакте с газовой фазой. Образующийся при восстановлении оксидов CO, взаимодействует с углеродистом:

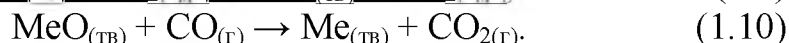
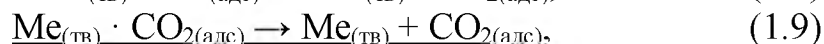
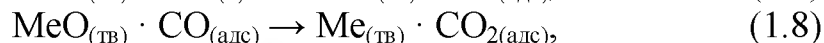
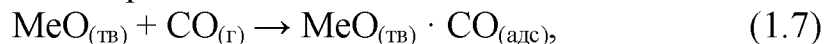


Таким образом, процесс восстановления оксидов металлов при вельцевании можно представить в общем виде следующим образом:

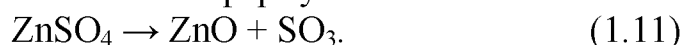




Механизм процессов восстановления оксидов металлов является адсорбционно – автокаталитическая теория: сначала происходит адсорбция газавосстановителя на поверхности оксида, затем отрыв атома кислорода от оксида и переход его к адсорбированным молекулам CO с образованием CO₂ и новой фазы и удаления CO₂ с поверхности металла:



В вельц-печах в конце зоны сушки и начальной зоне диссоциации карбонатов и сульфатов прежде всего происходит разложение карбоната цинка и гидроксидата [9]. Сульфат цинка разлагается по формуле:



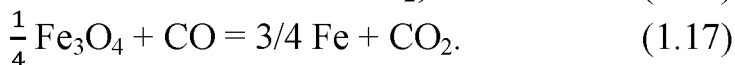
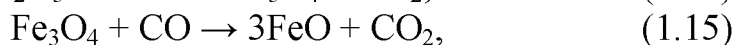
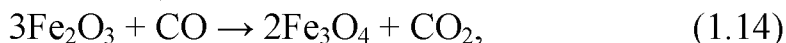
Оксид углерода восстанавливает ZnO по реакции:



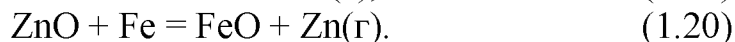
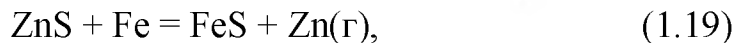
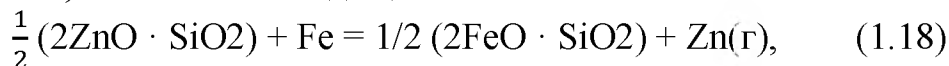
Восстановление оксида цинка твердым углеродом можно представить суммарной реакцией:



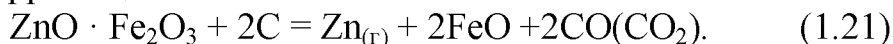
Поведение железа в процессе вельцевания:



Доля трёхвалентного железа в реакционной массе непрерывно снижается, а доля двухвалентного железа в середине печи проходит через максимум и при дальнейшем продвижении материала уменьшается с 60 до 22 – 20 %. Во второй половине печи, когда количество содержащего в шихте металлического железа достаточно велико, развиваются реакции, приводящие к возгонке цинка силикатов, а также из оксида цинка:

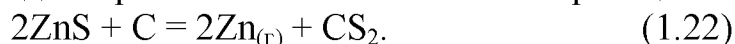


Восстановление феррита цинка:



Восстановление сульфида цинка:

ZnS взаимодействует с углеродом при 1200 – 1300 °С и выше по реакции:

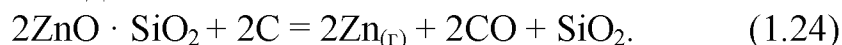


Необходимо отметить, что сульфид цинка термодинамически более легко восстанавливается:

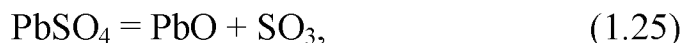


Восстановление силикатов цинка: Силикат цинка $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ относит-

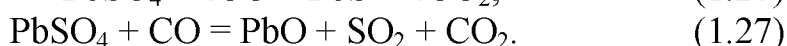
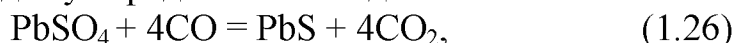
ся к трудновосстановимым соединениям.



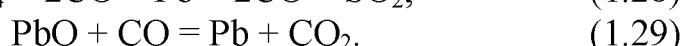
Соединение свинца: при вельцевании цинк-свинецсодержащих материалов очень важно максимально перевести газовую фазу наряду с цинком и свинец [10]. В условиях вельц-печи сульфат свинца практически не разлагается до оксида по реакции



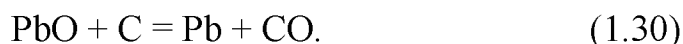
происходит его восстановление до сульфидов или оксида:



При избытке восстановителя и выше 700 °С реакция (26) протекает с образованием металлического свинца:



Температура при которой фиксируется первое появление CO₂ при протекании реакции восстановления PbO окислом углерода, составляя 160 – 185 °С.



Оксид свинца начинает восстанавливаться пористым углём при 415 °С. Карбонат свинца PbCO₃, присутствующий в окисленных рудах, разлагается по реакции:



1.1.4 Продукты вельцевания ПАО «ЧЦЗ»

Продуктами вельцевания являются вельц-окись, которая возгоняется, охлаждается и улавливается рукавными фильтрами, и медистый клинкер. Вельц-окись – внутрезаводской промпродукт, производимый в вельц-цехе. Кроме оксида цинка (58 – 65 мас.% Zn) содержатся соединения свинца, кадмия, кальция, магния, индия, а также пылевидный углерод.

Продуктами вельцевания кроме вельц-окиси является клинкер – твёрдый остаток вельцевания и грубая пыль – оборотный продукт. Основные составляющие клинкера – железо (30 – 50 мас.% большая часть металлического), коксик (15 – 20 мас.%) и стекловидная силикатная масса. Содержание цинка в клинкере не превышает 1 %, свинца – 0,15 – 0,5 %, меди 0,9 – 3,0 % [6]. Главная ценность клинкера – благородные металлы. Медистый клинкер содержит 3 – 4 % меди и 30 – 35 % железа. Клинкер, представляющий из себя остаток после возгонки металлов из кеков и содержащий недоиспользованную коксовую мелочь из печей сходит в желоба, из которых водой смывается в зумпфы-отстойники. Вельц-окись направляется на выщелачивание, а клинкер отгружается на медные предприятия.

1.1.5 Исследования вельцевания

Переработку цинксодержащей шихты различного состава (таблица 1.2) проводили в трубчатой печи с добавкой и без добавки кальция содержащего мате-

риала как в виде чистого оксида кальция, так и в виде шламов очистных сооружений, содержащих 33,3 % CaO, в основном в форме карбоната кальция.

Таблица 1.2 – Состав цинкосодержащей шихты, %

Компонент	Цинкосодержащий кек		Шлам очистных сооружений
	текущий	промытый	
Цинк:			
общий	21,20	20,80	12,6
кислоторастворимые	1,00	0,90	–
водорастворимый	5,25	3,65	–
Железо	20,80	22,70	21,6
Медь	2,20	1,40	–
Свинец	2,75	2,60	–
Кадмий	0,26	0,07	1,64
Сера:			
общая	6,79	4,08	–
сульфатная	5,65	2,94	–
сульфидная	1,04	1,14	–
Кремнезём	7,27	7,61	–
Оксид кальция	0,20	0,30	33,3

Как видно из таблицы 3, извлечение серы в клинкер как из текущего, так и из отмытого кеков низкое и составляет соответственно 37,6 и 38 % [7]. При добавке в шихту оксида кальция извлечение серы в клинкер увеличивается до 71,9 — 74,6 %, а выход клинкера до 69,1 – 70,0 %, при добавке шламов очистных сооружений 58,7 – 62,1 и 70,2 – 71,4 % соответственно.

Таблица 1.3 – Влияние добавки оксида кальция и шлама очистных сооружений на показатели вельцевания

Содержание компонентов в шихте, %			Содержание серы, %		Выход клинкера, %, от шихты	Извлечение из клинкера серы, %	Примечание
цинкового кека	оксида кальция	шлама очистных сооружений	в шихте	в клинкере			
100	-	-	6,79	4,15	61,6	37,6	Текущий Zn кек без промывки
95	5	-	6,47	5,71	63,2	55,8	
90	10	-	6,17	6,42	69,1	71,9	
95	-	5	6,47	3,98	65,3	40,2	
95	-	10	6,17	5,16	70,2	58,7	
100	-	-	4,08	2,49	62,3	38,0	Промытый Zn кек
95	5	-	3,88	3,52	64,5	58,5	
90	10	-	3,67	3,91	70,0	74,6	
95	-	5	3,68 8	2,50	67,3	43,4	
95	-	10	3,67	3,19	71,4	62,1	

При переработке отмытого кека эффективность использования добавки снижается до 38 %, вероятно, в связи с тем, что оксид кальция вступает в реакцию не только с сульфидами, но и с сульфатами металлов.

Установлено, что дозировка от 5 до 10 % оксида кальция к цинксодержащему кеку позволяет на 15 – 20 % увеличить переход серы в клинкер и соответственно уменьшить переход серы в газовую фазу вельц-печи, что снижает выбросы оксидов серы с отходящими газами [8]. Вельцевание цинковых кеков с дозировкой до 8 % известняка показало возможность снижения содержания диоксида серы в отходящих газах с 1,5 – 2,5 до 0,5 – 1,4 г / м³, т. е. в 1,5 – 2 раза.

1.2 Патентно-литературный обзор по технологиям и причинам удаления хлора и фтора из сырой вельц-окси. Описание технологии прокаливания

Одним из эффективных методов удаления хлора, фтора и сернистого газа из возгонов является прокалка (обжиг) их при температуре 650 – 700 °С. В зарубежной практике и на Алмалыкском цинковом заводе этот процесс осуществляют в многоподовых печах с механическим перегреванием. Однако прокаливание пылевидного материала в этих печах приводит к усиленному пылевыносу. В результате получается большой выход вторичных возгонов, содержащих значительное количество хлора и фтора и требующих дополнительной переработки.

Для уменьшения пылеобразования и количества вторичных возгонов исходный материал целесообразно предварительно гранулировать (окатывать). Эта операция необходима также для снижения потерь металлов при транспортировке возгонов с одного предприятия на другое, например с Чимкентского свинцового на Алмалыкский цинковый завод, и предотвращения самовозгорания их при хранении. В возгонах имеется некоторое количество сульфатов свинца и цинка, что позволяет получать гранулы необходимой прочности. Наиболее успешно окатывание возгонов (вельц-окси) освоено на Ачисайском полиметаллическом комбинате в цехе переработки окисленных цинковых руд [11].

Технология окатывания и прокаливания возгонов с целью удаления из них хлора и фтора разработана во ВНИИцветмете [12, 13]. Окатывание производят на чашевом грануляторе. При окатывании материала, содержащего, %: 0,59,36 Zn; 14,04 Pb; 0,14 Cl; 0,05 F, крупностью свыше 90 % – 0,63 мм, получают гранулы крупностью в основном – 15 + 1 мм, причем около 90% гранул имеют крупность 5 мм. Установлено, что гранулы хорошего качества получают при влажности материала 10 – 12 %. Поэтому в процессе грануляции возгоны дополнительно увлажняют. Для придания большей прочности гранулы подсушивают.

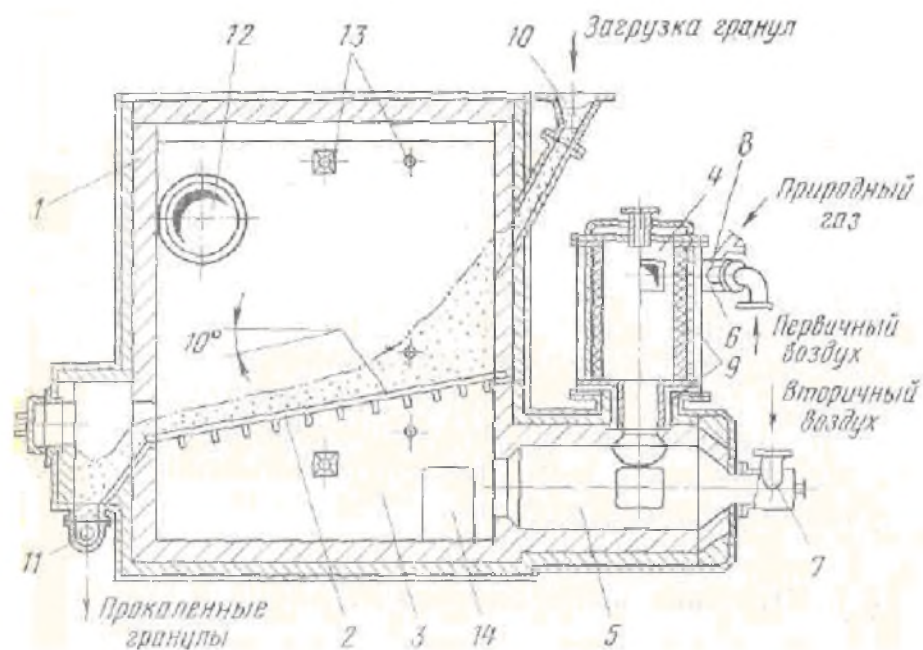


Рисунок 1.5 – Печь фильтрующего слоя для прокаливания гранулированных ВОЗГОНОВ:

1 – корпус; 2 – перфорированная подина; 3 – распределительная камера; 4 – топка; 5 – камера разбавления топочных газов вторичным воздухом; 6 – воздуховод первичного дутья; 7 – воздуховод вторичного дутья; 8 – газовая горелка; 9 – кессоны; 10 – загрузочная воронка; 11 – разгрузочный шнек; 12 – газоход; 13 – отверстия для КИП; 14 – лаз

Максимальная степень отгонки F (около 80 %) достигается при температуре 650 – 700 °С, а СI (55 %) – при 700 °С. Выщелачивание окатанных возгонов (диаметром 7 мм) не ухудшается. Процесс растворения несколько ускоряется, а скорость фильтрации пульпы возрастает почти вдвое.

На Алмалыкском цинковом заводе построена высокопроизводительная печь для прокаливания гранулированных шлаковозгонов (печь ФС), предварительно испытанная на опытном заводе ВНИИ цветмета. Печь ФС (рисунок 5) представляет собой шахту высотой до 5 м с площадью пода 3,2 м², футерованную шамотным кирпичом. Подина изготовлена из стального жаропрочного листа толщиной 12 мм и установлена с уклоном 10° в сторону разгрузки гранул. Живое сечение подины составляет 2,4 и 6 %, диаметр отверстий 8 мм.

Теплоносителем служат топочные газы от сжигания мазута в циклонной топке, встроенной в прокалочную печь. Высота «фильтрующего» слоя гранул в печи находится в пределах 600 – 1200 мм. Прокаливание ведут при 650 – 700 °С. При содержании в исходных гранулах 0,05 % F и 0,25 % СI в прокаленных гранулах остается этих компонентов соответственно 0,01 и 0,05 %. Производительность печи достигает 40 – 50 т/(м²·сут). Пылевынос не превышает 5 %. Отходящие из печи газы проходят очистку в системе пылеулавливания.

Применение окатывания и прокаливания шлаковозгонов и вельц-окиси в печах ФС позволит значительно сократить потери металлов при транспортировке этих материалов по железной дороге, сосредоточить и

осуществить гидрометаллургическую переработку их на цинковых заводах с высокими показателями извлечения и улучшить условия труда в цехах электролиза из-за снижения выделения хлора на аноде.

В ПАО «Челябинский цинковый завод» используют технологию окатывания, прокаливания во вращающейся печи и отмывки вторичных возгонов. Более подробно о технологии прокаливания вельц-окиси во вращающейся печи ПАО «ЧЦЗ» описано в разделе 1.3 настоящего литературного обзора.

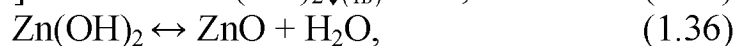
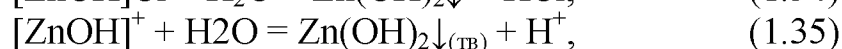
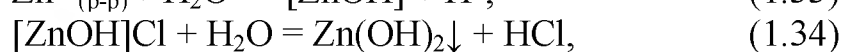
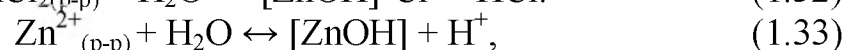
1.2.1 Отмывка вельц-окиси от Cl и F.

В описании ниже представлены три технологии отмывки вельц-окиси от хлора: водная отмывка, водно-содовая отмывка и отмывка с негашёной известью.

Водная отмывка

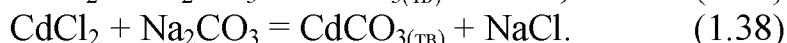
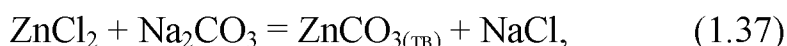
Полученную в вельц-печах, сухую вельц-окись подают в приемник, смачивают водой и загружают питателем в шаровую мельницу. Из мельницы пульпу направляют в чаны с механическим перемешиванием, где при определенном отношении ж : т проводят отмывку от хлора. Отмывка протекает в результате реакции гидролиза, который можно описать следующими уравнениями химических реакций гидролиза по ступеням:

Суммарное уравнение реакции гидролиза:

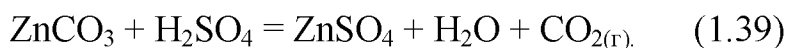


Затем пульпа поступает в сгуститель, где происходит ее отстаивание. Нижний слив сгустителя фильтруют на вакуум-фильтре. Отмытую от хлора вельц-окись, содержащую не более 0,05 мас.% хлора, обрабатывают далее кислым электролитом в соответствии с принятой на заводе технологией выщелачивания возгонов.

Верхний слив сгустителя поступает в оборот исходной вельц-окиси до тех пор, пока в растворе содержание хлора не поднимется до 1,0 г/л, цинка – до 4 г/л, кадмия – до 0,4 – 1,4 г/л. По достижении указанной концентрации хлора верхний слив сгустителя совместно с фильтратом от фильтрации нижнего слива направляют на очистку от цинка и кадмия кальцинированной содой.



Осаждение этих металлов проводят при температуре 65–70 °С и pH ~ 9,5. Пульпу фильтруют затем на фильтр-прессе. Полученный при этом карбонатный кек используют в основном цикле для нейтрализации кислых растворов, по формуле:

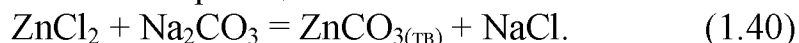


а фильтрат, содержащий 1 г/л хлора и до 40 мг/л суммы цинка и кадмия, пе-

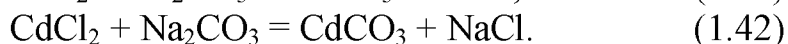
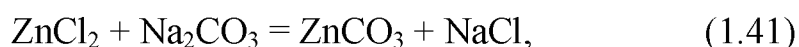
редают на очистные сооружения. Водная отмывка обеспечивает удаление хлора из вельц-окиси примерно на 75 %.

Водно-содовая отмывка

В ПАО «Челябинский цинковый завод», кроме прокалики вельц-окиси, ведут противоточную водно-содовую отмывку от хлора, фтора и органических примесей, протекающей по химической реакции:

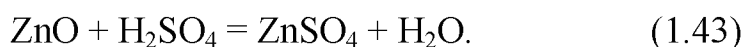


На отмывку поступает вельц-окись с содержанием 0,3 – 0,5 % хлора. Репульпацию окиси производят при температуре 50 – 60 °С с оборотным сливом сгустителя и содовым раствором с концентрацией соды 80 г/л. Соотношение жидкой и твердой фазы должно обеспечивать $\text{pH} = 7 \div 9$. После отстаивания в сгустителе верхний слив (1 – 2 г/л хлора) направляют на карбонатную очистку от цинка и кадмия, по формуле:



нижний после фильтрации – на вторую стадию отмывки.

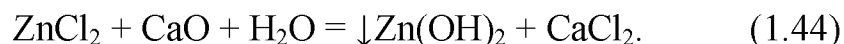
Кек с фильтров репульпируют горячей водой при отношении ж:т = (4 – 6):1 и передают во второй сгуститель, из которого верхний слив направляют на репульпацию вельц-окиси, а нижний – после фильтрации на выщелачивание в кислом электролите. Реакция протекает следующим образом:



В отмытой окиси содержание хлора определяется в основном их влажностью и концентрацией в верхнем сливе второго сгустителя. При влажности 30 % и концентрации хлора в жидкой фазе от 0,5 до 1,5 г/л в отмытой окиси его остается 0,02 – 0,06 %.

Отмывка с негашёной известью

На одном из лакокрасочных заводов проведены испытания по обесхлориванию цинковой изгари в шаровой мельнице мокрого помола с добавками негашеной извести [4]. При этом происходит гашение извести и извлечение в раствор хлора по реакции



Выходящую из мельницы пульпу разбавляют водой при отношении ж:т = 4:1 и подвергают дополнительному циркуляционному перемешиванию в реакторе при температуре 90 °С, а затем осадок обезвоживают на центрифуге и промывают водой. Таким способом удается понизить содержание хлора в изгари с 3 до 0,35 %.

Как следует из описания пирометаллургического (прокаливание) и гидрометаллургического (отмывки) способов удаления хлора и фтора из возгонов, оба они имеют определенные недостатки. При прокаливании получается некоторое количество вторичных возгонов, обогащенных хлором и фтором, а при отмывке значительно увеличивается баланс растворов ввиду ввода определенного количества свежей воды в процесс. Наиболее рациональным будет

сочетание этих двух способов, т. е. прокаливание окислов с последующей водно-щелочной отмывкой вторичных возгонов от хлора и фтора. В этом случае отмывке будет подвергаться в 10 – 20 раз меньший объем, чем объем исходных материалов.

1.2.2 Прокалка вельц-окиси после вельцевания пыли электродуговой печи в полупромышленных условиях



Рисунок 1.6 – Блок-схема пирометаллургической обработки на ЭДП

Таблица 1.4 – Состав вельц-окиси в используемом исследовании, мас. %

Компонент	Zn	Fe	SiO ₂	C	Pb	Mn	Na
Концентрация	29,19	26,89	6,1	3,23	3,16	2,72	2,5

Компонент	Mg	K	Al	Ca	S	Cl	Cd	Влажность
Концентрация	1,34	1,19	0,65	0,92	0,72	0,65	0,04	3,06

В первом шаге процесса вельц-обжига, выполненный в печи барабана ротации Ruhstrat (1400 °С максимум) наличие открытой трубы из нержавеющей стали с длиной 520 мм и диаметром 160 мм зоны реакции. Скорость вращения печи была отобрана как 1 об/мин. Температурная зона реакции была измерена с двумя термопарами PtRh10/Pt, и нагревающимся циклом управлял программируемый диспетчер, чтобы держать стабильную температуру (± 5 °С) при predetermined температуре. Пылеулавливатель, имеющий воздушный темп поставки 1140 м³/час, был помещен на расстоянии в 100 мм от открытого конца реакторной трубы, чтобы собрать вельц-окись. Экспериментальная установка проиллюстрирована схематично на рисунке 1.7. После достижения predetermined температур (900, 1000, 1050 и 1100 °С), 1000 г начальной смеси (ЭДП и лигнит) были заряжены в зону реакции или в форме порошка или окатыша. Лигнит, как углеродный источник, составлял 36 % веса начальной смеси, чтобы уменьшить окиси цинка, железа и свинца. Шарики с диаметрами приблизительно 12 мм были подготовлены в машине окатыша, используя только ЭДП и воду после сушки в 110 °С в течение 120 минут. Вставка образца в горячую зону после достижения желаемой температуры устранила возможности любой реакции, происходящей при более низких температурах.

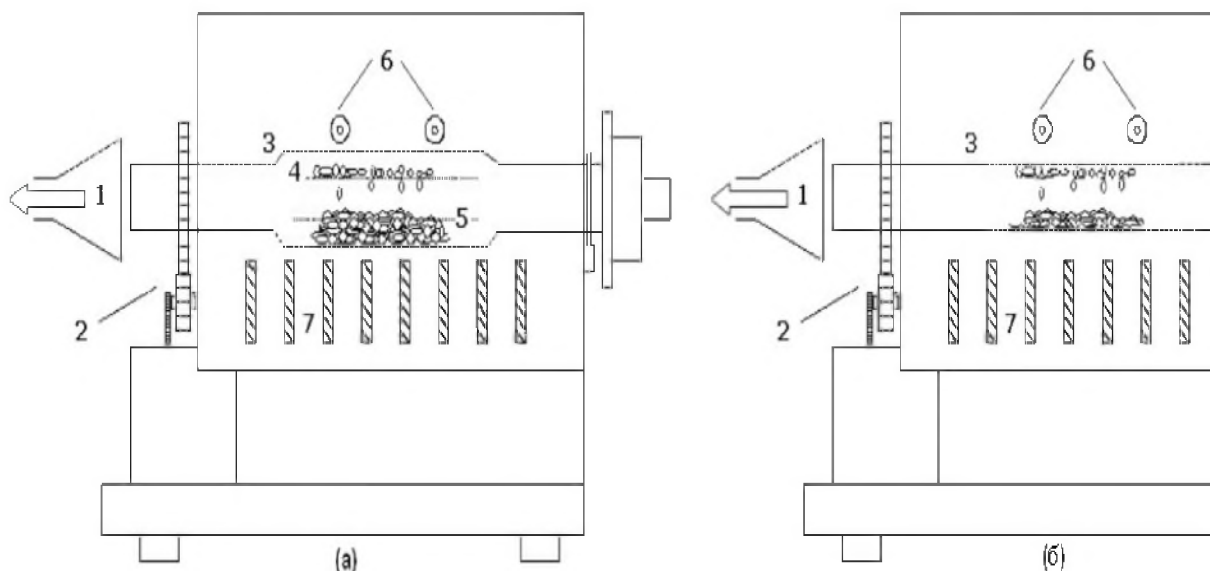
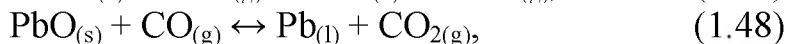
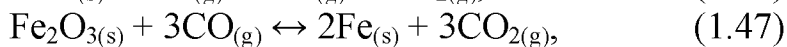
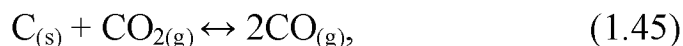


Рисунок 1.7 – Схема лабораторной печи.

а) вельц – процесс; б) процесс прокаливания. (1 – сборник пыли, 2 – роторное колесо, 3 – пробка нержавеющей стали (а) керамическая (б), 4 – 5-активные лезвия, термопары 6-PtRh10/Pt).

Время реакции от 0 до 90 минут было исследовано и образцы приблизительно 20 г, каждый был отозван из горячей зоны в различных интервалах. Возможные реакции во время процесса:



На втором этапе был проведен процесс прокаливания получения сырой вельц-оксида для устранения летучих веществ, таких как свинец, кадмий, хлор, углерод, используя ту же вращающуюся печь, но с обоими концами открытой глиноземной ванны (рисунок 1.7). После достижения заданной температуры (1000, 1100, 1150 и 1200 °C), 1000 г вельц-оксида загружали в зону реакции в виде собранной формы из фильтровального мешка. Исследовали время реакции от 0 до 120 минут и через различные промежутки времени из горячей зоны отбирали каждую пробу по 20 г.

После взвешивания и кольцевого фрезерования образцы, полученные в ходе обоих процессов, характеризовались использованием рентгеновского дифрактометра (рентгенография, PANalyticalPW3040/60 с излучением $K\alpha$ Cu) и атомно-абсорбционного спектрометра (AAS, Perkin-Elmer Aanalyst 800).

Степени удаления цинка (фракция улетучивания) в вельц-процессе и выход цинка в процессе кальцинирования рассчитывались с помощью формулы (15):

$$\alpha = [(W_0 \cdot \%Zn) - (W_t \cdot \%Zn_t) / (W_0 \cdot \%Zn_0)] \cdot 100, \quad (1.49)$$

где W_0 – начальный вес образца, W_t : конечный вес образца в момент времени t , $\%Zn_0$ – мас. % цинка в исходном образце, $\%Zn_t$: мас. % цинка в конечном образце в момент времени t . Для определения процента восстановления в вельц-процессе были рассчитаны степени металлизации каждого образца с помощью формулы (1.50):

$$\begin{aligned} & \text{Степень металлизации (\%)} = \\ & = [\text{металлическое железо (мас.\%)} / \text{общее железо (мас.\%)}] * 100. \quad (1.50) \end{aligned}$$

На рисунке 1.8 представлена, скорость удаления цинка увеличивающаяся со временем и температурой. При высоких температурах и более 60 минут существенной разницы в удалении цинка в остатках, которые первоначально были загружены в виде порошка или гранул, не обнаружено. Самое высокое восстановление цинка было получено при 1100 °C на 90 минут, что составило 98,6 %. Преимущество гранулированной смеси перед порошковой можно легко увидеть на рисунке 1.9. Образование лепешки позволило быстрому уменьшению и высокому оцениванию металлизирования должным к высокой и равномерной пористости. Наибольшая степень металлизации отмечена при 1000 °C и 60 минут составляя 96,2 %. При 1000 °C, степень металлизирования уменьшила к некоторому уровню, который можно описать как повторное окисление железа для уменьшения окиси цинка при высокой температуре.

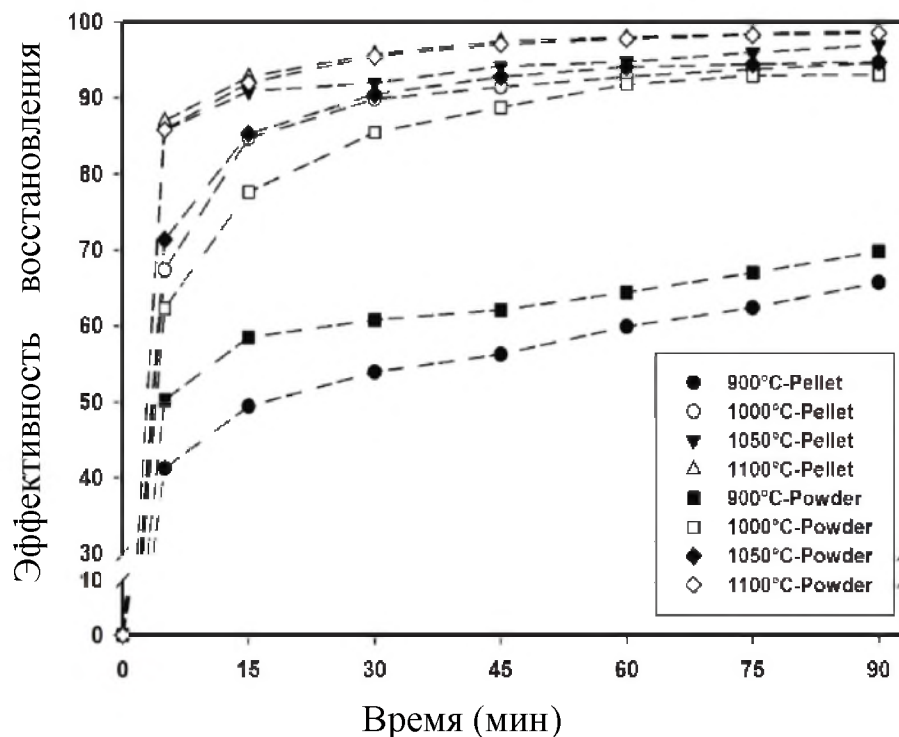


Рисунок 1.8 – Процент восстановления цинка как функция времени и температуры

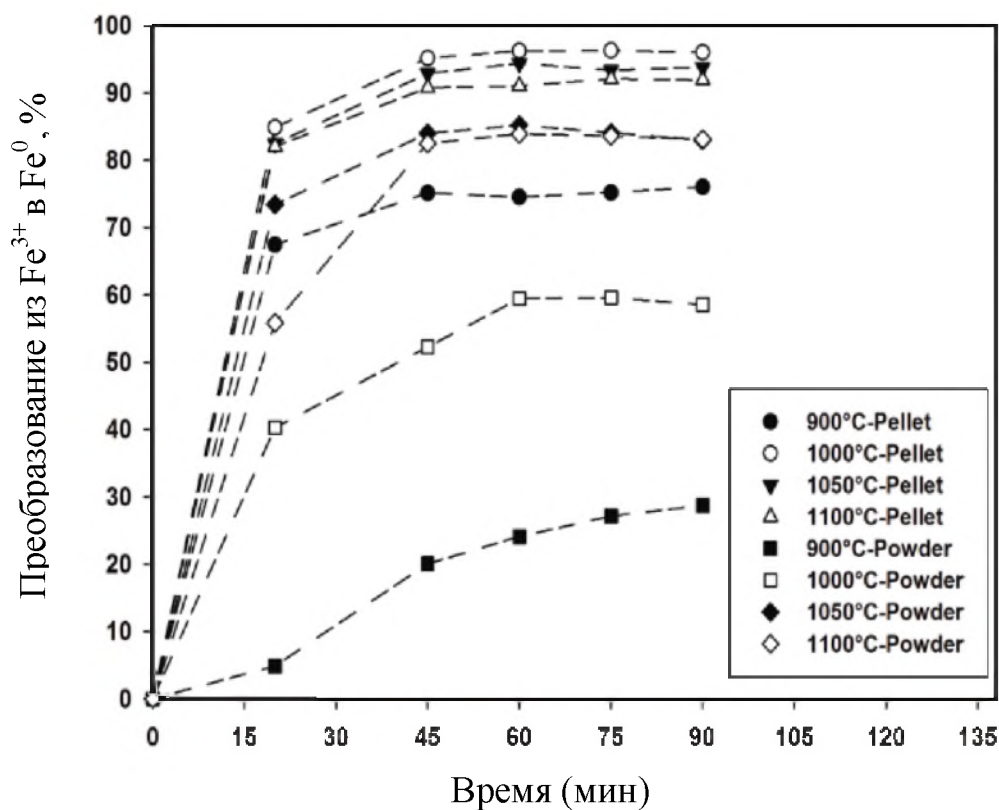


Рисунок 1.9 – Преобразование как функция времени и температуры процесса уменьшения

Химический состав вельц-окси при 1100 °С и 90 минут приведен в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Химический состав вельц-окси, мас. %

Компонент	Zn _(общ.)	Fe _(общ.)	C	Pb	Na	K	S	Cl	Cd
Концентрация	66,24	0,18	0,9	5,55	2,88	2,06	0,18	4,99	0,0859

Кроме того, в продукте обнаружено большое количество цинка, свинца и хлора, а также других летучих примесей. На рисунке 1.10 рентгенография показала результат, что в дополнение к ZnO, в процессе конденсации образуется цинковый комплекс, гидросиликат цинка – и богатые натрием гидроксид–хлорсульфат ($Zn_4Na(OH)_6(SO_4) \cdot 6H_2O$, Gordaite). Свинец был найден в вельц-окси в виде $PbCl_2$, $Pb_4O_2Cl_4$ и PbO_2 .

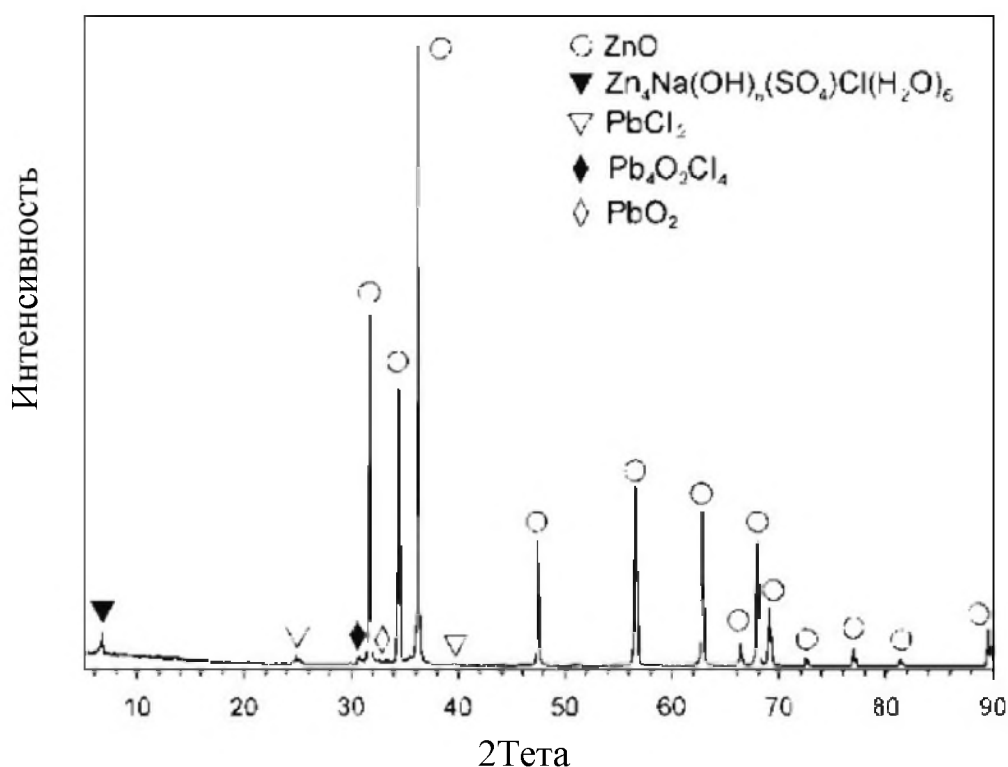


Рисунок 1.10 – Рентгеновская картина вельц-окси (1100 °С и 90 мин)

Химический состав губчатого железа, полученного при 1100 °С и 90 минут, приведен в таблице 1.6. На рисунке 1.11, пик рентгенографии показана в диаграмме подтверждает, что присутствующее Fe^{3+} в пыли было уменьшено в металлическом железе.

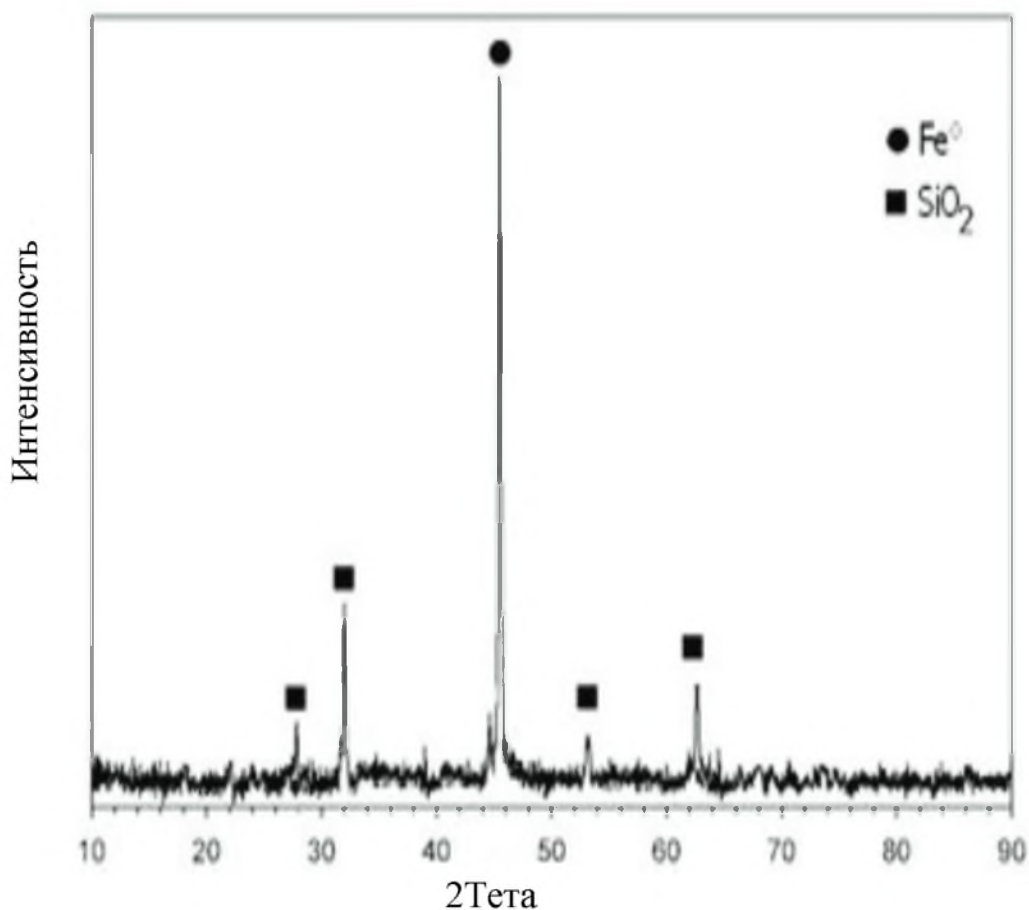


Рисунок 1.11 – Рентгеновский результат металлического железа (губчатое железо) (1000 °С и 90 мин)

Таблица 1.6 – Состав губчатого железа (1000 °С и 90 мин), мас. %

Fe _(ме)	Fe _(всего)	C	Si	S	Cl	Cd
66,24	0,18	0,9	13,54	0,28	0,047	0,0859

Результаты по процессу прокаливания (обжига): концентрация свинца в прокаленной вельц-окиси в зависимости от времени и температуры показана на рисунке 1.12.

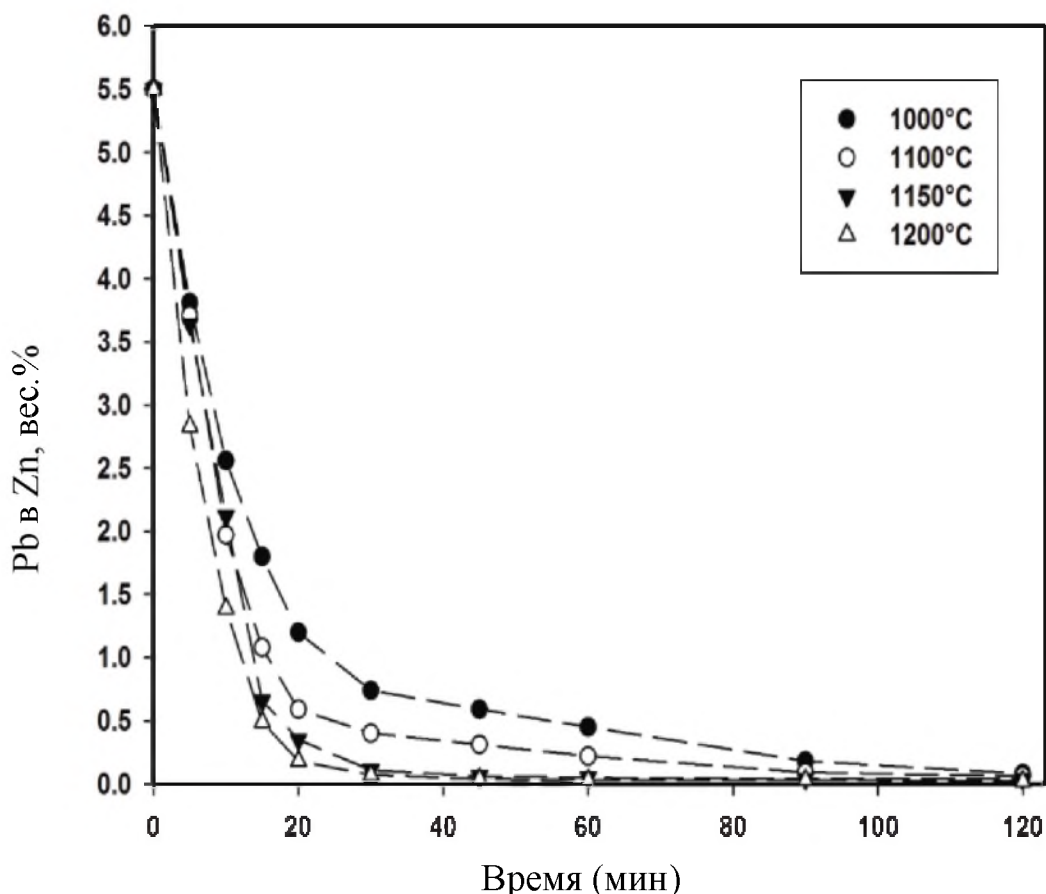


Рисунок 1.12 – Концентрация свинца в ZnO как функция времени и температуры процесса очистки

Как видно из рисунка, влияние температуры более глубокое, особенно в диапазоне температур 1050–1100 °С. Например, концентрация свинца снизилась с 0,45 до 0,22, 0,05 и 0,03 мас.% через 60 мин и от 0,08 до 0,06, 0,04 и 0,02 мас.% через 120 минут при температурах 1000,1100,1150 и 1200 °С соответственно. Рисунок 1.13 показывает, что концентрация цинка в конденсированной фазе увеличивается с что в время и температура. Например, выход оксида цинка был найден на уровне 91,1 % при 1000 °С и 99,1 % при 1200 °С в течение 120 минут. Химический состав прокаленной вельц-окси, используемой при 1100 °С и 90 минут, приведен в таблице 1.7. Рентгеновская картина окиси цинка показана на рисунке 9.

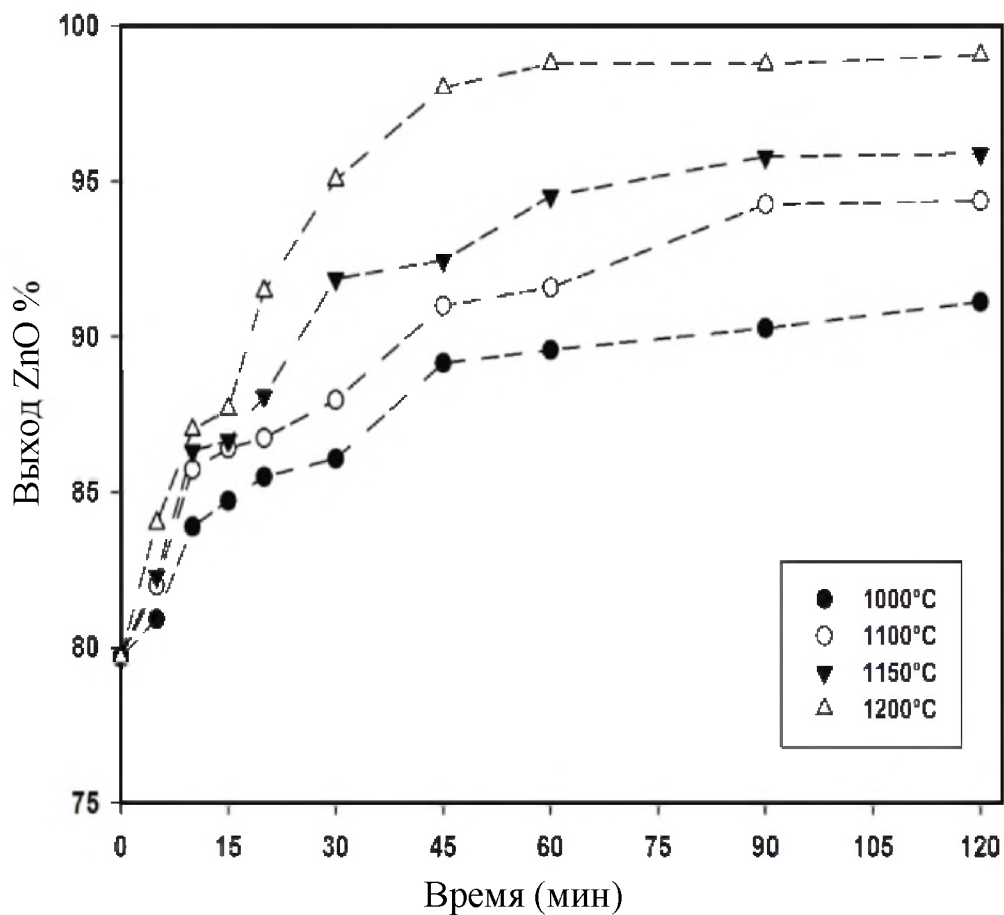


Рисунок 1.13 – Выход окиси цинка в зависимости от времени и температуры процесса очистки

Таблица 1.7 – Химический состав прокаленной вельц-окиси (1200 °С и 120 мин)

мас. %								
Zn _(всего)	Fe _(всего)	C	Pb	Na	K	S	Cl	Cd
79,58	0,26	0,055	0,02	0,12	0,09	0,011	0,3	0,0087

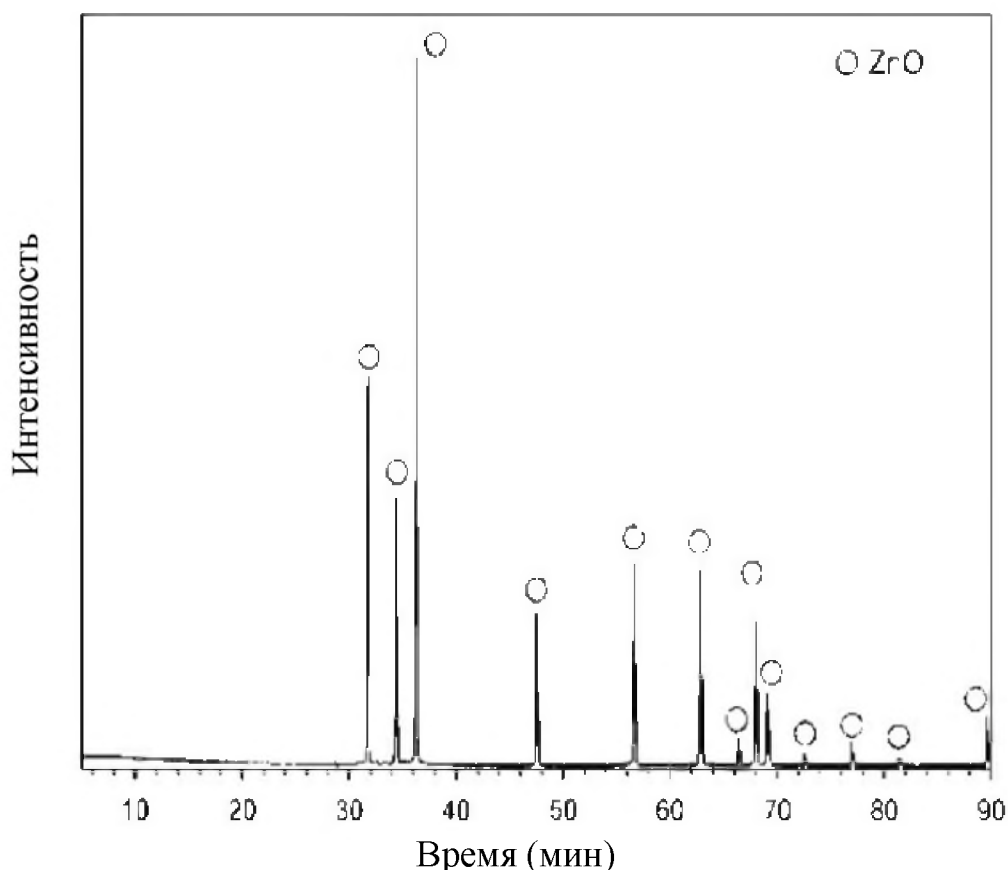


Рисунок 1.14 – Рентгеновская картина прокаленной окиси цинка

Добавляя воды к пыли при удалении цинка и железа из пылевых образцов зависит от температуры и времени. Опытные-промышленные эксперименты проведены на вращающейся печи. Возможно полное восстановление оксида цинка за 90 минут при 1100 °С. Однако преимущество гранул позволило быстро сократить и высокие темпы металлизации за счет высокой и равномерной пористости формы. Наибольшая степень металлизации составила 96,2 % при 1000 °С и 60 минут. Губчатое железо, полученное в результате вельц-эксперимента, имело низкое содержание марганца и кадмия и могло быть переработано в дуговую печь. Оксид цинка, образовавшийся при увлажнении паров продукта, содержал 66,24 мас.% цинка. Процесс прокаливания получения сырой вельц-оксида проводился для устранения летучих примесей, таких как свинец, кадмий, хлориды, углерод, с использованием той же вращающейся печи, но с трубкой из глинозема эндопена. Наибольшая эффективность рафинирования цинка получена при 1200 °С и 120 минут или 79,58 % по весу цинка. Предложенный процесс позволяет избежать экологических проблем и обеспечить безопасное пирометаллургическое извлечение цинка и железа из ЭДП. Для этого процесс может успешно применяться для пыли рукавный фильтр, полученных от электродуговой печи и вагранки.

1.2.3 Микроволновое удаление F и Cl из вельц-оксида

В исследовании обсуждена эффективность удаления хлора и фтора, а также изучалось влияние всех зависящих параметров, таких как температура

прокаливания, время выдержки и скорость перемешивания. Сканирующие электронный микроскоп и рентгенография были использованы для того чтобы изучить механизм удаления F и Cl.

Результаты показывают, что при температуре прокали 700 °С, времени выдержки 80 минут и скорости перемешивания 120 об/мин, удовлетворяющей требованиям процесса электролиза, эффективность удаления фтора достигает почти 92,8 % и эффективность удаления хлора 90,3 %.

В исследовании вельц-окись (пыль) была взята из процесса плавки в провинции Юньань Китае, которые были смесью возгонов рукавного фильтра и возгонов охладителя газов с соотношением 7 к 3. Химический состав пыли представлен в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Химический состав образца вельц-окиси (мас.%)

Коспонент	Zn	Pb	Ge	Cd	Fe	Sb
Концентрация	53,17	22,38	0,048	0,21	0,38	0,23
Коспонент	S	As	F	Cl	SiO ₂	CaO
Концентрация	3,84	1,04	0,0874	0,0783	0,65	0,096

На рисунке 1.15 показана дифракционная картина вельц-окиси, которая показывает, что Zn в основном присутствует в форме ZnO, фазы Pb существуют в PbO и PbS.

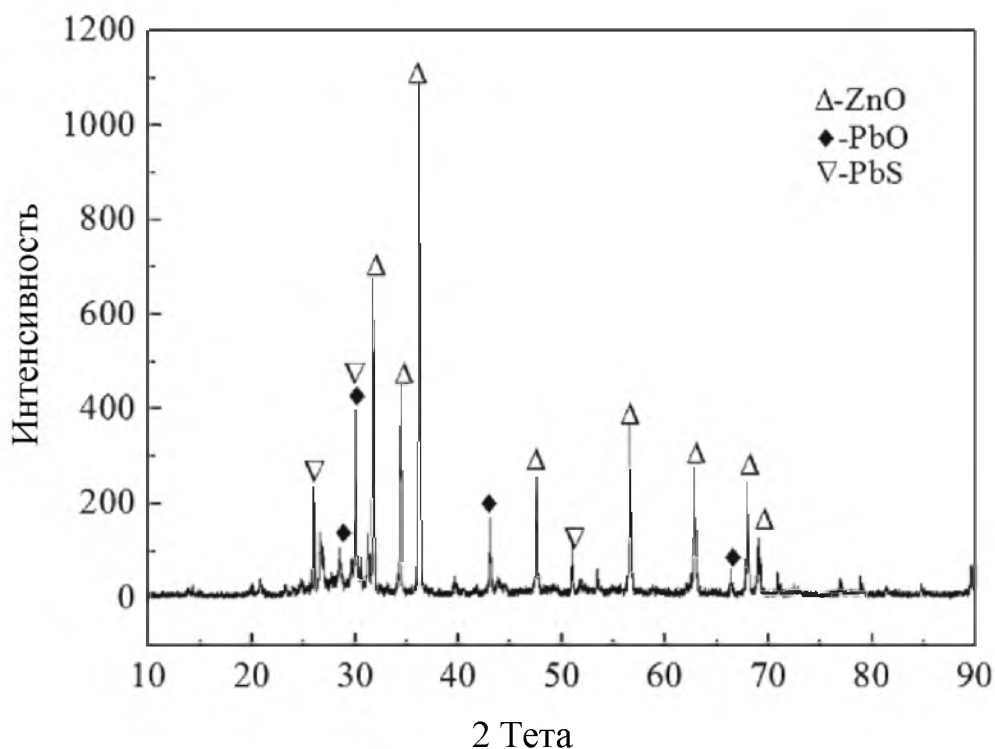


Рисунок 1.15 – Рентгенограмма образца пыли

Диэлектрические константы основной фазы пыли окиси цинка измерялись методом полостных возмущений; Таблица 1.9 показывает, что диэлектрические константы фтора и хлорида больше, чем у окиси цинка. Фторид и хлорид поглощает больше микро – энергии волн чем окись цинка за тоже самое время разогрева микроволнами; таким образом, фторид и хлорид будут испаряющим компонентом.

Таблица 1.9 – Диэлектрическая проницаемость основной фазы образца пыли окиси цинка.

Материал	ZnO	CaO	SiO ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₂	PbCl	CuCl	CaF ₂
Диэлектрическая проницаемость	1,7	1,612	1,788	1,496	1,569	6,071	2,232	2,007

Во время эксперимента было взято по 300 г высушенных образцов, которые в дальнейшем измельчали и помещали в муллитовый тигель. Затем все эти материалы были перенесены в микроволновый реактор, и начало эксперимента ознаменовалось активацией микроволновых, перемешивающих и газопоглощающих систем. Материал прокаливали в микроволновой печи с потоком воздуха в реактор после того, как материал нагревался до заданной температуры прокалывания. Перемешивая система облегчает реакцию включающая удаления компонентов фтора и хлорида. Система абсорбции газа кабеля быстро выпущенный испаряющий газ от полости микроволны. Исследовано влияние различных температур прокалывания (550 – 800 °С), времени выдержки (20 – 120 минут) и скоростей перемешивания (30 – 150) на эффективность удаления F и Cl. На рисунке 1.16 изображена экспериментальная установка.

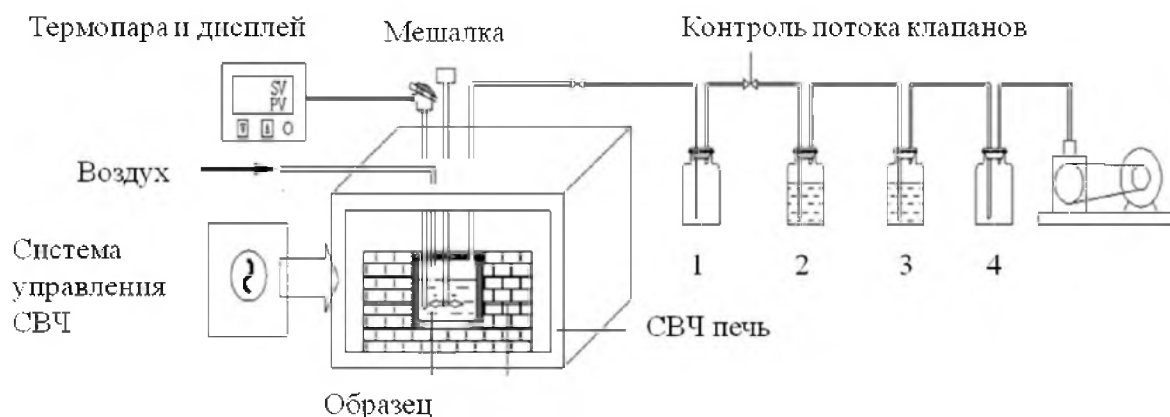


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема экспериментального оборудования микроволнового прокалывания.

1 – всасывающая бутылка; 2 – газовые бутылки; 3 – колба пульсации; 4 – насос аспиратора

Образцы после микроволнового прокалывания охлаждали до комнатной температуры. Содержание F и Cl в образце измеряли с помощью ионно – селективного электрода фтора и турбидиметрического метода хлорида серебра [15, 16]. Сырье содержит 166,3 мг/л фтора и 145,4 мг/л хлора.

Эффективность удаления (η) была математически выражена как,

$$\eta = \frac{M-M'}{M} * 100 \%. \quad (1.51)$$

где M и M' представляют содержание в исходных материалах и образцах после обжарки для фтора и хлора, соответственно.

Заключением этого эксперимента является то, что в сравнении с традиционной прокалкой вельц-оксида цинка, прокалка микроволнами позволила увеличить эффект удаления F и Cl на относительно низкой температуре и продолжительности прокалки, которая была бы приписана к следующим факторам.

1. В традиционном методе с несколькими печами оптимальными параметрами были эффективность удаления фтора 90,8% и эффективность удаления хлора 74,59% при температуре обжига 700 °С, время выдержки 2 часа на цинковом заводе в провинции Юньнань. Учитывая данные, мы пришли к выводу, что микроволновая прокалка имеет преимущества по сравнению с традиционным способом. Традиционный нагрев основан на традиционных режимах теплопередачи от внешнего к внутреннему, обусловленных температурным градиентом, в то время как режим нагревания посредством микроволнового нагрева основан на диэлектрических потерях дыма из оксида цинка и избирательном нагревании молекул или атомов, которые имеют хорошее микроволновое поглощение. Таким образом, на месте преобразования энергии может быть быстро реализовано с накоплением энергии в микрообласти с высокой плотностью энергии. Кривые нагрева 300 г дыма из оксида цинка при микроволновой мощности 1200 и 1800 Вт приведены на рисунке 1.17. Пар окиси цинка в микроволновом поле достигает 800 °С в течение 8 мин, что свидетельствует об эффективности системы микроволнового прокаливания для удаления фтора и хлора.

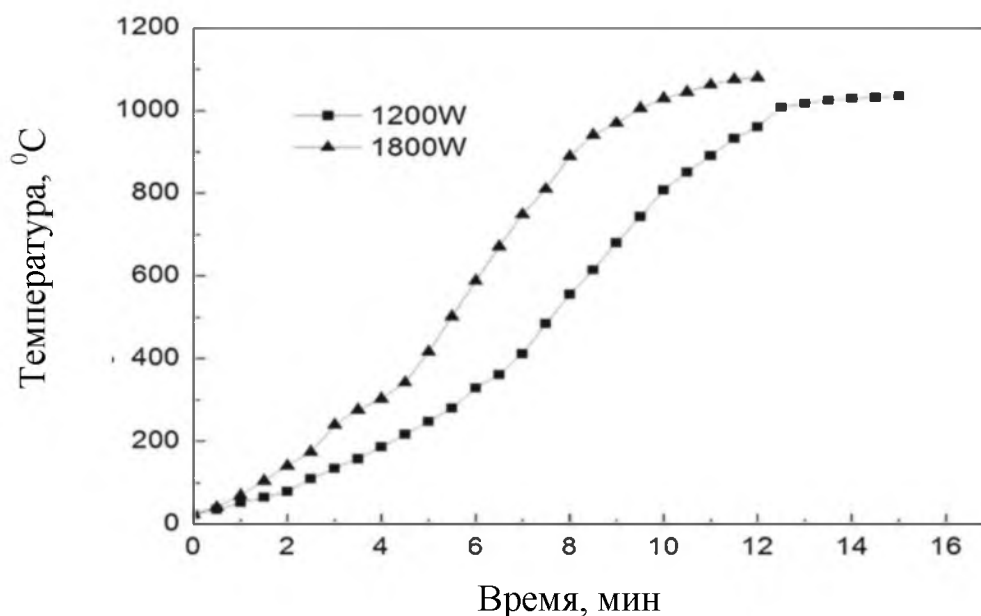


Рисунок 1.17 – Поведение при нагревании паров оксида цинка различной микроволновой мощностью

2. Микроволновое поглощение галогенов и сульфидов сильнее, чем у оксидов Zn и Pb в дыме оксида цинка [17], что дает возможность усилить эффект разделения фторидов и хлоридов в летучих компонентах. На рисунке 1.18 показано изображение с электронного микроскопа, где можно обнаружить, что в вельц-окисе цинка имеются две разные фазы (белая фаза и серая фаза).

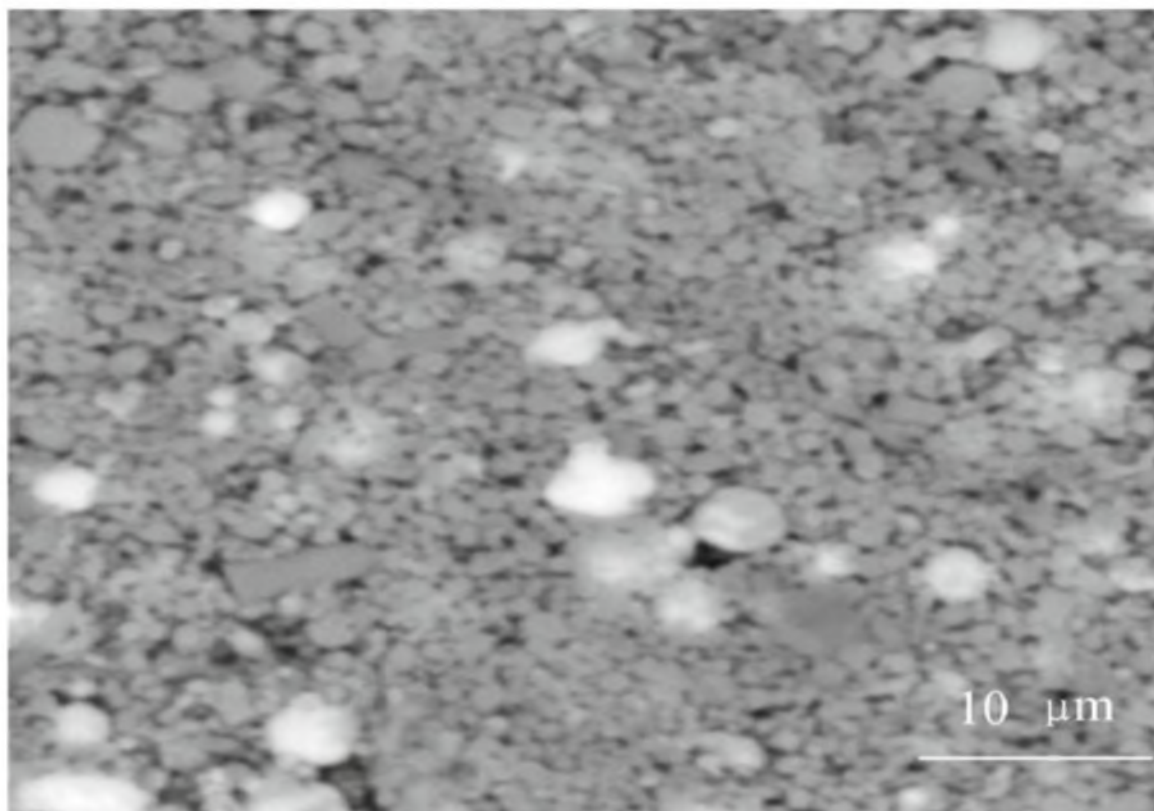


Рисунок 1.18 – Изображение SEM образца пыли окиси цинка

Для дальнейшего изучения характеристик распределения F и Cl было применено сканирование линии EDS (рисунок 1.19).

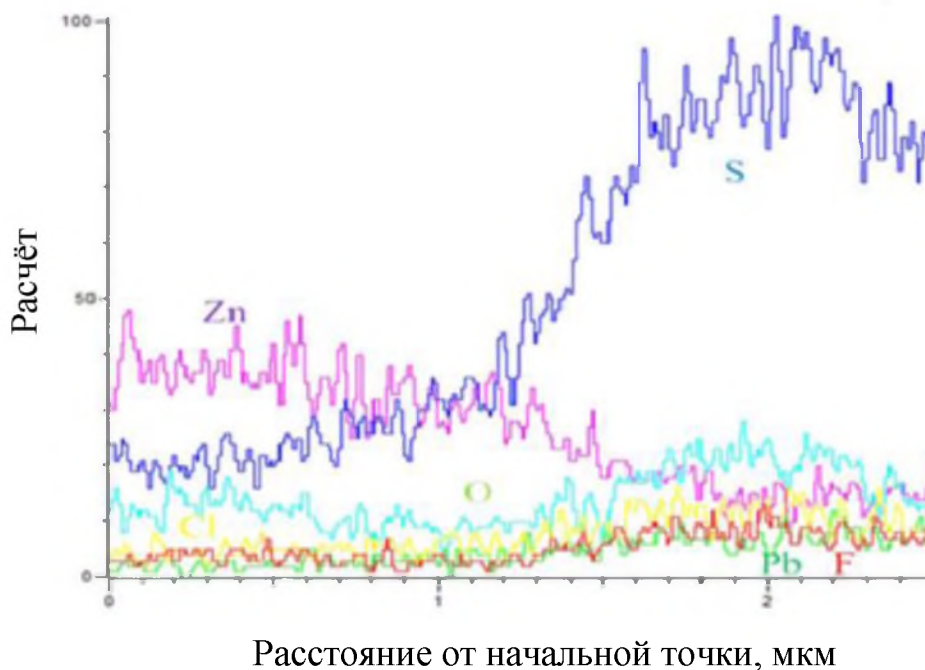
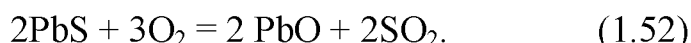


Рисунок 1.19 – Сканирование линии EDS образца пыли оксида цинка (от начала до конца красной линии)

На микрорегионах Zn агрегировал в серой фазе, F, Cl и PbS обогащались в белой фазе, а O рассеивался. Фазу PbS с хорошим микроволновым поглощением преимущественно нагревали, что обеспечивало хорошие условия для быстрого нагревания фторидов и хлоридов одной и той же микрообласти.

3. Рентгенограммы сырого образца и прокаленного образца показаны на рисунке 20. Пик фазы PbS в обжаренном образце исчез, что указывало на то, что PbS был окислен до PbO.



Реакция окисления PbS является экзотермической, что еще больше усиливает отделение галогенидов в той же микрообласти.

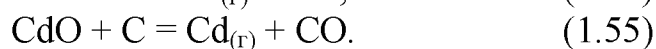
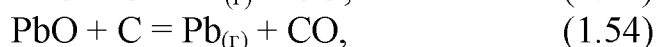
1.2.4 Удаление хлора и фтора из вельц-окиси после вельцевания свинцовых шлаков.

После автогенной плавки свинцовых концентратов с применением технологии Ausmelt (технология верхнего погружного копя - TSL) в KCM AD получается сырой свинцовый и печной шлак, богатый свинцом и цинком. Из-за высокого содержания металла шлак не выбрасывается напрямую, а обрабатывается во вращающейся вельц-печи.

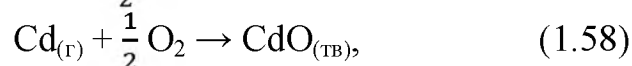
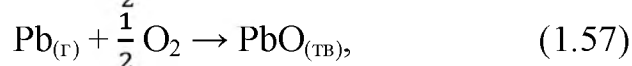
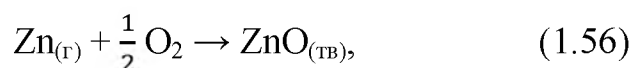
Процесс вельцевания нашел своё применение для обработки различного цинксодержащего сырья (цинк-ферритовый кек, свинцовый шлак, гранулированная пыль в электродуговой печи и т. д.) благодаря своей долгой истории и установленному технологическому статусу (в списке наилучших доступных технологий [18]).

Исходными материалами являются свинцовый шлак TSL, коксовая ме-

лочь, песок, электричество и газ. Процесс состоит из восстановления и улетучивания цветных металлов во вращающейся печи [19 – 21]. Интересующие металлы (Zn, Pb, Cd) восстанавливаются до их металлического состояния, например, по реакциям:

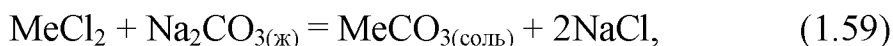


сублимируются в свободное пространство печи и, переокисляются воздушным потоком, например:



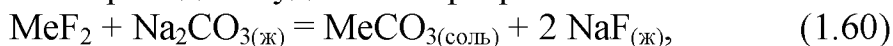
В результате получается загрязненный оксид с типичным содержанием около 50 % Zn, 10 % Pb и 0,25 % Cd, кроме ее примесей. Эти нечистые оксиды называются вельц-оксид. К сожалению, присутствие определенных элементов, особенно галогенов, щелочей и серы, в полученных вельц-оксидах запрещает их использование в электрохимических процессах. Например, содержание фторид-ионов в цинковом электролите вызывает проблемы с удалением металлического цинка из алюминиевого катода, в то время как хлорид-ионы воздействуют на свинцовый анод, так как могут образовываться газообразные хлоры, и это может стать опасным для здоровья работника [22]. Таким образом, максимальная концентрация хлора и фтора в цинковом электролите должна быть ниже 100 мг/л и 50 мг/л соответственно для производства цинка высокого качества [23]. По этой причине окись подвергают предварительной обработке для удаления примесей, а затем для извлечения цинка и свинца [24]. В настоящее время применяются две схемы обработки вельц-оксида для удаления примесей: 1) окислительное обжиг в многоподовой печи при 600 – 650 °С; 2) щелочная очистка в растворах карбоната натрия при 363 К. Второй процесс предпочтителен из-за его экономической, энергетической и экологической эффективности [25].

Щелочной процесс очистки основан на следующих двух химических реакциях. Во-первых карбонат натрия реагирует с хлоридами металла взаимодействием:



где Me = Zn, Pb.

Второе взаимодействие приводит к удалению фтора:



где Me = Zn, Pb, Ca.

В данной работе предметом экспериментов является нечистая вельц-оксида полученная при переработке свинцового шлака TLS во вращающейся вельц-печи. Целью лабораторных экспериментов является очистка вельц-оксида от хлора и фтора путем щелочной очистки в растворах карбоната натрия. Исследовано влияние расхода карбоната натрия, плотности

пульпы и продолжительности испытаний на степень удаления примесей. Проводятся одностадийные и двухстадийные эксперименты по очистке.

Лабораторный аппарат для очистки щелочей от загрязненной вельц-окси состоит из стеклянной колбы ёмкостью 1,0 л, помещенной в термостат. Раствор перемешивают с помощью механической мешалки с контролем скорости вращения. Чтобы ограничить испарение, реакционное пространство соединено с водоохлаждаемым обратным холодильником. После завершения экспериментов полученную целлюлозу фильтруют, а твердую фазу высушивают при 353 К в течение 24 часов и взвешивают на весах для анализа. Концентрации натрия и калия в обработанной вельц-окиси определяются с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin – Elmer 5000 и ICP – OES производства Prodigy. Концентрации фтора и хлора определяют в Центральной лаборатории КСМ АД с помощью ионоселективного рН – метра (Метрон). Химический состав нечистой вельц-окси, являющейся предметом проведенной научно – исследовательской работы, приведен в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Химический состав нечистой вельц-окси, мас. %.

Компонент	Zn	Pb	Cd	Fe	Sb	F
Содержание	55,6	18,4	0,45	0,5	0,12	0,037
Компонент	Cl	SiO ₂	CaO	K	Na	Cu
Содержание	0,8	0,35	0,5	0,38	0,28	0,036

Как видно из таблицы 1.10, концентрации хлора (Cl) и фтора (F) в вельц- окиси превышают технологический предел 1000 ppm Cl и 100 ppm F. Поэтому перед обработкой для производства цинка необходима стадия очистки.

Целью процесса щелочной очистки является снижение содержания F и Cl в вельц-окиси до 1000 ppm Cl и 100 ppm F. Вельц-окись с такой концентрацией примесей подходит для производства цинка методом электрохимического извлечения. Для этой цели определяют влияние температуры, концентрации реагента, плотности пульпы и продолжительности испытания на степень удаления F и Cl и их распределение между раствором и обработанной вельц-окиси.

Лабораторные эксперименты проводятся в двух сериях: одностадийные испытания по очистке и двухступенчатые испытания по очистке.

Условия испытаний и полученные результаты по щелочной очистке загрязненной вельц-окси, полученного при переработке свинцового шлака TSL во вельц-вращающейся печи, представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Условия испытаний и экспериментальные результаты по щелочной очистке нечистой вельц-окси

Образец	Очистка	Т : Ж	C(Na ₂ CO ₃), г/л	Длительность обработки, час	Содержание примесей после обработки вельц-окси				Степень очистки, %	
					Na, мас. %	K, мас. %	Cl, ppm	F, ppm	Cl	F
1	Одноступенчатая	1 : 2,5	100	3	1,42	0,11	620	180	92,25	47,05
2		1 : 5	100	3	1,26	0,07	340	140	95,75	58,82
3		1 : 2.5	100	1	1,61	0,06	900	120	88,75	67,57
4		1 : 2.5	100	2	1,40	0,04	740	110	90,75	70,27
5		1 : 2.5	100	3	1,31	0,04	480	110	94	70,27
6		1 : 5	100	1	1,02	0,034	600	110	92,5	70,27
7		1 : 5	100	2	1,12	0,03	220	100	97,25	72,97
8		1 : 5	100	3	1,20	0,03	220	90	97,25	72,97
9		1 : 2.5	50	3	1,14	0,04	570	160	92,88	56,75
10		1 : 2.5	200	3	2,02	0,05	450	110	94,38	70,27
11		1 : 5	50	3	1,00	0,02	300	120	96,25	67,57
12		1 : 5	200	3	1,44	0,03	200	70	97,5	81,08
13		3 : 10	50	3	0,94	0,022	340	120	95,75	67,57
14		3 : 10	100	3	1,04	0,025	230	90	97,13	75,68
15		3 : 10	200	3	1,29	0,027	230	70	97,13	81,08
16		1 : 2.5	100	3 + 3	3,08	0,033	250	110	96,68	70,27
17	Двухступенчатая	1 : 5	100	3 + 3	3,66	0,03	250	200	96,68	72,97
18		1 : 2.5	200	3 + 3	5,24	0,033	180	100	97,75	72,97
19		1 : 5	200	3 + 3	3,68	0,046	200	60	97,5	83,78

Одностадийный эксперимент. Влияние температуры на степень удаления примесей исследуется при плотности пульпы 20 % и 40 %, концентрации карбоната натрия 100 г/л и продолжительности испытания 3 часа. Из результатов видно, что повышение температуры с 343 до 363 К положительно влияет на степень удаления Cl и F (рисунок 1.20). С повышением температуры концентрация Cl в обработанной вельц-оксида снижается с 640 до 480 ppm при плотности пульпы 40 % и с 390 до 220 ppm при плотности пульпы 20 %. С повышением температуры конечное содержание F также уменьшается от 180 до 110 ppm при плотности пульпы 40 % и от 140 до 90 ppm для плотности пульпы 20 %. Только при температуре 363 К концентрации Cl и F в очищенном вельц-оксида находятся в технологических пределах (до 1000 ppm Cl и 100 ppm F). По этой причине остальные эксперименты проводятся при этой температуре.

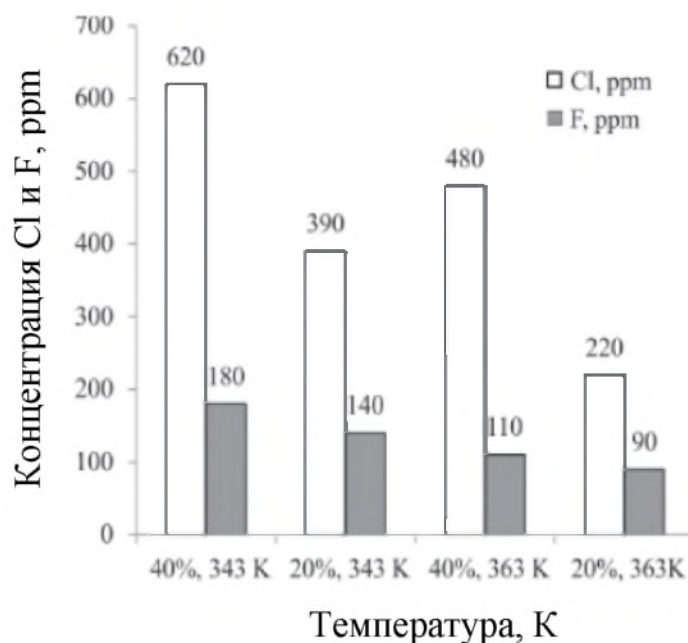


Рисунок 1.20 – Влияние температуры на концентрацию Cl и F в обработанной вельц-оксида

Эксперименты зависящие от продолжительности проводятся при температуре 363 К и потреблении 100 г/л Na_2CO_3 . Скорость удаления Cl и F при плотности пульпы 20 % и 40 % представлена на рисунке 1.21 и 1.22.

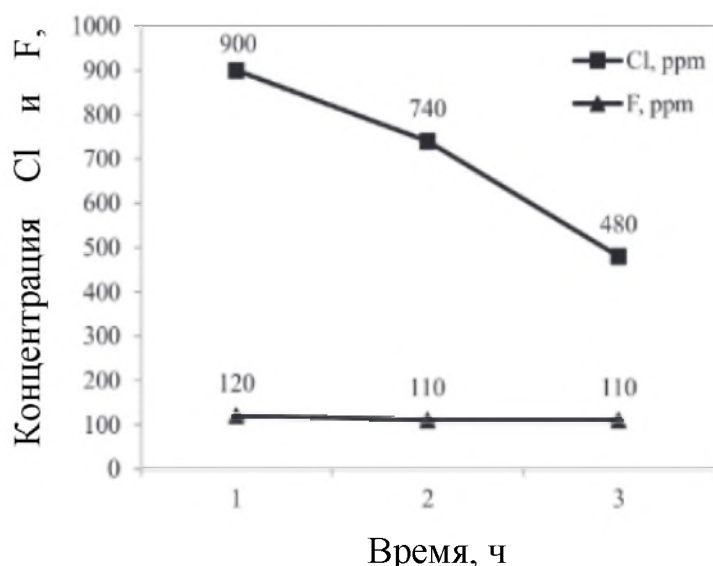


Рисунок 1.21 – Влияние продолжительности испытания а концентрацию Cl и F в обработанной вельц-окиси при плотности пульпы 40 %

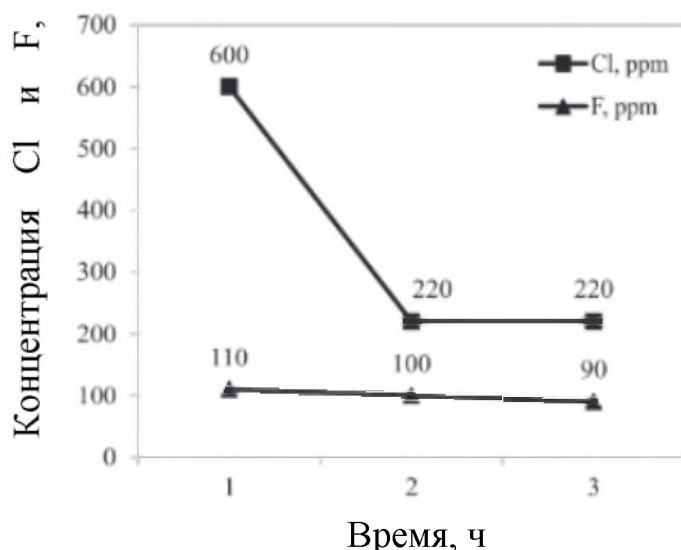


Рисунок 1.22 – Влияние продолжительности испытания на концентрацию Cl и F в обработанной вельц-окиси при плотности пульпы 20%

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что конечная концентрация Cl существенно уменьшается при увеличении продолжительности испытания от 1 до 3 часов, в то время как содержание F остается практически постоянным независимо от количества твердой фазы в растворе карбоната натрия (плотности пульпы). Однако содержание примесей соответствует технологическим требованиям только после очистки вельц-окиси при плотности пульпы 20 % в течение 3 часов.

Влияние концентрации карбоната натрия. Влияние этого параметра на степень

очистки от примесей изучали при исходной концентрации Na_2CO_3 50, 100 и 200 г/л, плотности пульпы 20 %, 30 % и 40 % и температуре 363 К. Продолжительность испытания составляла 3 часа для всех эксперименты. Конечное содержание примесей в обработанной вельц-окси при различных концентрациях карбоната натрия показано на рисунках 1.23, 1.24 и 1.25. Как видно из результатов эксперимента, увеличение концентрации реагента приводит к уменьшению конечного содержания примесей в очищенной вельц-окси. Тем не менее обработанная вельц-окси с содержанием приемлемых примесей получают только при концентрации Na_2CO_3 100 г/л или выше. Однако рост потребления Na_2CO_3 также приводит к увеличению эксплуатационных расходов процесса. Конечный pH чистящих растворов находился в пределах желаемого значения pH (10 – 10,5) только при начальной концентрации 100 г/л карбоната натрия.

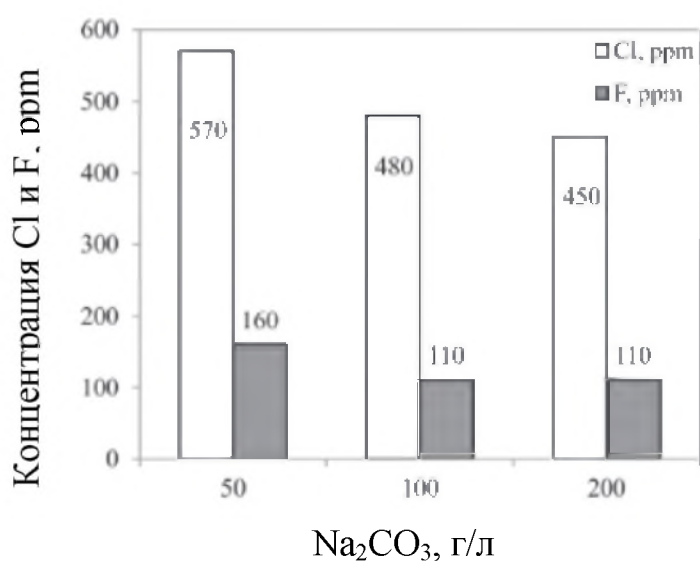


Рисунок 1.22 – Влияние концентрации карбоната натрия на содержание Cl и F в обработанной вельц-окси при плотности пульпы 40 %

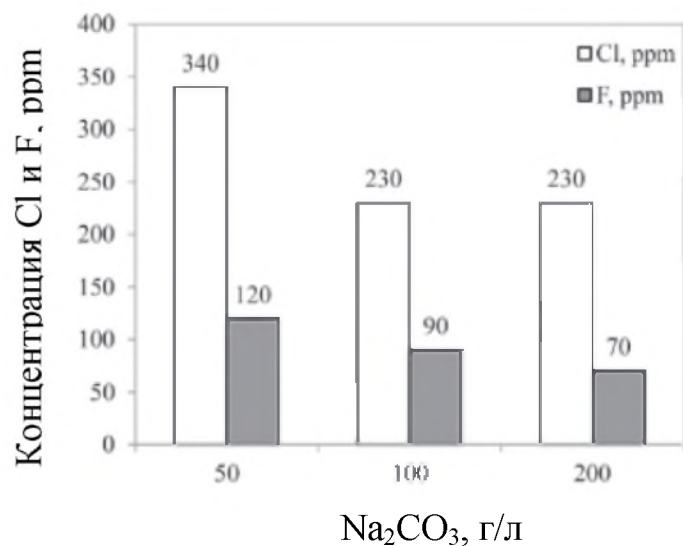


Рисунок 1.23 – Влияние концентрации карбоната натрия на содержание Cl и F в обработанной вельц- окиси при плотности пульпы 30 %

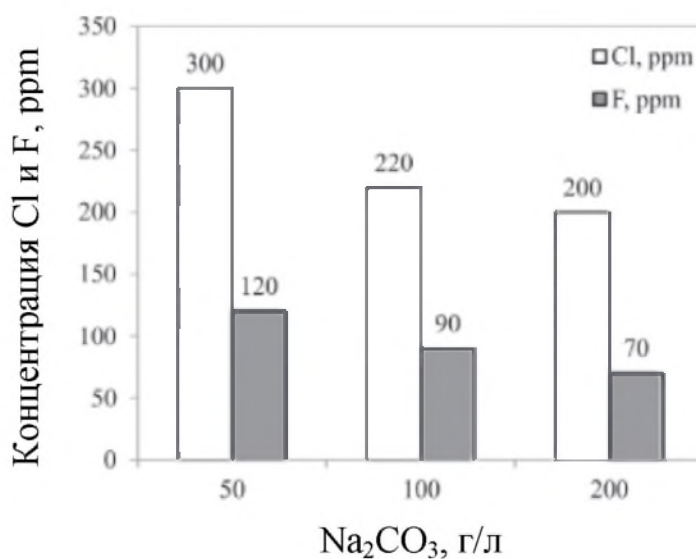


Рисунок 1.24 – Влияние концентрации карбоната натрия на содержание Cl и F в обработанной вельц-окиси при плотности пульпы 20 %

Влияние плотности пульпы. Лабораторные испытания проводятся в твердой фазе 200, 300 и 400 г/л (необработанная вельц-окиси) в чистящих растворах, соответствующих плотности пульпы 20, 30 и 40 %. Температура и продолжительность испытания поддерживаются постоянными в течение всех экспериментов – 363 К и 3 часа соответственно. Влияние плотности пульпы при различных концентрациях Na₂CO₃ на конечное содержание примесей показано на рисунках 1.25, 1.26 и 1.27. Как видно из экспериментальных данных, увеличение плотности пульпы (количе-

ство вельц-окси в растворе) приводит к снижению степени очистки от примесей независимо от концентрации Na_2CO_3 . Таким образом, процесс очистки не должен проводиться при плотности пульпы выше 30 %.

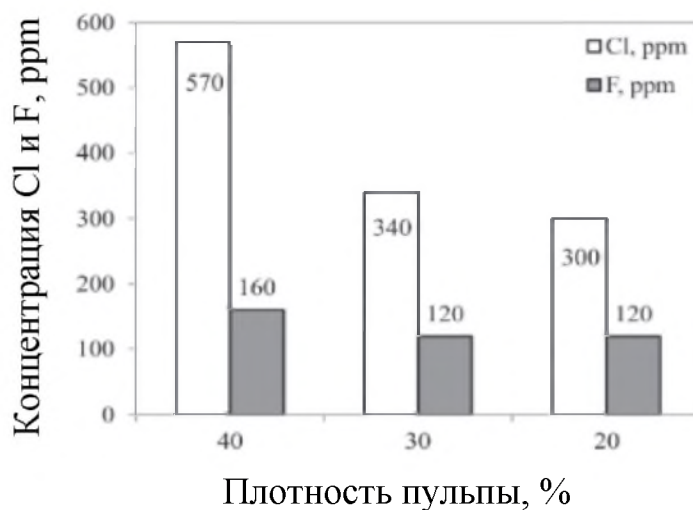
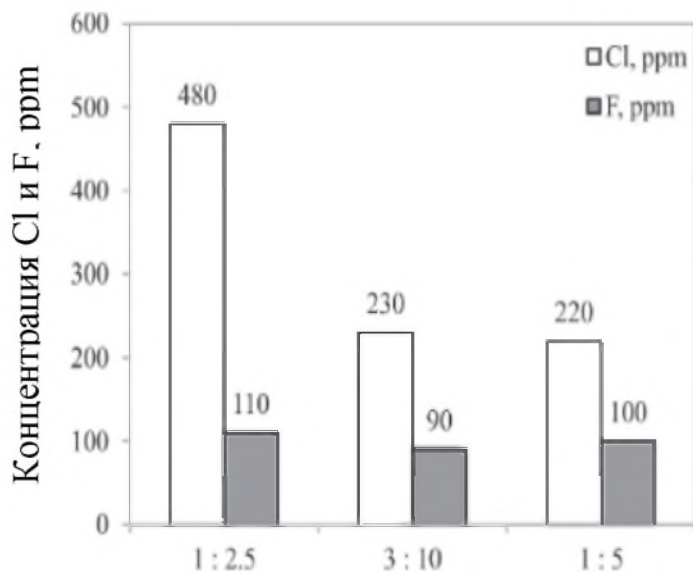


Рисунок 1.25 – Влияние плотности пульпы на содержание Cl и F в обработанной вельц-окси при концентрации карбоната натрия 50 г/л



Отношение твёрдого: жидкого
Рисунок 1.26 – Влияние плотности пульпы на содержание Cl и F в обработанной вельц-окси при концентрации карбоната натрия 100 г/л

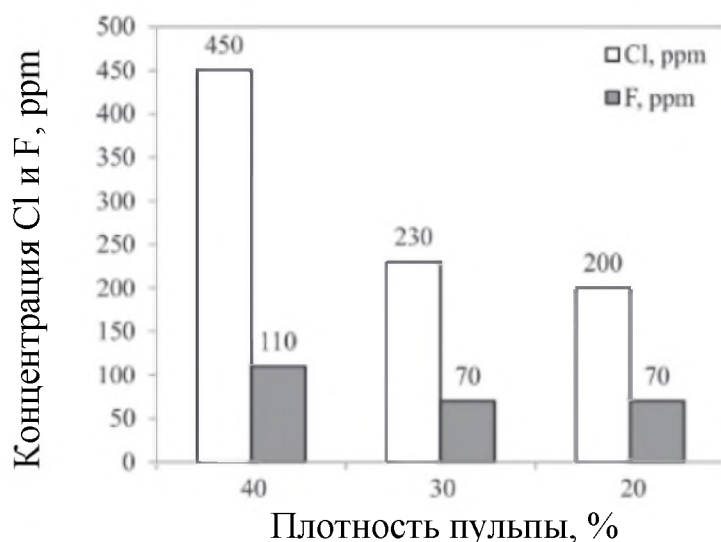


Рисунок 1.27 – Влияние плотности пульпы на содержание Cl и F в обработанной вельц-окси при концентрации карбоната натрия 200 г/л

Двухэтапные эксперименты также проводятся с целью изучения возможности глубокой очистки вельц-окси от примесей. Изучено влияние плотности пульпы и концентрации карбоната натрия на содержание хлора, фтора и натрия в обработанной вельц-окси. Во время испытаний температура поддерживалась на постоянном уровне – 363 К. Продолжительность испытания составляла 3 часа для каждой из двух стадий. После первой стадии пульпу фильтруют и промывают дистиллированной водой, затем приводят в контакт со свежим раствором карбоната натрия с той же начальной концентрацией. После завершения второй стадии пульпу снова фильтруют и промывают, после чего подвергают химическому анализу. Влияние плотности пульпы и концентрации карбоната натрия на конечное содержание примесей в обработанной вельц-окси показано на рисунке 10. Из представленных данных ясно, что двухстадийный процесс очистки оказывает положительное влияние на степень хлора и фтора, но концентрация натрия во всех образцах обработанной вельц-окси превышала технологический предел 2 % Na. По этой причине двухстадийная очистка отклоняется как вариант для обработки вельц-окси.

1.2.5 Причины удаления хлора и фтора из вельц-окси

Содержание в возгонах вельц-печей хлора, фтора и адсорбированного сернистого газа в значительной степени осложняет выщелачивание и электролиз цинка. Фтор содержится в некоторых цинковых концентратах, а хлор в большом количестве переходит в вельц-окси при использовании в процессе возгонки.

Если предварительно не удалить примеси, то, несмотря на очистку растворов различным методом от фтора и хлора, последний все же накапливается в цикле производства и вызывает ускоренный выход из строя анодов и катодов при электролизе цинка. Высокое содержание хлора в нейтральном электролите (более

400 мг/л) ухудшает условия труда рабочих в цехах электролиза. В связи с этим в последнее время получает распространение предварительная обработка возгонов с целью удаления из них хлора и фтора [11].

Если не удалить фторид-ионы, то в кислом растворе цинкового электролита находятся в виде фтористого водорода и могут вступать в реакцию с плёнкой Al_2O_3 на поверхности алюминиевого катода, разрушая её и, тем самым, освобождая поверхность металлического алюминия, на котором происходит цементация цинка из раствора. Увеличение толщины оксидной пленки алюминия препятствует цементации цинка вследствие более длительного процесса растворения оксида алюминия под действием фторид-ионов. В то же время увеличение толщины оксидной пленки приводит к росту удельного расхода электроэнергии. Другим недостатком данного подхода является постепенное накопление фторид-ионов в электролите, что также нежелательно.

1.3 Описание технологии прокаливания вельц-окиси в ПАО «Челябинский цинковый завод»

1.3.1 Подготовка и загрузка вельц-окиси в печь прокаливания

Вельц-окись полученная на вельц-печах, называемая как сырая вельц-окись, транспортируется в промежуточные емкости. Из промежуточных емкостей вельц-окись, представляющая из себя сухой, пылевидный, сыпучий материал [1], поступает на оборудование для окатывания. Окатывание возможно осуществлять на тарельчатых, турболопастных и барабанных грануляторах. Сушка после окатывания не применяется.

Загрузка материала без окатывания приводит к механическому выносу мелких частиц окиси, увеличение объёмов оборотной пыли, возгонов, концертирующих хлориды и фториды [26].

В качестве связующего для грануляции вельц-окиси используют промышленную воду (расход $150 - 160 \text{ дм}^3/\text{т}$ окиси). При добавлении жидкого связующего формируются гранулы размером $0,5 - 5,0 \text{ мм}$. Вельц-окись с насыпной массой $0,92 - 0,95 \text{ т/м}^3$ при грануляции уплотняется - насыпная масса гранул составляет $1,6 - 1,7 \text{ т/м}^3$. Гранулированная вельц-окись с помощью транспортёров и питателей поступает в прокалочную печь через загрузочную трубу

1.3.2 Технология прокаливания вельц-окиси

Прокалка вельц-окиси производится на печах № 1 и 2, печь футерована шамотным кирпичом и отапливается природным газом со стороны разгрузки.

Основной задачей авторов [27] было освоение технологии – получение вельц-окиси, соответствующего требованиям гидрометаллургического производства по содержанию галогенов мас. %: $\leq 0,06 \text{ Cl}$, $\leq 0,01 \text{ F}$ [26]. Освоение технологии прокалики было вызвано постоянно увеличивающимся объёмом перерабатываемых с шихтой вельц – печей привозных цинкосодержащих материалов состава, мас. %: 10 - 30 Pb, до 3.0 Cl, до 0,2 F. Соответственно, содержание этих элементов в получаемой сырой вельц-окиси возросло, мас. %: с 5 - 7 до 10 - 14 Pb, с 0,3 - 0,5 до 0,6 - 1,2 Cl, с 0,02 - 0,03 до 0,04 - 0,06 F.

Отмывка вельц-окиси с указанными повышенными содержаниями Pb, Cl, и F не позволяет получить требуемый для гидрометаллургической переработки продукт, из-за недостаточной эффективности. Проведенные лабораторные работы [27 – 29] прокали вельц-окиси с повышенным содержанием свинца показали, что степень отгонки галогенидов возрастает при повышении температуры, так как $PbCl_2$ эффективно отгоняется при $T > 750$ °С, PbF_2 при $T > 1050$ °С. По данным справочника [30,31] испарение хлорида и фторида свинца начинается при $T = 952$ и 1292 °С повышением температуры и длительности прокали вельц – окиси степень отгонки Cl увеличивается до 92 – 99 %, F – до 91 – 98 %. При этом их остаточное содержание в прокаленном материале не превышает 0,06 и 0,01 мас.%. Одновременно повышается степень отгонки Pb. На рисунке 1.28 представлена зависимость температуры на степень отгонки свинца. Исходное содержание свинца составляло 15 мас.%, время прокали 3 часа.

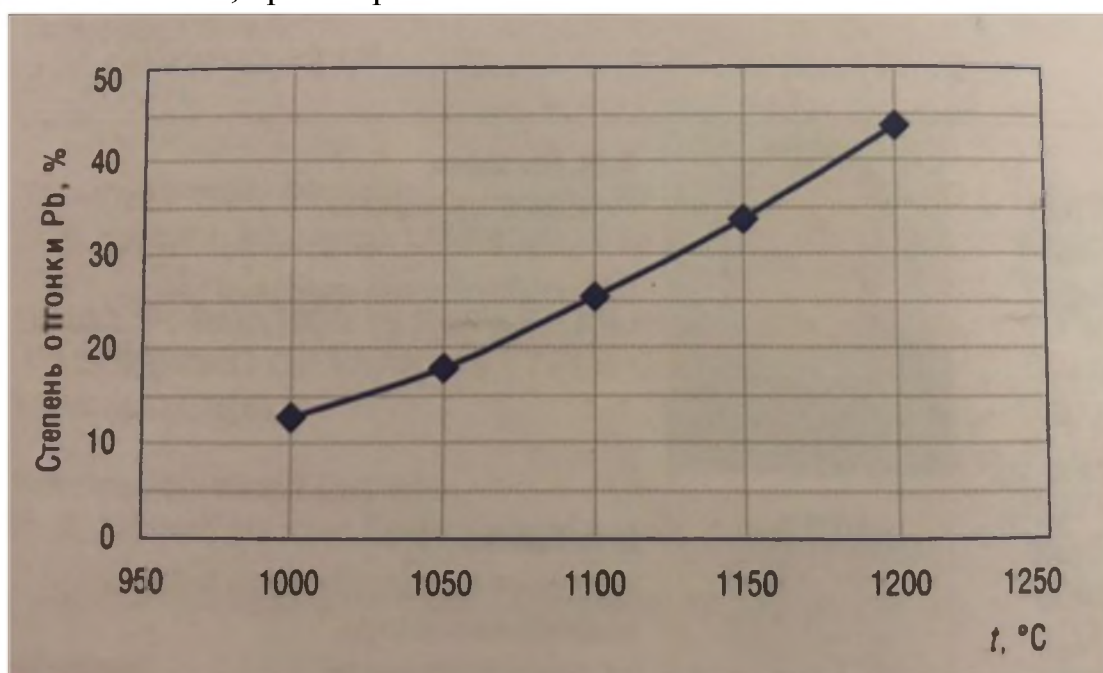


Рисунок 1.28 – Влияние температуры на степень отгонки Pb при прокали вельц-окиси (исходное содержание 15 мас.% Pb; время прокаливания 3 часа)

Полученные данные были использованы при совершенствовании технологического процесса. В ПАО «ЧЦЗ» прокали вельц-окиси проводят при температурах 900 – 1100 °С.

Для оптимальной отгонки Cl обеспечивают пребывание материала в печи при температуре выше 1000 °С не менее 2–3 часов. Время пребывания материала в печи регулируют изменением скорости ее вращения (рисунок 1.29).

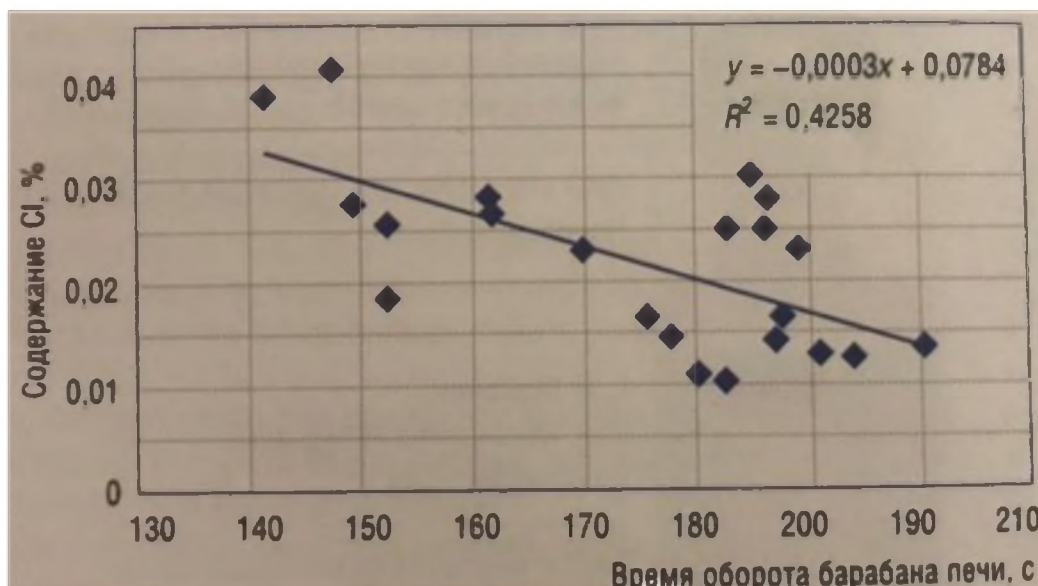


Рисунок 1.29 – Влияние скорости вращения печи на содержание Cl в прокаленной окиси ($T = 1080\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Соотношение содержания Cl и F в перерабатываемой вельц-окиси позволяет устанавливать режим работы прокладочной печи, исходя из Cl в прокаленном продукте. Остаточное содержание Cl и F в вельц-окиси коррелирует между собой (рисунок 1.30).

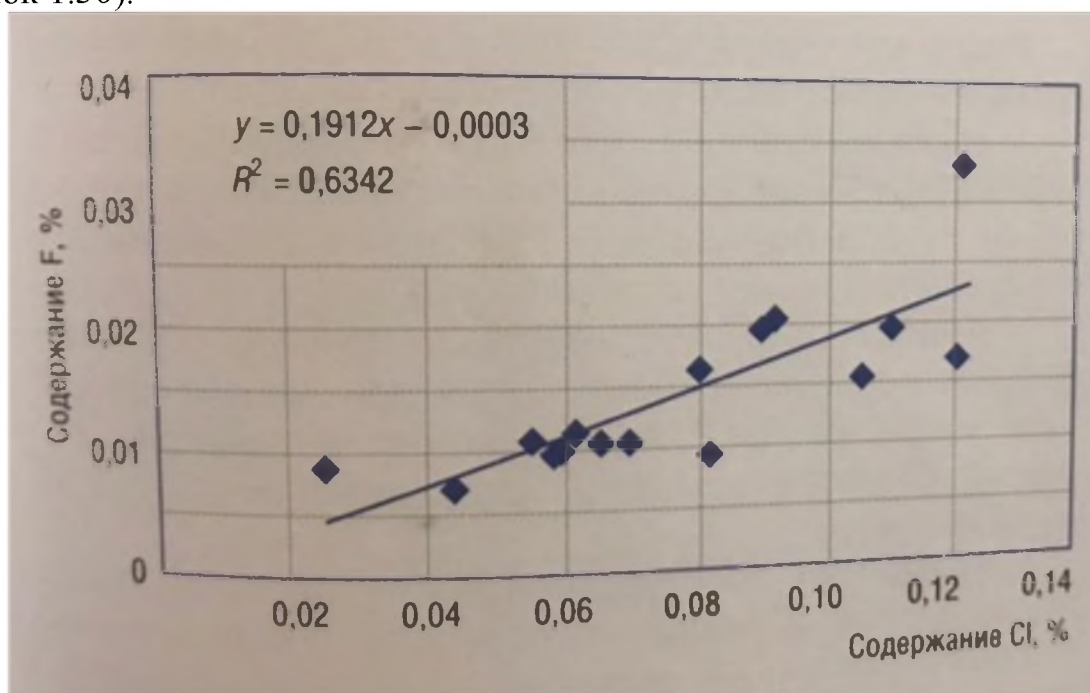


Рисунок 1.30 – Взаимозависимость содержаний Cl и F в прокаленной окиси

При ведении процесса в режимах, обеспечивающих необходимую степень отгонки Cl – остаточное содержание менее 0,06 мас.%, достигается и требуемая отгонка F до содержания менее 0,01 мас.%.

Верхний предел температуры прокалики материала ограничен возможностью его спекания и подплавления, при повышении это предела увеличивается размер

получаемых в печи гранул (до 20–30 мм). На стенках печи гранулы спекаются в прочные агломераты, накапливающие и образующие кольцевые настыли либо отрывающиеся при перепадах температуры и выходящие в виде крупных более 100–150 мм. кусков спеченного материала. Проведёнными в ПАО «ЧЦЗ» исследованиями было установлено, что спекание материала происходит при температурах выше 1150–1200 °С. На способность спекания вельц-оксида влияют следующие факторы:

- повышенное содержание SiO_2 и FeO , образующих легкоплавкие соединения – фаялиты с температурой расплавления 1100 °С, при наличии других оксидов температура может снизиться до 970–1000 °С;

- повышенное содержание Pb и Sn , образующие легкоплавкие соединения PbO и SnO с температурами плавления 887 и 1042 °С соответственно.

Локальный перегрев материала в печи до 1150–1200 °С возможен при использовании «укороченного» факела пламени горелки, низкой производительности печи, снижение объёма подаваемого в печи воздуха.

Для окисления содержащихся в загружаемом вельц-оксида сульфидов металлов, органических продуктов пиролиза кокса, Fe(II) , As , Sb и др. прокалку проводят в окислительной атмосфере. Её обеспечивают подачей в печь с воздухом с избытком 5–6 тыс. м³/ч.

В таблице 1.12 представлены физико-химические свойства исходной, отмытой и прокалённой вельц-оксида.

Таблица 1.12 – Характеристики исходной, отмытой и прокалённой вельц-оксида

Вельц-оксид	Насыпная плотность, т/м ³	Содержание, %								Растворимость, %	
		Fe	Восстановители	Pb	Zn	Cd	Сульфид	Cl	F	Zn	Cd
Исходный	1,0	1,8	11,0	10,5	56,2	0,95	1,1	1,23	0,06	87,7	45,3
Отмытый	1,0	1,8	11,0	10,5	56,0	0,95	1,1	0,15	0,15	86,5	45,2
Прокалённый	2,1	2,0	0,5	8,7	60,2	0,7	0,5	0,1	0	91,5	80,6

1.3.3 Улучшение технологии при использовании прокалённой вельц-оксида в ПАО «ЧЦЗ»

В процессе прокалки вельц-оксида происходит окисление Fe(II) , что снижает его переход в нейтральный раствор при сернокислотном выщелачивании в 5–6 раз.

По данным анализа форм As , количество пентавалентного мышьяка (V), в прокалённом продукте в отличие от сырой вельц-оксида, увеличилось с 35–40 до 83–95 мас.%. Это позволяет уменьшить концентрацию ядовитого As в нейтральном растворе на ~ 70 % (с 50 до 15 мг/дм³).

Эффективное удаление Cl и F , увеличение плотности вельц-оксида, повышение растворимости Zn и Cd , окисление ряда компонентов до высшей степени позволило существенно улучшить показатели выщелачивания Zn , Cd и In из полу-

ченного материала.

Увеличение плотности вельц-окиси при его прокатке позволило на существующих мощностях гидрометаллургического цеха повысить объёмы переработки вельц-окиси на 33 – 36%.

1.4 Металлургические расчёты с использованием пакета прикладных программ HSC CHEMISTRY

1.4.1 Термодинамическое моделирование

ТДМ и термохимических процессов заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом. Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Использование ТДМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений [32, 33]. Это дает возможность эффективно изучать термохимические процессы в существующих высокотемпературных установках и оптимизировать условия их проведения, прогнозировать результаты высокотемпературных взаимодействий, резко сокращать сроки и снижать стоимость исследований, успешно систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию, проводить более результативное обучение студентов и специалистов. Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ q . Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики [34]:

1) из всех допустимых значений молей M_q индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;

2) из всех допустимых значений энергии U_i , вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Составными частями системы являются все возможные и существующие вещества в различных агрегатных состояниях, образующиеся из элементов, включенных в состав изучаемой системы. Компонентами термодинамической системы называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы. Число компонентов равняется числу веществ, присутствующих в системе, минус число связывающих эти вещества независимых реакций.

При ТДМ конденсированными индивидуальными веществами принимаются соединения с кратным числом образующих их атомов. Вещества с дробными стехиометрическими коэффициентами считаются растворами. В состав конденсиро-

ванных фаз входят соединения в твердом (кристаллическом или аморфном) и жидком состояниях. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются различающимися составными веществами. Составными частями газовой фазы являются молекулы, радикалы, атомы, ионы и электронный газ.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объем V , энтропия S , внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F ($F = U - T \cdot S$), энергия Гиббса G ($G = H - T \cdot S$); интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление P , термодинамическая температура T , концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Для того, чтобы представить в явном виде любую термодинамическую систему следует задать два независимых параметра из числа V, S, U, H, P, T, F, G и полный исходный химический состав системы. При этом каждая пара независимых параметров будет определять характеристическую функцию – «функцию состояния термодинамической системы соответствующих термодинамических параметров, характеризующуюся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы».

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум ее характеристической функции. При независимых параметрах P и T характеристической функцией является свободная энергия Гиббса G , а минимум этой энергии системы (G_{\min}) является критерием достижения равновесного состояния; при параметрах U и V для изолированной системы характеристической функцией является энтропия S , а максимум энтропии системы S_{\max} является критерием достижения равновесного состояния.

1.4.2 Программный комплекс HSC CHEMISTRY

Программа HSC CHEMISTRY [36] основана на принципе минимизации изобарно-изотермического потенциала термодинамической системы

$$G(x) = \sum_{a=1}^f \sum_{j=1}^{l_a} x_j \left(c_j + \ln \left(\frac{x_j}{X_a} \right) + \ln \gamma_j \right) \Rightarrow G(x)_{\min}$$

при множестве ограничений в виде: системы линейных уравнений баланса масс вещества

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} x_j = b_i$$

и условий нормировки

$$\sum_{j=1}^{l_a} x_j = X_a$$

где f – общее число фаз системы; b_i – общее число молей независимого компонен-

та i в системе; l_a – массив чисел, показывающих число j -тых зависимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; c_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; x_j/X_a – мольная доля зависимого j -компонента в фазе a ; γ_j – коэффициент активности j -компонента.

Здесь вводятся следующие дополнительные ограничения:

- число фаз, содержащих один независимый компонент, не должно быть больше одной;
- число фаз в системе ограничивается правилом фаз Гиббса;
- значения коэффициента γ_j не зависят от состава фаз.

В результате проведенных расчетов с использованием указанного программного комплекса выявляется фазовый и компонентный состав термодинамической системы (подсистемы), из анализа которого можно сделать качественные и количественные выводы о протекающих термохимических процессах.

1.4.3 Работа с программным комплексом HSC CHEMISTRY

Программный комплекс HSC CHEMISTRY используется на электронных вычислительных машинах, совместимых с IBM PC, в среде операционной системы WINDOWS. Диалог с пользователем организован на английском языке.

Для вызова программного комплекса необходимо перейти в каталог HSC и исполнить команду HSC.EXE. На экране дисплея появится главное меню программы HSC CHEMISTRY (рисунок 1.31) с операционными клавишами и после нажатия любой клавиши начнется выполнение программы. Данная версия программы HSC имеет семь расчетных операций, представленных в главном меню:

- уравнения реакций;
- материальный и тепловой баланс;
- равновесие смесей;
- равновесие электрохимической ячейки;
- формульный вес;
- диаграмма стабильности фаз;
- диаграмма Eh – pH.

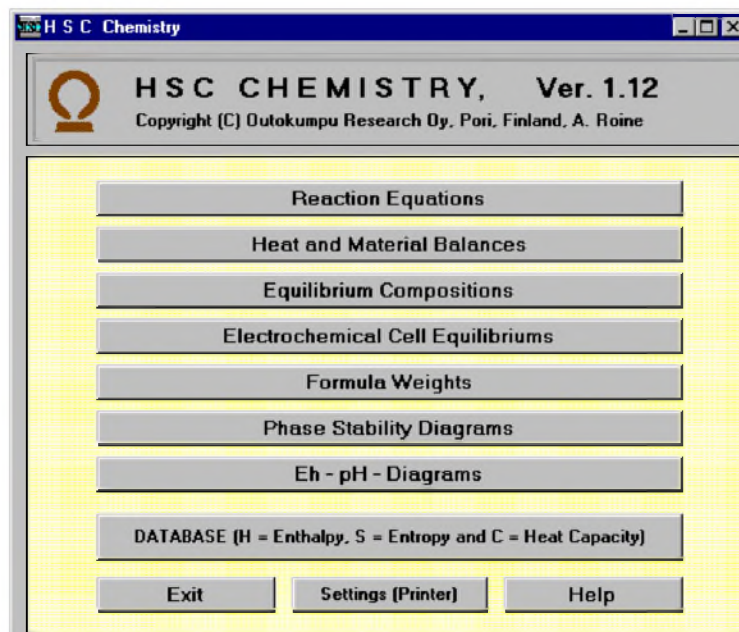


Рисунок 1.31 – Главное меню программы HSC CHEMISTRY.

1.4.4 Основы термодинамического моделирования

Определение равновесного состава и свойств термодинамической системы по известным свойствам ее исходных составляющих является прямым и наиболее распространенным типом задач ТДМ, представляющих наибольшую ценность для химии, в том числе и аналитической, металлургии, технологии неорганических материалов [32, 34]. Основными целями ТДМ являются решение конкретных практических задач, установление новых закономерностей поведения и взаимодействия веществ, получение справочной информации. Сюда относятся: определение состава и свойств в химических реагирующих системах; выделение реакций, ответственных за образование наиболее представительных компонентов и фаз системы; определение характеристик и температурной последовательности химических и фазовых превращений в конденсированных средах; прогнозирование образования фаз и компонентов; проверка применимости допущений, заложенных в алгоритмы программ полного термодинамического анализа; методики ТДМ и ТДМ модели.

1.4.5 Расчет автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата

В данном источнике рассматривали пример расчета автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата, имеющего следующий состав, мас. %: Zn – 45, Cu – 2, Fe – 14,40, S – 38,60. Для расчета рационального состава примем, что весь цинк представлен сфалеритом, медь присутствует в концентрате в виде халькопирита, часть железа связана с медью в халькопирите, остальное железо представлено пиритом.

Создадим с помощью расчетного модуля Heat and Material Balances файл рас-

чета. Добавим к имеющимся расчетным листам новый лист, для чего используем команды меню Insert, Sheet и установим имя нового листа Control. Этот лист (рисунок 1.32) в дальнейшем будем использовать для расчета рационального состава концентрата и управления процессом выщелачивания путем изменения величин технологических параметров: массы исходного концентрата, состава подаваемого окислительного газа, концентрации кислоты.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Leaching Control Sheet							
2								
3		Zn	Fe	Cu	S	%	Mass, kg	Leaching Degree
4	ZnS	45.00			22.07	67.07	67.07	98
5	FeS2		12.64		14.52	27.16	27.16	40
6	CuFeS2		1.76	2.00	2.02	5.78	5.78	50
7		45.00	14.40	2.00	38.60	100.00	100.00	
8						100.00		
9								
10	Mass	100.00	kg					
11								
12	O2(g)	60.00	vol. %					
13								
14	H2SO4 conc	22.00	mass %					
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								

Exit	Stream	<	>	BALANCE (1)	kmol	kg	Nm ²	MJ	MJ
					0.465	0.000	-9.613	183.16	-0.06

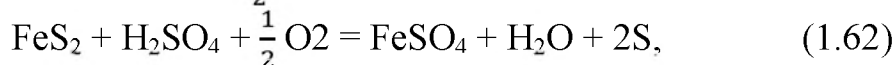
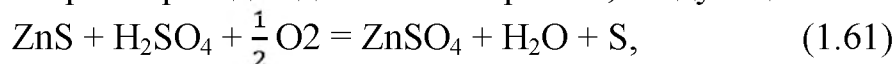
Рисунок 1.32 – Лист управления процессом и расчета рационального состава концентрата

В ячейках B10, B12, B14 можно вводить соответственно массу концентрата, объемное содержание кислорода в окислительном газе и концентрацию кислоты. Ячейки G4:G6 использованы для определения масс веществ в составе концентрата, поступающих на выщелачивание.

Выше, в ячейках A3:F8, проведен расчет рационального состава концентрата, состав которого задан в ячейках B7:E7 в соответствии со стехиометрией соединений ZnS, FeS₂ и CuFeS₂.

В ячейках H4:H6 задана степень разложения минералов при выщелачивании: сфалерит ZnS растворяется почти полностью, в то время как халькопирит CuFeS₂ лишь наполовину, а пирит FeS₂ еще меньше.

Основные реакции, по которым проведен дальнейший расчет, следующие:



Формируем приходную часть баланса (рисунок 1.33) с учетом потоков твердо-

го сульфидного концентрата (Concentrate), растворителя (Solvent) и подаваемого газа для окисления (Oxygen). Массы веществ в килограммах в составе концентрата задаем путем ссылок на соответствующие ячейки листа Control. При этом программа HSC пересчитывает массы в килограммах в соответствующее им число молей. Так, масса ZnS в 100 кг концентрата 67.066 кг, что равно 0,688 кмоль, FeS — 27,158 кг, или 0,226 кмоль, CuFeS2 – 5,776 кг, или 0,031 кмоль.

INPUT SPECIES (1)	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1 Concentrate	25.000	0.946	100.000	0.023	0.00	-184.27
2 ZnS	25.000	0.688	67.066	0.017	0.00	-139.72
3 FeS2	25.000	0.226	27.158	0.005	0.00	-38.55
4 CuFeS2	25.000	0.031	5.776	0.001	0.00	-5.99
5 Solvent	40.000	24.359	514.566	0.510	28.44	-7433.69
6 H2SO4	40.000	0.946	92.791	0.050	1.99	-768.15
7 H2O	40.000	23.412	421.776	0.460	26.44	-6665.54
8 Oxygen	25.000	0.893	27.162	20.362	0.00	0.00
9 O2(g)	25.000	0.536	17.152	12.216	0.00	0.00
10 N2(g)	25.000	0.357	10.010	8.145	0.00	0.00

Summary values from the status bar:

Stream	BALANCE(1)	0.465 kmol	0.000 kg	-9.613 Nm³	183.16 MJ	-0.06 MJ
--------	------------	------------	----------	------------	-----------	----------

Рисунок 1.33 – Автоклавное выщелачивание цинкового концентрата. Приходная часть баланса.

В соответствии со стехиометрическими соотношениями вышеприведенных реакций растворения минералов определяем необходимое количество кислоты, введя в ячейку C6 на листе IN1 формулу = C3 + C4 + C5. Необходимое количество кислоты составит 0,946 кмоль, или 92,791 кг.

Задали в ячейке B14 листа Control массовое содержание кислоты в растворе, равное 22 %. Для определения массы воды на листе IN1 в ячейке D7 введем формулу = D6 / Control! B14*100 и получим 421,776 кг воды.

Количество кислорода, необходимое для окисления по реакциям растворения минералов, рассчитываем, используя стехиометрические соотношения. В ячейке C9 листа IN1 запишем формулу: = 0,5 * C2 + 0.5 * C4 + 2,5 * C5 и получим количество молей кислорода 0,536 кмоль.

Задав объемное содержание кислорода в газе равным 60 % в ячейке B12 листа Control и введя формулу = C9 * (100 – Control! B12) / Control! B12 в ячейку C10 на листе IN1, получим число молей азота, равное 0,357 кмоль.

На листе OUT1 (рисунок 1.34) формируем расходную часть баланса.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\ZnSLeaching.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

D2 =Control!G4*(100-Control!H4)/100

	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temp. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm ³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Residual	130.000	0.165	20.524	0.004	1.18	-27.73
2	ZnS	130.000	0.014	1.341	0.000	0.07	-2.73
3	FeS ₂	130.000	0.136	16.295	0.003	0.94	-22.19
4	CuFeS ₂	130.000	0.016	2.888	0.001	0.17	-2.83
5	Solution	130.000	26.627	607.540	0.531	268.97	-7611.72
6	H ₂ SO ₄	130.000	0.165	16.214	0.009	2.56	-132.02
7	ZnSO ₄	130.000	0.675	108.893	0.029	8.38	-651.73
8	FeSO ₄	130.000	0.106	16.146	0.004	1.22	-97.50
9	CuSO ₄	130.000	0.016	2.512	0.001	0.18	-11.94
10	H ₂ O	130.000	24.193	435.842	0.475	192.50	-6722.66
11	S	130.000	0.871	27.936	0.013	4.12	4.12
12	Abgas	130.000	0.471	13.660	16.796	1.45	1.45
13	O ₂ (g)	130.000	0.114	3.652	2.601	0.36	0.36
14	N ₂ (g)	130.000	0.357	10.010	8.145	1.09	1.09
15	Heat Losses						20.00
16							
17							
18							
19							
20							

BAL IN1 OUT1 Control /

Exit Stream < > BALANCE (1) 0.465 0.000 -9.613 183.16 -0.06

Рисунок 1.34 – Автоклавное выщелачивание цинкового концентрата. Расходная часть баланса

Создали потоки твердого остатка выщелачивания Residual, полученного раствора Solution и Abgas. В потоке Residual присутствуют оставшиеся нерастворенными минералы ZnS, FeS₂ и CuFeS₂. Их массы в килограммах рассчитаем, используя степени разложения минералов, заданные нами на листе Control в ячейках H4:H6. Пересчет в количество молей произойдет автоматически.

В ячейках C6:C11 листа OUT1 рассчитываем число молей компонентов раствора Solution, используя мольные соотношения реакций растворения минералов. Массу веществ, участвующих в каждой реакции, следует принимать с учетом степени разложения соответствующих минералов.

Рассчитывали количество молей кислорода в абгазе. Азот переходит в абгаз полностью.

Контролируем корректность расчетов, используя в меню команду Calculate, затем Element Balans. При наличии ошибок пакет информирует, что баланс по таким-то элементам не соблюдается. В этом случае необходимо проверить правильность расчетных формул в ячейках C6:C11 и C13:C14.

Если расчет материального баланса выполнен правильно, в контрольной ячейке строки BALANCE в нижней части рабочих листов будет 0.000 кг.

Пакет рассчитывает скрытую (Latent H) и полную (Total H) энтальпии всех компонентов приходной и расходной части баланса и определяет разность энтальпий приходной и расходной частей. Отрицательное значение разности энтальпий означает положительный тепловой эффект, выделение избыточного тепла, приводящее к увеличению температуры продуктов. При отсутствии потерь тепла во внешнюю среду продукты процесса при этом нагреваются до адиабатической температуры. Фактически потери тепла происходят через стенки аппарата всегда. В данном случае при температуре исходных веществ и полученных про-

дуктов, равной 25 °С, разность энтальпий составит 231 МДж. Зададим тепловые потери на листе OUT1 в ячейке G15 равными 20 МДж. Для определения температуры продуктов нажмем Calculate, затем Temperature Balans. Пакет выдает сообщение о том, что температура продуктов достигнет 130 °С.

Изменим температуру всех потоков на листе OUT1, задав ее равной 130 °С. При этом в контрольной строке BALANCE (1) в ячейке будет практически 0 МДж, что свидетельствует о достижении теплового баланса при выбранных условиях проведения процесса.

Изменяя заданные параметры на листе Control, в частности содержание кислорода и концентрацию кислоты, можем наблюдать изменения в материальном и тепловом балансах.

Нетрудно видеть, что процесс весьма чувствителен к концентрации кислоты: увеличив ее с 22 до 25 мас. %, заметим, что количество избыточного тепла возрастает до 19,2 МДж, а это способно увеличить температуру продуктов до 139 °С.

Изменение концентрации кислорода в подаваемом газе влияет на температуру продуктов в меньшей степени, однако снижение концентрации кислоты может быть компенсировано увеличением содержания кислорода, и наоборот. Выполненный расчет дает возможность оценить направление и силу влияния содержания кислорода и концентрации кислоты на материальный и тепловой балансы процесса выщелачивания [36].

1.4.6 Термодинамический подход пирометаллургии на поведение галогенов

В обработке пыли EAF, в виду того что много видов смесей галоида, количественное рассмотрение трудно в настоящем времени.

Каждый галогенный элемент, такой как хлор (Cl), фтор (F) или бром (Br), может быть преобразован в соляную кислоту (HCl), плавиковую кислоту (HF), бромистоводородную кислоту (HBr) и т. д. при сосуществовании воды (H₂O).

При приеме галогенных соединений цинка и свинца в реакциях с этими газовыми ингредиентами также важны.

Как очень более практически система, влияние атмосферы и галоида уменьшения схвачено системой Zn-Fe-O-C-Cl.

Кроме того, для того, чтобы понять влияние водяного пара (H₂O), сложные системы должны быть рассмотрены далее, как система Zn-Fe-O-C-Cl-H.

На рисунке 1.35 показана диаграмма химического потенциала системы Zn-Fe-O-C-Cl при 1473 К.

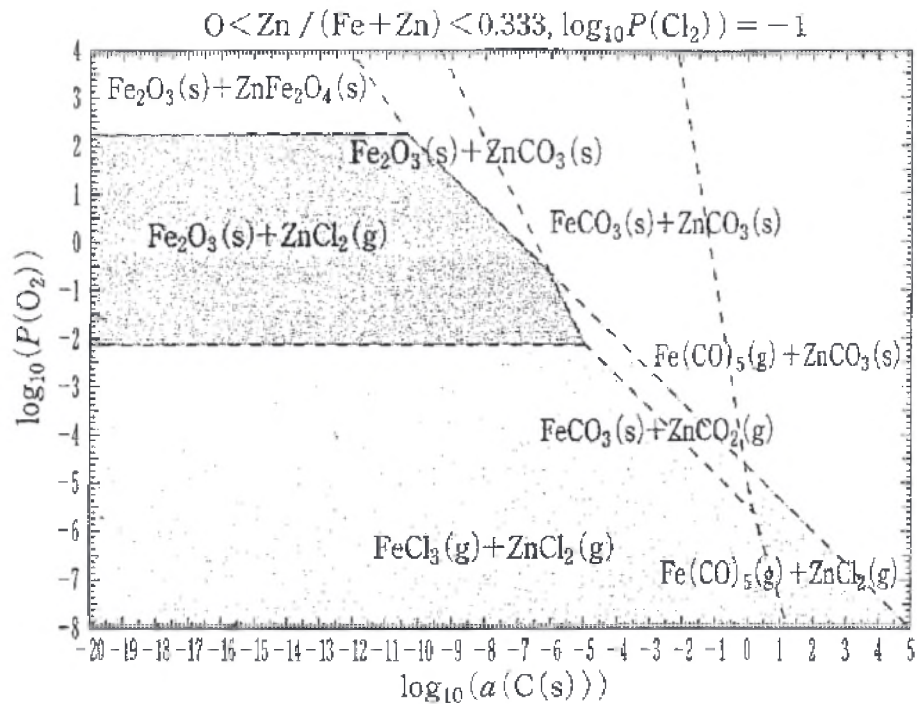


Рисунок 1.35 - Диаграмма химического потенциала системы Zn-Fe-O-C-Cl при 1473 К

Горизонтальная ось превращена в активность углерода, переменного тока, вертикальная ось превращена в кислородный потенциал $\log PO_2$, и это случай $\log PCl_2 = 0,001$ МПа хлором. Когда кислородный потенциал $\log PO_2$ высок, пары хлорида цинка $ZnCl_2(g)$ сосуществуют с хлоридом железа $FeCl_3(g)$, если он сосуществует с гематитом Fe_2O_3 и кислородный потенциал $\log PO_2$ становится низким. На рисунке 1.36 показана диаграмма химического потенциала системы Zn-Pb-O-C-Cl-H при 1473 К.

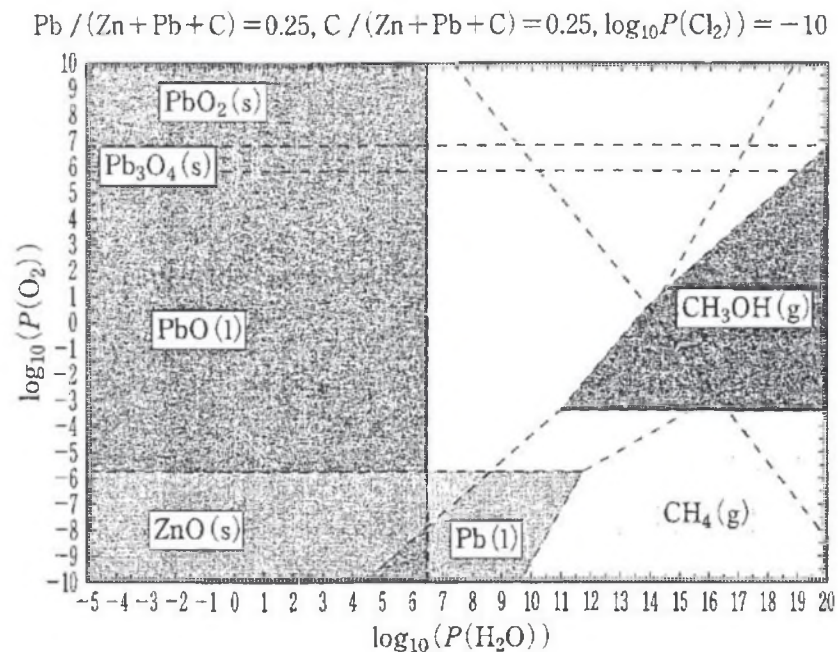
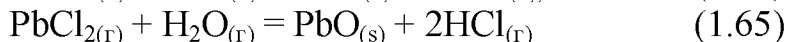
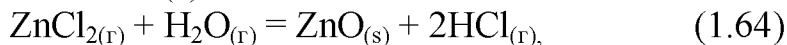


Рисунок 1.36 – Диаграмма химического потенциала системы Zn-Pb-O-C-Cl-H при 1473 К

Для рассмотрения влияния воды (H_2O) горизонтальная ось была сделана к давлению пара воды P_{H_2O} , а вертикальная ось была сделана в потенциал кислорода $\log PO_2$.

Можно рассмотреть область, в которой термический гидролиз при существовании воды (H_2O) становится преобладающим.

Для проведения термического гидролиза хлорида цинка $ZnCl_2(r)$ ниже показана реакция гидролиза хлорида свинца $PbCl_2(r)$.



На рисунке 1.37 показана диаграмма химического потенциала системы Zn-Pb-Fe-O-C-Cl-H при 1000 К.

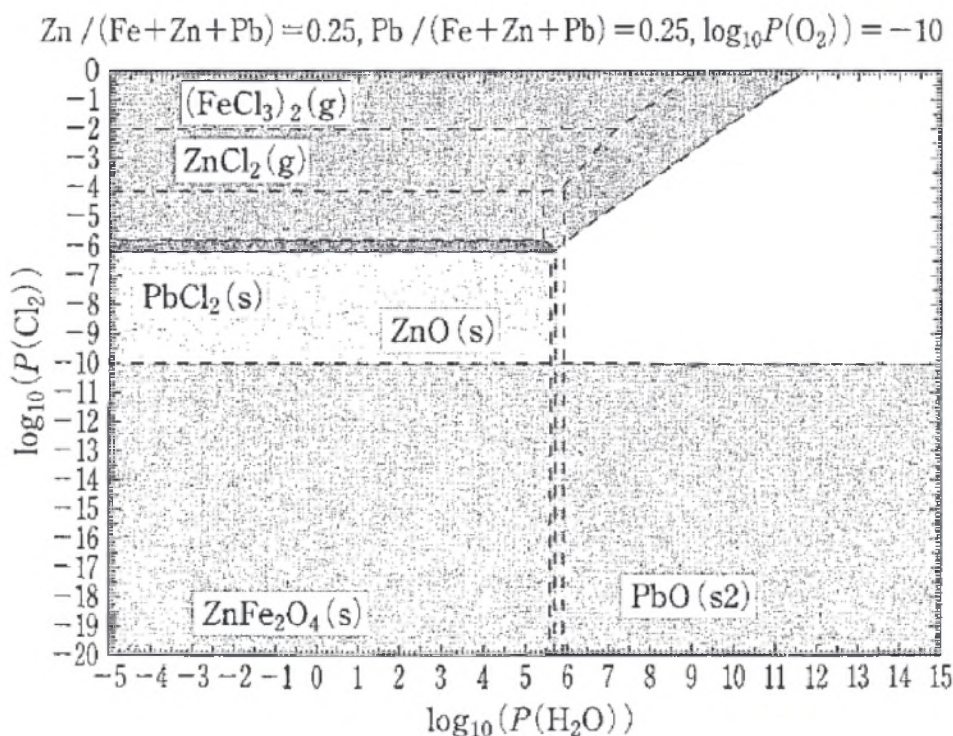


Рисунок 1.37 – Диаграмма химического потенциала системы Zn-Pb-Fe-O-C-Cl-H при 1000 К

Для рассмотрения реакции улетучивания хлорсодержащего свинца $PbCl_2$ расчетную температуру фиксировали при 1000 К в качестве средней температуры, т. е. температуры кипения которой находится между 774 К и 1223 К.

Хлорид свинца $PbCl_2$ становится значительным в условиях слабого окисления, что оксид цинка ZnO может существовать.

Однако, если жидкий свинцовый металл $Pb(l)$ будет производиться при условии уменьшения, его трудно улетучивать.

Выводы по главе один

Рассмотрены различные методы очистки вельц-окиси от хлора и фтора, по причине негативного влияния примесей на процесс электролиза в цинковом производстве. Было выяснено, что при прокаливание окись подвергается сильному пылевыносу, в результате на выходе содержание примесей во вторичных возгонах высокое, из-за чего необходима последующая переработка. Для уменьшения выноса окись лучше всего гранулировать (окатывать), что также позволит уменьшить потерю металлов при перевозке на другие предприятия. В следующем пункте были описаны три способа отмывки вельц-окиси от хлора и фтора. Первым методом описания было водная отмывка, обеспечивающая удаление примесей примерно на 75 %. Следующим методом которым пользуются на ПАО «ЦЧЗ», помимо прокалики вельц-окиси, является противоточная водно-содовая отмывка от хлора, фтора и органических примесей. В отмытой окиси содержание хлора определяется в основном их влажностью и концентрацией в верхнем сливе сгустителя. При влажности 30 % и концентрации хлора в жидкой фазе от 0,5 до 1,5 г/л в отмытой окиси его остается 0,02 – 0,06 %. Следующая отмывка при помощи негашёной извести, что позволяет удаётся понизить содержание хлора с 3 до 0,035 %. Другой метод связан тем, что прокаленная вельц-окись использовалась после вельцевания пыли ЭДП. Это процесс проводился для устранения летучих примесей с использованием вращающейся печи, но с трубкой из глинозёма эндопена. Также этот метод позволяет избежать экологические проблемы и обеспечить не опасное извлечение цинка и железа из ЭДП. Следующий метод был предложен в Юньане, с помощью микроволнового удаления. Результаты показывают, что при температуре 700 °С, времени выдержки 80 минут и скорости перемешивания 120 об/мин, удовлетворяющей требованиям процесса электролиза, эффективность удаления фтора достигается почти 92,8 %, а эффективность удаления хлора 90,3 %. Ещё один способ удаления связан с одностадийной и двухстадийной очистке. При одноэтапной очистке конечная концентрация Cl существенно уменьшается при увеличении продолжительности испытания в то время как содержание F остается практически постоянным независимо от количества твердой фазы в растворе карбоната натрия. Однако содержание примесей соответствует технологическим требованиям только после очистки вельц-окиси при плотности пульпы 20 % в течение 3 часов. При двухэтапной очистке оказывает положительное влияние на степень хлора и очистка фтором, но концентрация натрия во всех образцах обработанной вельц-окиси превышала технологический предел 2 % Na. По этой причине двухстадийная очистка отклоняется как вариант для обработки вельц-окиси.

Процесс прокаливания вельц-окиси в ПАО «ЧЦЗ» реализуется следующим образом. Сперва полученную сырую окись гранулируют, для уменьшения улетучивания примесей. После чего гранулы отправляют на прокалику в вельц-печи №№ 1, 2. А после прокаленную вельц-окись отправляют в гидрометаллургический цех, для дальнейшего производства.

Постановка цели и задач работы

Цель работы: установить возможные причины образования окатышей при прокатке сырой вельц-оксида во вращающейся печи.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить состав вельц-оксида и конденсированных продуктов обжига вельц-оксида в производственных условиях ПАО «ЧЦЗ»;
- выполнить термодинамические расчеты изменения состава компонентов вельц-оксида при нагреве, чтобы оценить температурные интервалы химических превращений компонентов вельц-оксида;
- выполнить эксперименты по прокатке сырой вельц-оксида от ПАО «ЧЦЗ» в лабораторных условиях;
- установить состав и микроструктуру образцов прокатанной вельц-оксида;
- сделать выводы о возможных причинах образования окатышей при прокатке сырой вельц-оксида во вращающейся печи ПАО «ЧЦЗ».

2 ПРОКАЛКА ВЕЛЬЦ-ОКИСИ

В ПАО «ЧЦЗ» вельц-окись от восстановительного обжига пылевидного сырья (так называемую, сырую вельц-окись) подвергают дополнительной термической обработке – прокалке во вращающейся печи в атмосфере воздуха. Цель прокалки – возгонка и удаление летучих галогенидов из вельц-окиси. По литературным данным температура обжига не должна превышать 800...850 °С, такой температуры должно хватать для возгонки галогенидов. Однако невысокие температуры не позволяют вести процесс с большой скоростью. Поэтому в ПАО «ЧЦЗ» температуру увеличили до 1200...1300 °С. В результате интенсивность обработки материала (т/час) увеличилась, однако появился нежелательный эффект – во вращающейся печи началось гранулирование пылевидного материала. В результате гранулирования формируется большое количество прочных окатышей (размером до 1...2 см). После остывания прокаленного материала окатыши приходится вновь измельчать в шаровой мельнице, прежде чем допустить материал к дальнейшей переработке.

В настоящей работе была поставлена цель: установить, что является возможными причинами образования окатышей при прокалке сырой вельц-окиси во вращающейся печи.

2.1 Состав промышленных материалов

Состав промышленных материалов (сырая вельц-окись; прокаленная вельц-окись; возгоны от прокалки сырой вельц-окиси) по химическим элементам определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ, электронный сканирующий микроскоп Jeol JSM-7001F с энергодисперсионной приставкой EDS Oxford INCA X-max 80, аналитики Жеребцов Д.А и Галимов Д.М.), с поверхности порошковых образцов. Результаты анализов приведены в таблице 2.1.

Из результатов анализов следует, что основная цель прокалки достигается полностью, например, концентрация хлора в вельц-окиси уменьшается от 0,95 до 0,04 мас.%, в возгонах концентрация хлора составляет 8,67 мас.%. Галогены удаляются из вельц-окиси в виде летучих галогенидов металлов, скорее всего, в виде хлоридов свинца и цинка. Большая концентрация цинка и свинца в возгонах, параллельно с наличием кислорода и хлора, говорит о том, что в возгонах присутствуют и хлориды, и оксидные соединения.

Концентрация серы в вельц-окиси после прокалки уменьшается от 1,79 до 0,27 мас.% S, в возгонах концентрация серы составляет 3,89 мас.%. Удаление серы из вельц-окиси возможно в результате распада сульфата свинца. Заметная концентрация серы в возгонах может быть результатом вторичного взаимодействия газообразного оксида серы SO₂ с оксидами металлов в холодной части газового тракта, в результате чего возможно образование вторичных сульфатов. Поэто-

му сера обнаруживается в конденсированных возгонах, т.е. не удаляется целиком с газовой фазой.

Таблица 2.1 – Химический состав промышленных материалов (от 19.11.2018), мас. %

Элемент	Сырая вельц-окись	Прокаленная вельц-окись	Возгоны от прокалки сырой вельц-окиси
O	17,91	20,92	20,71
Na	0,42	0,26	0,24
Mg	0,00	0,08	0,00
Al	0,94	0,66	0,52
Si	0,27	0,85	0,15
S	1,79	0,27	3,89
Cl	0,95	0,04	8,67
K	0,33	0,28	1,26
Ca	0,21	0,73	0,06
Fe	1,92	4,92	0,94
Cu	1,16	1,56	1,53
Zn	63,01	55,97	39,79
As	0,78	1,22	0,43
Br	0,00	0,15	2,83
Cd	0,77	0,19	0,00
Pb	9,54	11,89	18,98
Сумма	100,00	100,00	100,00

Выполнен оценочный пересчет химического состава по основным элементам на состав по веществам с использованием программы термодинамического моделирования «ТЕРРА». Наиболее вероятные соединения в сырой вельц-окиси приведены в таблице 2.2.

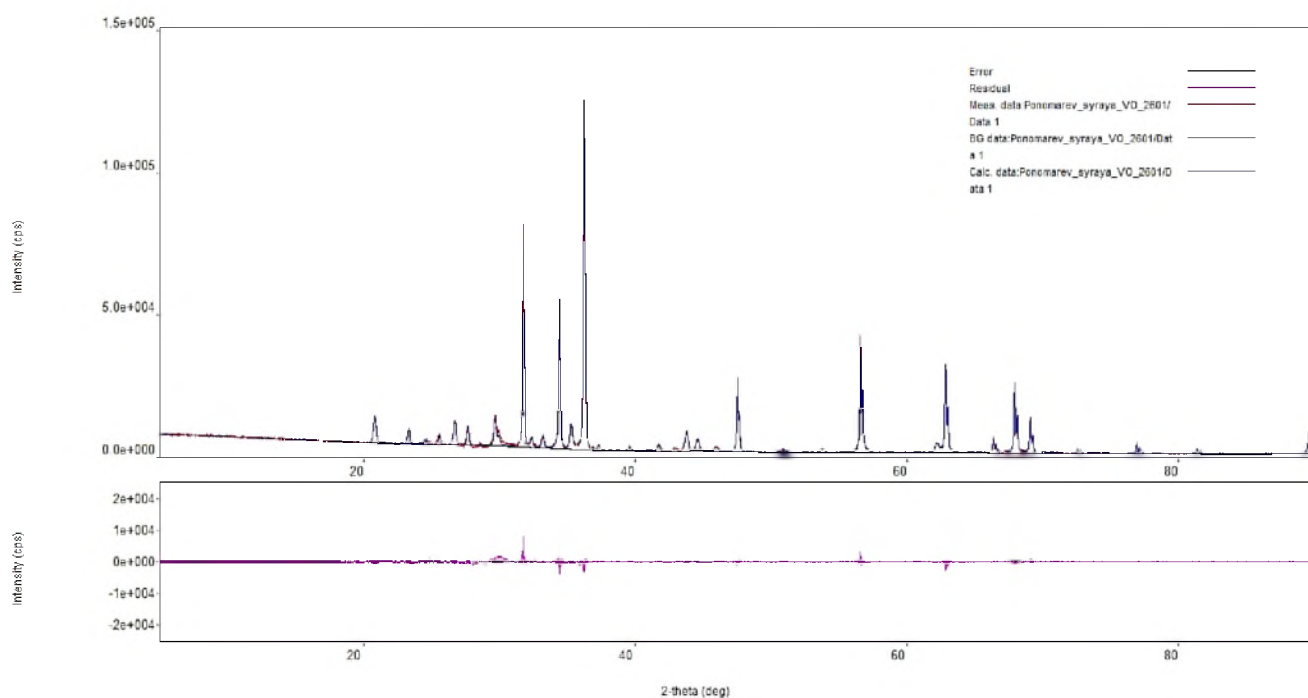
Таблица 2.2 – Расчетный состав сырой вельц-окиси по веществам

Вещество	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnCl ₂	PbCl ₂	ZnSO ₄	PbSO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Сумма
мас. %	77,91	4,24	1,37	1,01	0,23	13,17	1,33	0,75	100

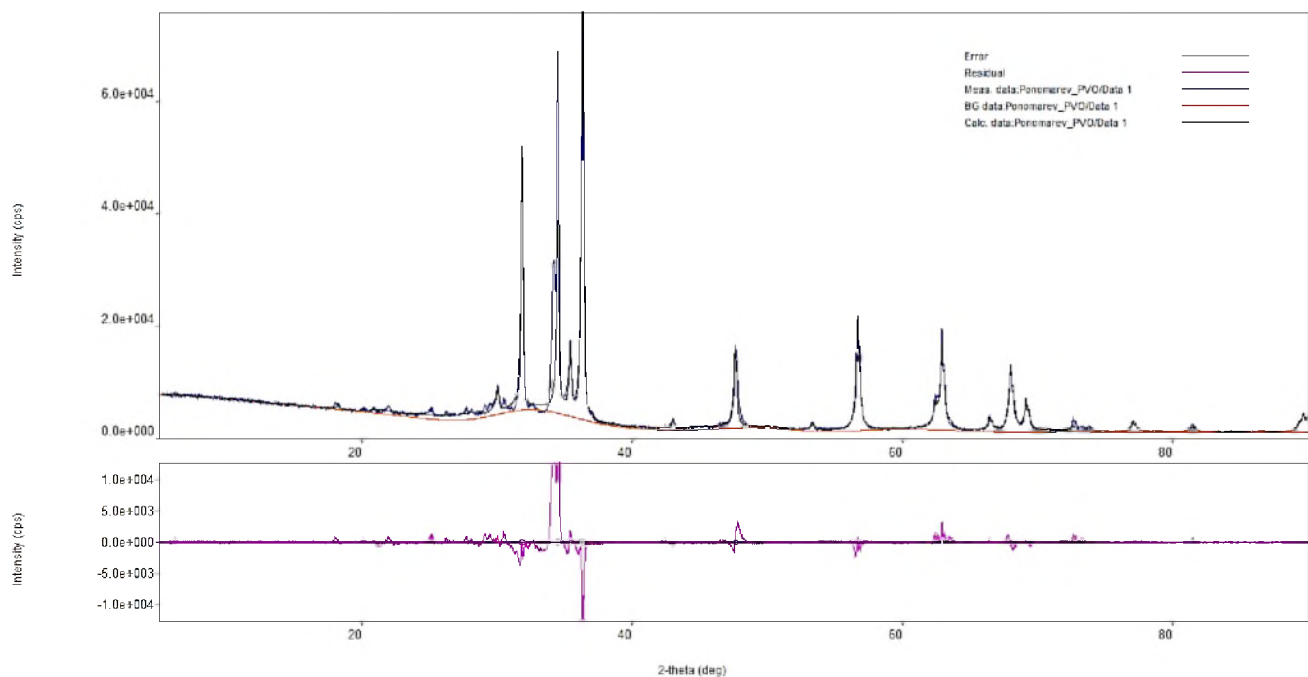
Из приведенных веществ при нагреве способны разлагаться хлориды и сульфаты цинка и свинца. Сульфаты калия и натрия при нагреве до 1300 °С не разлагаются. Это может быть причиной небольшой остаточной концентрации неудаляемой серы в прокаленной вельц-окиси.

Для экспериментальной оценки минерального состава сырой вельц-окиси, прокаленной вельц-окиси и возгонов от прокалки сырой вельц-окиси, полученных в промышленных условиях на ПАО «ЧЦЗ», было выполнено рентгеновское ди-

фракционное исследование соответствующих образцов¹ в медном излучении. Дифрактограммы образцов приведены на рисунке 2.1.



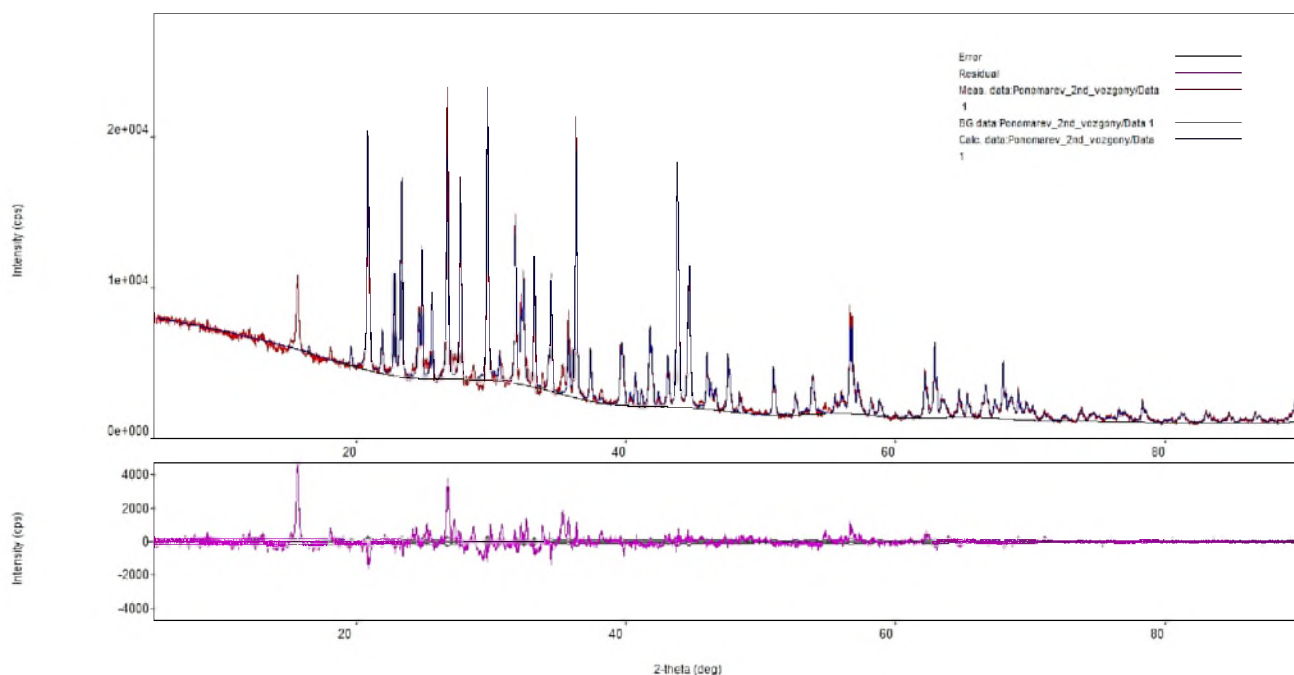
а) сырая вельц-окись



б) прокаленная вельц-окись

Рисунок 2.1 (начало) – Дифрактограммы образцов

¹ – НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ, дифрактометр Rigaku "Ultima IV", аналитик к.х.н. Жеребцов Д.А.



в) вторичные возгоны от прокалки сырой вельц-окиси

Рисунок 2.1 (окончание) – Дифрактограммы образцов

По результатам рентгеновского дифракционного анализа, с использованием упрощенной методики, оценены типы и количество основных минеральных фаз в образцах. Возможно наличие небольшого количества и других фаз.

В сырой вельц-окиси установлены три основные фазы: цинкит ZnO , ≈ 79 мас.%; англезит $PbSO_4$, ≈ 11 мас.%; франклинит $ZnFe_2O_4$, ≈ 10 мас.%.

В прокаленной вельц-окиси установлены две основные фазы: цинкит ZnO , ≈ 67 мас.%; франклинит $ZnFe_2O_4$, ≈ 33 мас.%. На дифрактограмме прокаленной вельц-окиси остается сильный нераспознанный пик около $34,2^\circ$ в углах 2θ . Отдельных пиков, отвечающих соединениям свинца, не обнаружено. Возможно, что после прокалки формируются твердые смеси $ZnO-PbO$, которые дают пики, схожие по положению с пиками индивидуального оксида цинка. Дальнейший рентгеноспектральный микроанализ показал наличие сложных цинк-свинец-содержащих оксидов.

Во вторичных возгонах от прокалки сырой вельц-окиси установлены три фазы: англезит $PbSO_4$, ≈ 52 мас.%; котуннит $PbCl_2$, ≈ 14 мас.%; цинкит ZnO , ≈ 34 мас.%. На дифрактограмме остается сильный нераспознанный пик около $15,6^\circ$ в углах 2θ .

Из результатов рентгеновского дифракционного анализа можно сделать вывод, что основным итогом прокалки является отгонка галогенидов из сырой вельц-окиси. По минеральному составу возгонов получено качественное подтверждение, что галогениды удаляются в виде летучих галогенидов металлов, например, хлоридов свинца и цинка. Также возможно удаление свинца в виде летучих оксидов с последующим взаимодействием в газовой фазе с оксидом серы по уравнению химической реакции $PbO(газ) + SO_2(газ) + 0,5 O_2(газ) = PbSO_4(тв)$.

2.2 Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов вельц-оксида при нагреве

В качестве инструмента термодинамического моделирования применили программный комплекс «ТЕРРА». Предварительно в базу данных термодинамического комплекса были введены термохимические характеристики сульфата цинка $ZnSO_4$ и сульфата свинца $PbSO_4$, эти данные отсутствовали в стандартной базе данных. Сводные таблицы термохимических характеристик представлены в таблицах 2.3, 2.4.

Таблица 2.3 – Термохимические свойства сульфата цинка $ZnSO_4$

Вещество:	$ZnSO_4$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кал/моль	-234550
S_{298}° , кал/(моль К)	26,42
$H_{298}^\circ - H_0^\circ$, кал/моль	4117

ΔT , К	$C_p = a + bT + cT^{-2}$, кал/(моль·К)			$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кал/моль
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
298...1027	21,9	18,2	—	1027	4740
1027...6000	38 (оценка)	—	—	—	—

Таблица 2.4 – Термохимические свойства сульфата свинца $PbSO_4$

Вещество:	$PbSO_4$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кал/моль	-220040
S_{298}° , кал/(моль К)	35,51
$H_{298}^\circ - H_0^\circ$, кал/моль	4795

ΔT , К	$C_p = a + bT + cT^{-2}$, кал/(моль·К)			$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кал/моль
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
298...1139	17,67	24,2	—	1139	4060
1139...1443	17,67	24,2	—	1443	9600
1443...6000	54 (оценка)	—	—	—	—

Результат адаптированных к внутреннему формату программы данных приведен в виде скрин-шотов экрана базы данных на рисунке 2.2.

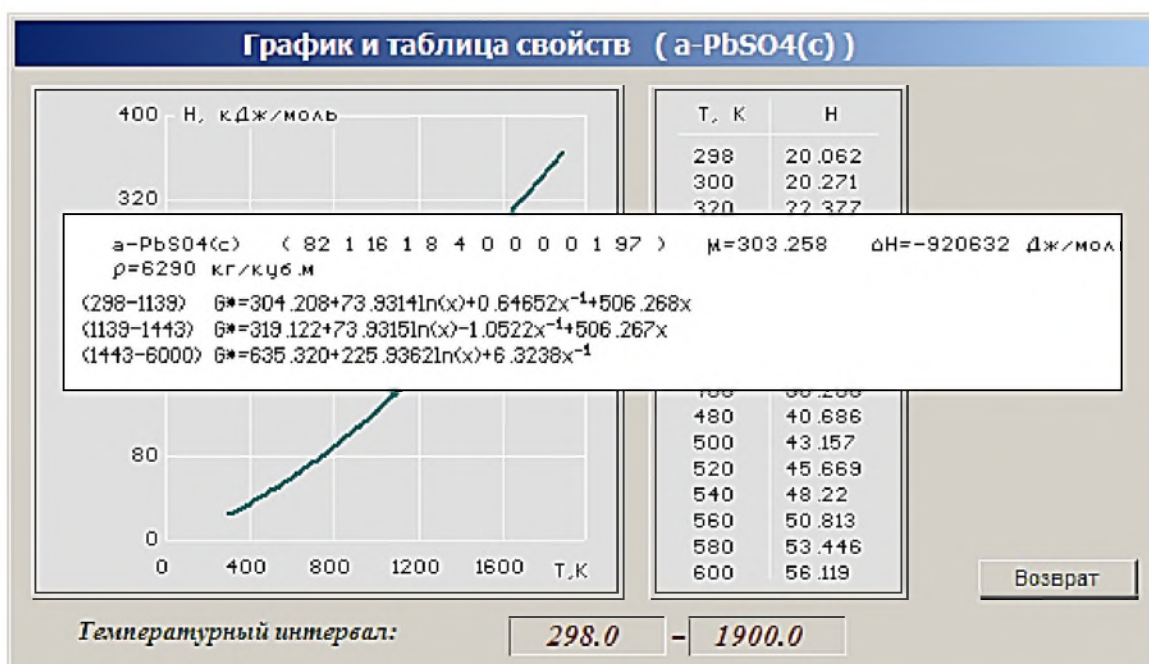
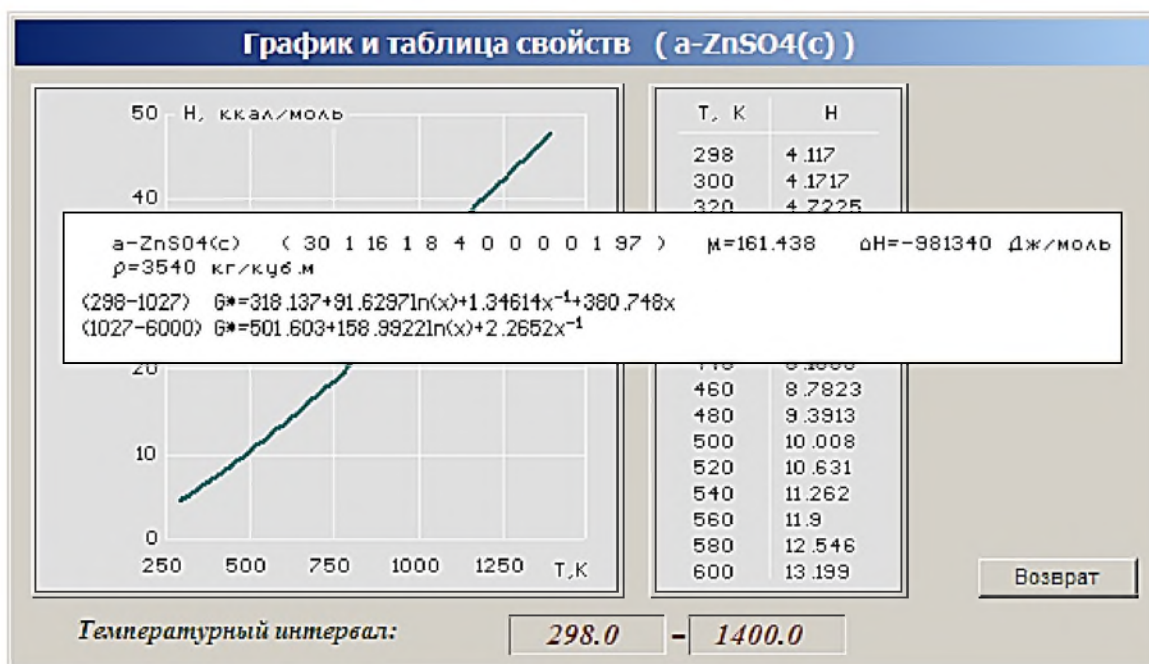
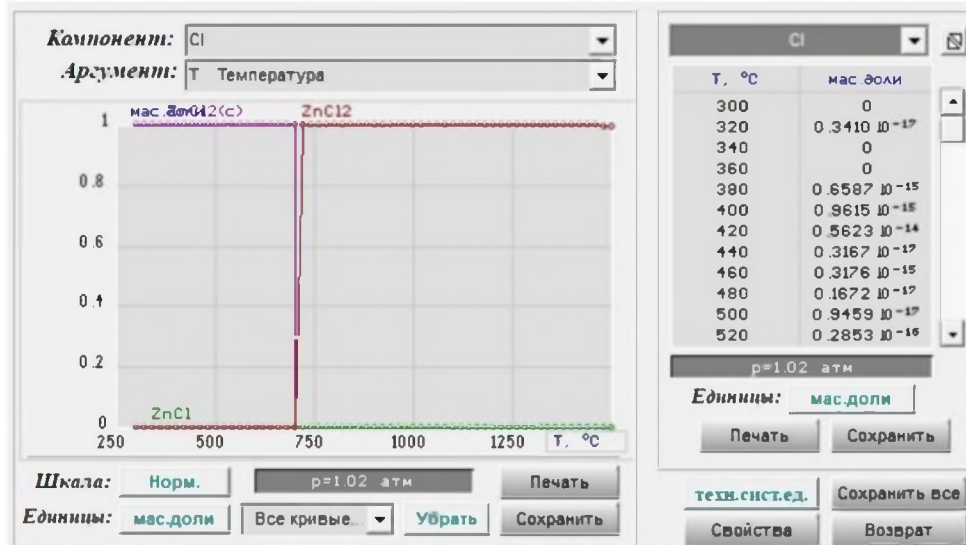


Рисунок 2.2 – Итоговая информация о термодинамических свойствах ZnSO_4 и PbSO_4

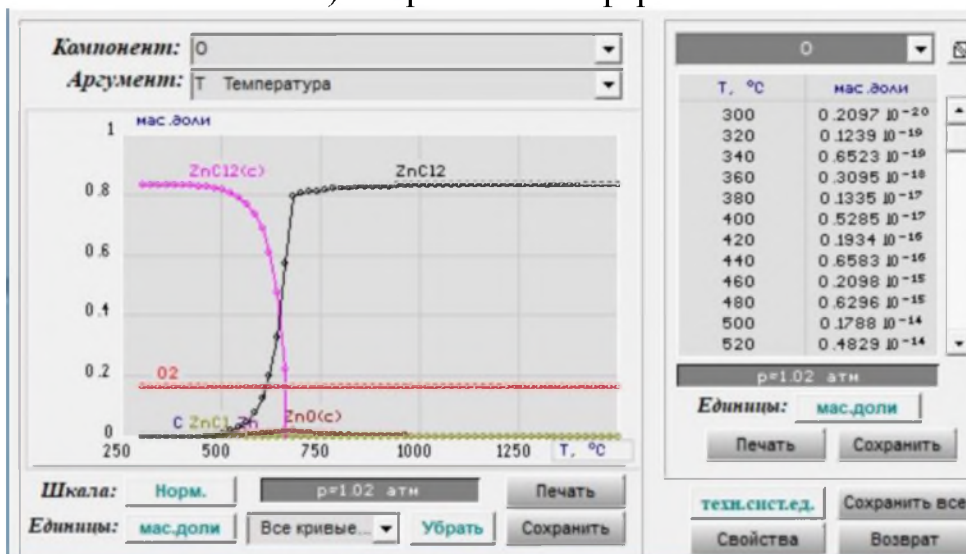
Результаты химического анализа сырой и прокаленной вельц-окси, возгонов от прокалики показывают, что основным итогом прокалики является отгонка хлоридов цинка и свинца, а также распад сульфатов цинка и свинца, в последнем случае с возможной возгонкой летучих оксидов свинца. Поэтому основной целью термодинамического моделирования было изучение поведения индивидуальных хлоридов и сульфатов свинца и цинка при нагреве.

2.2.1 Термический распад хлоридов

На рисунке 2.3 приведены результаты моделирования превращений с хлоридом цинка $ZnCl_2$ в результате нагрева в инертной и в окислительной (в присутствии O_2) атмосферах.



а) инертная атмосфера

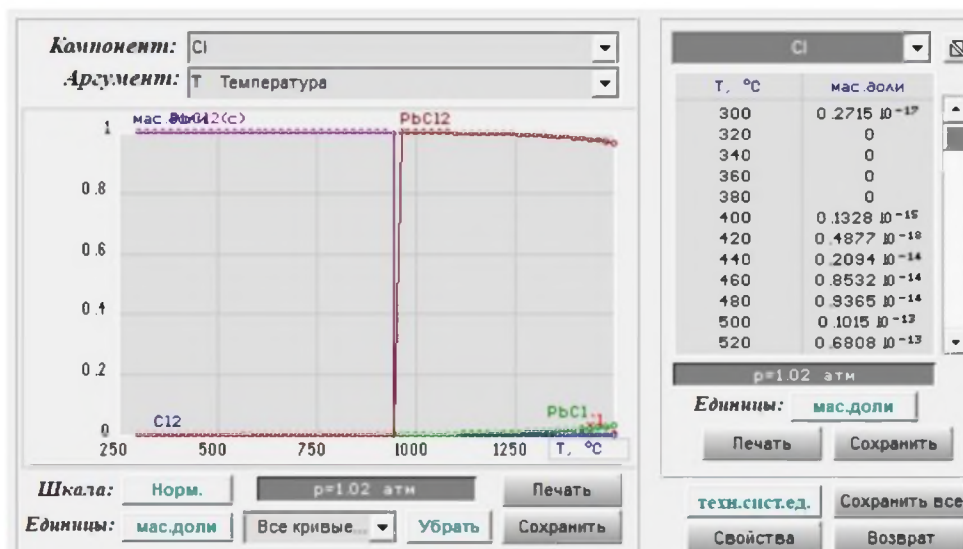


б) окислительная атмосфера

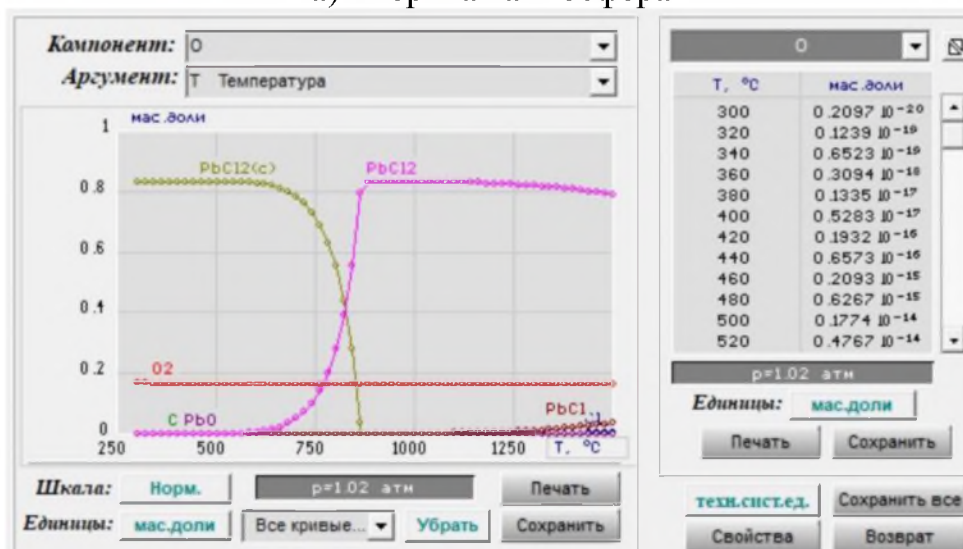
Рисунок 2.3 – Результаты моделирования термического распада хлорида цинка при нагреве

В инертной атмосфере хлорид цинка переходит в газовую фазу полностью в точке кипения при $710\text{ }^\circ\text{C}$. В окислительной атмосфере хлорид цинка начинает испаряться при более низких температурах, и испарение реализуется в интервале температур $500\text{...}670\text{ }^\circ\text{C}$. Дополнительным стимулом к более раннему распаду является образование оксида цинка ZnO в окислительных условиях.

На рисунке 2.4 приведены результаты моделирования превращений с хлоридом свинца $PbCl_2$ в результате нагрева в инертной и в окислительной (в присутствии O_2) атмосферах.



а) инертная атмосфера



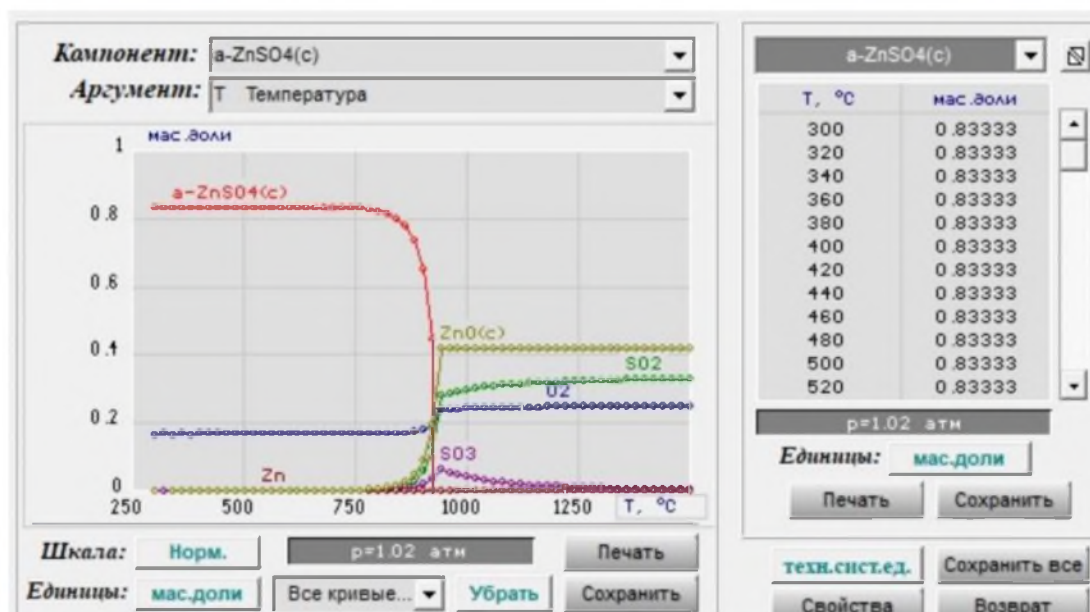
б) окислительная атмосфера

Рисунок 2.4 – Результаты моделирования термического распада хлорида свинца при нагреве

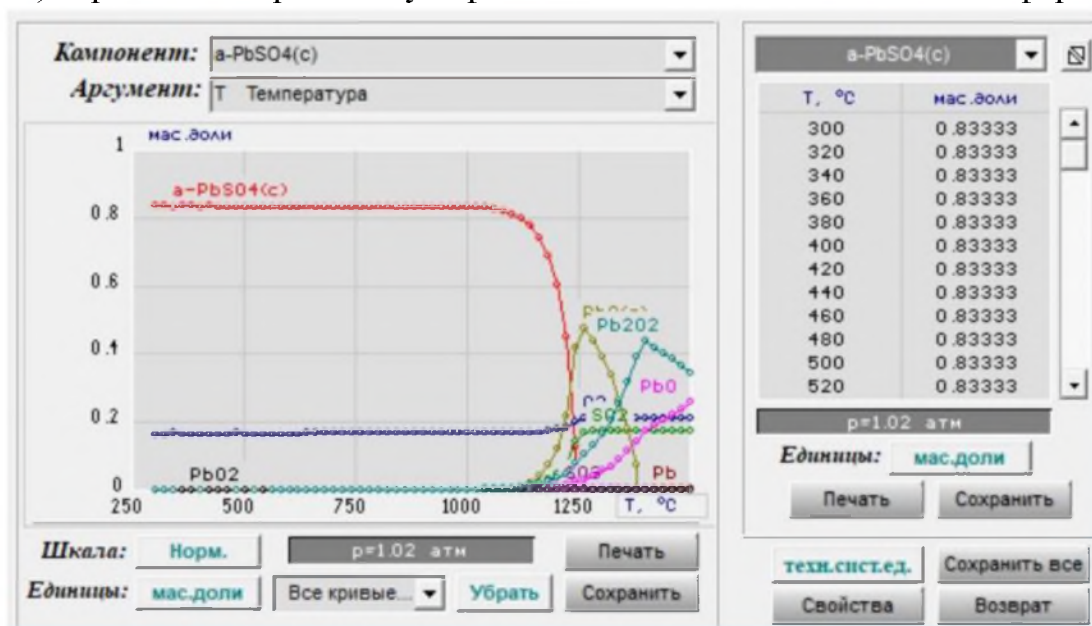
В инертной атмосфере хлорид свинца переходит в газовую фазу полностью в точке кипения при 950 °C. В окислительной атмосфере хлорид свинца начинает испаряться при более низких температурах, и испарение реализуется в интервале температур 620...860 °C. Дополнительным стимулом к более раннему распаду является образование оксида свинца PbO в окислительных условиях.

2.2.2 Термический распад сульфатов

На рисунке 2.5 приведены результаты моделирования превращений с сульфатами цинка и свинца в результате нагрева в окислительной (в присутствии O_2) атмосфере.



а) термический распад сульфата цинка в окислительной атмосфере



б) термический распад сульфата свинца в окислительной атмосфере

Рисунок 2.5 – Результаты моделирования термического распада сульфатов цинка и свинца

Сульфат цинка ZnSO_4 полностью распадается в интервале температур 760...940 °C с образованием твердого оксида цинка ZnO и газообразных оксидов

серы SO_2 и, в меньшем количестве, SO_3 , а также с высвобождением небольшого количества газообразного кислорода O_2 .

Сульфат свинца PbSO_4 распадается при более высоких температурах – в интервале от 1000 до 1260 °С. При этом высвобождающийся конденсированный (жидкий) оксид свинца PbO начинает интенсивно испаряться и в интервале температур 1250...1350 °С полностью переходит в газовую фазу в виде оксидов Pb_2O_2 и PbO . Из оксидов серы более вероятно образование SO_2 , SO_3 образуется в следовых количествах, также высвобождается небольшое количество кислорода O_2 .

2.3 Экспериментальные работы по прокалке вельц-окиси в лабораторных условиях

2.3.1 Дериватографический анализ

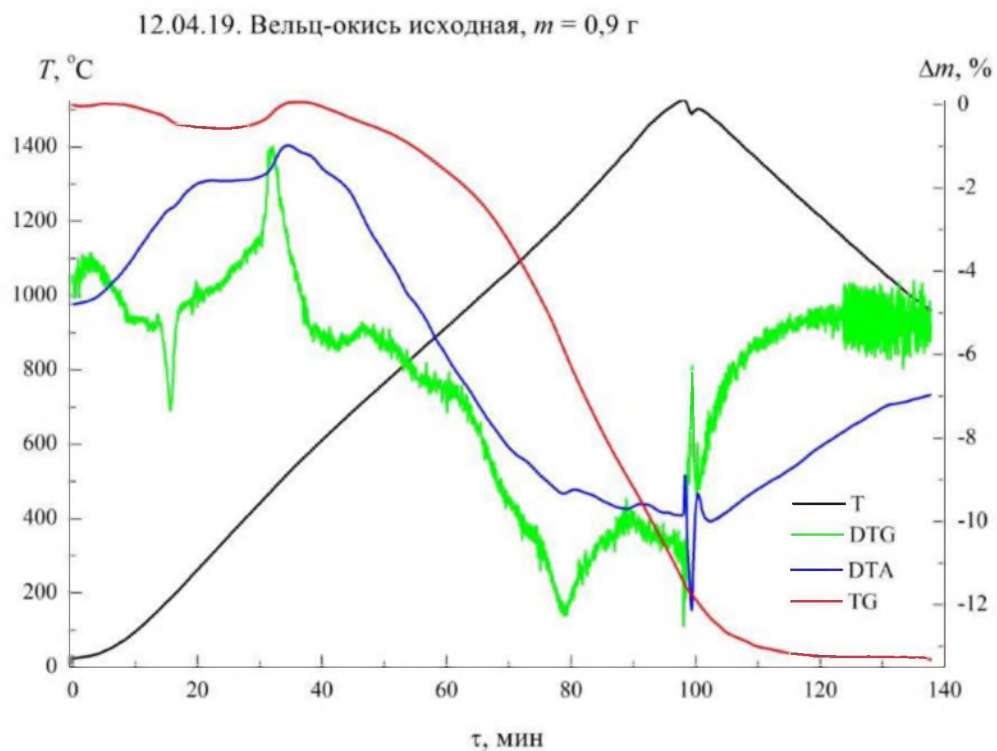
Дериватографический анализ выполнен при нагреве до 1500 °С в атмосфере воздуха. Результаты приведены в графической форме на рисунке 2.6.

Интенсивная потеря массы образца начинается при нагреве выше 600 °С, что соответствует температуре начала испарения хлоридов цинка и свинца. Основная потеря массы приходится на интервал температур более 1000 °С, что соответствует распаду сульфата свинца.

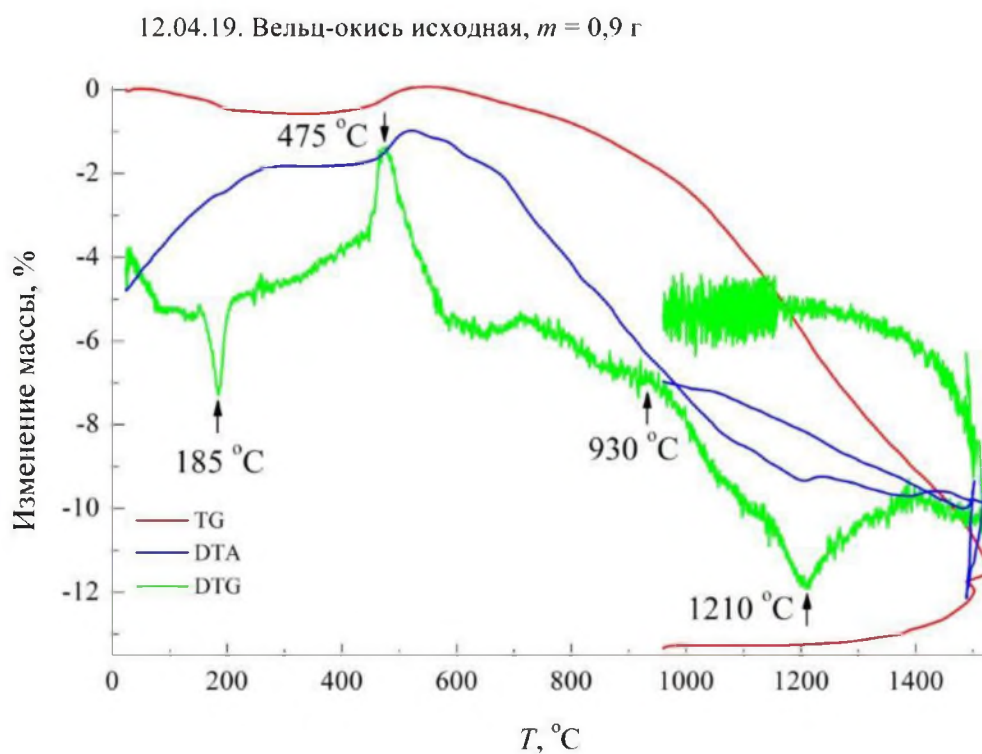
Общая потеря массы составила 12 мас.%. При визуальном осмотре образца вельц-окиси после эксперимента обнаружено, что произошла значительная усадка первоначально порошкообразного вещества вельц-окиси; расплавления образца при нагреве даже до 1500 °С не обнаружено, однако наблюдается поверхностное оплавление зерен материала (стеклянный блеск поверхности частичек обожженной вельц-окиси).

2.3.2 Прокалка в муфельной печи

Исходные образцы сырой вельц-окиси готовили в виде цилиндрических брикетов диаметром и высотой 10 мм. Брикеты изготавливали методом сухого прессования, в цилиндрической пресс-форме, давление прессования создавали надавливанием руки. Брикеты помещали внутрь фарфоровых тиглей (один брикет – один тигель); тигли ставили в холодную муфельную печь; закрывали дверцу печи. Затем на панели управления печью выставляли первую требуемую температуру (например, 700 °С) и включали печь. По мере нагрева печи записывали показания температуры в соответствующие моменты времени. По достижении заданной температуры делали выдержку в течение не менее 20-ти минут; отключали печь; открывали дверцу печи и извлекали соответствующий тигель с образцом. После этого закрывали печь; выставляли регулятор на следующую температуру; и включали нагрев печи. Таким образом была проведена прокалка образцов сырой вельц-окиси с последовательным извлечением образцов после выдержки при температурах 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1110 и 1160 °С.



а) развертка результатов анализа по времени



б) развертка результатов анализа по температуре

Рисунок 2.6 – Результаты дериватографического анализа нагрева сырой вельц-окиси

На рисунке 2.7 приведены некоторые иллюстрации процедуры прокалки. На рисунке 2.8 показан внешний вид образцов после прокалки.



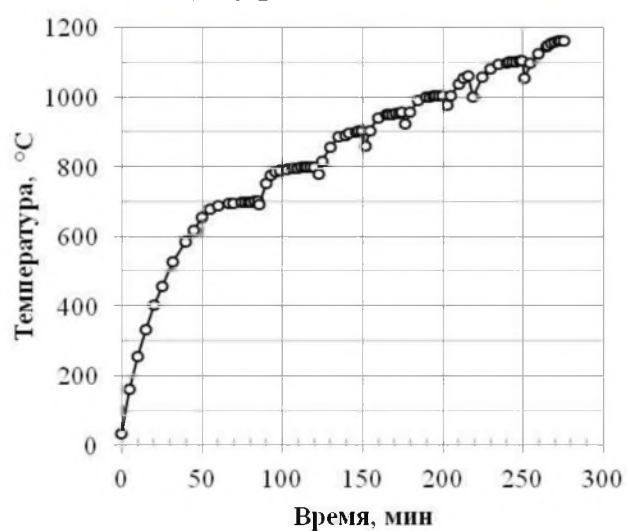
а) исходные образцы



б) муфельная печь



в) образцы в нагретой печи



г) график нагрева печи

Рисунок 2.7 – Прокалка образцов сырой вельц-окси

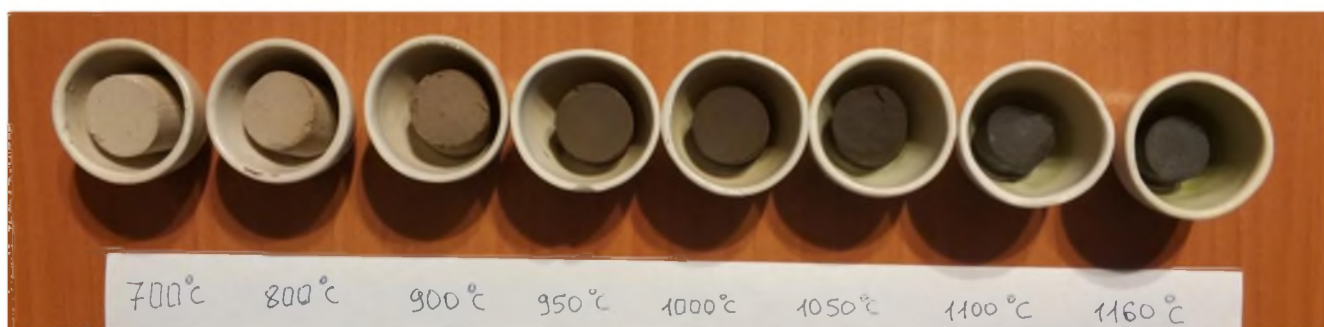


Рисунок 2.8 – Внешний вид прокаленных образцов вельц-окси

По результатам взвешивания образцов до и после прокатки определена потеря массы сырой вельц-оксида при прокатке, таблица 2.5, рисунок 2.9.

Таблица 2.5 – Расчет уменьшения массы образцов вельц-оксида в результате прокатки при различных температурах

Температура, °С	До прокатки			После прокатки		Уменьшение массы образца	
	Тигель, г	Тигель + образец, г	Образец, г	Тигель + образец, г	Образец, г	г	%
700	14,32	25,30	10,98	25,20	10,88	-0,10	-0,91
800	14,34	24,15	9,81	24,01	9,67	-0,14	-1,43
900	12,42	22,90	10,48	22,65	10,23	-0,25	-2,39
950	12,29	22,38	10,09	22,07	9,78	-0,31	-3,07
1000	12,32	23,34	11,02	22,90	10,58	-0,44	-3,99
1050	14,28	23,90	9,62	23,40	9,12	-0,50	-5,20
1100	13,74	23,72	9,98	23,10	9,36	-0,62	-6,21
1160	14,25	25,30	11,05	24,50	10,25	-0,80	-7,24

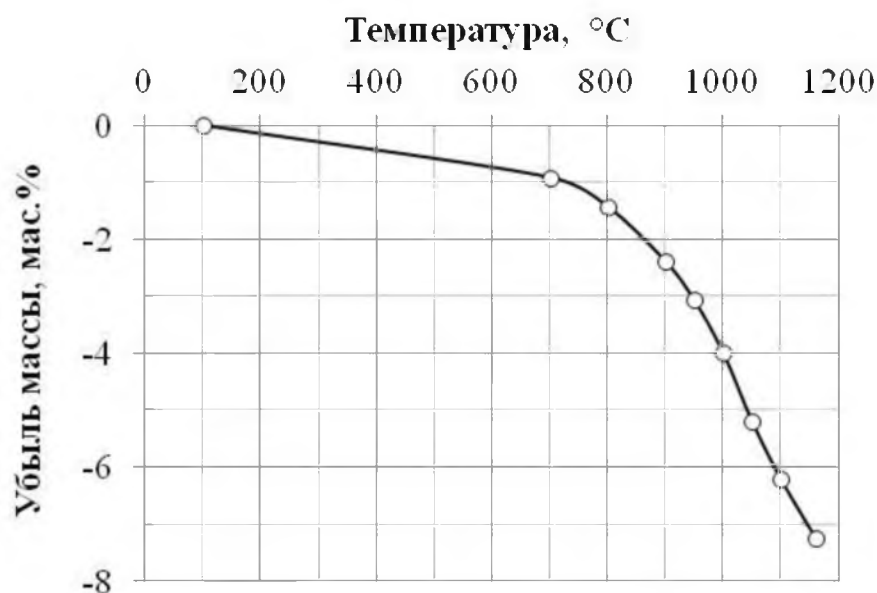


Рисунок 2.9 – Уменьшение массы образцов вельц-оксида при прокатке

Таким образом, характер изменения массы цилиндрических образцов вельц-оксида полностью совпадает с результатами дериватографического анализа.

Выводы по главе два

Выполнено исследование химического состава образцов промышленных материалов ПАО «ЧЦЗ» (сырая вельц-окись; прокаленная вельц-окись; возгоны от прокали сырой вельц-окиси). Выполнен оценочный пересчет химического состава исходной сырой вельц-окиси по основным элементам на состав по веществам с использованием программы термодинамического моделирования «ТЕРРА», получены следующие результаты:

Вещество	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnCl ₂	PbCl ₂	ZnSO ₄	PbSO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Сумма
мас.%	77,91	4,24	1,37	1,01	0,23	13,17	1,33	0,75	100

Из результатов анализов следует, что основная цель прокалики достигается полностью, например, концентрация хлора в вельц-окиси уменьшается от 0,95 до 0,04 мас.%, в возгонах концентрация хлора составляет 8,67 мас.%. Галогены удаляются из вельц-окиси в виде летучих хлоридов свинца и цинка. Большая концентрация цинка и свинца в возгонах, параллельно с наличием кислорода и хлора, говорит о том, что в возгонах присутствуют и хлориды, и оксидные соединения. Концентрация серы в вельц-окиси после прокалики уменьшается от 1,79 до 0,27 мас.% S, в возгонах концентрация серы составляет 3,89 мас.%. Удаление серы из вельц-окиси возможно в результате распада сульфата свинца. Заметная концентрация серы в возгонах может быть результатом вторичного взаимодействия газообразного оксида серы SO₂ с оксидами металлов в холодной части газового тракта, в результате чего возможно образование вторичных сульфатов. Поэтому сера обнаруживается в конденсированных возгонах, т.е. не удаляется целиком с газовой фазой.

По результатам РФА установлено наличие следующих основных веществ в вельц-окиси: ZnO, PbSO₄, ZnFe₂O₄.

Выполнены термодинамические расчеты химических превращений с компонентами вельц-окиси при нагреве. Установлено, что ZnCl₂ должен полностью испаряться в интервале температур 500...670 °С; PbCl₂ – в интервале температур 620...860 °С. Распад сульфатов на конденсированный оксид металла и газообразные оксиды серы реализуется в следующих интервалах температур: ZnSO₄ – от 760 до 940 °С; PbSO₄ – от 1000 до 1260 °С.

Выполнены дериватографические исследования прокалики сырой вельц-окиси. Установлено, что при нагреве до 1300 °С потеря массы составляет 10 мас.%, температуры интенсивного уменьшения массы приходится на диапазон от 700 до 1300 °С, что соответствует результатам термодинамического моделирования испарения и распада компонентов вельц-окиси.

Выполнены лабораторные эксперименты по прокалике образцов сырой вельц-окиси при температурах 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1110 и 1160 °С. Уменьшение массы образцов соответствует результатам дериватографического анализа. Прокаленные образцы использованы для определения химического состава и электронно-микроскопического исследования.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ВЕЛЬЦ-ОКИСИ

3.1 Химический состав прокаленной вельц-окиси

Микроструктуру образцов вельц-окиси и состав фаз исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)². В таблице 3.1 приведен состав прокаленной в муфельной печи вельц-окиси по результатам РСМА с поверхности порошковых образцов.

Таблица 3.1 – Состав прокаленной вельц-окиси в зависимости от температуры прокалики, мас.%

Элемент	Шифр образца								
	Исх.	Обр.1 (700 °С)	Обр.2 (800 °С)	Обр.3 (900 °С)	Обр.4 (950 °С)	Обр.5 (1000 °С)	Обр.6 (1050 °С)	Обр.7 (1100 °С)	Обр.8 (1160 °С)
O	11,73	12,03	11,67	13,03	12,42	12,41	11,98	14,99	16,18
Si	0,27	0,47	0,66	0,58	0,46	0,67	0,71	1,33	1,61
S	1,58	1,04	0,78	1,04	1,05	1,15	1,11	1,16	1,19
Cl	0,93	0,61	0,11	0,08	0,19	0,14	0,12	0,16	0,05
K	0,23	0,24	0,19	0,22	0,32	0,25	0,24	0,42	0,61
Ca	0,32	0,36	0,29	0,39	0,3	0,6	0,62	1,02	1,15
Fe	2,28	2,84	3,39	3,65	3,9	4,38	4,94	5,74	5,44
Cu	0,7	0,94	0,87	0,58	0,76	0,59	0,93	0,94	0,89
Zn	67,6	72,22	73,25	71,03	68,73	64,91	62,73	56,85	56,70
As	2,86	2,56	2,84	2,63	2,37	3,3	3,04	2,48	2,95
Br	1,41	1,75	1,85	1,81	1,81	1,3	2,37	2,1	2,62
Cd	0,63	0,68	0,17	0,15	0,33	0,23	0,18	0,27	0,31
Pb	9,46	4,27	3,92	4,8	7,36	10,05	11,04	12,55	10,29
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100

В результате прокалики большая часть хлора (85–90 отн.%) удаляется из вельц-окиси после прокалики уже при 800 °С. Концентрация цинка в продуктах обжига, по мере увеличения температуры, плавно уменьшается от 73 до 57 мас.% в интервале 700–1160 °С. Концентрация свинца, наоборот, увеличивается от 4,3 до 11–12 мас.%. Возможно, это связано с последовательностью перехода в газовую фазу различных компонентов вельц-окиси. Сначала испаряются хлориды, затем цинк за счет восстановления оксида цинка примесями восстановителя (коксовой мелочи) в сырой вельц-окиси, с последующим испарением цинка. В результате концентрация цинка в продукте уменьшается, а свинца увеличивается. Сульфат свинца начинает заметно распадаться на оксид свинца и оксиды серы после нагрева более 1150 °С, а заметное испарение оксида свинца возможно лишь после нагрева более 1250 °С.

Не удалось объяснить аномальное изменение концентраций цинка и свинца от исходных концентраций к результатам после прокалики при 700 °С.

² – НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ, электронный сканирующий микроскоп Jeol JSM-7001F с энергодисперсионной приставкой EDS Oxford INCA X-max 80, аналитики Жеребцов Д.А и Галимов Д.М.

3.2 Микроструктура образцов прокаленной вельц-окиси

Изучена микроструктура образцов вельц-окиси, прокаленной при температурах более 1000 °С. Данные образцы были выбраны, исходя из экспериментальных результатов по потере массы образцов – основные превращения интенсивно протекают при температурах более 1000 °С. Анализ выполнен с поверхности порошковых образцов, залитых эпоксидной смолой и отшлифованных.

3.2.1 Образец 5 (1000 °С)

На рисунках 3.1, 3.2 приведены карты распределения элементов в прокаленной вельц-окиси, одно и то же место при разных увеличениях. По ассоциации элементов друг с другом идентифицируются следующие основные соединения:

- цинк в ассоциации с кислородом, оксид цинка ZnO ;
- цинк в ассоциации с железом и кислородом, феррит цинка $ZnFe_2O_4$;
- свинец в ассоциации с серой и кислородом, сульфат свинца $PbSO_4$.

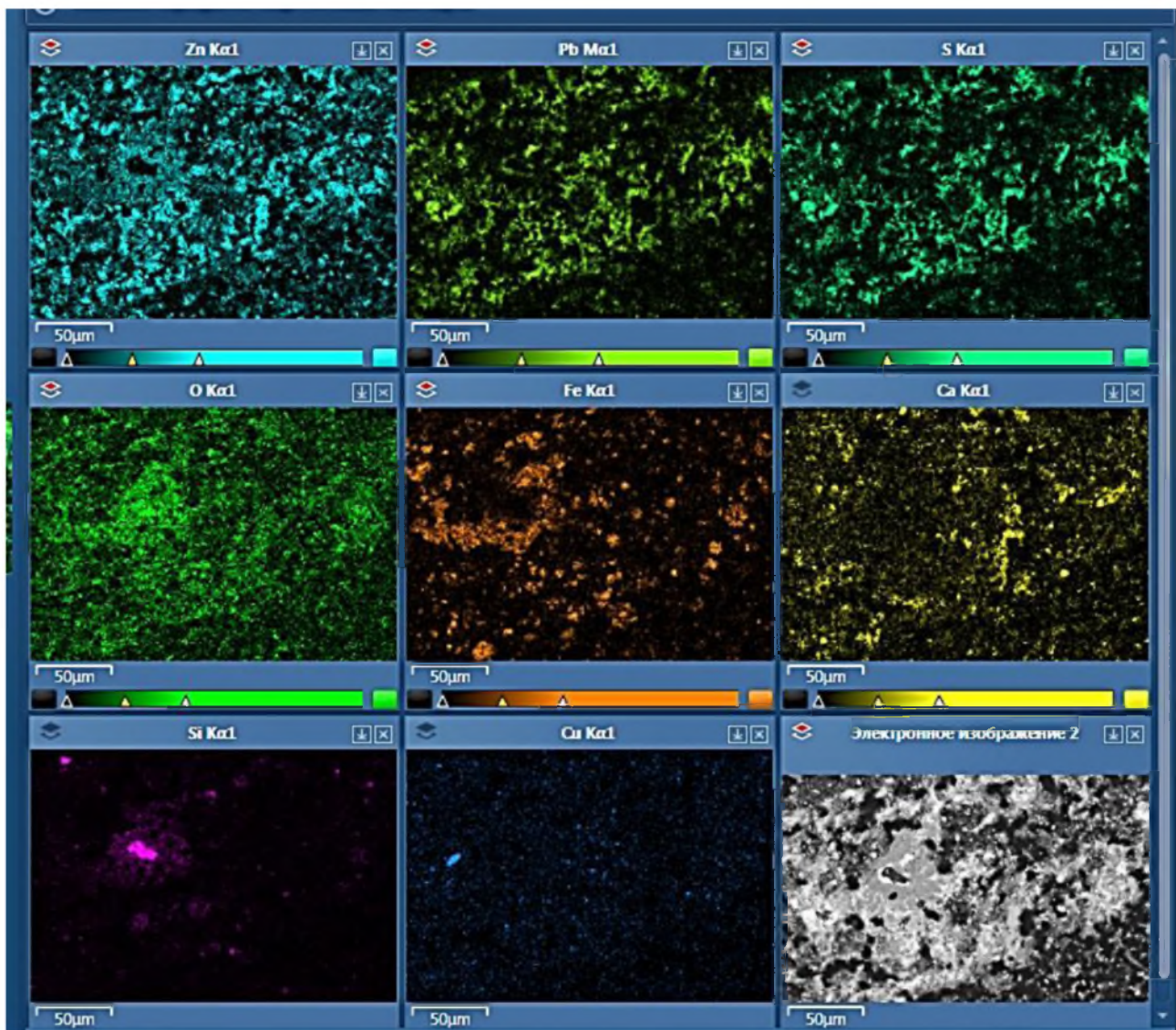


Рисунок 3.1 – Карта распределения элементов, Образец 5, поле 1

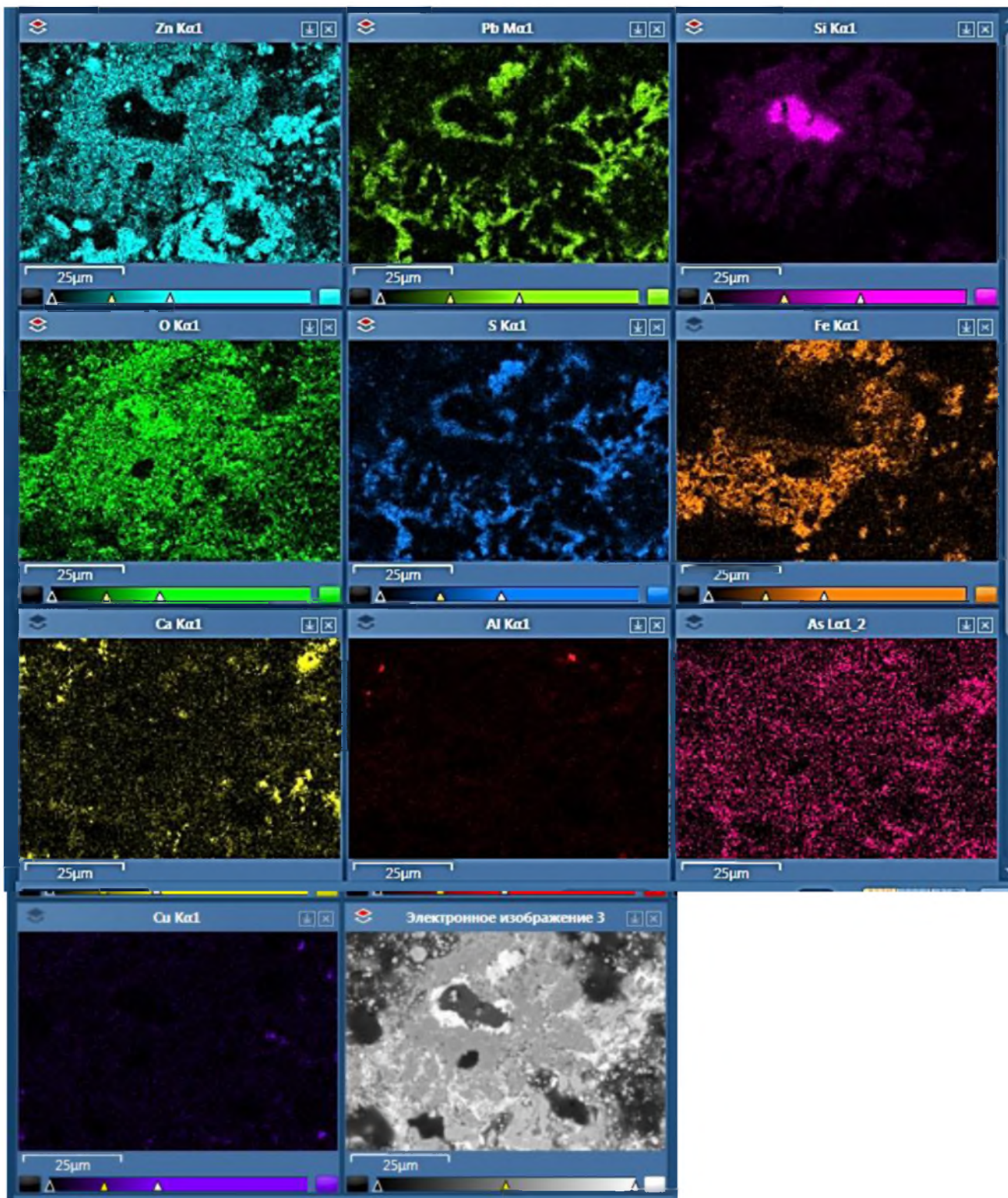
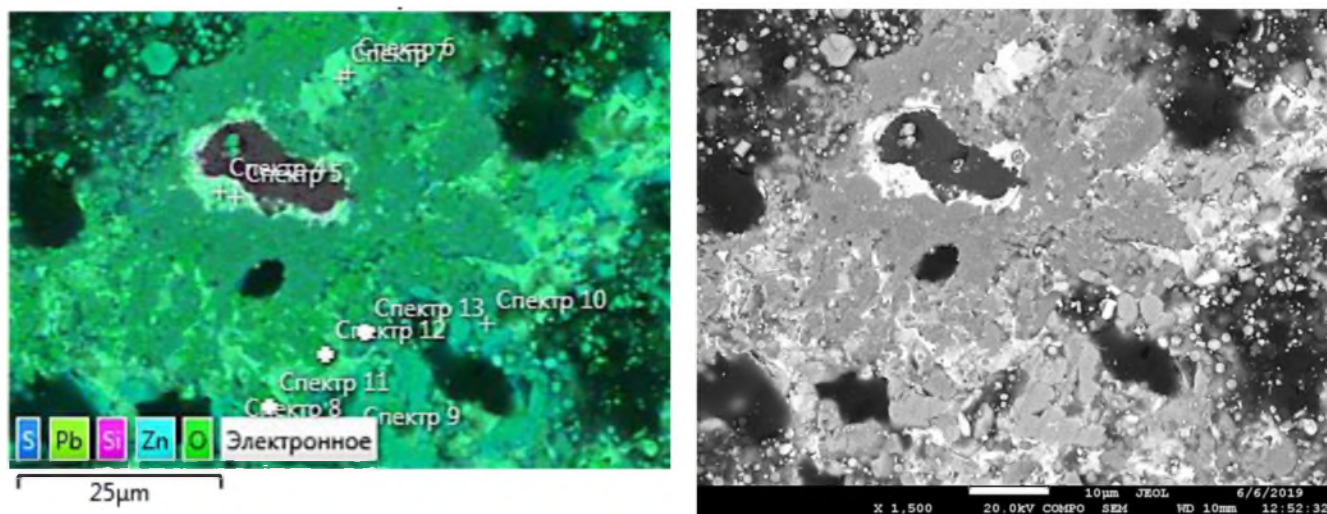


Рисунок 3.2 – Карта распределения элементов, Образец 5, поле 2

На рисунке 3.3 и в таблице 3.2 приведены результаты точечного анализа химического состава фаз в Образце 5.



а) цветовая карта

б) отраженные электроны

Рисунок 3.3 – Координаты точечного РСМА фаз, Образец 5

Таблица 3.2 – Химический состав фаз, мас.%. Образец 5

Элемент	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9	Спектр 11	Спектр 12
	ZnO + PbO	PbSiO ₃	PbSO ₄	PbO	ZnO		ZnFe ₂ O ₄	
O	19.46	25.07	20.39	10.99	17.32	18.65	24.09	21.44
Si	5.48	16.71	0.00	0.95	0.21	0.78	0.00	0.35
S	0.00	0.00	9.46	0.00	0.00	0.00	3.82	0.00
Ca	0.98	1.52	2.20	5.46	0.00	6.18	0.00	0.89
Fe	0.00	4.17	0.54	2.31	0.03	0.00	31.29	61.55
Zn	42.47	1.00	0.00	5.23	63.86	57.04	37.33	10.99
Pb	31.61	51.53	67.42	75.07	18.57	17.35	3.47	4.79
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

После прокалики при 1000 °С в образце обнаружены в большом количестве фазы, соответствующие по составу оксиду и ферриту цинка. Фазы, обогащенные свинцом, имеют разный состав. Присутствуют зерна как чистого оксида свинца, так и оксида свинца в смеси с оксидом цинка (эвтектическая смесь в системе PbO – ZnO). Также обнаружены ассоциированные зерна PbO и PbSO₄, (спектры 6 и 7), что можно объяснить как продукт незавершенного термического распада сульфата свинца. Есть отдельные зерна силиката свинца.

3.2.2 Образец 6 (1050 °C)

На рисунке 3.4 приведены карты распределения элементов в прокаленной вельц-окси. По ассоциации элементов друг с другом идентифицируются следующие основные соединения:

- цинк в ассоциации с кислородом, оксид цинка ZnO ;
- цинк в ассоциации с железом и кислородом, феррит цинка $ZnFe_2O_4$;
- свинец в ассоциации с серой и кислородом, сульфат свинца $PbSO_4$;
- цинк в ассоциации с кремнием и кислородом, силикат цинка $ZnSiO_3$.

Присутствуют следовые количества оксидных соединений алюминия, калия.

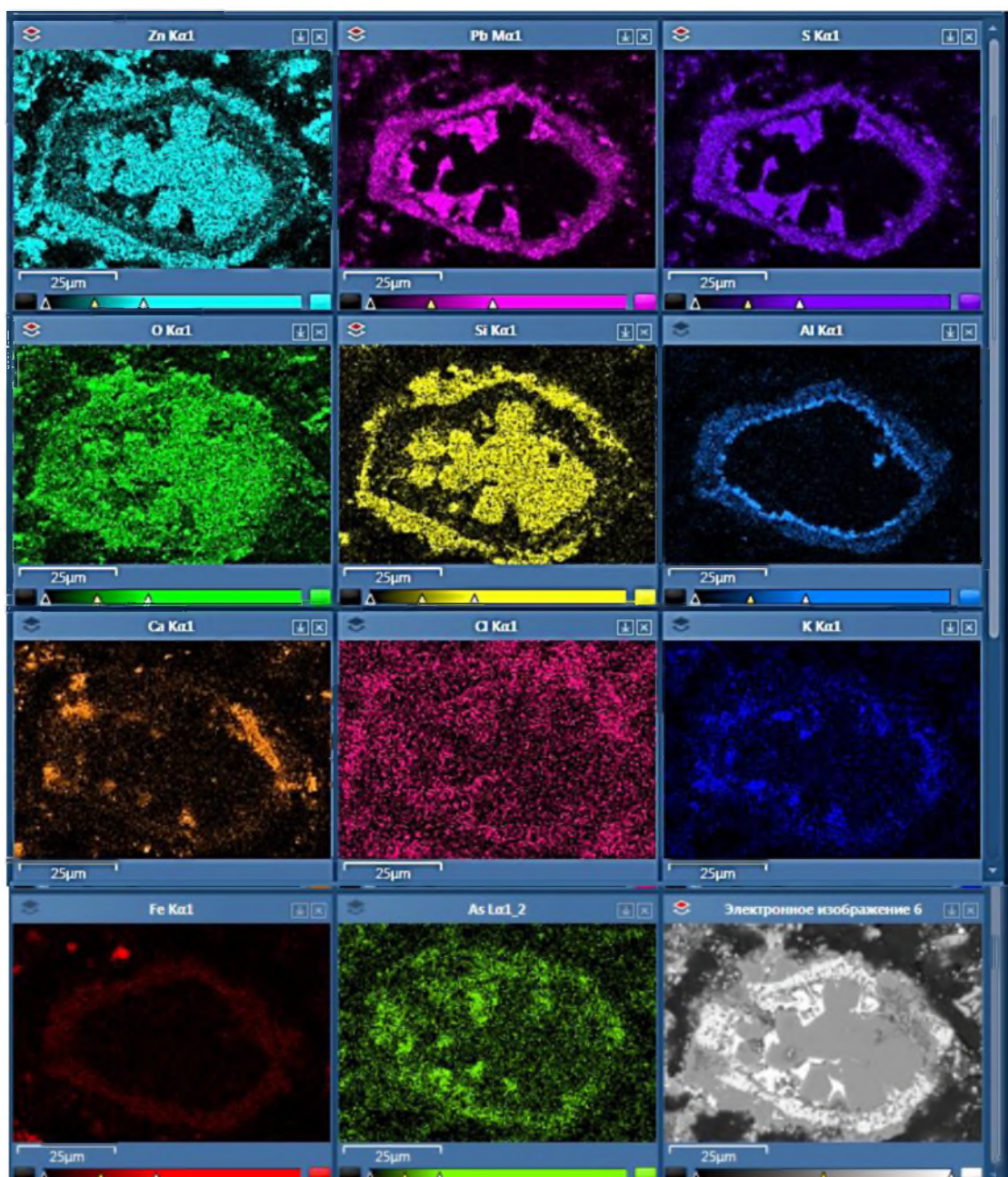
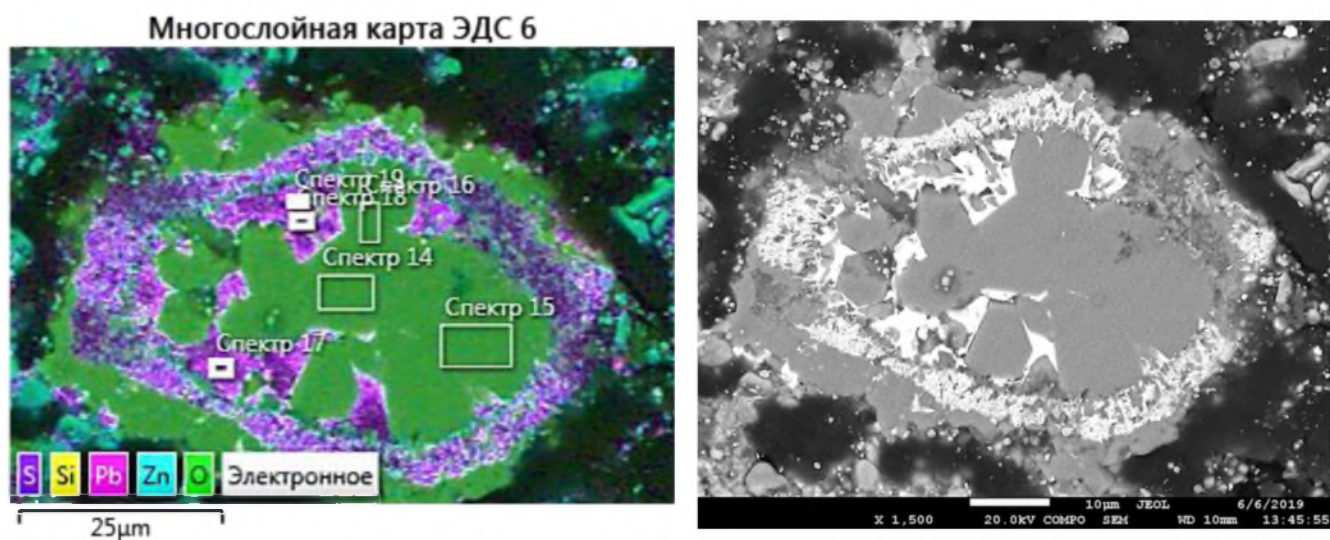


Рисунок 3.4 – Карта распределения элементов, Образец 6

На рисунке 3.5 и в таблице 3.3 приведены результаты точечного анализа химического состава фаз в Образце 6.



а) цветовая карта

б) отраженные электроны

Рисунок 3.5 – Координаты точечного РСМА фаз, Образец 6

Таблица 3.3 – Химический состав фаз, мас.%. Образец 6

Элемент	Спектр 14	Спектр 15	Спектр 16	Спектр 17	Спектр 18	Спектр 19
	ZnSiO ₃			PbO + PbSO ₄ + ZnO		
O	29,44	29,22	28,98	17,84	12,55	16,50
Si	13,69	12,70	12,99	1,18	0,53	1,38
S	0,00	0,39	0,00	6,22	2,01	4,79
Ca	0,16	0,22	0,00	1,65	2,56	2,09
Fe	0,16	0,07	0,11	0,00	0,86	0,00
Zn	55,86	57,40	57,71	5,32	8,22	6,65
Pb	0,69	0,00	0,21	67,78	73,28	68,60
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Основные типы фаз в Образце 6 те же, что и в образце 5. Дополнительно обнаружена фаза силиката цинка. Присутствуют следовые количества мышьяка, ассоциированного со свинцом и калием, возможно, это арсенаты.

3.2.3 Образец 7 (1100 °С)

На рисунке 3.6 приведены карты распределения элементов в прокаленной вельц-окси, поле 1.

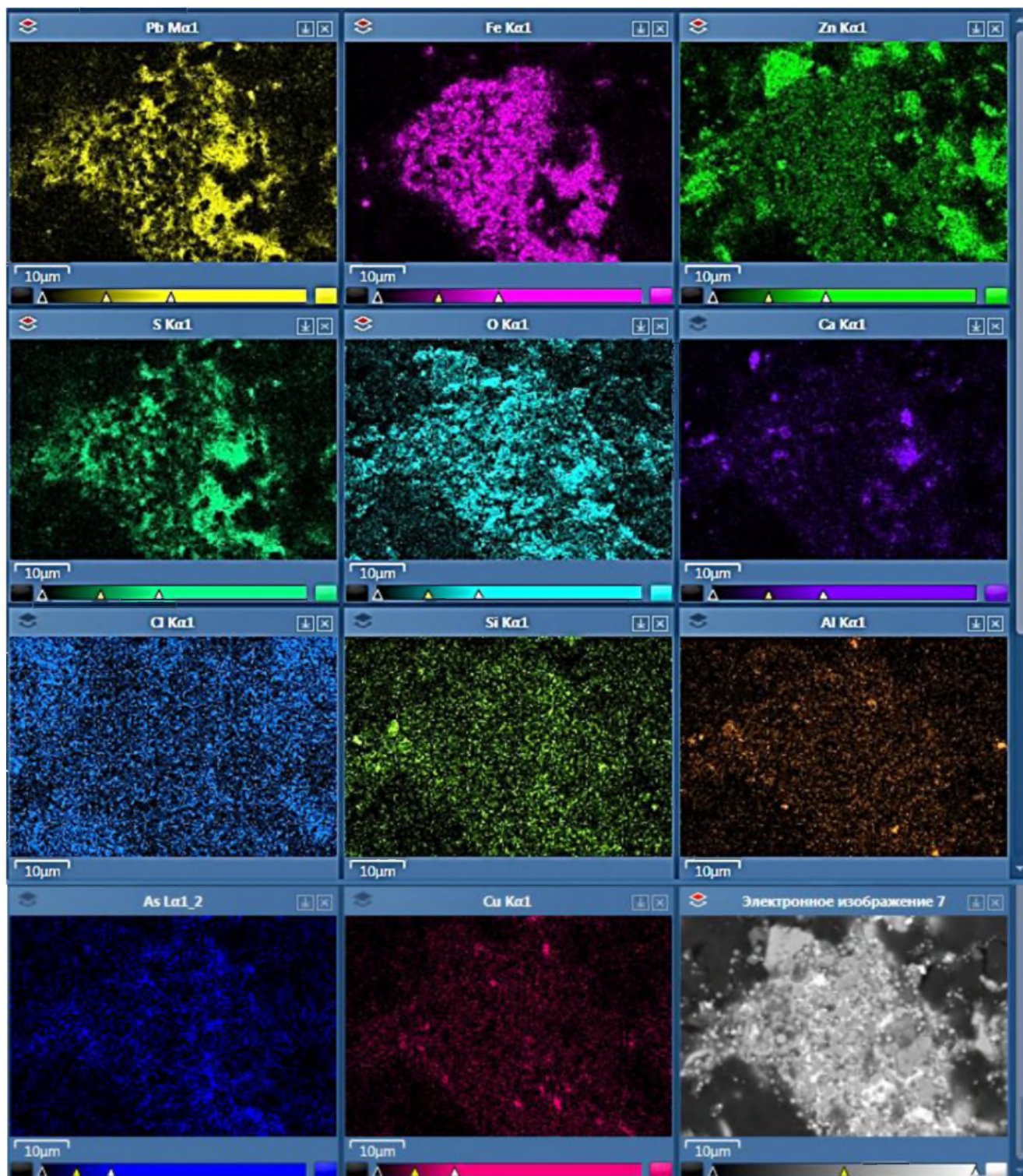
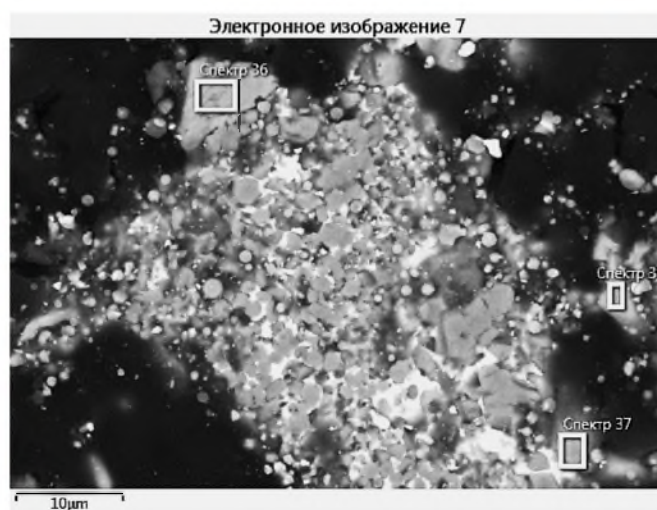
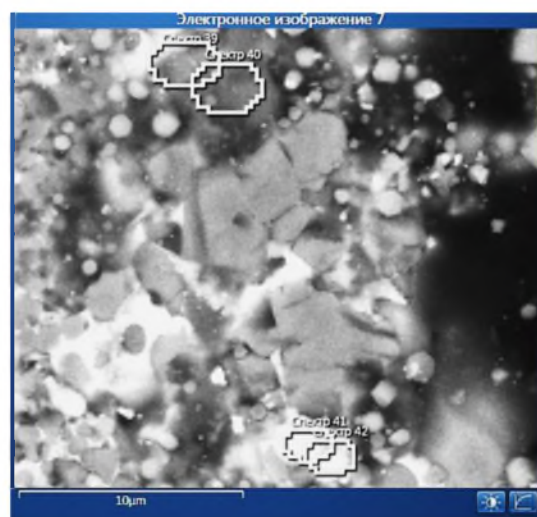
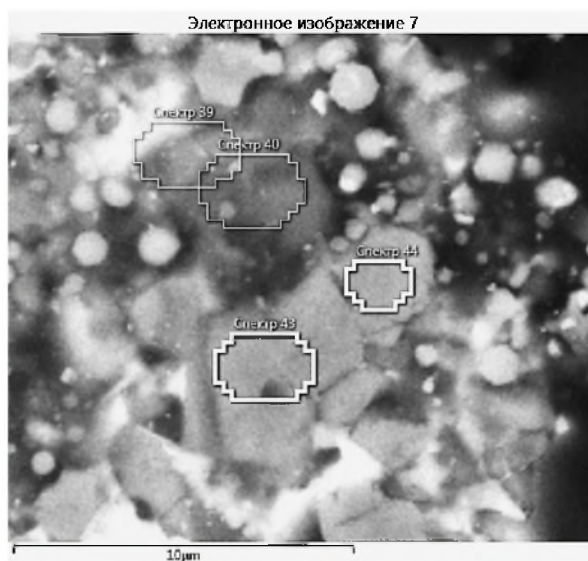


Рисунок 3.6 – Карта распределения элементов, Образец 7, поле 1

На рисунке 3.7 и в таблице 3.4 приведены результаты точечного анализа химического состава фаз в Образце 7, поле 1.



а) цветовая карта

б) отраженные электроны

Рисунок 3.7 – Координаты точечного РСМА фаз, Образец 7, поле 1

Таблица 3.4 – Химический состав фаз, мас.%. Образец 7, поле 1

Элемент	Спектр 36	Спектр 37	Спектр 38	Спектр 39	Спектр 40	Спектр 41	Спектр 42	Спектр 44	Спектр 43
	ZnO			PbSO ₄		PbO		ZnFe ₂ O ₄	
O	19,75	19,76	19,71	28.13	37.86	15,23	16,14	22,71	21,45
Si	0,00	0,00	0,33	0.92	0.22	0,65	0,49	1,11	0,92
S	0,20	0,41	0,00	12.18	18.32	3,03	4,84	0,61	0,00
Ca	0,00	0,00	0,47	7.78	17.74	1,88	0,49	0,63	0,71
Fe	0,45	1,11	1,14	2.53	1.65	5,55	3,54	46,58	42,77
Zn	78,62	76,05	76,20	7.60	4.52	11,47	8,20	28,36	31,21
Pb	0,99	2,66	2,14	40.86	19.68	62,19	66,29	0,00	2,94
Сумма	100,00	100,00	100,00	100.00	100.00	100,00	100,00	100,00	100,00

На рисунке 3.8 приведены карты распределения элементов в прокаленной вельц-окси, Образец 7, поле 2.

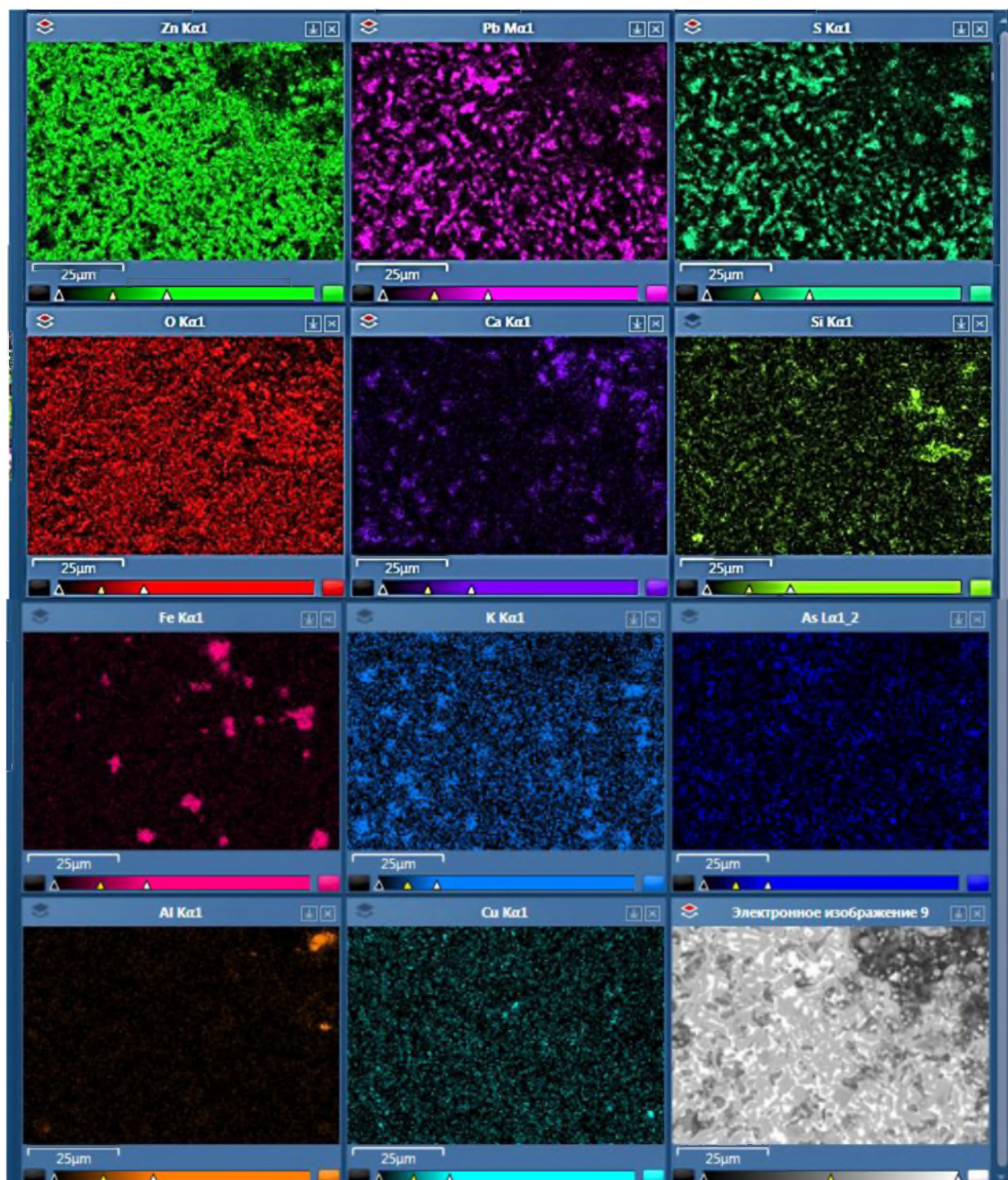
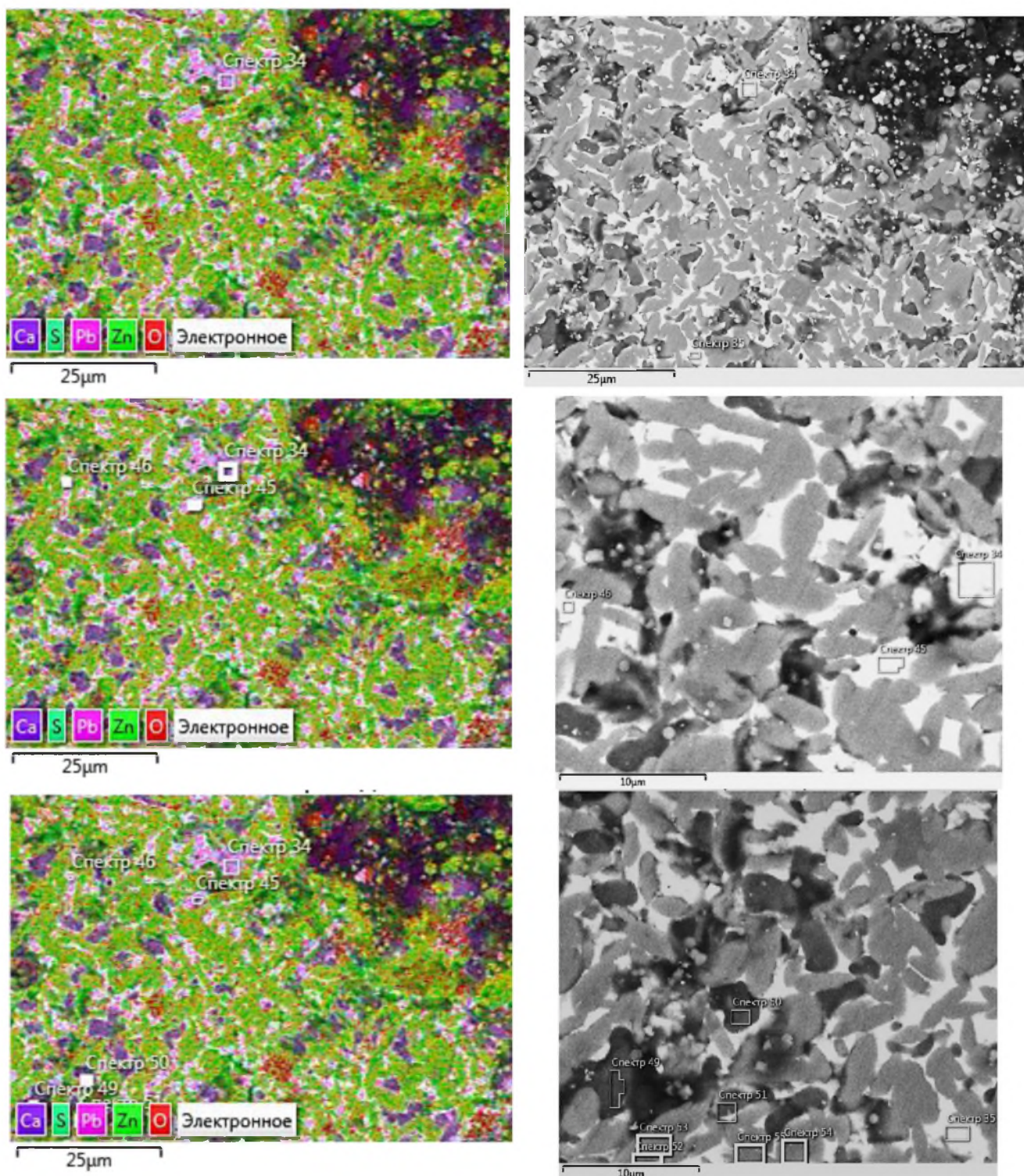


Рисунок 3.7 – Карта распределения элементов, Образец 7, поле 2

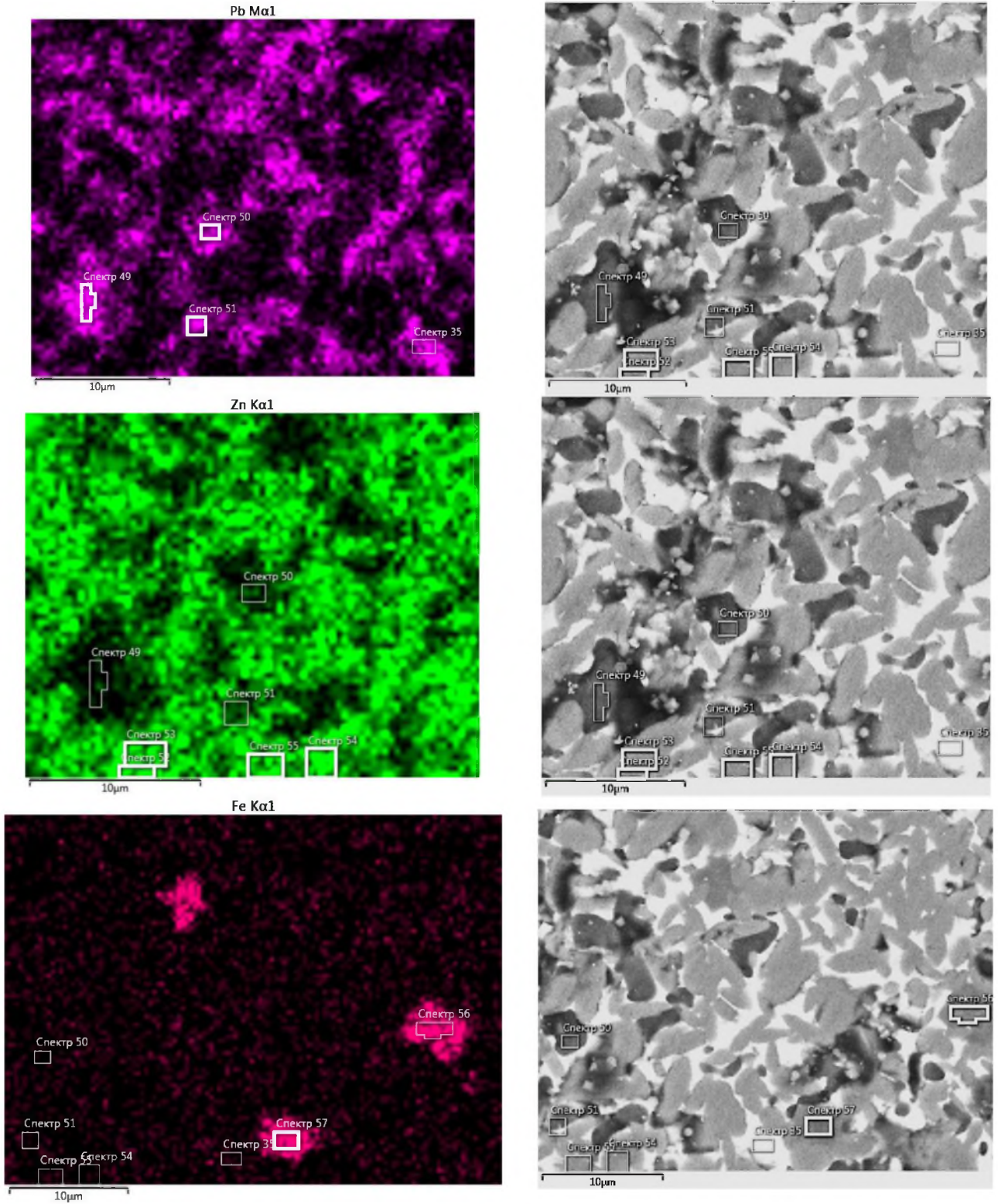
На рисунке 3.8 и в таблице 3.5 приведены результаты точечного анализа химического состава фаз в Образце 7, поле 2.



а) цветовая карта

б) отраженные электроны

Рисунок 3.8 (начало) – Координаты точечного РСМА фаз, Образец 7, поле 2



а) цветовая карта

б) отраженные электроны

Рисунок 3.8 (окончание) – Координаты точечного PCMA фаз, Образец 7, поле 2

Таблица 3.5 – Химический состав фаз, мас.%. Образец 7, поле 2

Элемент	Спектр 34	Спектр 35	Спектр 45	Спектр 46	Спектр 49	Спектр 50
	PbO + (ZnO)	PbO + (ZnO)	PbO	PbO + (ZnO + PbSO ₄)	PbSO ₄	
O	12,65	12,06	10,86	18,23	33,35	36,14
Si	3,04	1,98	3,09	2,28	0,65	2,14
S	0,95	0,00	0,00	4,98	15,69	15,88
Ca	0,41	1,24	1,52	1,42	11,11	8,15
Fe	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	1,30
Zn	7,14	16,52	0,00	11,74	9,90	20,90
Pb	75,81	68,20	83,51	61,35	29,30	15,49
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

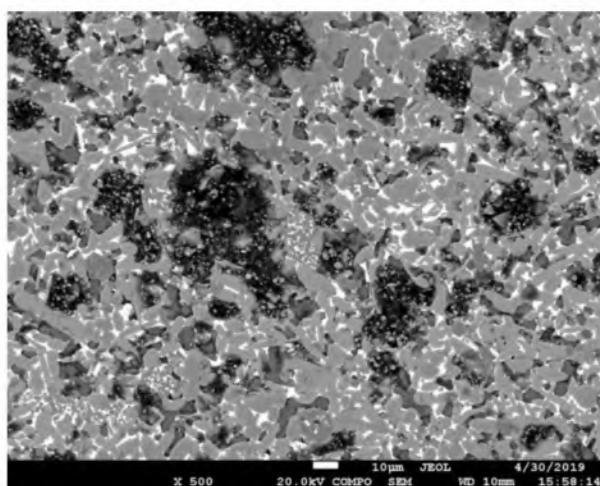
Элемент	Спектр 52	Спектр 53	Спектр 54	Спектр 55	Спектр 56	Спектр 57
	ZnO				ZnFe ₂ O ₄	
O	20,01	19,66	20,13	19,60	21,23	22,03
Si	0,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,97
S	0,00	0,00	0,49	0,00	0,07	0,00
Ca	0,87	1,53	0,00	0,05	1,86	0,32
Fe	0,00	0,61	0,31	0,07	37,96	48,51
Zn	78,28	75,87	78,80	79,79	38,88	28,18
Pb	0,43	2,21	0,26	0,49	0,00	0,00
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

По ассоциации элементов друг с другом идентифицируются следующие основные соединения:

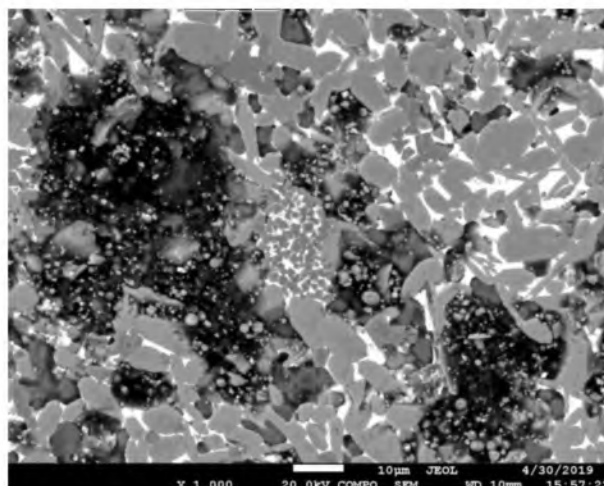
- цинк в ассоциации с кислородом, оксид цинка ZnO;
- цинк в ассоциации с железом и кислородом, феррит цинка ZnFe₂O₄;
- свинец в ассоциации с серой и кислородом, сульфат свинца PbSO₄.
- свинец в ассоциации с кислородом и примесью цинка, смесь PbO и ZnO.

3.2.4 Образец 8 (1160 °С)

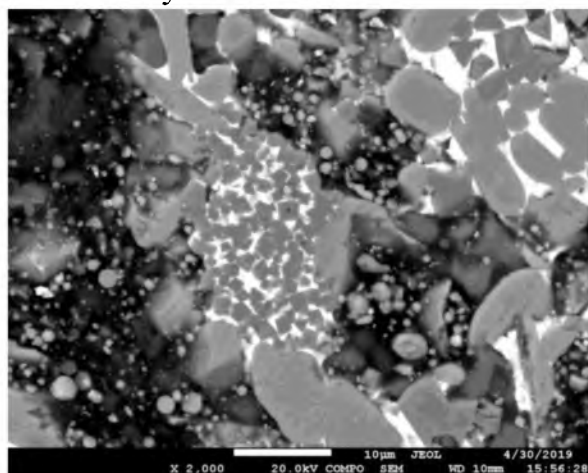
На рисунке 3.9 приведены фотографии микроструктуры вельц-окиси после обжига, при разных увеличениях.



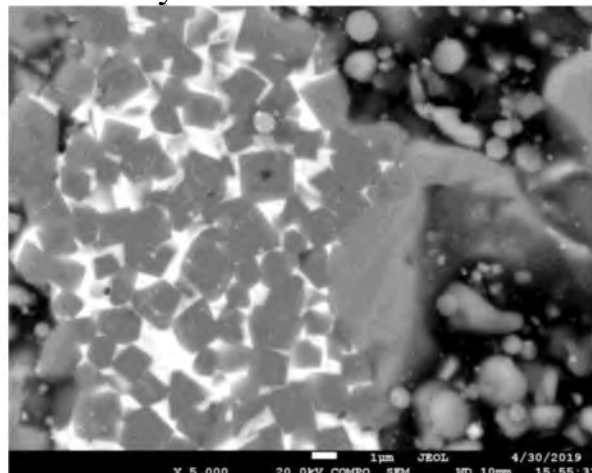
увеличение $\times 500$



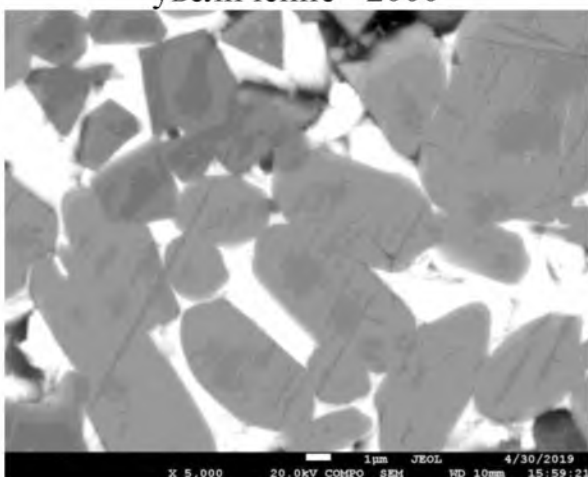
увеличение $\times 1000$



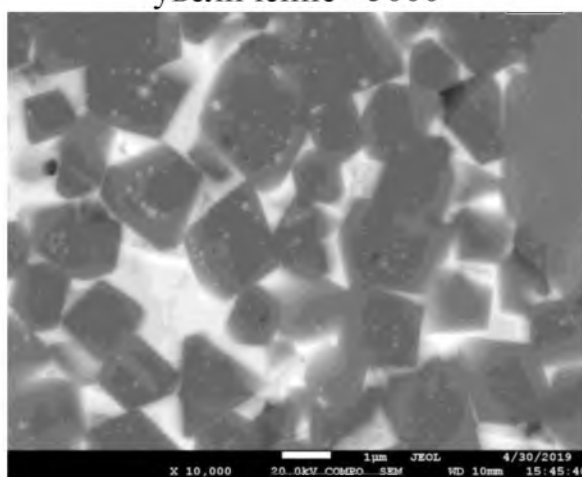
увеличение $\times 2000$



увеличение $\times 5000$



увеличение $\times 5000$



увеличение $\times 10000$

Рисунок 3.9– Микроструктура прокаленной вельц-окиси, Образец 8

На рисунках 3.10, 3.11 приведены карты распределения элементов в прокаленной вельц-окси.

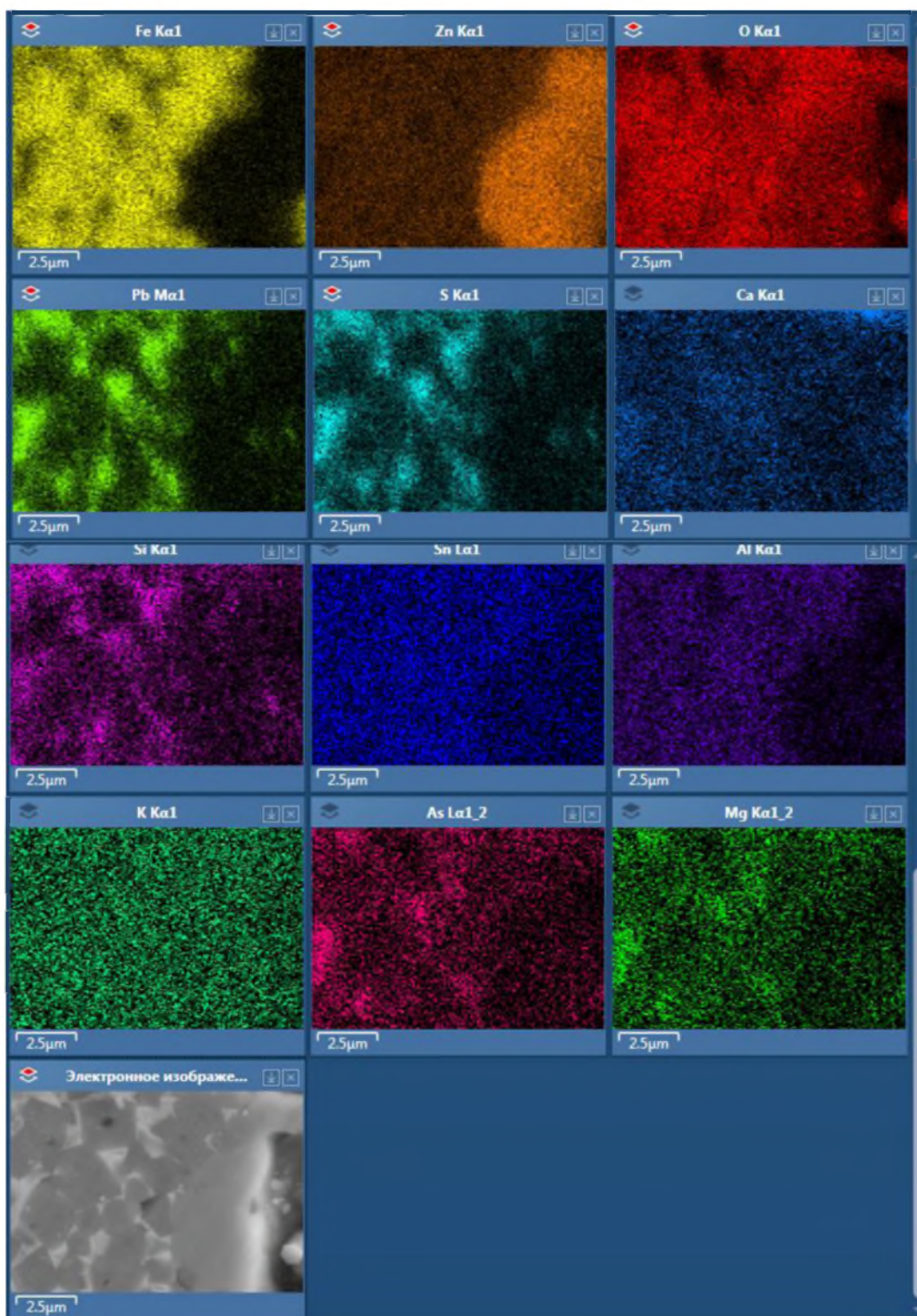
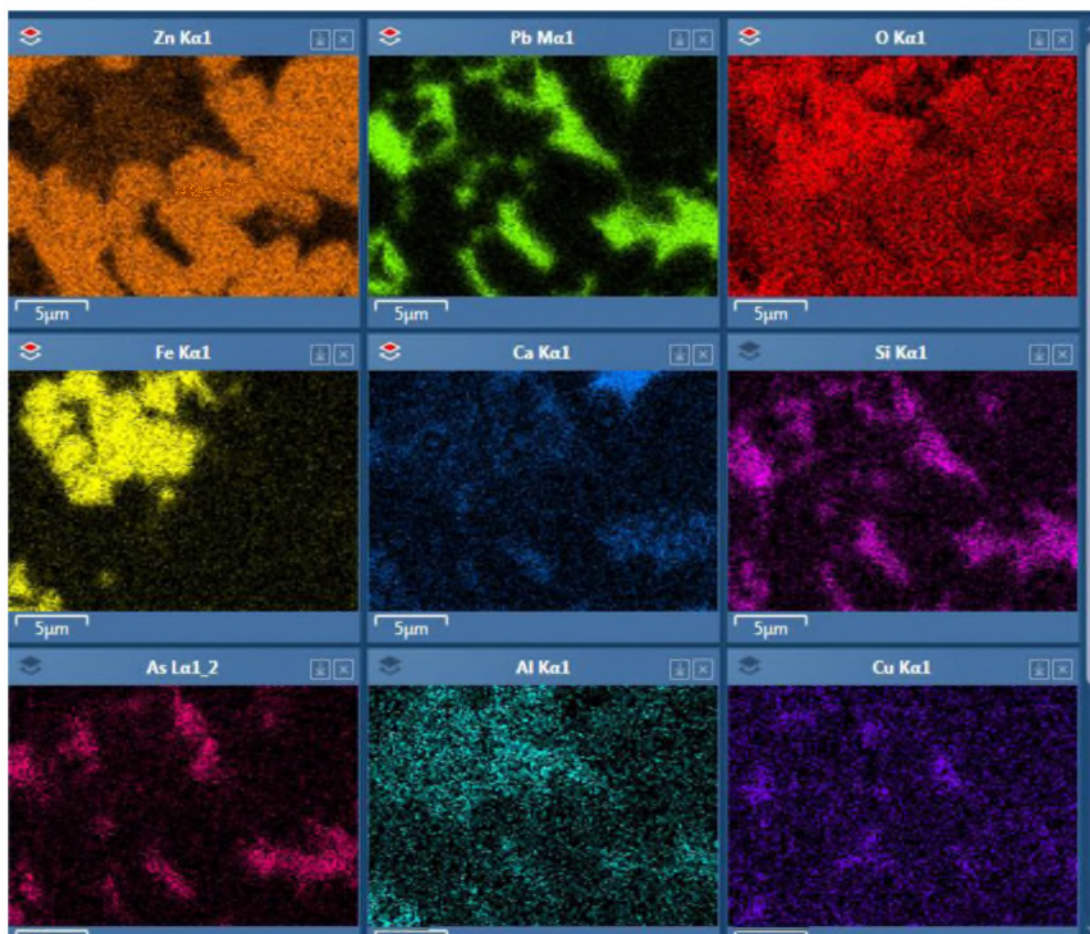
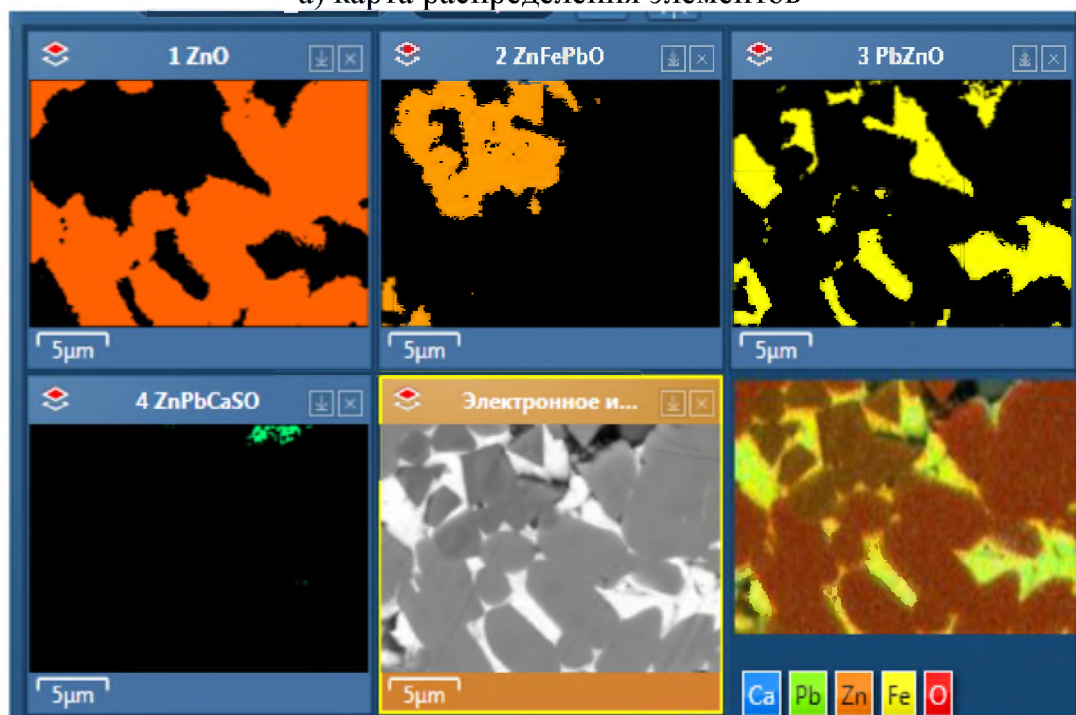


Рисунок 3.10 – Карта распределения элементов, Образец 8, поле 1



а) карта распределения элементов



б) карта распределения фаз

Рисунок 3.11 – Карта распределения элементов и фаз, Образец 8, поле 2

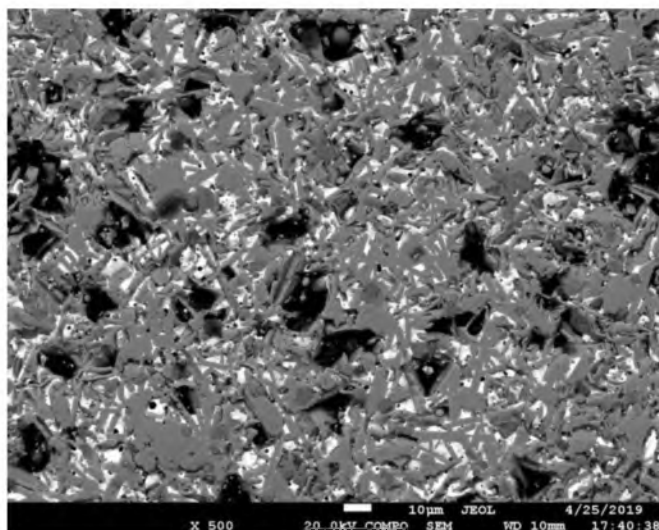
В таблице 3.6 приведены результаты анализа химического состава фаз в Образце 8, поле 2.

Таблица 3.6 – Химический состав основных фаз, мас.%. Образец 8, поле 2

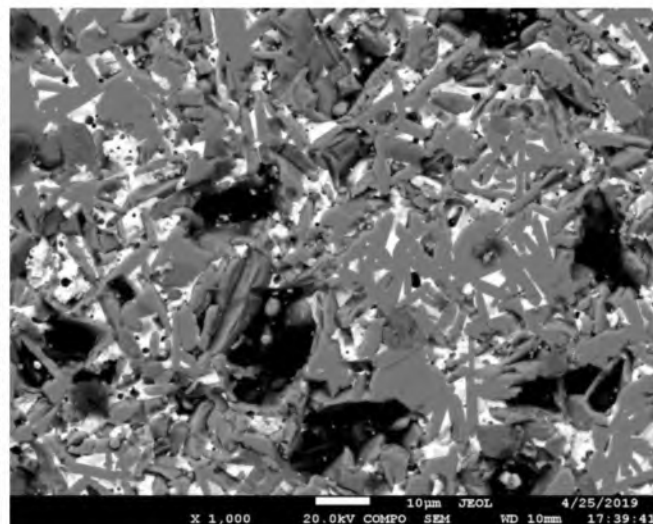
Элемент	Шифр фазы на рисунке		
	1 ZnO	2 ZnFePbO	3 PbZnO
	Вещество		
	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	PbO + ZnO
O	19,56	20,82	16,55
Mg	0,21	0,42	0,25
Al	0,16	1,55	0,25
Si	0,25	0,64	2,26
P	0	0,09	0,08
S	0,09	0,11	0,63
K	0,06	0,08	0,4
Ca	0,13	0,11	1,52
Mn	0,05	0,63	0,09
Fe	1,23	29,04	3,02
Cu	0,84	1,5	1,63
Zn	72,03	29,29	21,98
As	0,49	1,18	4,36
Cd	0,38	0,81	0,99
Sn	0,12	2,66	0,36
Pb	4,41	11,09	45,63
Сумма	100	100	100

3.2.5 Окатыш из печи прокаливания

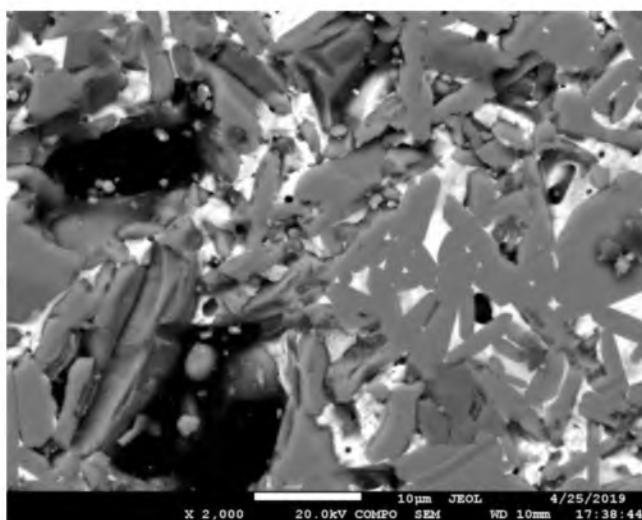
На рисунке 3.12 приведены фотографии микроструктуры окатыша обожженной вельц-окси после обжига, при разных увеличениях.



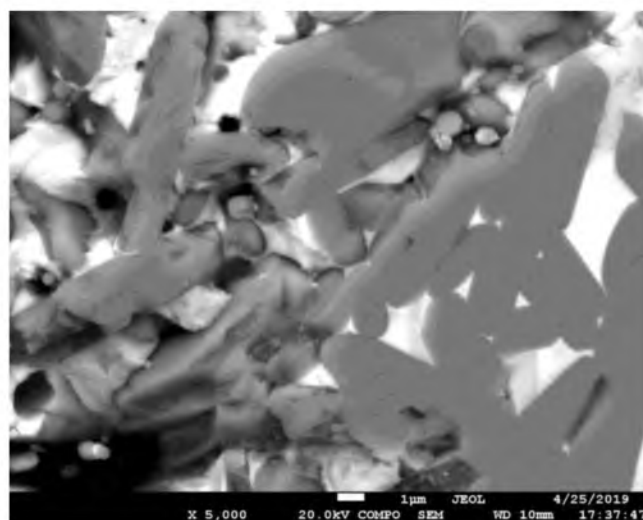
увеличение $\times 500$



увеличение $\times 1000$

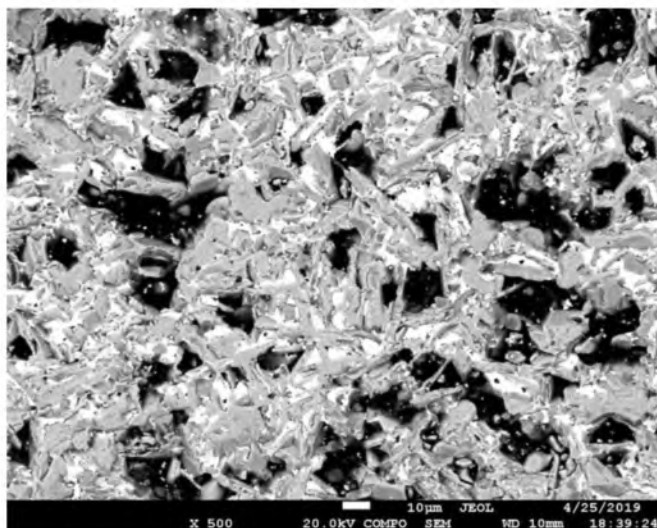


увеличение $\times 2000$

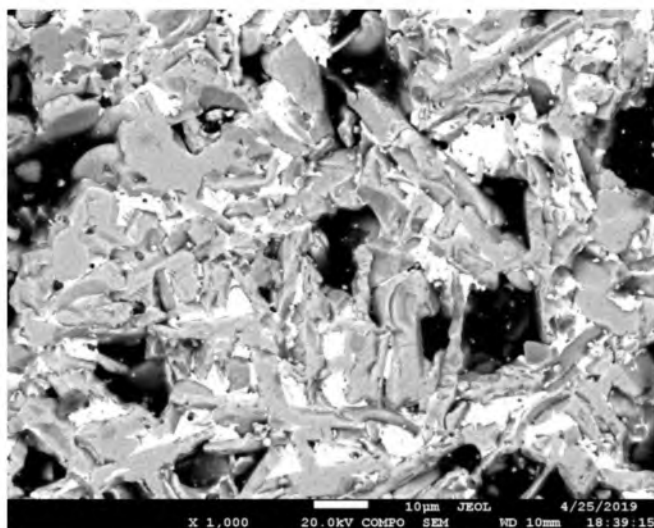


увеличение $\times 5000$

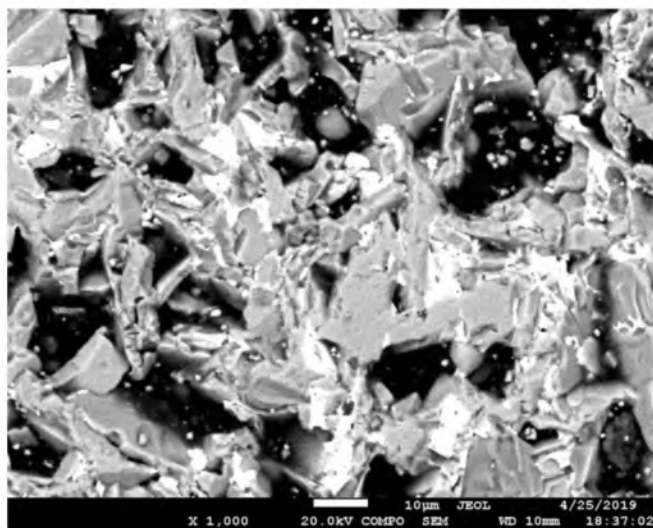
Рисунок 3.12 (начало) – Микроструктура окатыша из печи прокаливания, поле 1



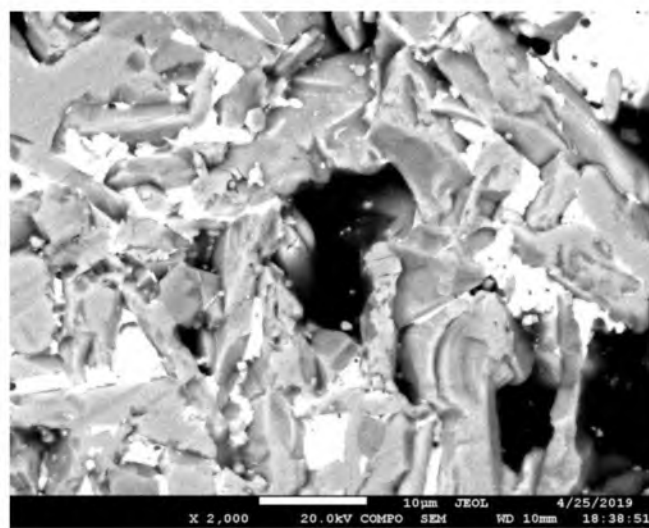
увеличение $\times 500$



увеличение $\times 1000$



увеличение $\times 1000$

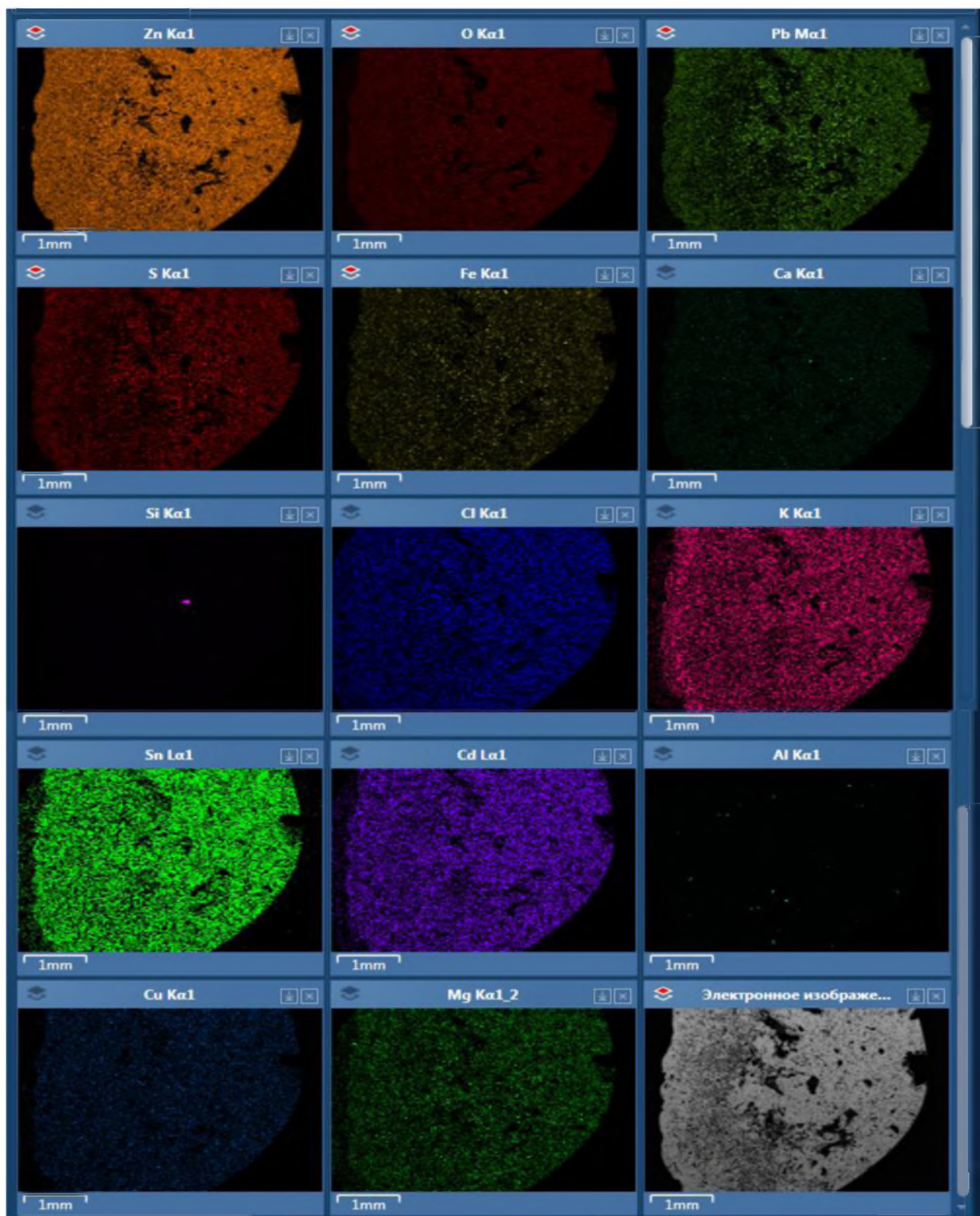


увеличение $\times 2000$

Рисунок 3.12 (окончание) – Микроструктура окатыша из печи прокаливания, поле 2

На рисунке 3.13 приведена карта распределения элементов в Окатыше, снятая при малом увеличении, на рисунке 3.14 и в таблице 3.7 – результаты определения химического состава в поверхностном («корка») слое окатыша и в сердцевине («середина») окатыша. По химическому составу «корка» и «середина» практически не отличаются, хотя в корке несколько меньше концентрация свинца и цинка, что проявляется как более серый цвет корки, чем светлая середина – в отраженных электронах.

На рисунке 3.15 приведена карта распределения элементов в средней части Окатыша, поле 4, снятая при большом увеличении, на рисунке 3.16 – карта распределения фаз, в таблице 3.8 – химический состав основных фаз.



а) карта распределения элементов

Рисунок 3.13 – Карта распределения элементов, Окатыш, поле 3



Рисунок 3.14 – Карта зон для определения химического состава внешней («корка») и внутренней («середина») частей окатыша, Окатыш, поле 3

Таблица 3.7 – Химический состав Окатыша, мас.%

Элемент	Суммарный	«Корка»	«Середина»
O	19,52	19,66	19,34
Mg	0,23	0,28	0,17
Al	0,68	0,66	0,47
Si	0,83	0,66	0,96
P	0,01	0	0,03
S	0,06	0,18	0,10
Cl	0,24	0,17	0,2
K	0,16	0,28	0,11
Ca	0,52	0,52	0,5
Fe	4,02	4,24	3,91
Cu	1,28	1,23	1,23
Zn	58,93	59,71	58,46
As	1,79	1,63	1,99
Cd	0,2	0,2	0,19
Sn	0,45	0,49	0,41
Pb	11,08	10,08	11,93
Сумма	100	100	100

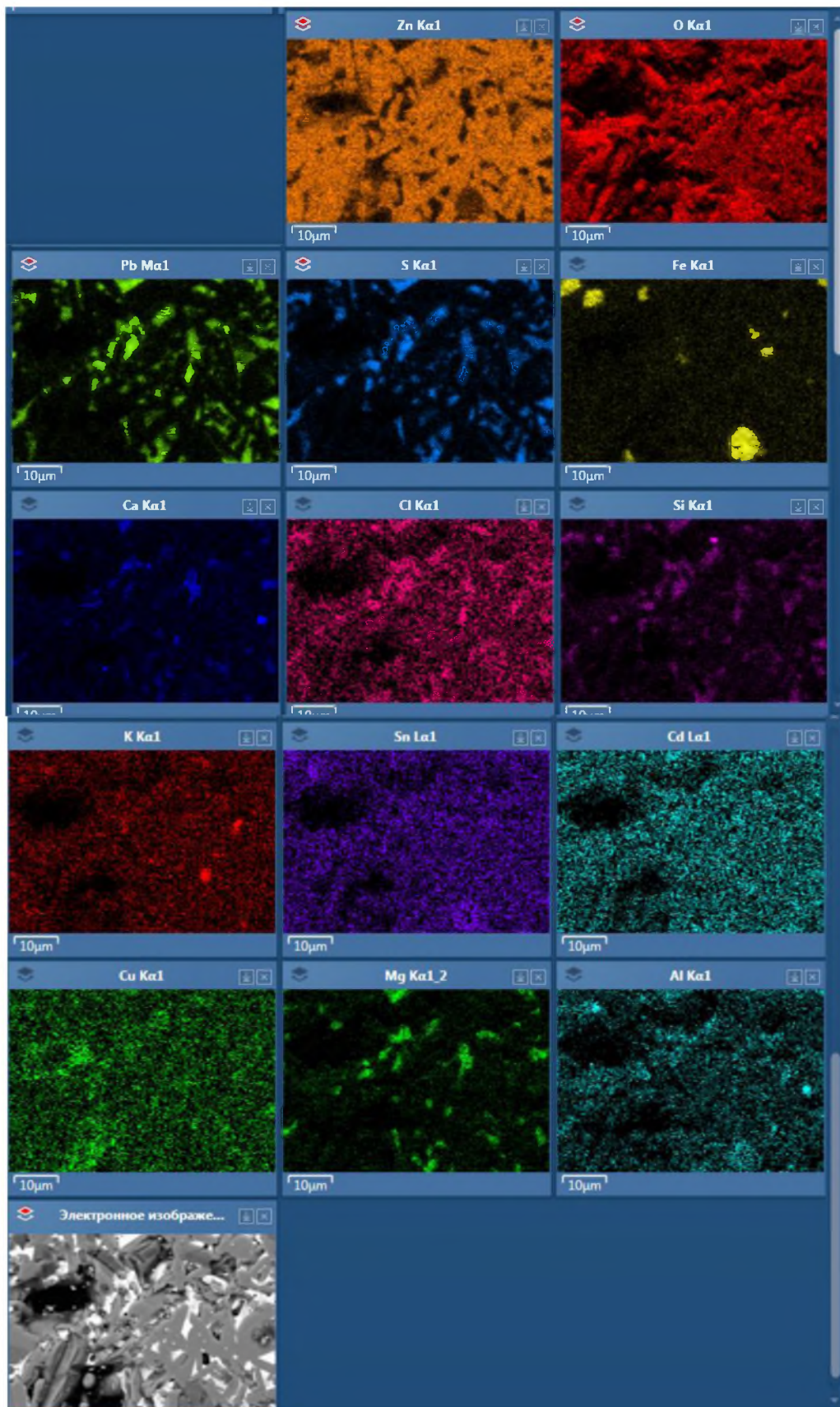


Рисунок 3.15 – Карта распределения элементов, Окатыш, поле 4

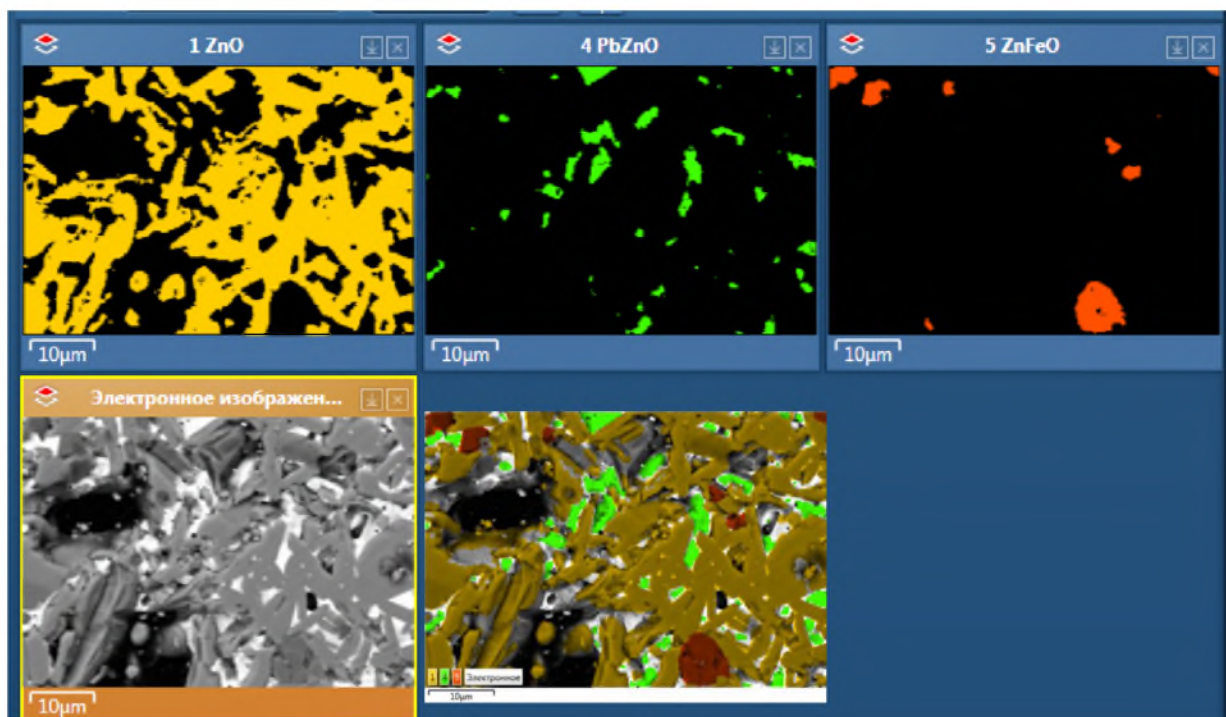


Рисунок 3.16 – Карта распределения фаз, Окамыш, поле 4

Таблица 3.8 – Химический состав основных фаз, мас.%. Окамыш, поле 4

Элемент	Шифр фазы на рисунке		
	1 ZnO	4 PbZnO	5 ZnFeO
	Вещество		
	ZnO	PbO + ZnO	ZnFe ₂ O ₄
O	19,49	14,81	21,77
Mg	0,17	0,56	0,4
Al	0,16	0,08	1,59
Si	0,23	1,83	0,19
P	0	0,08	0,11
S	0	0,02	0
Cl	0,13	0,76	0,09
K	0,07	0,29	0,15
Ca	0,08	2,22	0
Fe	1,12	1,04	31,93
Cu	0,56	1,09	0,9
Zn	73,23	15,34	38,09
As	0,48	8,3	0,35
Cd	0,15	0,62	0,03
Sn	0,22	0,2	2,86
Pb	3,89	52,76	1,56
Сумма	100	100	100

3.3 Обсуждение результатов

Состав исходной сырой вельц-окси. По результатам рентгеновского дифракционного анализа и результатам термодинамического моделирования состава вельц-окси основными веществами-компонентами сырой вельц-окси являются оксид цинка ZnO (≈ 70 – 80 мас.%), сульфат свинца $PbSO_4$ (≈ 10 – 15 мас.%) и феррит цинка $ZnFe_2O_4$ (≈ 4 – 8 мас.%). По результатам термодинамического моделирования показано (см. таблицу 2.2), что химические элементы, концентрация которых мала, могут входить в состав следующих соединений: $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 – менее 5 мас.% фаз в сумме. Из-за малых концентраций эти соединения не были обнаружены при рентгеновском дифракционном анализе. По результатам РСМА установлено, что хлор равномерно распределен в вельц-окси; сера преимущественно концентрируется в ассоциации со свинцом, т.е. входит в состав сульфата свинца.

Изменение химического состава вельц-окси в результате прокалки. В результате прокалки большая часть хлора (85–90 отн.%) удаляется из вельц-окси после прокалки уже при 800 °С. Сначала испаряются хлориды, затем цинк за счет восстановления оксида цинка примесями восстановителя (коксовой мелочи) в сырой вельц-окси, с последующим испарением цинка. В результате концентрация цинка в продукте уменьшается, а свинца увеличивается. Сульфат свинца начинает заметно распадаться на оксид свинца и оксиды серы после нагрева более 1000 °С, а заметное испарение оксида свинца возможно лишь после нагрева более 1250 °С. Сульфаты калия и натрия при нагреве до 1300 °С не разлагаются. Это может быть причиной небольшой остаточной концентрации неудаляемой серы в прокаленной вельц-окси.

Изменение агрегатного состояния фаз в результате прокалки. При низких температурах прокалки частицы вельц-окси представляют собой конгломерат основных фаз в тесном соединении друг с другом. По мере увеличения температуры прокалки, более 1000 °С, внутри частиц начинают формироваться микропоры; происходит обособление фаз оксида цинка и феррита цинка в виде иглоподобных и зерноподобных кристаллов, «склеенных» оксидной свинецсодержащей фазой. При температурах прокалки более 1000 °С сульфат свинца распадается с образованием оксида свинца. То, что фазы, содержащие оксид свинца, при температурах более 1000 °С находятся в жидком состоянии, следует из химического состава этих фаз (PbO , $PbO + ZnO$, $PbO + PbSO_4$, $PbO + SiO_2$) и из сопоставления химического состава фаз с диаграммами состояния соответствующих двойных систем, рисунок 3.17. При температурах более 900 °С оксидные свинецсодержащие фазы представляют собой либо жидкий оксид свинца, либо двухфазные системы – твердый ZnO плюс жидкий раствор PbO – ZnO .

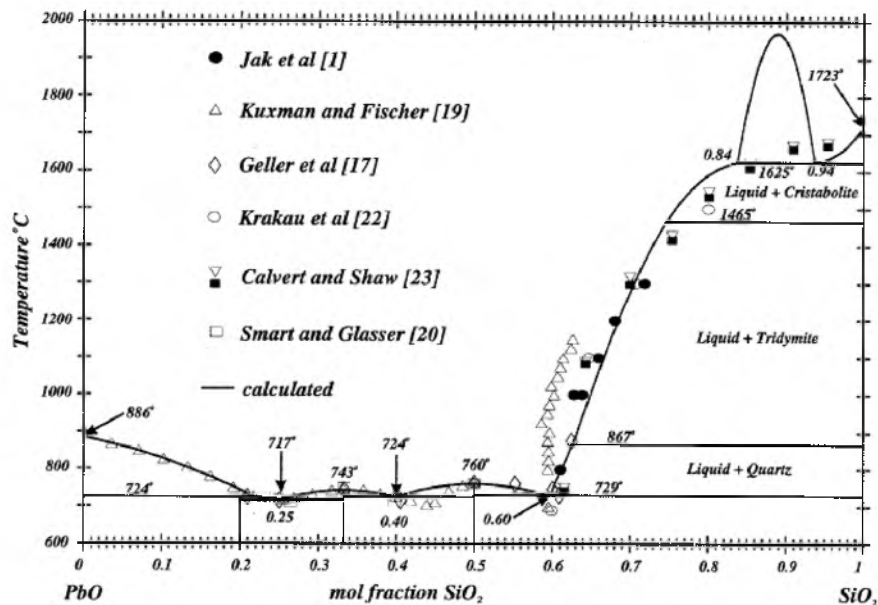
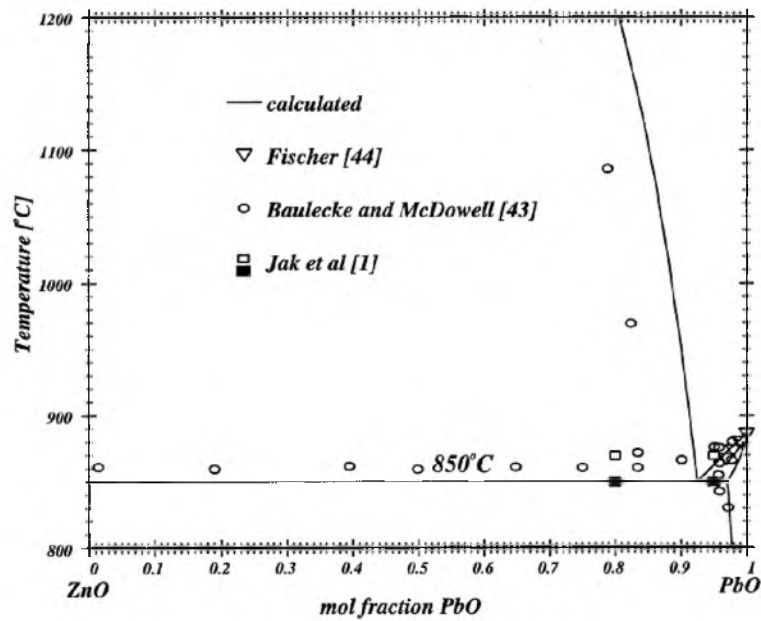


Рисунок 3.17 – Диаграммы состояния систем PbO–ZnO, PbO–SiO₂³

Во вращающейся обжиговой печи появление жидкой фазы приводит к окатыванию порошкового материала в гранулы (по аналогии с тарельчатым или барабанным гранулятором). В лабораторных условиях, при прокалке цилиндрических образцов, без механического воздействия, сохраняется исходная форма брикетов. Наблюдается лишь частичная усадка и увеличение прочности брикетов за счет «склеивания» зерен оксида и феррита цинка жидкой оксидной свинецсодержащей фазой.

³ – Jak, E. Thermodynamic Optimization of the Systems PbO-SiO₂, PbO-ZnO, ZnO-SiO₂ and PbO-ZnO-SiO₂ / E. Jak, S. Degterov, P. Wu, P.C. Hayes, and A.D. Pelton // Metallurgical And Materials Transactions B. – 1997. – V. 28B. – December. – P. 1011-1018.

Выводы по разделу три

Выполнено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры образцов прокаленной вельц-оксида. Выполнен рентгеноспектральный микроанализ общего состава образцов прокаленной вельц-оксида и состава фаз вельц-оксида.

В результате прокаливания большая часть хлора (85–90 отн.%) удаляется из вельц-оксида после прокаливания уже при 800 °С. Сера удаляется незначительно – от 1,58 до 1,0...1,2 мас.%, что можно объяснить ограничением по температуре прокаливания 1160 °С, что не позволяет сульфату свинца разложиться полностью. В образцах вельц-оксида, прокаленного в промышленных условиях ПАО «ЧЦЗ» при температуре около 1300 °С, сера практически отсутствует, т.е. сульфат свинца $PbSO_4$ разложился полностью до оксида свинца PbO . Наличие легкоплавкого оксида свинца облегчает условия образования окатышей в вельц-печи.

Выполнен оценочный пересчет химического состава прокаленного при 1160 °С вельц-оксида по химическим элементам на состав по доминирующим веществам с использованием программы термодинамического моделирования «ТЕРРА», получены следующие результаты:

Вещество	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	Zn ₂ SiO ₄	PbSO ₄	PbO	PbCl ₂	K ₂ SO ₄	Сумма
мас.%	59,40	12,18	13,24	9,22	4,55	0,01	1,41	100,00

С точки зрения микроструктуры прокаленные образцы вельц-оксида состоят из микроконгломератов, представляющих собой кристаллиты фаз оксида цинка, феррита и силиката цинка, «склеенных» между собой жидкой (при температурах прокаливания) фазой, содержащей оксид свинца.

Сделан вывод, что во вращающейся обжиговой печи появление жидкой фазы на основе оксида свинца PbO приводит к окатыванию порошкового материала в гранулы (по аналогии с тарельчатым или барабанным гранулятором).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие результаты.

Установлен химический и фазовый составы исходной сырой вельц-окси и конденсированных продуктов обжига вельц-окси, полученных в производственных условиях ПАО «ЧЦЗ». Исходная вельц-окись содержит порядка 60–65 мас.% цинка, 8–12 мас.% свинца, 0,8–1,5 мас.% хлора, 1,5–2,0 мас.% серы. Основными веществами исходной вельц-окси являются оксид цинка ZnO (≈ 70 –80 мас.%), сульфат свинца $PbSO_4$ (≈ 10 –15 мас.%), феррит цинка $ZnFe_2O_4$ (≈ 4 –8 мас.%). Химические элементы, концентрация которых мала, могут входить в состав следующих соединений: $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 – менее 5 мас.% фаз в сумме.

Выполнено термодинамическое моделирование химических превращений с компонентами вельц-окси при нагреве. Установлено, что $ZnCl_2$ должен полностью испаряться в интервале температур 500–670 °С; $PbCl_2$ – в интервале температур 620–860 °С. Распад сульфатов на конденсированный оксид металла и газообразные оксиды серы реализуется в следующих интервалах температур: $ZnSO_4$ – от 760 до 940 °С; $PbSO_4$ – от 1000 до 1260 °С.

Выполнены дериватографические исследования прокалики сырой вельц-окси и лабораторные эксперименты по прокатке образцов сырой вельц-окси при температурах 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1110 и 1160 °С. Установлено, что уменьшение массы исходной вельц-окси в результате распада и испарения отдельных компонентов составляет 10 мас.% при нагреве до 1300 °С.

Выполнено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры образцов прокаленной вельц-окси. Выполнен рентгеноспектральный микроанализ общего состава образцов прокаленной вельц-окси и состава фаз вельц-окси. В результате прокалики большая часть хлора (85–90 отн.%) удаляется из вельц-окси после прокалики уже при 800 °С. Основными веществами в прокаленной вельц-окси являются: оксид цинка ZnO (≈ 55 –65 мас.%), феррит цинка $ZnFe_2O_4$ (≈ 10 –15 мас.%), силикат цинка Zn_2SiO_4 (≈ 10 –15 мас.%), оксид свинца PbO (≈ 4 –10 мас.%), возможно присутствие недоразложившегося сульфата свинца, до 5–10 мас.%. Прокаленные образцы вельц-окси состоят из микроконгломератов, представляющих собой кристаллиты фаз оксида цинка, феррита и силиката цинка, «склеенных» между собой жидкой (при температурах прокалики) фазой, содержащей оксид свинца.

Сделан вывод, что во вращающейся вельц-печи появление жидкой фазы на основе оксида свинца PbO приводит к окатыванию порошкового материала в гранулы (по аналогии с тарельчатым или барабанным гранулятором).

Цель работы, – установить возможные причины образования окатышей при прокатке сырой вельц-окси во вращающейся печи, – достигнута; задачи решены.

Результаты работы могут быть использованы в производственных технологиях для совершенствования и модернизации процесса прокаливания вельц-окси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Переработка сырья тяжелых цветных металлов с комплексным их извлечением: Науч.тр. / Козлов П.А., Ходов Н.В., Сапрыгин А.Ф. и др. ВНИИцветмет. — Усть-Каменогорск, 1991. — С. 85-89.
2. Козлов, П.А. Вельц-процесс. — / П.А. Козлов. — М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2002. — 176 с.
3. Лакерник, М.М. Металлургия цинка и кадмия / М.М. Лакерник, Г. И. Пахомова — М.: Металлургия, 1969. — 486 с.
4. Казанбаев, А.А. Разработка усовершенствованной технологии переработки кеков цинкового производства с извлечением индия. Автореф.канд. дис. // А.А. Казанбаев — М., Гинцветмет, 2000.
5. Кечин, В.А. / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский // Цинковые сплавы — М.: Металлургия, 1986. 247 с.
6. Зайцев, В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. — М.: Металлургия, 1985. — 263 с.
7. Лакерник, М.М. Металлургия кадмия и цинка / М.М. Лакерник, Т.Н. Пахомова. — М.: Металлургия, 1969. — 488 с.
8. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. — М.: Металлургия, 1963. — 288 с.
9. Снурников, А.П. / А.П. Снурников // Цветные металлы — 1958.- № 2.— С.36-39.
10. Салин, А.Л. / А.Л. Салин // Цветные металлы — 1964.— № 7.— С. 46-51.
11. Шевцов, Б.И. / Б.И. Шевцов, П.И. Кубышев, А.А. Черепивский, Ю.Ю. Богданов // Цветные металлы — 1970.— № 10. — С. 18-20.
12. Кершанская, Л.И. / Л.И. Кершанская, Т.Д. Зеленина, И.И. Кершанский // Цветная металлургия (Бюл. ин-та «Цветметинформация»).— 1969.— № 1.— С. 25.
13. Кершанский, И.И. / И.И. Кершанский, Л.П. Кершанская, И.Г. Вихарев, Т.П. Зеленина // Цветные металлы — 1970 — № 11— С. 4-9.
14. Малкин, С.А. / С.А. Малкин, Н.И. Ватутин, Л.Н. Гогина // Цветные металлы — 1975.— № 3.— С. 27-29.
15. Response surface optimization of process parameters for the removal of F and Cl from zinc oxide fume by microwave sulphating roasting / T. Hu, Z. Li, C. Liu, L. Zhang, J. Peng, B. Wang/ J. South. Afr. Inst. Min. Metall. — 2016. — 116(1). — P.35-42.
16. Zenki, M. Repetitive determination of chloride using the circulation of the reagent solution in closed flow-through system / M. Zenki, Y. Iwadou // Talanta. — 2002. — 58(6). — P.1055-1061.
17. Microwave synthesis of zinc hydroxy sulfate nanoplates and zinc oxide nanorods in the classroom / R.M. Dziedzic, A.L. Gillian-Daniel, G.M. Petersen, K.J. Martínez-Hernández // J. Chem.Educ. — 2014. — 91(10). — P.1710-1714.
18. European commission joint research centre, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries. — 2014. — P.622-624.
19. Report on Best Available Techniques (BAT) in German Zinc and Lead

- production. – University of Karlsruhe (TH), Karlsruhe. – 1999. – P. 34-36.
20. “2sDR” – Process development of a sustainable way to recycle steel mill dusts in the 21st century // G. Rösler, C. Pichler, J. Antrekowitsch, S. Wegscheider. – JOM 66. – 2014. – P.1721-1729.
 21. Zinc and residue recycling / J. Antrekowitsch, S. Steinlechner, A. Unger, G. Rösler, C. Pichler, R. Rumpold // Handbook of Recycling. – 2010. – P.113-124.
 22. Buarzaiga, M. An investigation of failure mechanism of aluminium cathode in zinc electrowinning cells //PhD Thesis, University of British Columbia, Toronto (Canada). – 1999. – 35 p.
 23. Antuñano N. Fluoride removal from Double Leached Waelz Oxide leach solutions as alternative feeds to Zinc Calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process / N. Antuñano, J.F. Cambra, P.L. Arias // Hydrometallurgy. – 2016. – 161. – P.65-70.
 24. Ding, Y. The Purification of Crude Zinc Oxide Using Scrubbing / Y. Ding, L. Chih-Chien,T // Magnetic Separation, and Leaching Processes, Separation Science and Technology. – 2015. – V.50. – N15. – P.2405-2414.
 25. Patent EP 0773301 A1, Hydrometallurgical treatment for the purification of Waelz oxides through lixiviation with sodium carbonate. – 1997.
 26. Козлов, П.А. Вельц-процесс / П.А. Козлов – М.: Руда и металлы, 2002. – 176 с.
 27. Создание технологии прокалки вельц-оксида с использованием крупно-габаритной трубчатой печи / А.М. Паньшин, П.А. Козлов, А.В. Затонский, О.В. Гизатулин, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2010. – № 5. – С.17-20.
 28. Кинетический анализ возгонки галогенидов в трубчатых печах / А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин, В.Н. Вяткин // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С.45-47.
 29. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц – комплексе ОАО «ЧЦЗ» / А.М. Паньшин, П.А. Козлов, А.В. Затонский, Д.А. Ивакин, Л.И. Леонтьев, В.Г. Дюбанов // Экология и промышленность России. – 2012. – № 11. – С.4-6.
 30. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Хлорид_свинца\(II\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Хлорид_свинца(II)).
 31. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Фторид_свинца\(II\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Фторид_свинца(II)).
 32. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусков. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
 33. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. – Челябинск: Изд-во Южно-Уральского государственного университета, 1999. – 256 с.
 34. Алемасов, В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1. Методы расчета / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегаллин, А.П. Тишиндр. – М.: Изд-во АН СССР, 1971. – 266 с.
 35. HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Outokumpu research, Finland, 1993.
 36. Набойченко, С.С. Расчеты гидрометаллургических процессов: учебное

пособие // С.С. Набойченко, А.А. Юнь. – М.: МИСИС, 1995. – 428 с.

37. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with this extensive Thermochemical Database [Электронный ресурс] / Outotec Research Oy Information Service, Finland. Режим доступа: www.outotec.com/hsc. Загл. с экрана.