

**ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛАР**DOI: <https://doi.org/10.37788/2020-2/89-93>

УДК 669.168

**Г.Е. Каратаева**, кандидат технических наук, доцент

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова (г.Шымкент, Республика Казахстан)

E-mail: karataevage@mail.ru

**В.М. Шевко**, доктор технических наук, профессор

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова (г.Шымкент, Республика Казахстан)

E-mail: shevkovm@mail.ru

**А.Д. Бадикова**, магистр, младший научный сотрудник

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова (г.Шымкент, Республика Казахстан)

E-mail: sunstroke\_91@mail.ru

**Г.К. Акижанова**, магистр, старший преподаватель

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар, Республика Казахстан)

E-mail: gmyktybaeva@mail.ru

**Извлечение цветных металлов  
из пылей конвертерного сталеплавильного производства**

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследований о влиянии температуры и давления на хлоридовозгонку цинка и свинца из конверторных пылей производства стали. В настоящее время объективной необходимостью является разработка технологий утилизации пыли конвертерного производства стали, с дальнейшим применением ее в производстве и получением попутной продукции. Применение пылей позволяет не только экономить природное сырье, а также повышает эффективность производства и улучшает экологическую обстановку. Содержание цветных металлов в пылях затрудняет их переработку и использование при агломерации или в доменном производстве, при этом содержание железа в конверторных пылях (шламах) позволяет применять их как перспективное металлургическое сырье. Поэтому для более полной переработки пылей предлагается извлечение из них цветных металлов. Цель настоящей работы заключалась в определении возможности извлечения цинка и свинца из шламов конвертерного производства методом хлоридовозгонки. В работе использовалась пыль, содержащая 86,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % FeO, 0,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6 % CaO, 0,9 % MgO, 1,1 % MnO, 0,8 % SiO<sub>2</sub>, 4,4 % ZnO, 0,5 % PbO. Исследование проводилось в интервале температур 200-1600 °С и давлениях 0,01; 0,1 и 1 бар на основе проведения полного термодинамического анализа с использованием программного комплекса HSC – 5.1. финской металлургической компанией «Outokumpu», основанного на принципе минимума энергии Гиббса. По результатам проведенных исследований установлено, что при нормальном давлении хлоридовозгонка свинца начинается при температуре 600 °С, а цинка – при 900 °С: уменьшение давления до 0,01 бар снижает температуру соответственно до 500 °С и 700 °С; хлоридовозгонка свинца в равных условиях происходит более полно, чем цинка; для достижения хлоридовозгонки цинка на уровне 90-96 % процесс необходимо проводить при 1145-1200 °С и давлении от lgP=-2 до 1,2 бар, при этом степень хлоридовозгонки свинца составляет 99,8-100 %.

**Ключевые слова:** пыль, хлоридовозгонка, термодинамическое моделирование, комплекс «HSC- 5.1», свинец, цинк

**Введение.** При конвертерном производстве стали удельный выход шламов составляет 1-3 %, сухой остаток шлама содержит: 39-78 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6-67 % FeO, 2-14 % CaO, 1,4-2,9 % SiO<sub>2</sub>, 0,1-1,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,5-2,0 % MnO, 0,7-4,3 % C, а также в небольших количествах K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F, Cl. В шламах также содержится и цветные металлы: 0,05-4,1 % Zn, 0,03-0,8 % Pb. В настоящее время шламы после обезвоживания в основном добавляют в шихту агломерации. На некоторых заводах Японии, США и Германии сталеплавильные шламы перерабатываются совместно с доменным шламом пирометаллургическим методом в присутствии восстановителя. Цинк при этом отгоняется, а окатыши используются в доменном производстве [1]. Несмотря на то, что такая технология освоена на нескольких предприятиях, ее нельзя отнести к рациональной, т.к. она не позволяет удалить весь свинец, который неизбежно будет накапливаться в домне.

Цель настоящей статьи заключалась в определении возможности извлечения Zn и Pb из обезвоженных шламов конвертерного производства методом хлоридовозгонки. Пыль содержит: 86,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % FeO, 0,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6 % CaO, 0,9 % MgO, 1,1 % MnO, 0,8 % SiO<sub>2</sub>, 4,4 % ZnO, 0,5 % PbO.

**Материалы и методы.** Исследование проводилось в интервале температур 200-1600 °С и давлениях 0,01; 0,1 и 1 бар на основе проведения полного термодинамического анализа с использованием программного комплекса HSC – 5.1. финской металлургической компанией «Outokumpu», позволяющего

на основе принципа минимума энергии Гиббса определить влияние температуры, давления, соотношения исходных компонентов на равновесное распределение элементов в системе между исходными и конечными компонентами, по следующим формулам [2]:

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

при ограничениях в виде:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j &= b_i \\ \sum_{j=1}^{La} X_j &= X_a \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где  $f$  – общее число фаз системы;

$b_i$  – общее число молей независимого компонента  $i$  в системе;

$C_j$  – эмпирическая термодинамическая функция;

$X_a$  – общее число молей фазы в системе;

$X_j/X_a$  – мольная доля зависимого  $j$ - компонента в фазе  $a$ .

Равновесное распределение элементов проводится по разработанному нами алгоритму [3].

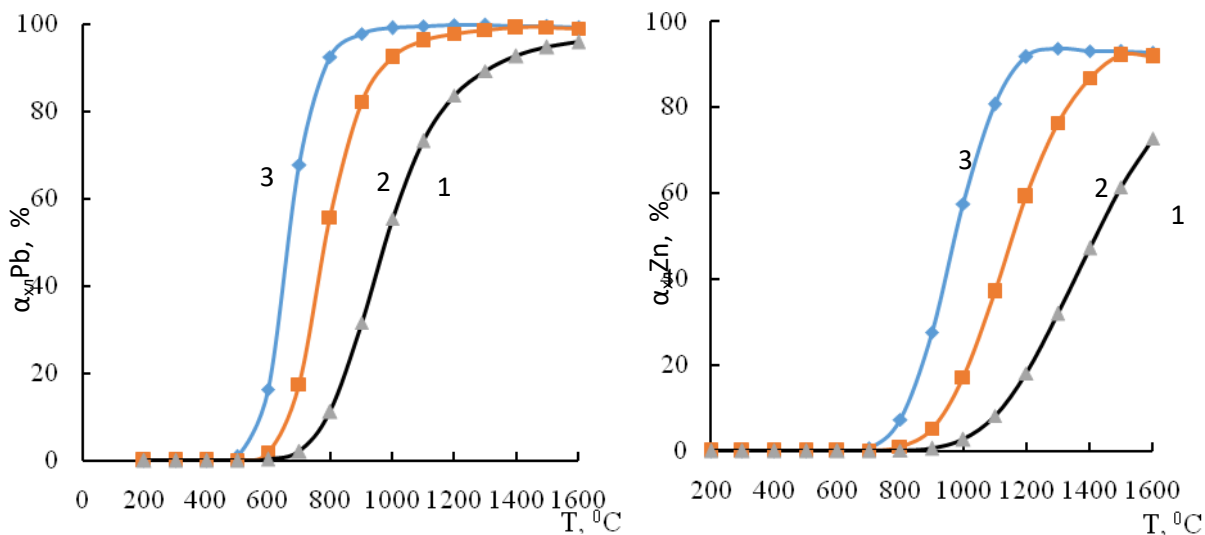
**Результаты.** На рисунке 1 показано влияние температуры на суммарную равновесную степень распределения свинца и цинка в хлоридовозгоны  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  и  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$  в системе конвертерная пыль –  $\text{CaCl}_2$  при давлениях 0,01; 0,1 и 1 бар.

Из рисунка 1(1) видно, что с увеличением давления от 0,01; 0,1 и 1 бар при постоянной температуре степень извлечения свинца в хлоридные возгоны уменьшается и достигает максимума 99,8 % (1200 °C, P = 0,01 бар), 99,3 % (1500 °C, P = 0,1 бар) и 95,9 % (1600 °C, P = 1 бар) соответственно.

Из рисунка 2(2) видно, что с увеличением давления от 0,01; 0,1; 1 бар степень извлечения цинка в хлоридовозгоны уменьшается и достигая максимума соответственно 93,6 % при 1300 °C (P = 0,01 бар), 92,0 % при 1500 °C (P=0,1 бар) и 72,7 % при 1600 °C (P = 1 бар).

Из рисунка 1 видно, что степень хлоридовозгонки Pb больше хлоридовозгонки Zn. Поэтому технологические параметры переработки пылей во многом определяются поведением цинка.

Для отгонки цинка в газовую фазу в виде хлорида цинка температуру необходимо поддерживать на уровне 1300-1400 °C.



1 – 1 бар, 2 – 0,1 бар, 3 – 0,01 бар

Рисунок 1 – Влияние температуры на равновесную степень хлоридовозгонки свинца и цинка в системе конвертерная пыль –  $\text{CaCl}_2$

Для оптимизации технологических параметров одновременной хлоридовозгонки Zn и Pb была проведена серия исследований методом планирования с использованием планов второго порядка – метода Бокса-Хантера [4]. Параметры оптимизации –  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  и  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$ . Независимые факторы – температура (T, °C) и давление (lgP, бар). В таблице 1 показана матрица и результаты исследований.

Таблица 1 – Матрица планирования и результаты исследований хлоридовозгонки цинка и свинца из конвертерных пылей сталеплавильного производства

| Уровни             | №  | Переменные   |       |                     |               | $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$ , % | $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$ , % |
|--------------------|----|--------------|-------|---------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                    |    | кодированные |       | натуральные         |               |                                   |                                   |
|                    |    | $X_1$        | $X_2$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\lg P$ , бар |                                   |                                   |
| Основной           | 1  | -1           | -1    | 1030                | -0,71         | 96,6                              | 65,9                              |
|                    | 2  | +1           | -1    | 1170                | -0,71         | 99,0                              | 80,0                              |
|                    | 3  | -1           | +1    | 1036                | -0,29         | 77,2                              | 3,6                               |
|                    | 4  | +1           | +1    | 1170                | -0,29         | 81,6                              | 23,7                              |
| «Звездный»<br>план | 5  | +1,41        | 0     | 1200                | -1,0          | 99,0                              | 61,0                              |
|                    | 6  | -1,41        | 0     | 1000                | -1,0          | 90,8                              | 19,3                              |
|                    | 7  | 0            | -1,41 | 1100                | 0,0           | 71,1                              | 5,9                               |
|                    | 8  | 0            | -1,41 | 1100                | -2,0          | 99,9                              | 81,3                              |
| Центр              | 9  | 0            | 0     | 1100                | -1,0          | 94,0                              | 40,0                              |
|                    | 10 | 0            | 0     | 1100                | -1,0          | 94,6                              | 38,4                              |
|                    | 11 | 0            | 0     | 1100                | -1,0          | 95,9                              | 43,1                              |
|                    | 12 | 0            | 0     | 1100                | -1,0          | 94,2                              | 42,5                              |
|                    | 13 | 0            | 0     | 1100                | -1,0          | 98,0                              | 38,1                              |

Используя результаты, приведенные в таблице 1, мы [4] получили уравнения регрессий  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb} = f(T, \lg P)$  и  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn} = f(T, \lg P)$ , которые имеют вид:

$$\alpha_{\text{хл}}\text{Pb} = -61,30 + 0,196 \cdot T - 45,775 \cdot \lg P - 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 9,946 \cdot \lg P + 0,011 \cdot T \cdot \lg P; \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{хл}}\text{Zn} = -152,837 + 0,09 \cdot T - 64,54 \cdot \lg P - 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,888 \cdot \lg P + 0,0296 \cdot T \cdot \lg P. \quad (4)$$

Уравнения адекватные, так как для  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  расчетный критерий Фишера (5,94) меньше табличного (6,59), а для  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$  соответственно 6,288 и 6,59.

**Обсуждение.** На основании уравнений 3 и 4 по [5] построены объемный вариант поверхностей откликов ( $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  и  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$ ) и их горизонтальные разрезы. На рисунке 2 показана совмещенная картина горизонтальных сечений поверхностей откликов, из которого следует, что для достижения  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$  90-96 % процесс необходимо проводить при 1145-1200 °C и  $\lg P$  от -2 до -1,2 бар. В этом случае свинец отгоняется почти нацело (99,8-100 %).

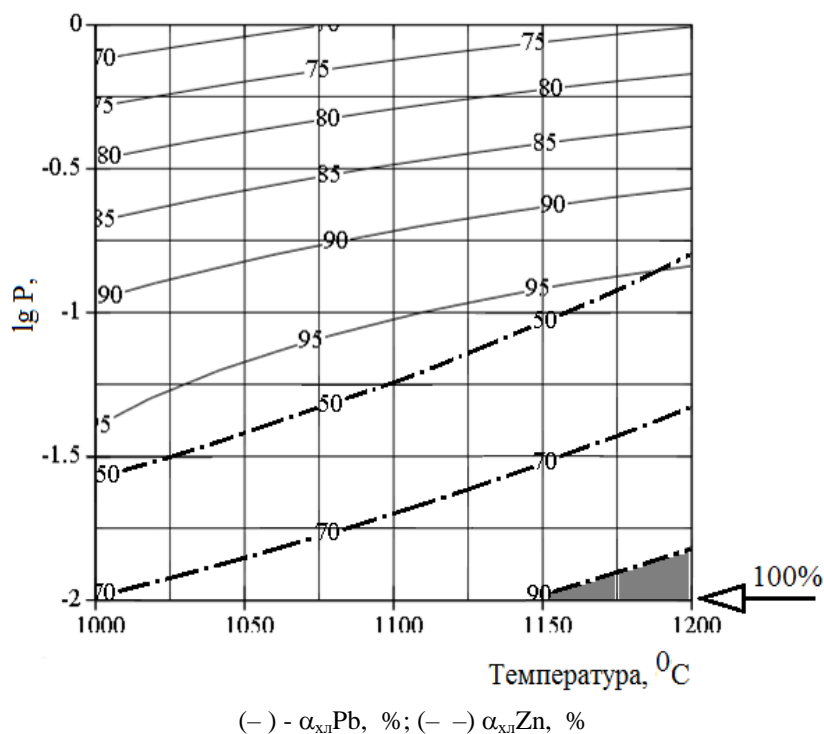


Рисунок 2 – Совмещенная информация о влиянии температуры и давления на  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  и  $\alpha_{\text{хл}}\text{Zn}$  из конвертерных пылей

**Заключение.** На основании полученных результатов по хлоридовозгонке цветных металлов из конвертерных пылей можно сделать следующие выводы:

- при нормальном давлении хлоридовозгонка свинца начинается при температуре 600 °С, а цинка – при 900 °С: уменьшение давления до 0,01 бар снижает температуру соответственно до 500 °С и 700 °С; хлоридовозгонка связана в равных условиях происходит более полно, чем цинка;
- для достижения хлоридовозгонки цинка на уровне 90-96 % процесс необходимо проводить при 1145-1200 °С и давлении от  $\lg P = -2$  до 1,2 бар, при этом  $\alpha_{\text{хл}}\text{Pb}$  составляет 99,8-100 %.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Барышников В.Г. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос: справочник / В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.И. Папков – М.: Экономика, 1986. – 344 с.

2 Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ/ Ю.П. Удалов. – СПб.: СПбГТИ, 2012. – 187 с.

3 Шевко В.М. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. / В.М. Шевко, Г.М. Сержанов, Г.Е. Каратаева, Д.Д. Аманов. – Свидетельство о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом. Программа для ЭВМ, РК № 1501 от 29 января 2019 г.

4 Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, Б.В. Кафаров – М.: Высшая Школа, 1985. – 319 с.

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

### REFERENCES

1 Baryshnikov, V.G., Gorelov, A.M., & Papkov, G.I. (1986). Vtorichnye materialnye resursy chernoy metallurgii. Shlaki, shlamy, otkhody obogashcheniya zheleznykh i margantsevikh rud, otkhody koksokhimicheskoy promyshlennosti, zheleznyi kuporos: [Secondary material resources of ferrous metallurgy. Slags, slurries, waste of iron and manganese ore enrichment, waste of the coke industry, iron vitriol]. – M.: Ekonomika [in Russian].

2 Udalov, Yu.P. (2012). Primenenie programnykh kompleksov vychislitelnoi I geometricheskoi termodinamiki v proektirovani tekhnologicheskikh protsessov neorganicheskikh veshchestv. [Application of software complexes of computational and geometric thermodynamics in the design of technological processes of inorganic substances]. – SPb: SPbGTI (TU) [in Russian].

3 Shevko, V.M., Serzhanov, G.M., Karataeva, G.E., & Amanov, D.D. (2019). Raschet ravnovesnogo raspredeleniya elementov primenitelno k programmnomu kompleksu HSC-5.1. [Calculation of the equilibrium distribution of elements in relation to the HSC-5.1 software package]. Svidetelstvo na obekt avtorskogo prava. Programma dlya EVM, Kazakhstan Republic [in Russian].

4 Akhnazarova, S.L., & Kafarova, B.V. (1985). Metody optimizatsii experimenta v khimicheskoi tekhnologii [Methods for optimizing experiments in chemical technology]. – M.: Vysshaya shkola [in Russian].

5 Ochkov, V.F. (2007). Mathcad 14 dlia studentov, inzhenerov i konstruktorov. [Mathcad 14 for students, engineers and designers]. – SPb.: BKhV-Peterburg [in Russian].

**Г.Е. Каратаева**, техника ғылымдарының кандидаты, доцент

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, (Шымкент қ., Қазақстан Республикасы)

E-mail: karataevage@mail.ru

**В.М. Шевко**, техника ғылымдарының докторы, профессор

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, (Шымкент қ., Қазақстан Республикасы)

E-mail: shevkovm@mail.ru

**А.Д. Бадикова**, магистр, кіші ғылыми қызметкер

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, (Шымкент қ., Қазақстан Республикасы)

E-mail: sunstroke\_91@mail.ru

**Г.К. Акижанова**, магистр, аға оқытушы

Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ., Қазақстан Республикасы)

E-mail: gmyktybaeva@mail.ru

**Конвертерлік болат балқыту өндірісінің шаңынан түрлі түсті металдарды алу**

Мақалада болат өндірісінің конверторлы шаңдарынан мырыш пен қорғасынды хлоридті айдауда температура мен қысымның әсері бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Қазіргі уақытта объективті қажеттілік конверторлы болат өндірісінің шаңдарын пайдаға жарату технологиясын өңдеу, оны одан әрі қарай қосалқы өнімдерді өндіруде өндірісте қолдану болып табылады. Шаңдарды пайдалану табиғи шикізатты үнемдеп қана қоймай, сондай-ақ, өндіріс тиімділігін арттырып, экологиялық жағдайды жақсартады. Шаңдардағы түсті металдардың құрамы агломерация немесе домна өндірісі кезінде оларды өңдеуді және пайдалануды қиындатады, бұл кезде конвертерлік шаңдардағы (шламдардағы) темір мөлшері оларды перспективалы металлургиялық шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Сондықтан, шаңды толық өңдеу үшін олардан түсті металдарды алу ұсынылады.

Берілген жұмыстың мақсаты - хлоридті айдау әдісімен конвертерлі өндірістің шламдарынан мырыш пен қорғасын алу мүмкіншілігін анықтаудан тұрады. Жұмыста келесідей шаңдар қолданылды: 86,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % FeO, 0,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6 % CaO, 0,9 % MgO, 1,1 % MnO, 0,8 % SiO<sub>2</sub>, 4,4 % ZnO, 0,5 % PbO. Зерттеу 200-1600 °C температура және 0,01; 0,1 және 1 бар қысым аралығында Гиббс энергиясының минимумды принципі негізінде «Outokumpu» финстік металлургиялық компаниясымен HSC-5.1 бағдарламалық кешенін пайдалана отырып, толық термодинамикалық талдау негізінде жүргізілді.

Зерттеу нәтижелері бойынша, қалыпты қысым кезінде қорғасын хлоридін айдау 600°C температурада, ал мырыш – 900 °C кезінде басталады, қысымды 0,01 барға дейін азайту температураны сәйкесінше 500 °C және 700 °C дейін төмендетеді; мырышты хлоридті айдау 90-96 % деңгейге жетуі үшін үрдісті 1145-1200 °C кезінде және lgP = -2-ден 1,2 бар дейін қысымда жүргізу қажет, бұл кезде қорғасынды хлоридті айдау дәрежесі 99,8-100 % құрайды. Тең жағдайда қорғасын хлоридімен айдау мырышқа қарағанда анағұрлым толық басталады.

**Түйін сөздер:** шаң, хлоридовозгонка, термодинамикалық модельдеу, «HSC - 5.1» кешені, қорғасын, мырыш

**G.Ye. Karataeva**, candidate of Technical Sciences

M.Auezov South Kazakhstan State University (Shymkent, Kazakhstan Republic)

E-mail: karataevage@mail.ru

**V.M. Shevko**, doctor of engineering, professor

M.Auezov South Kazakhstan State University (Shymkent, Kazakhstan Republic)

E-mail: shevkovm@mail.ru

**A.D. Badikova**, master, junior researcher

M.Auezov South Kazakhstan State University (Shymkent, Kazakhstan Republic)

E-mail: sunstroke\_91@mail.ru

**G.K. Akizhanova**, master, Senior Lecturer

Innovative University of Eurasia (Pavlodar, Kazakhstan Republic)

E-mail: gmyktybaeva@mail.ru

**Extraction of non-ferrous metals from dusts of converter steel-melting production**

In the article presents the results of studies on the effect of temperature and pressure on the chloride sublimation of zinc and lead from converter dusts of steel production. Currently, an objective necessity is the development of dust utilization technologies for converter steel production, with its further use in production and production of by-products. The use of dust allows not only to save natural raw materials, but also increases production efficiency and improves the environmental situation. The content of non-ferrous metals in dusts makes it difficult to process and use them in agglomeration or in blast furnace production, while the iron content in converter dusts (sludges) makes it possible to use them as promising metallurgical raw materials. Therefore, for a more complete processing of dusts, extraction of non-ferrous metals from them is proposed.

The purpose of this work was to determine the possibility of extracting zinc and lead from sludges of the converter production by the method of chloride sublimation. We used dust containing: 86,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % FeO, 0,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6 % CaO, 0,9 % MgO, 1,1 % MnO, 0,8 % SiO<sub>2</sub>, 4,4 % ZnO, 0,5 % PbO. The study was conducted in the temperature range 200-1600 °C and pressures of 0,01; 0,1 and 1 bar based on a complete thermodynamic analysis using the HSC – 5.1 software package. Finnish metallurgical company Outokumpu, based on the principle of minimum Gibbs energy. According to the results of the studies, it was found that, at normal pressure, lead chloride sublimation begins at a temperature of 600 °C, and zinc - at 900 °C: a decrease in pressure to 0,01 bar reduces the temperature to 500 °C and 700 °C, respectively; lead chloride sublimation under equal conditions is more complete than zinc; To achieve zinc chloride distillation at the level of 90-96 %, the process must be carried out at 1145-1200 °C and pressure from logP = -2 to 1,2 bar, while the degree of lead chloride distillation is 99,8-100 %.

**Keywords:** dust, chloride distillation, thermodynamic modeling, complex «HSC- 5.1», lead, zinc