

УДК 661.321.
МРНТИ 61.31.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВ ФЬЮМИНГОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСТИЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

ПАЗЫЛОВА Д.Т., ШЕВКО В.М., ТЛЕУОВ А.С., ТЛЕУОВА С.Т., ЛАВРОВ Б.А.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Аннотация: На сегодняшнее время утилизация отходов производства кальцинированной соды по аммиачному способу является актуальной проблемой во всех странах, производящих соду по аммиачному методу. В этой связи предложена технология комплексной переработки свинцовых шлаков фьюмингования с использованием дистиллярной жидкости в качестве хлорирующего компонента, которая позволяет решить проблему утилизации техногенных отходов металлургической и химической отраслей одновременно. Дистиллярная жидкость, являющаяся отходом содового производства, представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, загрязненный примесями углекислого и сернокислого кальция, гашеной извести, песка и других веществ, находящихся в основном в твердой фазе. Дистиллярная жидкость составляет 8,5 м³ на 1 т соды, г/м³: CaCl₂ 118-125; NaCl 58,6-80 ; CaCO₃ 6-15; CaSO₄ 2-2,7; Mg(OH)₂ 3-10; CaO 2-4; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 1-3; SiO₂. Термодинамическим моделированием систем, характерных для агломерирующего обжига установлены технологические параметры и составы сырьевых смесей, обеспечивающие максимальную степень извлечения хлоридов металлов. Для проведения агломерационно-хлоридовозгонного обжига шлаков температура процесса не должна превышать температуру плавления шлаков (12000С), то есть максимально 1100-11500С. Экспериментально установлены составы сырьевых смесей на основе шлака фьюмингования, дистиллярной жидкости, бентонитовой глины и отходов угледобычи, обеспечивающие степень извлечения свинца – 80,97%, цинка – 78,09%, меди – 76,52%. Физико-механические показатели гранул после обжига свидетельствуют о высокой динамической и статической прочности.

Ключевые слова: хлоридовозгонка, свинцовый шлак после фьюмингования, дистиллярная жидкость, хлориды натрия и кальция, энергия Гиббса

ДИСТИЛЛЕРЛІК СҰЙЫҚТЫҚТЫ ҚОЛДАНЫП, ФЬЮМИНГ ШЛАКТАРЫН КЕШЕНДІ ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Андатпа: Қазіргі уақытта аммиак әдісімен алынған кальцийленген сода өндірісінің қалдықтарын кәдеге жарату, аммиак әдісімен сода өндіретін барлық елдерде өзекті мәселе болып табылады. Осыған байланысты хлорлаушы компонент ретінде дистиллерлік сұйықтықты қолданып, фьюмингтеуден өткен қорғасын шлактарын кешенді қайта өңдеу технологиясы ұсынылып отыр, бұл металлургия және химия өнеркәсібіндегі өндірістік қалдықтарды бір уақытта жою мәселесін шешуге мүмкіндік береді. Сода өндірісінің қалдығы болып табылатын дистиллерлік сұйықтық негізінен қатты фазада болатын көмірқышқылды және күкіртқышқылды кальций, сөндірілген әк, құмның қоспаларымен ластанған кальций мен натрий хлоридтерінің ерітіндісі болып табылады. 1 тонна сода үшін дистиллерлік сұйықтық

8,5 м³ құрайды, г/м³: CaCl₂ 118-125; NaCl 58,6-80 ; CaCO₃ 6-15; CaSO₄ 2-2,7; Mg(OH)₂ 3-10; CaO 2-4; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 1-3; SiO₂. Агломерациялық-хлоридті айдау күйдіруге сәйкес келетін жүйелерді термодинамикалық модельдеу арқылы металлдар хлоридтерін максималды бөліп алу дәрежесін қамтамасыз ететін шикізат қоспаларының технологиялық параметрлері мен құрамы анықталды. Шлактарды агломерациялық-хлоридті айдау күйдіру үшін үрдістің температурасы шлактардың балқу температурасынан аспау керек (12000С), яғни 1100-11500С. Тәжірибе барысында қорғасын-80,97%, цинк-78,09%, мыстың-76,52% бөліп алу дәрежесін қамтамасыз ететін фьюмингтеуден өткен қорғасын шлағы, дистиллерлік сұйықтық, бентонит сазы және көмір қалдықтарына негізделген шикізат қоспаларының құрамы айқындалды. Күйдіруден кейінгі түйіршіктердің физикалық және механикалық қасиеттері олардың жоғары дәрежедегі динамикалық және статикалық беріктігін көрсетеді.

Түйінді сөздер: хлоридті айдау, фьюмингтеуден кейінгі қорғасын шлағы, дистиллерлік сұйықтық, натрий мен кальций хлоридтері, Гиббс энергиясы

RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL REGULARITIES OF COMPREHENSIVE PROCESSING OF FUMINGOUS SLAGS USING A DISTILLED LIQUID

Annotation: To date, the disposal of waste from the production of soda ash using the ammonia method is an urgent problem in all countries producing soda according to the ammonia method. In this regard, a technology has been proposed for the integrated processing of lead fuming slags using distilled liquid as a chlorinating component, which allows solving the problem of the utilization of industrial wastes from the metallurgical and chemical industries simultaneously. The distilled liquid, which is a waste of soda production, is a solution of calcium and sodium chlorides contaminated with impurities of calcium carbonate and sulfate, slaked lime, sand and other substances that are mainly in the solid phase. The distiller liquid is 8.5m³ ton of soda, g / m³: CaCl₂ 118-125; NaCl 58,6-80 ; CaCO₃ 6-15; CaSO₄ 2-2,7; Mg(OH)₂ 3-10; CaO 2-4; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 1-3; SiO₂. Thermodynamic modeling of systems characteristic of sintering firing established technological parameters and compositions of raw mixtures that provide the maximum degree of extraction of metal chlorides. For carrying out agglomeration-chloride sublimation roasting of slag, the process temperature should not exceed the melting point of the slag (12000C), that is, a maximum of 1100-11500C. The compositions of raw mixtures based on fuming slag, distilled liquid, bentonite clay and coal wastes were experimentally established, which ensure the recovery of lead-80.97%, zinc-78.09%, copper-76.52%. The physical and mechanical properties of the granules after roasting indicate high dynamic and static strength.

Key words: chloride sublimation, lead slag after fuming, distilled liquid, sodium and calcium chlorides, Gibbs energy

Накопление значительных объемов твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Затраты на удаление отходов и их хранение для некоторых предприятий могут составить до 30% стоимости производства основной продукции. Предприятия

металлургической, горнодобывающей, энергетической и химической отраслей являются основными поставщиками минеральных отходов [1].

Известно, что при производстве 1 т соды аммиачным методом образуется до 8,5 м³ жидкого отхода – дистиллярной жидкости, которая содержит, г/м³: CaCl₂ 118-125; NaCl 58,6-80 ; CaCO₃ 6-15; CaSO₄ 2-2,7; Mg(OH)₂ 3-10; CaO

2-4; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 1-3; SiO_2 [2]. В этой связи утилизация отхода содового производства является комплексной проблемой, при решении которой должны учитываться технологические, экологические, экономические аспекты.

Для исследования возможности использования дистиллярной жидкости при хлоридовозгонке шлаков после фьюмингования были выполнены термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) с использованием программного комплекса HSC-5.1, протекания возможных реакций хлорирования силиката цинка при различных соотношениях $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$. В таблице 1 приведены зависимости изменения свободной энергии

Гиббса (ΔG) от соотношения $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ исследуемых реакций при температуре 12000С.

Анализ полученных данных изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) от β -соотношения $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ показал, что при использовании в качестве хлорагента только NaCl термодинамическая возможность хлорирования силиката цинка невероятна. Термодинамическая вероятность хлорирования силиката цинка с образованием хлорида цинка возрастает при увеличении коэффициента β . Причем, максимальная термодинамическая вероятность хлорирования силиката цинка достигается при $\beta=29.44$ или при отсутствии в системе NaCl .

Таблица 1 – Зависимости изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) от соотношения $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$

№	Химические реакции	ΔG при $T = 1200^\circ\text{C}$, кДж/моль	$\text{CaCl}_2/\text{NaCl} = \beta$
1	$\text{ZnSiO}_3 + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	102,526	Только NaCl
2	$\text{ZnSiO}_3 + 1.75\text{NaCl} + 0.125 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.875\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.125\text{CaSiO}_3$	88,787	0,1357
3	$\text{ZnSiO}_3 + 1.5\text{NaCl} + 0.25 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.75\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.25\text{CaSiO}_3$	75,048	0,3165
4	$\text{ZnSiO}_3 + 1.25\text{NaCl} + 0.375 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.625 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.375\text{CaSiO}_3$	61,309	0,5698
5	$\text{ZnSiO}_3 + \text{NaCl} + 0.5 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.5\text{CaSiO}_3$	47,57	0,9496
6	$\text{ZnSiO}_3 + 0.75\text{NaCl} + 0.625 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.375\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.625\text{CaSiO}_3$	33,831	1,5827
7	$\text{ZnSiO}_3 + 0.5\text{NaCl} + 0.75 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.25\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.75\text{CaSiO}_3$	20,092	2,8489
8	$\text{ZnSiO}_3 + 0.25\text{NaCl} + 0.875 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.125\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.875\text{CaSiO}_3$	6,354	6,6475
9	$\text{ZnSiO}_3 + 0.1875\text{NaCl} + 0.90625 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.09375\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.90625\text{CaSiO}_3$	2,919	9,1799
10	$\text{ZnSiO}_3 + 0.125\text{NaCl} + 0.9375 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.0625\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.9375\text{CaSiO}_3$	-0,516	29,4453
11	$\text{ZnSiO}_3 + 0.0625\text{NaCl} + 0.96875 \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 0.03125\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.96875\text{CaSiO}_3$	-3,951	29,4453
12	$\text{ZnSiO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{CaSiO}_3$	-7,385	Только CaCl_2

Экспериментальная проверка возможности использования дистиллярной жидкости для извлечения свинца, цинка и меди из шлаков фьюмингования проводилась на агломерационной установке с шихтой массой 300-

350 г. Перед агломерационным обжигом шлак и отход угледобычи (6-9% от массы шлака) размельчают до фракции <0.1 мм, перемешивают раствором дистиллярной жидкости и гранулируют. Сушка гранул диаметром

1-1.2 см проводилась при 200⁰С в течение 30 мин. Сухие гранулы загружались на колосниковую решетку агломерационного цилиндра. После розжига (5-8 мин) происходило слоевое горение шихты с одновременной хлоридовозгонкой металлов. Отсос газов (в том числе и хлоридовозгонка) происходит при помощи дымососа. Разрежение под колосниковой решеткой контролировалось манометром. Продолжительность процесса составляла 60 мин [3]. Температура материала в слое 1000⁰С. Степень хлоридовозгонки металла рассчитывалась по формуле:

где $G_{(Me(шк))}$ и $G_{(Me(ог))}$ – масса металла в шлаке и огарка после обжига, г.

$$\alpha_{хл}(Me) = \frac{G_{Me(шк)} - G_{Me(ог)}}{G_{Me(шк)}} \cdot 100\%$$

Результаты обжига сырьевых смесей 1-5, обеспечивающих хлоридовозгонку цветных металлов с использованием в качестве хлоридатора дистиллярной жидкости приведены в таблице 2.

Анализ полученных результатов показал, что смесь, состоящая из свинцового шлака и дистиллярной жидкости не обеспечивает высокой степени хлоридовозгонки цинка, свинца и меди. Степень извлечения свинца, цинка и меди в смесях, состоящих из свинцового шлака, дистиллярной жидкости и бентонитовой глины повышается при увеличении количества бентонитовой глины, соответственно свинца с 59,56% до 68,33%, цинка с 54,35% до 65,31% меди с 59,62% до 75,83%.

Таблица 2 – Состав сырьевых смесей и результаты обжига

№	Составы, %				Условия обжига		Степень извлечения металлов, %		
	СШ	ДЖ	БГ	ОУ	Температура, ⁰ С	Время, мин	Zn	Pb	Cu
1	90	10	-	-	1000	60	52,3	55,26	56,74
2	71	7	21	-	1000	60	54,35	59,56	59,62
3	66	6	26	-	1000	60	65,31	68,33	75,83
4	66	6	20	6	1000	60	71,40	77,74	75,00
5	60	6	24	9	1000	60	78,09	80,97	76,52

Степень извлечения свинца, цинка и меди в смесях, состоящих из свинцового шлака, дистиллярной жидкости, бентонитовой глины и отходов угледобычи повышается при увеличении количества отходов угледобычи, соответственно свинца до 80,97%, цинка 78,09% и меди до 76,52%.

В таблице 3 приведены результаты исследований физико-механических показателей гранул смеси после обжига. Анализ полученных показателей динамической и статической прочности гранул свидетельствует о высокой прочности исследуемой смеси №5 соответствующей 66,9 кг/гранула.

Таблица 3 – Показатель прочности гранул смесей до обжига и после обжига

№	Составы, %				Физико-механические показатели до обжига			Физико-механические показатели после обжига	
	СШ	ДЖ	БГ	ОУ	Высота, h, м	Динамическая прочность, n	Статическая прочность, кг/окатыш	Динамическая прочность, n	Статическая прочность, кг/окатыш
1	90	10	-	-	-	-	-	-	-
2	71	7	21	-	1	2	0,3	20	65,0
3	66	6	26	-	1	4	0,35	21	65,3
4	66	6	20	6	1	6	0,37	24	65,6
5	60	6	24	9	1	10	0,42	26	66,9

Примечание: СШ – свинцовый шлак, ДЖ – дистиллярная жидкость, БГ – бентонитовая глина, ОУ – отходы угледобычи

Поэлементный состав продукта обжига при температуре 10000°C и продолжительности 60 мин. смеси №1, состоящей из шлака фьюмингования и дистиллярной жидкости свидетельствует о преобладании ферритных соединений, оксидов кальция, кремния и алюминия, а также незначительное количество хлоридов кальция, натрия и бария. Микроструктура образца характеризуется преобладанием ферритов кальция, об этом свидетельствуют черные непрозрачные, неправильной призматической формы кристаллы, реже темно-коричневые или желто-бурые. Минералы алюминатов и силикатов кальция в виде кристаллов бесцветных неправильных пластин имеют расплывчатую незавершенность (рисунок1).

Элемент	Весовой %
O	44.92
Na	2.27
Mg	1.18
Al	5.43
Si	19.46
S	0.94
Cl	7.60
K	1.37
Ca	6.78
Ti	0.52
Mn	0.00
Fe	7.35
Cu	0.40
Zn	0.67
Ba	0.00
Pb	1.11

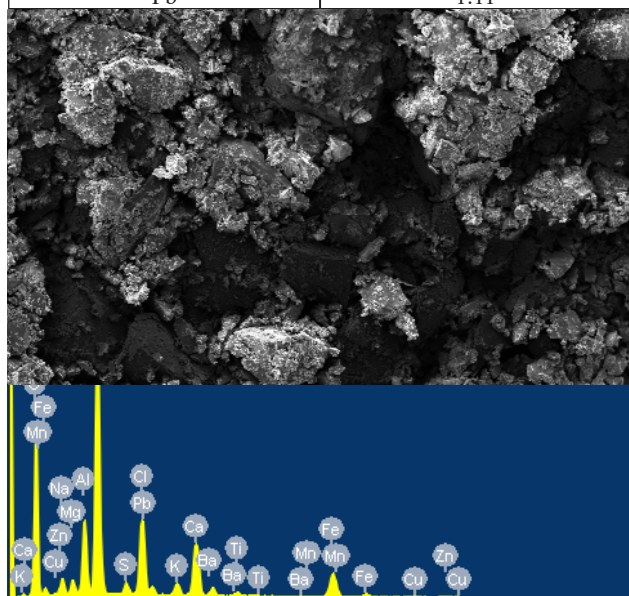


Рис. 1 – Поэлементный состав и микроструктура продукта обжига смеси №1 (шлак фьюмингования-дистиллярная жидкость)

Микроструктура и поэлементный состав продукта обжига смеси №5, состоящей из шлака фьюмингования, дистиллярной жидкости, бентонитовой глины и отхода угледобычи характеризуется преобладанием алюмосиликатных минералов. В приведенном спектре поэлементный состав соответствует минералогической структуре образца. В целом, алюмосиликатные минералы характеризуются кучеобразной структурой алюминатов кальция в виде светлых расплывчатых участков, на поверхности которых имеются округлые сероватые кристаллы ортосиликата кальция. Минералы ферритов кальция расположены в виде кучеобразных темных пластинчатых кристаллов (рисунок 2).

Элемент	Весовой %
O	31.15
Na	4.52
Mg	1.59
Al	2.28
Si	8.75
S	1.19
Cl	7.27
K	0.79
Ca	12.88
Ti	0.18
Mn	0.31
Fe	22.90
Cu	1.02
Zn	2.89
Ba	1.22
Pb	1.05

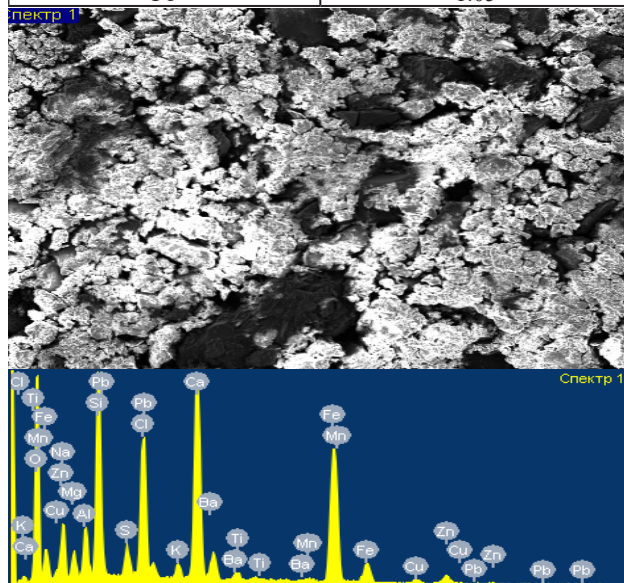


Рис. – 2 – Поэлементный состав и микроструктура продукта обжига смеси №5(шлак фьюмингования – дистиллярная жидкость-бентонитовая глина-отходы угледобычи)

Выводы

На основании результатов расчета энергии Гиббса и термодинамического моделирования хлоридовозгонки свинца, цинка, меди с использованием в качестве хлорирующего компонента дистиллярной жидкости установлены технологические параметры и составы сырьевых смесей, обеспечивающие максимальную степень извлечения хлоридов металлов. Экспериментально установлены составы

сырьевых смесей на основе шлака фьюмингования, дистиллярной жидкости, бентонитовой глины и отхода угледобычи обеспечивающие степень извлечения свинца до 80,97%, цинка 78,09% и меди до 76,52%. При этом результаты физико-механических показателей гранул, обжига этой смеси свидетельствуют о высокой прочности соответствующей 66,9 кг/гранулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лотош В.Е. Переработка отходов природоиспользования. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, – 2002. – 463 с.
2. Шевко В.М., Тлеуов А.С., Лавров Б.А., Зияддинова З.В. Исследование фазовых особенностей исходных сырьевых материалов для комплексной переработки свинцового шлака с использованием дистиллярной жидкости. //Труды МНПК «Ауэзовские чтения-17: «Новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве». – Шымкент. – Т. 5. – 2019. – С.312-315.
3. Тлеуов А., Шевко В., Лавров Б., Тлеуова С., Пазылова Д. Заключение о выдаче патента на полезную модель. №2018/0729.2.