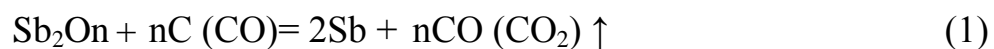


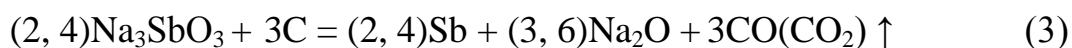
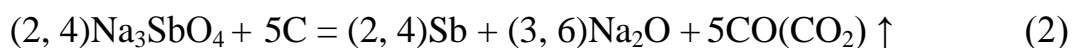
ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ПЛАВОК ОКСИДНОЇ ВТОРСИРОВИНИ СУРМ'ЯНОГО ВИРОБНИЦТВА В УМОВНОВІДВАЛЬНИХ ШТЕЙНОВИХ РОЗПЛАВАХ

Мета дослідження. Зростання в загальному балансі сировинної бази сурм'яного виробництва оксидних матеріалів, насамперед за рахунок промпродуктів свинцевих виробництв (Na_3SbO_4 -антимонат натрію, Na_3SbO_3 – антимоніт натрію) і власних у вигляді пилів швидкісних пиловловлювачів (ШПУ), пилів рудно-термічних печей (РТП) і пилів установки киплячого шару (КШ) – (Sb_2O_n ; де $n = 3, 4, 5$), нагромадження в умовновідвальних продуктах великої кількості залізо-сурм'яних штейнів ставить перед виробничниками й ученими невідкладне завдання по знаходженню оптимальних технологій по їхній спільній переробці в умовах відновлювальної плавки з метою більш повного вилучення металевої сурми з оксидних промпродуктів і довилучення її з умовновідвальних штейнів. У таблицях 1 і 2 наведено хімічні склади досліджуваних матеріалів.

Хімізм процесу відновлення. По даним ряду авторів [1-6] відновлення оксидів сурми вуглецем, а при недоліку кисню в розплаві при 1100°C оксидом, що утворювався, вуглецю (II), протікає по реакціях, які можна представити в загальному виді (де n ухвалює значення 3, 4, 5):



Попередніми дослідженнями було встановлено, що у відсутності штейнової середовища при температурах до 1000°C вищі оксиди сурми відновлюються вуглецем головним чином до оксиду сурми (III), який потім сублімується. У штейнових же розплавах, при температурах $800-1000^\circ\text{C}$, як показує термодинамічний аналіз і кінетичні дослідження, проведені нами, відновлення оксидів сурми вуглецем протікає практично повністю. Відновлення антимоната й антимоніту натрію при цих умовах можливе по наступних реакціях:



Таблиця 1 – Хімічний склад оксигеновмісних вторинних сурм'яних матеріалів

Складові	Вміст Sb, %			
	в антимонаті натрію	у пилу ШПУ	у пилу РТП	у возгонах трубчастої печі
Sb _{заг.}	45,7	54,0	55,0	72,7
Sb ₂ O ₃	-	-	-	3
Sb ₂ O ₄	44,9	-	-	14,7
Sb ₂ O ₅	0,3	-	-	8,6
Sb ₂ S ₃	0,2	-	-	0,1
As	0,70	0,80	0,63	1,53
Pb	0,35	0,70	0,32	-
Sn	0,30	0,13	0,15	-
Cu	0,03	-	-	-
Hg	-	-	0,09	-
SiO ₂	0,60	8,62	3,3	1,9
Fe ₂ O ₃	0,25	3,14	1,28	1,45
Al ₂ O ₃	-	4,8	4,3	-
CaO	1,10	10,55	5,94	0,67
MgO	0,50	2,36	1,12	1,52
Na ₂ O	11,35	5,02	15,11	-
S _{заг.}	0,35	-	-	1,0
Au,	1,6	-	-	-
Ag	14,4	-	-	-
C	-	-	-	3,44
ін.	-	-	-	4,37

Таблиця 2 – Хімічний склад умовновідвальних штейнів РТП

Вміст, %					
Sb	As	Na ₂ O	Fe	SiO ₂	S
2,16 - 4,00	0,23 - 0,38	12,04 - 16,45	30,0 - 45,0	0,57 - 1,56	32,18 - 36,65

Крім того, частина сурми, яка вводиться зі штейном і перебуває, головним чином, у сульфідній формі, як встановлено в даному дослідженні, також відновлюється до металу. Хімізм процесу можна представити наступними реакціями:





Частина ж сульфідної сурми відновлюється по реакції:



тому що в процесі плавки йде часткове відновлення сполук заліза вуглецем до металу, який є осаджувачем сурми з її сульфідних форм. Очевидно, остання реакція має істотне значення. Підтвердженням цьому є наявність заліза в металевій сурмі (див. табл.3).

Методика проведення промислових дослідів. Плавки проводилися в плавильному відділенні Кадамджайського металургійного заводу у відбивній печі із площею поду 8 м², що працює на природному газі. Піч підключена до загальної газоходної системи відбивних печей плавильного відділення. Об'єднані технологічні гази відбивних печей по загальному газоходу надходили на мокре газоочищення ШПУ й електрофільтрами.

Таблиця 3 – Хімічний аналіз чорнової сурми, отриманої у відновлювальних плавках антимонату й пилів ШПУ у штейнових розплавах, і металу, одержуваного за існуючою технологією

Середня проба	Вміст, %						
	Sb	Fe	As	S	Pb	Cu	Sn
Плавки антимонату	94,0	1,75	0,66	0,21	1,02	0,26	0,10
Плавки пилів ШПУ	95,59	1,43	1,39	0,23	0,60	0,15	0,17
Існуюча технологія [7]	90,50	6,40	0,85	0,37	0,65	0,20	0,10

Підготовка шихти. Для балансових плавок використовувався штейн руднотермічної печі (РТП), що попередньо подрібнювався на щековій дробарці до крупності 50-70 мм. У якості відновника використовувалось Кизил-Кійське вугілля. Компоненти шихти (сировина, штейн, вугілля) зважувалися в

контейнері й кран-балкою доставлялися на робочий майданчик печі, розташований з боку завантажувальних вікон. Розвантаження контейнерів з компонентами шихти проводилася на кінці, причому 20-30% штейну від усього, що завантажується в плавку, залишалось на «покришку». Шихта перемішувалася вручну й через бічні вікна завантажувалася в піч. Тривалість ручного завантаження 1 година. Шихта з пилами ШПУ завантажувалася в піч через вільні завантажувальні отвори з контейнерів. Шихта розрівнювалася гребками й покривалася штейном. Попередніми промисловими відновлювальними плавками антимоната натрію були уточнені витратні коефіцієнти штейну й вугілля, що забезпечують одержання відвальних штейнів зі вмістом сурми менш одного відсотка. Такими виявилися: 50-60% штейну від маси сухого антимонату натрію й 60% вугілля. Це співвідношення компонентів використане при готуванні шихти в промислових балансових плавках.

Контроль процесу. Зважування компонентів шихти, відбір проб сировини на вологу й метал, вихідного штейну й штейну після плавки на повний аналіз здійснювалося співробітниками лабораторії НДПЛ комбінату. Відбір проб шлаків, штейну й чорнового металу після кожної плавки, а також їх оброблення проводилися контролерами ВТК комбінату. Проби сировини аналізувалися на вологу заводською лабораторією, а на інші компоненти – центральною хімлабораторією комбінату.

Плавка антимоната натрію у відбивній печі. У промислових плавках використовувався антимонат натрію із вмістом сурми 46,5% і вологістю 14,4%. Склад шихти (кг): 1400 антимонату, 700-800 штейну, 850-800 вугілля. Температура в печі під час плавки підтримувалася в межах 1100-1200⁰С.

Результати промислових випробувань відновлювальних плавки антимоната натрію у штейнових розплавах представлено в таблиці 4.

Вихід штейну, щодо вихідного, збільшився в середньому на 40 % за рахунок натронної складової й силікатної частини антимоната натрію. Хімічний аналіз його показує, що в процесі плавки штейн збіднюється по сурмі на 25% (завантажене в плавку з вихідним штейном 488,2 кг; кількість сурми в штейні після плавки 368,4 кг). Це може бути пояснене переходом основної частини штейнової сурми в чорновий метал. Отже, втрат сурми зі штейном у процесі плавки не відбувається.

Таблиця 4 – Результати промислових досліджень переробки сурм'яних оксидних промпродуктів сировини у штейнових розплавах

№ п/п	Назва дослідження	Завантажено, %				Отримано, %					
		Сировина	Штейн		Вугілля	Sb у шлаці	Sb оборотному штейні	Вихід Sb у шлаки	Вихід Sb в обор. штейні	Вихід Sb у возгони	Вилучення Sb у чорн.ме.
			Кількість	Sb							
1.	Плавки антимонату	100	50-60	2,5-7,2	60	-	1,5-2,5	-	6,0	5,4	88,6
2.	Плавки пилів ШПУ	100	100	5,0	50	1,0-2,0	2,0-3,0	0,4	-	16,1	83,5

Хімічний склад чорнової сурми, отриманої в результаті промислових плавок у зіставленні з аналізами чорнового металу, одержуваного в цей час на КСК ім. Фрунзе за існуючою технологією, наведено в таблиці 3. За вмісту сурми чорновий метал, отриманий за новою технологією, у середньому на 5% вище й цілком відповідає технологічній інструкції заводу по допусках на вміст заліза. Отриманий відносно чистий метал. Низький прямий вихід чорнової сурми в деяких плавках пояснюється тим, що метал не був цілком випущений з печі через незадовільний розділ фаз. Мало місце деяке утворення настилів на подині печі, тому, як показала подальша практика, відновлювальні плавки антимоната натрію необхідно проводити (чергуванням) упереміш із плавками сульфідної сировини, або ж через кожні 8-10 плавок робити двохразове промивання подини відвальним штейном. Цим може бути забезпечений гарний стан подини.

Плавка сурмувмісних пилів у відбивній печі. При відновлювальній плавці пилів ШПУ у штейнових розплавах застосовувалася шихта складу (кг): пил ШПУ – 1200, штейн РТП – 500, вугілля – 500. Вміст сурми у пилах – 68 %, води – 23 %. Вміст сурми у вихідному штейні – 2,9%. Температура в печі під час плавки підтримувалася в межах 1200-1300⁰С. Середня тривалість плавки – 5-6 годин.

У таблиці 4 представлені результати промислових випробувань плавки сурмувмісних пилів у відбивній печі. Хімічний склад отриманого в плавках металу наведено в таблиці 3. Вміст заліза в сурмі, так само, як і у випадку плавки антимоната, у 5-8 раз менше встановленого технологічною інструкцією металургійного заводу при плавках сульфідно-оксидної сировини.

Штейни вихідний і отриманий після плавки мало відрізняються за складом. Є лише незначні відхилення у бік зменшення процентного вмісту заліза, кремнезему, сірки в кінцевому продукті. Так, якщо у вихідному штейні заліза було 37,1% (середня проба), то після плавки кількість його поменшалася на 4%. Як видно, частина заліза зі штейну пішла на утворення шлаків. Вміст натрію залишився на рівні 12-16%. Цікаво відзначити те, що в окремих плавках штейн збіднюється на сурму від 30 до 50%. Істотним фактом є те, що відвальні шлаки, отримані після відновлювальної плавки пилів ШПУ у штейнових розплавах, різко відрізняються за вмістом шлакоутворювальних компонентів від звичайно прийнятих у сурм'яному виробництві. Так, якщо осаджувальну плавку сульфідних сурм'яних концентратів ведуть із розрахунками на одержання кислих шлаків із вмістом (%): 40-45 кремнезему; 25-30 оксиду заліза (II), 15-20 оксиду натрію й 10-15 інших, тобто зі співвідношенням штейнових продуктів рівним 1:0,61:0,4, то при плавках пилів за новою технологією отримані більш кислі шлаки з іншим співвідношенням компонентів (%): 41-45 кремнезему, 10-13 закиси заліза, 3-5 оксиду натрію. У них відношення SiO_2 до суми основних оксидів у три-чотири рази вище, чим у плавках сульфідної сурм'яної сировини.

Шлаки за своїми складами і фізико-хімічними властивостями принципово відмінні від шлакоутворювальних компонентів, застосовуваних при осаджувальній плавці, і ніде раніше не описані. Це аргументується тим, що дотепер окрема переробка багатих сурмувмісних пилів здійснювалася з орієнтуванням на одержання основних оборотних шлаків із вмістом сурми до 5-20 %. Проведені дослідження дозволили розробити нову технологію відновлювальної плавки сурмувмісних пилів у штейнових розплавах з одержанням бідних кислих шлаків. Такі шлаки, з нашої точки зору, при певному корегуванні можуть стати вихідним матеріалом для одержання синтетичних в'язучих матеріалів (цементів).

Істотна частка в оксидних промпродуктах припадає на пил РТП. Природним було апробувати нову технологію на цьому виді сировини. Із цією метою проведена промислова відновлювальна плавка пилів РТП у штейновому розплаві. Співвідношення компонентів шихти в перерахунку на завантажений метал, температурний режим плавки, час проведення процесу, залишалися такими ж, як і при плавках пилів ШПУ. При цьому отриманий прямий вихід сурми у чорновий метал порядку 90 %, вміст сурми в оборотному штейні за даними хімічного аналізу відповідає 1,64 %.

Висновки

Виходячи з результатів промислових відновлювальних плавок оксидної сурм'яної сировини й експериментальних спостережень за процесом плавок, можна затверджувати, що вдосконалення окремих технологічних засобів, а саме: використання порошкоподібного штейну для приготування однорідної шихти, проведення процесу плавки з обмеженим доступом повітря, застосування постадійних заходів ведення відновлювальних плавок й т.п., дозволить довести прямий вихід сурми у метал до 93 – 98 %, а також утилізувати умовновідвальні залізісті штейни, сприяючи тим самим покращенню екології оточуючого середовища. Крім того, одержувані в процесі плавок шлаки, що можуть перероблятися у додаткову товарну продукцію – синтетичний цемент, позитивно впливатимуть на економіку виробництва в цілому.

Література

1. Сажин Н.П.. Сурьма. М.- Л.: ГНТИ по черн. и цветн. металлургии, 1941. - 152 с.
2. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. IV. М.: Металлургия, 1966. – 427 с.
3. Батюк А.Г., Валиулин Р.Г., Лобанов В.А. и др. Исследования в области создания новой технологии получения сурьмы и ее соединений. //В кн.: Химия и технология сурьмы. Фрунзе: Илим, 1965. – С. 107-127.
4. Wang C.J.. Antimony 3th ed. Лондон, 1952. – 121 p.
5. Серебряков В.Н., Батюк А.Г. Термодинамический анализ, кинетика и механизм процесса восстановления трехоксида сурьмы углеродом. //Изв. АН Кирг. ССР, № 3, 1973. – С. 54-56.
6. Серебряков В.Н., Батюк А.Г. Кинетика и механизм углетермического восстановления пятиоксида сурьмы. //Изв. АН Кирг. ССР, № 4, 1973. - С. 50-54.
7. Сурьма. /Под ред. Мельникова С.М. –М.: Металлургия, 1977. - 536 с.