



УДК 669.71

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-459-470



Оригинальная статья

Original article

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ ИЗ ОКСИДОВ КОНЦЕНТРАТОВ И ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Н. Ф. Якушевич, Е. В. Протопопов[✉], М. В. Темлянцев, И. В. Строкина

Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

✉ protopopov@sibsiu.ru

Аннотация. Рассматриваются теоретические вопросы восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и цинксодержащих металлургических отходов (пыли и шламы металлургических печей). Показана возможность параллельного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов с образованием твердых металлических растворов Fe–Zn, содержащих до 46 % цинка (по массе), расплавов и парогазовой фазы CO–CO₂–Zn, равновесный состав которой определяется температурой и содержанием цинка в твердых растворах и расплавах. Определены активности и упругости пара цинка в твердых растворах и расплавах системы Fe–Zn и активности компонентов в шлаковых расплавах системы ZnO–SiO₂. Термодинамическая оценка показывает, что при отсутствии твердого углерода восстановление цинка из оксида оксидом углерода CO возможно при температурах выше 1320 °С, а восстановление железом возможно в интервале температур 1320 – 1500 °С. При восстановлении из шлаковых расплавов при пониженных значениях активностей оксидов цинка и железа и повышенных температурах восстановление цинка осуществляется более эффективно, чем восстановление железа. В присутствии твердого углерода во всех диапазонах температур (выше 620 °С) и концентраций оксидов цинка ZnO и железа FeO при значениях $a_{\text{ZnO}} > 0$, $a_{\text{FeO}} > 0,4$ восстановление железа проходит более эффективно ($\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} < \Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ}$). При совместном восстановлении железа и цинка первичным продуктом восстановления является твердое железо. Термодинамически возможно внедрение атомов цинка в твердый раствор α -железа практически не реализуется из-за высокой упругости пара цинка уже при небольших его концентрациях в наружных слоях на поверхностях кристаллических зародышей α -железа, что обуславливает возможность достаточно глубокой степени восстановления и возгонки цинка при углеродотермическом восстановлении его из концентратов и отходов металлургических производств.

Ключевые слова: цинк, металлургические цинксодержащие отходы, диаграммы состояния систем Fe–Zn, Fe–Zn–O–C, ZnO–SiO₂, активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn, активности компонентов в шлаковых расплавах, упругость пара цинка над твердыми растворами и расплавами Fe–Zn

Для цитирования: Якушевич Н.Ф., Протопопов Е.В., Темлянцев М.В., Строкина И.В. Термодинамическая оценка условий совместного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и отходов металлургических производств. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2023;66(4):459–470. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-459-470>

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF CONDITIONS FOR CO-REDUCTION OF ZINC AND IRON BY CARBON FROM OXIDES OF CONCENTRATES AND WASTE FROM METALLURGICAL ENTERPRISES

N. F. Yakushevich, E. V. Protopopov[✉], M. V. Temlyantsev, I. V. Strokina

■ Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

✉ protopopov@sibsiu.ru

Abstract. The paper considers theoretical issues of reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and zinc-containing metallurgical waste (dust and sludge of metallurgical furnaces). The described parallel reduction of zinc and iron by carbon from oxides undergoes with the formation

of solid metal solution of Fe–Zn containing up to 46 wt. % of zinc, melts and the vapor–gas phase of CO–CO₂–Zn, the equilibrium composition of which is determined by the temperature and zinc content in solid solutions and melts. The authors determined the activity and elasticity of zinc vapor in solid solutions and melts of the Fe–Zn system and the activity of components in slag melts of the ZnO–SiO₂ system. Thermodynamic assessment showed that in the absence of solid carbon, the reduction of zinc from oxide by carbon monoxide is possible at temperatures above 1320 °C, and reduction by iron is possible in the temperature range of 1320–1500 °C. During reduction from slag melts at reduced activity values of zinc and iron oxides and elevated temperatures, reduction of zinc is carried out more efficiently than reduction of iron. In the presence of solid carbon in all temperature ranges (above 620 °C) and concentrations of zinc and iron monoxides at values $a_{\text{ZnO}} > 0$, $a_{\text{FeO}} > 0.4$, reduction of iron undergoes more efficiently ($\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} < \Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ}$). In the case of co-reduction of iron and zinc, the primary reduction product is solid iron. Thermodynamically, the possible introduction of zinc atoms into a solid solution of α -Fe is practically not realized due to the high elasticity of zinc vapor even at low concentrations in the outer layers on the surfaces of crystalline nuclei of α -Fe, which causes the possibility of a sufficiently deep degree of reduction and sublimation of zinc during its carbon–thermal reduction from concentrates and waste from metallurgical enterprises.

Keywords: zinc, metallurgical zinc – containing wastes, state diagrams of Fe–Zn, Fe–Zn–O–C, ZnO–SiO₂ systems, zinc activity in solid solutions and Fe–Zn melts, component activity in slag melts, zinc vapor elasticity over solid solutions and melts of Fe–Zn

For citation: Yakushevich N.F., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Strokina I.V. Thermodynamic assessment of conditions for co-reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and waste from metallurgical enterprises. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):459–470. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-459-470>

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление цинка углеродом из концентратов или отходов металлургических производств (пыли, шламы) является основной промежуточной стадией в технологиях получения цинка и цинкита (ZnO). Известны многочисленные технологические варианты, осуществляемые при температурах 1100–1290 °C: термическая обработка в барабанных печах (вельц-процесс), в многоподовых шахтных печах (PRIMUS процесс), в кольцевых печах (DRIVIRON процесс) и др. Эти технологии позволяют, как правило, «отогнать» цинк, получающийся в процессе восстановления в парообразном состоянии, с последующим улавливанием парообразного цинка в конденсационных аппаратах или оксида цинка в виде пылеобразного концентрата, содержащего до 65 % (здесь и далее по массе) (вращающиеся печи) или до 96 % (многоподовые печи) оксида цинка, пригодного для получения электролитического металлического цинка, красок, резины и др. [1–3].

Оставшийся после отгонки цинка продукт, чаще всего в виде шлаков, содержащих до 30 % железа, или металлизированных окатышей, в которых содержится до 50 % (PRIMUS процесс) или до 96 % (DRIVIRON процесс) восстановленного металлического железа, используется в качестве сырьевых компонентов при выплавке чугуна, стали, ферросплавов [2].

Несмотря на необходимость теоретического обоснования многочисленных технологических вариантов, параметры большинства используемых режимов основаны на результатах кинетических исследований реакций взаимодействия оксидов железа и цинка с углеродом и практического выбора корректных параметров и конструкций используемых агрегатов.

Практически отсутствует комплексный термодинамический анализ совместного восстановления оксидов железа и цинка с учетом образования твердых растворов и расплавов Fe–Zn, химических соединений ZnO·Fe₂O₃ (феррит цинка), (Mn, Zn)Fe₂O₄ (франкли-

нит), растворов ZnO·Fe₂O₃–2ZnO·5Fe₂O₃; отсутствует информация по активностям компонентов в твердых растворах Fe–Zn, металлических и шлаковых расплавах, составам парогазовой фазы над растворами и расплавами. Упрощенные схемы многопараметрического механизма физико-химических взаимодействий, протекающих в системе Fe–Zn–C–O, не дают возможности правильного выбора параметров технологического режима конкретного процесса.

В настоящей работе сделана термодинамическая оценка условий совместного восстановления углеродом цинка и железа из оксидов, содержащихся в отходах металлургического производства (пыли и шламы, образующиеся при плавке чугуна и стали в электродуговых сталеплавильных печах и конвертерах).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Примерный состав цинксодержащих материалов, используемых в углеродотермических восстановительных процессах, приведен в таблице [1; 2; 4; 5].

В работе [6] показано, что цинкит (ZnO) и гематит (Fe₂O₃) образуют соединение феррит цинка (ZnO·Fe₂O₃), или в присутствии оксида марганца MnO – франклинит (Zn, Mn)Fe₂O₄, устойчивые в интервале температур 700–1100 °C. Эти соединения при избытке Fe₂O₃ образуют твердые растворы гематит – феррит (или франклинит), вплоть до стехиометрического соотношения 2ZnO + 5Fe₂O₃, сохраняющие до 1100 °C шпинелидную структуру в чистом виде. При соотношении Fe₂O₃:ZnO более 2,5 в спеченных продуктах присутствует магнетит (Fe₃O₄), при Fe₂O₃:ZnO менее 1,0 – присутствует цинкит.

В пылях дуговых сталеплавильных печей, содержащих 50–60 % Fe₂O₃, 0,5–4,0 % MnO и примерно 10–25 % ZnO [1; 2] (соотношение Fe₂O₃:(ZnO + MnO) > 3), всегда присутствуют франклинит и магнетит (FeO и ZnO, как правило, отсутствуют).

Совместное восстановление железа и цинка из пылевых отходов осуществляется по сложной многоступенчатой схеме. На первом этапе в восстановительной

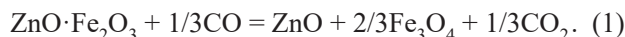
Состав цинксодержащих материалов

Composition of zinc-containing materials

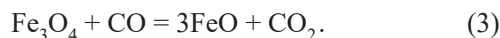
Материал	Содержание, % (по массе)														Источ- ник
	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	C	Mn	Pb	Na ₂ O	K ₂ O	S	Cl	F	
Концентраты	45 – 55	5 – 15	1,0 – 5,5	0,3 – 1,2	0,2 – 0,7	1,2 – 2,7	–	–				28 – 32			[1]
Пыль ЭДП (15 – 20 кг/т стали)	18,2	30,5	4,6	7,0	2,0	1,0	2,1	2,0 – 4,0		1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	0,45		до 5,8	[2]
Клинкер (шлак вельцевания)	1,2	30,5	28,2	7,3	2,1	1,9	1,0		3,0 – 5,0			0,4			[4]
Пыль ЭДП	12,35	44,77	3,9	7,02	9,21	0,38	10,8	2 – 4		2,94	1,0	0,4	1 – 2	0,1 – 0,4	A*
Концентраты	45 – 55	5 – 15	1 – 5,5	0,3 – 1,2	0,2 – 0,7	1,2 – 2,7	–	–				28 – 32			[1]
Пыль конвертерная	5,95	34,27	3,13	15,68	7,72	1,37	10,80	0,94		1,66	2,48	0,25			A*
Цинковые пеки	18 – 21	13 – 30	24 – 29	2 – 5					1,5 – 5				4 – 8		[2]
Шламы конвертерные	8 – 17	3,7	5 – 10	10 – 18					0,2 – 0,3				1 – 3		[2]
Доменный шлак ЗСМК	6 – 10	28 – 35	4 – 8	3,0 – 5,9	1,7 – 2,0	1,6 – 4,0	18 – 34			1,0 – 1,6	0,10 – 0,15	2,4 – 3,3			[5]
Продукт пиролиза резиновых покрышек	8,24	5,55	12,38	1,93	0,48	1,69	56,81	0,12		1,63	0,44	4,20			A*

Примечание. А* – по результатам анализов проб АО «ЕВРАЗ».

атмосфере феррит цинка легко разлагается по реакции

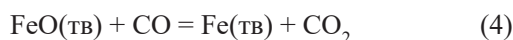


На втором этапе присутствующие в цинксодержащих материалах высшие оксиды железа и образовавшийся в процессе разложения феррита магнетит восстанавливаются газообразным оксидом углерода CO по реакциям:



Уже при 550 °C реакция (3) реализуется при содержании оксида углерода CO в газовой фазе (состоящей из CO и CO₂) примерно 50 %; при 640 °C равновесное значение P_{CO} составляет примерно 0,4; при более высоких температурах реакция (3) может протекать при низких концентрациях оксида углерода CO: при 1000 °C $P_{\text{CO}} \approx 0,2$ ат; при 1200 °C $P_{\text{CO}} \approx 0,1$ ат [7].

На третьем этапе восстановление железа из вюстита оксидом углерода CO по реакции



осуществляется при более высоких концентрациях оксида углерода CO в газовой фазе (при 700 °C $P_{\text{CO}} \geq 0,6$ ат, CO:CO₂ $\approx 1,5$; при 400 °C $P_{\text{CO}} \geq 0,68$ ат, CO:CO₂ ≈ 2 ; при 1300 °C $P_{\text{CO}} \geq 0,76$ ат, CO:CO₂ $\approx 2,7$ [8]).

Аналогично осуществляется восстановление цинка из оксида по реакции



однако этот процесс осложняется интенсивным испарением цинка, образованием твердых растворов $\alpha\text{-Fe-Zn}$ и расплавов Fe–Zn.

В присутствии твердого углерода или при возможности его образования при разложении оксида углерода CO восстановление оксидов на всех этапах может осуществляться при непосредственном контактом взаимодействии оксидов с твердым углеродом (прямое восстановление). Термодинамически такой процесс более выгоден, однако для его эффективного осуществления необходимо тонкое измельчение и хорошее смешение реагентов с целью получения максимальной поверхности взаимодействия реагентов. Состав равновесной газовой фазы в этом случае лимитируется равновесием реакции Будуара



Для практической реализации технологий углеродотермического восстановления наиболее важно определение параметров фазово-химических взаимодействий,

протекающих на третьем – заключительном – этапе процесса.

В качестве исходных данных для термодинамического анализа приняты: один из новейших вариантов диаграммы состояния системы железо – цинк [9], значительно отличающийся от приведенных ранее в справочной литературе (рис. 1 работы [10]); диаграмма фазово-химических равновесий системы Fe–C–O (рис. 4 работы [11]); справочные данные по термодинамическим свойствам оксидов железа, цинка, углерода [12 – 14].

В соответствии с диаграммой состояния сплавов Fe–Zn [9] цинк плавится при температуре 419,6 °C (эвтектика, содержащая менее 0,1 % Fe – при 419,4 °C), при повышении температуры до 531 °C растворимость железа в цинковом расплаве увеличивается (примерно до 2,5 %), при превышении равновесных значений концентраций железа из расплава выделяется твердый раствор – фаза ζ ($\text{Zn} \approx 94 \div 97 \%$), которая до 531 °C находится в равновесии с твердым раствором, а при 531 °C разлагается по перитектической реакции с выделением фазы δ_1 (твердый раствор $\text{Zn} \approx 88 \div 92 \%$), которая до 550 °C сосуществует с фазой «Г» (81 – 86 % Zn), разлагающейся при 550 °C с образованием фазы «Г», сосуществующей до 667 °C с фазами δ - и α -железа,

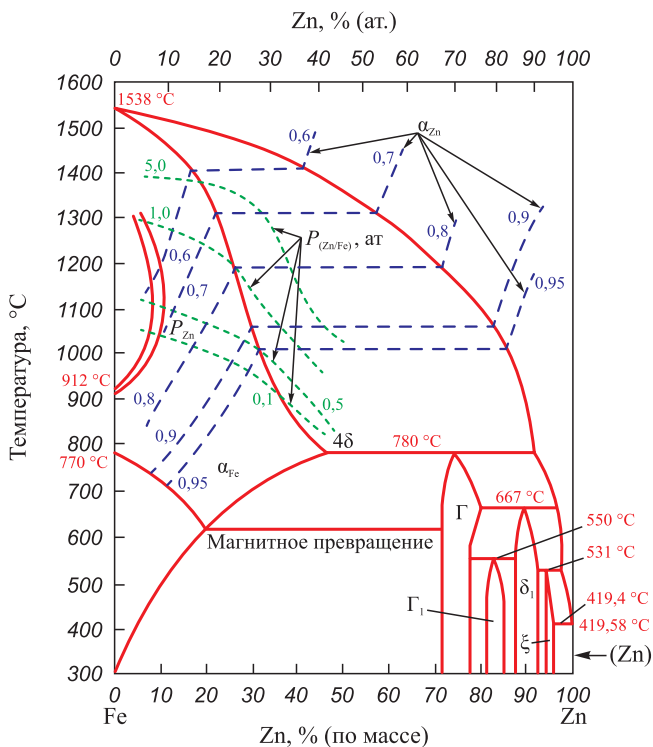


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–Zn:
 --- активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn;
 — P_{Zn} – упругость пара цинка над твердыми растворами Fe–Zn;
 --- α_{Zn} – твердые растворы Fe–Zn

Fig. 1. State diagram of the Fe–Zn system:
 --- zinc activity in solid solutions and Fe–Zn melts;
 — P_{Zn} – elasticity of zinc vapor over Fe–Zn solid solutions;
 --- α_{Zn} – Fe – Zn solid solutions

а в интервале температур 667–780 °С с α -ферритом и жидким расплавом, содержащим, соответственно, железа от 2,5 до 8,5 %. При 780 °С фаза «Г» разлагается по перитектической реакции на жидкий расплав, содержащий примерно 8 % железа, и твердый раствор на основе α -феррита с содержанием цинка 46 %. При более низких (300 °С) и более высоких (до 1535 °С) температурах содержание цинка в ферритном растворе уменьшается практически до нулевых значений. Таким образом, область твердых растворов Fe–Zn простирается в интервале концентраций цинка 0–46 % в растворе и температур 0–1535 °С. Еще более широкая (по суммарной концентрации цинка) двухфазная область сосуществования твердых растворов на основе железа, содержащих от 0–46 % Zn, и жидких расплавов Fe–Zn с содержанием цинка от 0 (при 1535 °С) до 92 % (при 780 °С).

Твердые растворы Fe–Zn на основе α -феррита претерпевают магнитное превращение в интервале температур 769 °С (0 % Zn) – 623 °С (20 % Zn).

Цинк обладает высокой упругостью пара. Зависимость давления пара цинка над чистым цинком описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Zn}}^{\circ} = -\frac{6171}{T} + 5,423,$$

в соответствии с которым $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,1$ ат при 720 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 1$ ат при 907 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 10$ ат при 1183 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 57$ ат при 1500 °С. Равновесные значения давления пара цинка над твердыми растворами α -Fe–Zn и расплавами изменяются в соответствии с изменением активности цинка в них и температуры $a_{\text{ZnO}} = f(x_{\text{Zn}}, T)$.

Поскольку данные по активностям компонентов в системе Fe–Zn отсутствуют, в качестве прототипа принята система Fe–Cu, в которой также имеется широкая область существования твердых растворов на основе феррита α -Fe–Cu ($\text{Cu} \approx 0 \div 8$ %), граничащая в интервале температур 1094–1484 °С с еще более широкой двухфазной областью: твердый раствор (α -Fe)–расплав ($\text{Cu} = 8_{(1484^{\circ}\text{C})} \div 97_{(1094^{\circ}\text{C})}$ %) [10]. В расплавах Fe–Cu наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Рауля. При 1550 °С в расплавах Fe–Cu с содержанием меди 0–4 % $\gamma_{\text{Cu}} = 10,1$. При повышении концентрации меди в расплаве активность меди снижается: при $x_{\text{Cu}} = 0,1$ (10 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 5,4$, $a_{\text{Cu}} = 0,56$; при $x_{\text{Cu}} = 0,2$ (18 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 13,8$, $a_{\text{Cu}} = 0,71$; при $x_{\text{Cu}} = 0,4$ (37 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 2,0$, $a_{\text{Cu}} = 0,8$; при $x_{\text{Cu}} = 0,8$ (70 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 1,2$, $a_{\text{Cu}} = 0,89$ [15]. Необходимо иметь в виду, что в гомогенных расплавах с положительными отклонениями от закона Рауля при понижении температуры эти положительные отклонения активностей увеличиваются, а при достижении линий концентрационной зависимости $a_i = f(x_i, T) = \text{const}$ для составов, соответствующих при данной температуре x_i ликвидуса, значения a_i в пределах двухфазной области остаются постоянными вплоть до достижения x_i соли-

дуса. При этом положительные отклонения от закона Рауля еще более увеличиваются. Далее активность компонентов в гомогенном твердом растворе уменьшается по мере уменьшения их концентрации в растворе.

Принятые в соответствии с данными предпосылками значения активностей и коэффициентов активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn представлены на рис. 2.

В расплавах с высоким (более 50 %) содержанием цинка коэффициенты активности цинка мало отличаются от единицы, а активности цинка имеют небольшие положительные отклонения от закона Рауля. В твердых растворах при содержании в растворе цинка 5–25 % и температурах 1000–1400 °С активности цинка составляют 0,5–0,9, а коэффициенты активности $\gamma_{\text{Zn}} = 5 \div 9$, то есть наблюдаются большие положительные отклонения от закона Рауля.

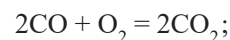
Соответственно, упругость пара цинка даже над твердыми растворами (α -Fe, Zn), содержащими относительно небольшое количество цинка (5–10 %), оказывается значительной. Равновесные значения активностей цинка в твердых растворах и расплавах и упругости пара цинка над твердыми растворами нанесены на диаграмму состояния системы Fe–Zn (рис. 1). Из приведенных данных следует, что при содержании цинка в твердом растворе α -железа 5–10 % упругость пара цинка при $t \approx 1050$ °С достигает 0,5 ат, а при 1300 °С – более 1 ат. При увеличении концентрации цинка в твердом растворе упругость пара цинка повышается, например, при $t \approx 1050$ °С достигает 0,1 ат и до 0,5 ат при содержании 5 и 20 % цинка соответственно.

Результаты термодинамического анализа процессов восстановления железа и цинка из оксидов представлены на рис. 3 в виде зависимостей функций $\Delta G^{\circ} = f(T)$, приведенных к 1 молю кислорода в исходной газовой фазе для реакций образования оксидов и соответствующему этому соотношению количеству молей исходного оксида для реакций восстановления.

Восстановление железа из вюстита оксидом углерода CO по реакции (4)



в отсутствие твердого углерода начинается при 580 °С (точка F на рис. 3 – пересечение линий $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакций (6) и (7)):



Для реакции (4) при $t = 580$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = 0$ (точка F'), $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} = 1$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-25}$ ат; при $t = 1200$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = -25$ кДж; при $t = 1500$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = -55$ кДж.

Восстановление цинка из цинкита оксидом углерода CO по реакции (5)

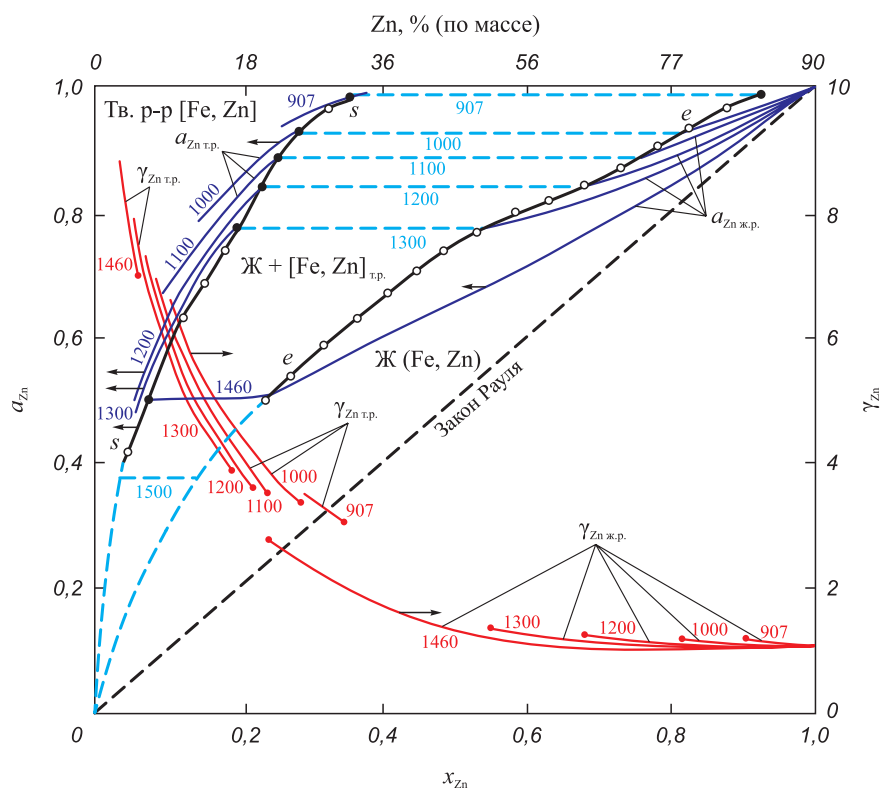


Рис. 2. Зависимость активности и коэффициента активности цинка от состава и температуры

Fig. 2. Dependence of zinc activity and activity coefficient on composition and temperature

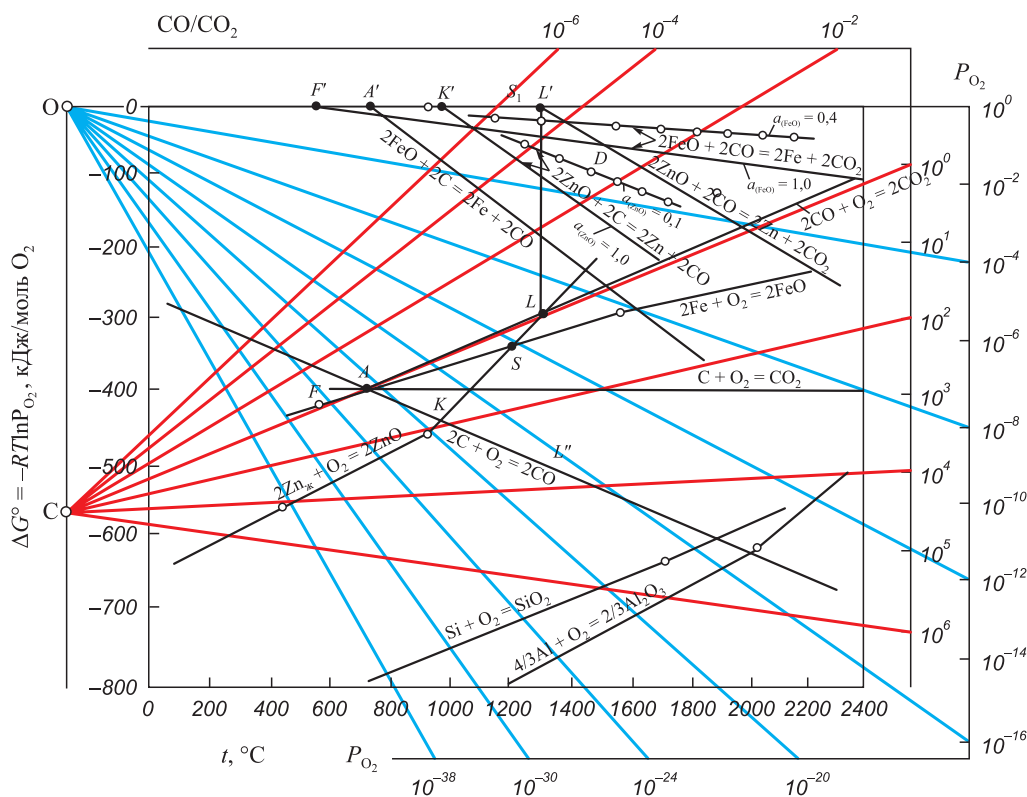
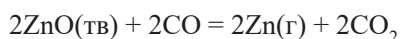


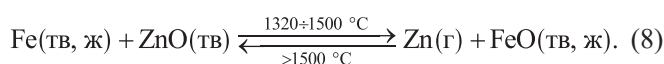
Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса и равновесных составов газовой фазы ($\text{CO}:\text{CO}_2$; P_{O_2}) от температуры для реакций образования оксидов и для реакций восстановления железа и цинка углеродом и оксидом CO

Fig. 3. Dependence of Gibbs energy and equilibrium compositions of the gas phase ($\text{CO}:\text{CO}_2$; P_{O_2}) on temperature for reactions of oxides formation and for reactions of reduction of iron and zinc by carbon and CO oxide



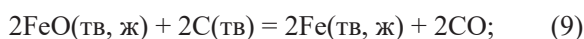
начинается при более высоких температурах. Для точки L' на рис. 3 $t_{\text{нач}} \approx 1320^\circ\text{C}$, $\Delta G_{(5)}^\circ = 0$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-10}$ ат; при $t = 1500^\circ\text{C}$ $\Delta G_{(5)}^\circ = -55$ кДж. При $t = 1500^\circ\text{C}$ линии $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (4) и (5) пересекаются при $\Delta G_{(4)}^\circ = \Delta G_{(5)}^\circ = -55$ кДж (точка D на рис. 3).

При температурах менее 1500°C $\Delta G_{(4)}^\circ < \Delta G_{(5)}^\circ$, при $t > 1500^\circ\text{C}$ $\Delta G_{(5)}^\circ < \Delta G_{(4)}^\circ$. Можно полагать, что в интервале температур $1320 - 1500^\circ\text{C}$ в условиях восстановительной атмосферы, необходимой для получения металлического железа по реакции (1) – ($P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} > 1$, $P_{\text{O}_2} < 10^{-8}$ ат), восстановленное железо может служить восстановителем цинка из цинкита, при более высоких температурах пары цинка могут восстанавливать железо из вюститита:



Таким образом, восстановление цинка из цинкита оксидом углерода CO возможно лишь при температурах выше 1320°C (на 400°C выше температуры кипения цинка) с получением цинка только в парообразном состоянии. Фактически реакции (4), (5) и (8) протекают параллельно и восстановленное железо фактически является катализатором для реакции (5). Практическая реализация процесса косвенного восстановления не реальна по причине низких значений ΔG° реакций (4), (5), (8).

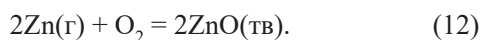
Процессы восстановления железа и цинка из оксидов твердым углеродом осуществляются по реакциям (9) и (10):



Начало восстановления для реакции (9) характеризуется на рис. 3 точкой A – пересечением линий $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (6) и (11):



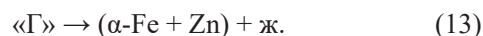
для реакции (10) – точкой K – пересечением линий $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (11) и (12):



Параметры точки A : $t_{\text{нач}} \approx 650^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} \approx 1,1$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}$ ат; $\Delta G_{(9)\text{нач}}^\circ = 0$ (точка A); для точки K : $t_{\text{нач}} \approx 960^\circ\text{C}$ (примерно на 330°C меньше, чем для реакции (5)), $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} \approx 10^2$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-19}$ ат; $\Delta G_{(10)\text{нач}}^\circ = 0$ (точка K).

Выше температуры 960°C во всем интервале температур реакция (9) обладает значительным преимуществом по отношению к реакции (10) ($\Delta G_{(9)}^\circ - \Delta G_{(10)}^\circ = -80$ кДж).

При совместном восстановлении железа и цинка присутствие углерода обуславливает возможность образования тройного карбида Fe_3ZnC [12], сосуществующего при температурах менее 780°C с α -железом (при содержании цинка в твердом растворе на основе α -железа менее 46 % и углерода более 4 %) и «Г» фазы с содержанием цинка 71 – 74 %, которая разлагается при температуре 780°C по перитектической реакции (13) с образованием α -железа и жидкой фазы, содержащей примерно 7 % Fe, 89 % Zn, 4 % C:



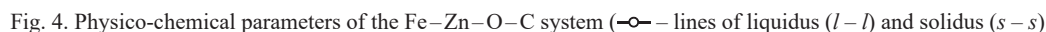
Присутствие углерода лимитирует процессы восстановления за счет ограничения состава газовой фазы (отношение $\text{CO}:\text{CO}_2$) в соответствии с константой равновесия реакции Будуара (6).

На представленной объемной диаграмме (рис. 4, грань A) показано, что в присутствии твердого углерода температура восстановления железа из вюститита соответствует $t_{\text{нач}} \approx 690^\circ\text{C}$ (при образовании цемента Fe_3C $t_{\text{нач}} \approx 680^\circ\text{C}$) при соотношении в газовой фазе $\text{CO}:\text{CO}_2 \approx 1,5$. При избытке углерода концентрация оксида углерода CO в газовой фазе соответствует равновесной для реакции (6), соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ составляет при 690°C примерно 1,5; при 900°C – примерно 19; при более высоких температурах содержание оксида углерода CO практически 100 % ($\text{CO}:\text{CO}_2 \geq 10^2$) (рис. 4).

Аналогично при восстановлении цинка углеродом по реакции (10) при температуре начала восстановления $t_{\text{нач}} \approx 960^\circ\text{C}$ и выше $\text{CO}:\text{CO}_2 \geq 10^2$.

Следует отметить, что при низких температурах (менее 1200°C) активности железа и углерода незначительно отличаются от их молярных концентраций [14] и их изменение в твердых растворах и расплавах Fe–Zn не влияет существенно на равновесие реакций (9) и (10).

При совместном углеродотермическом восстановлении смеси оксидов цинка и железа первичным продуктом восстановления являются кристаллические зародыши железа, образующиеся по реакциям (1) (в интервале температур $580 - 1535^\circ\text{C}$) и (5) (выше температуры 700°C вплоть до образования железоуглеродистого расплава). Восстановление цинка с переходом его в зародыши железа с образованием твердых растворов на основе α -железа начинается практически одновременно с образованием новой фазы (α -железа), аналогично тому, как это происходит при совместном восстановлении марганца и кремния (в первичных мельчайших каплях металла (MnC_x) присутствует 5 – 8 % кремния [16]); при плавке карбида кальция в первичных каплях металла, образовавшихся в низкотемпературных горизонтах ванны руднотермической печи, обнаруживается также до 8 % кремния в железистом сплаве). Следует иметь в виду, что в сплавах Mn–Si, Fe–Si наблюдаются сильные



Результаты расчета термодинамических параметров системы Fe–Zn–O–C представлены на рис. 4. Показано, что при возможном достижении концентрации цинка в твердом растворе $\alpha\text{-Fe} - 5 \div 10 \%$ Zn при температурах $700 - 800^\circ\text{C}$ $a_{\text{Zn}} = 0,9$, а равновесное давление пара цинка составляет примерно $0,01$ ат (рис. 1); в пересыщенных цинком поверхностных пленках $P_{\text{Zn}} > 0,1$ ат, а при температурах $1300 - 1200^\circ\text{C}$ достигает 1 ат.

Можно полагать, что такие факторы, как степень измельчения, смешение, компактирование реагентов (брикетирование, агломерация), значительно (на порядки) увеличивающие поверхности реагирования и обуславливающие увеличение избыточной энергии за счет механоэнергетической активации при дроблении, трении, обработке давлением, также приводят к снижению температуры начала совместного восстановления железа и цинка, резкому увеличению скорости реакций

и возможности образования твердых растворов Fe–Zn с достаточно высокой концентрацией цинка.

Наилучший вариант смешения оксидов железа и цинка обеспечивается при использовании смеси компонентов на молекулярном уровне в химических соединениях (феррит, франклинит) или при высоких температурах в шлаковых расплавах. Показано [1], что цинк из феррита восстанавливается быстрее и при более низкой температуре (~800 °C), чем из чистого цинкита (~1000 °C), при этом даже при температурах 800 – 900 °C цинк в значительной степени возгоняется (при 800 °C $P_{\text{Zn}}^{\circ} \approx 0,6$ ат; при 900 °C $P_{\text{Zn}}^{\circ} > 0,9$ ат).

Восстановление железа и цинка из шлаковых расплавов оксидом углерода CO зависит от температуры, состава газовой фазы, состава расплава и, соответственно, активности оксида FeO в расплаве, а также физических характеристик расплава (степени гомогенности, вязкости, межфазного поверхностного натяжения шлак–металл и шлак–газ, степени поверхностного взаимодействия, зависящей от количества шлака и газа, степени барботаж и эмульгирования гетерогенного шлака).

При восстановлении железа и цинка из шлаков твердым углеродом большое значение имеют такие физико-химические свойства углеродистого восстановителя, как реакционная способность, пористость, плотность, фракционный состав, смачиваемость металлическим и шлаковым расплавами.

В шлаках системы FeO–SiO₂, насыщенных кремнеземом, активность оксида железа FeO при содержании его в расплаве 0 – 55 % ($x_{\text{FeO}} < 0,5$) мало зависит от состава и температуры (при 1350 – 1600 °C $a_{\text{FeO}} = 0,36 \div 0,37$ [10; 18]. В присутствии основных оксидов, например, в шлаках системы FeO–SiO₂–(CaO + MgO) при 1600 °C в диапазоне концентраций FeO в пределах 0 – 50 % наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля тем более значительные, чем выше основность шлака $R = \text{CaO}:\text{SiO}_2$ и чем ниже температура. При 1600 °C в шлаках, насыщенных кремнеземом (SiO₂ = 50 ÷ 60 %), при содержании оксида железа FeO 10, 20, 30 и 40 % a_{FeO} составляет 0,15, 0,29, 0,45 и 0,55. При повышении основности шлака R до 1 значения активности оксида железа увеличиваются примерно в 1,5 раза. Аналогичные соотношения получены в работах [1; 19] при температурах 1250 и 1200 °C для шлаков с содержанием FeO 25 – 60 % основностью 0,33 – 1,0.

Таким образом, из шлаков с $R < 1$ при $a_{\text{FeO}} < 1$ восстановление железа оксидом углерода CO протекает более трудно, чем из чистого оксида.

Аналогичный вывод можно сделать относительно реакции (5). Смещение линий равновесных значений $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакции (4) при $a_{\text{FeO}} = 0,4$ показано на рис. 3.

В большинстве углеродотермических технологических процессов для восстановления цинка из концен-

тратов и отходов производств (вельц-процесс, PRIMUS и др.) с целью недопущения образования при температурах процесса (1150 – 1250 °C) большого количества легкоплавких жидких металлических и сложных оксидных эвтектических расплавов в шихтовую смесь в качестве загустителей добавляется песок и избыточное (до четырехкратного по отношению к стехиометрически необходимому) количество более крупного (до 5 мм) углеродистого восстановителя. Это приводит к образованию вязкого гетерогенного шлака с высоким содержанием оксида кремния (до 30 – 40 %) и, соответственно, к значительному снижению активности основных оксидов (в том числе ZnO) в шлаке и затрудняет восстановление цинка.

При взаимодействии оксидов цинка и кремния образуется двойное химическое соединение 2ZnO·SiO₂ (виллемит – содержание ZnO составляет 73 %), плавящееся конгруэнтно при 1512 °C и образующее эвтектики с ZnO (SiO₂ – 21 %, $t = 1505$ °C) и с SiO₂ (SiO₂ – 43 %, $t = 1430$ °C) (рис. 5, а). При температурах ниже 1430 °C в интервале концентраций ZnO в пределах 0 – 73 % в системе ZnO–SiO₂ сосуществуют только твердые фазы: SiO₂ и 2ZnO·SiO₂.

В присутствии (или при добавлении в шихтовые смеси) основных оксидов (CaO, MgO, FeO, MnO) температура плавления шлаков снижается (например, в направлении $e_1 - E_t$ на рис. 5, а) вплоть до температур плавления тройных или более сложных эвтектик (~1000 °C), а в присутствии Na₂O до 800 °C), при этом возможно также образование сложных цинксоодержащих соединений типа $x\text{MeO} \cdot y\text{ZnO} \cdot z\text{SiO}_2$ ($x, y, z = 1$ или 2).

Активность оксида цинка a_{Zn} в эвтектических расплавах может изменяться существенно и достигать значений 0,1, что значительно затрудняет восстановление цинка. На рис. 3 показано изменение параметров функции $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакции (10) при $a_{\text{Zn}} = 1$ и $a_{\text{Zn}} = 0,1$. При 1200 °C разница между значениями $\Delta G_{(10)}$ при $a_{\text{Zn}} = 1$ и $a_{\text{Zn}} = 0,1$ составляет ~30 % (70 и 50 кДж). В работах [1; 2] показано, что в шлаках с содержанием цинка 0,5 – 10 % замена оксида кальция оксидом железа FeO не приводит к изменению коэффициента активности оксида цинка, а изменение содержания мольной доли оксида кремния с 0,26 – 0,30 до 0,35 – 0,40 уменьшает коэффициент активности оксида цинка в 2,1 – 2,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания SiO₂ в шлаке до 44 – 46 % (мол.) (шлаки, насыщенные кремнеземом) не влияет на величину коэффициента активности оксида цинка.

Изменение активностей компонентов в системе ZnO–SiO₂ при 1500 и 1600 °C представлены на рис. 5, б (на диаграмму нанесены в виде линий изоактивностей $a_{\text{ZnO}} = f(x_{\text{SiO}_2}, t = \text{const})$ и $a_{\text{SiO}_2} = f(x_{\text{ZnO}}, t = \text{const})$ (рис. 5, а). Наличие двухфазных областей на диаграмме состояния системы ZnO–SiO₂ обусловило знакопеременную зависимость изотерм активностей компонентов и пересечение их с линиями закона Рауля в точках

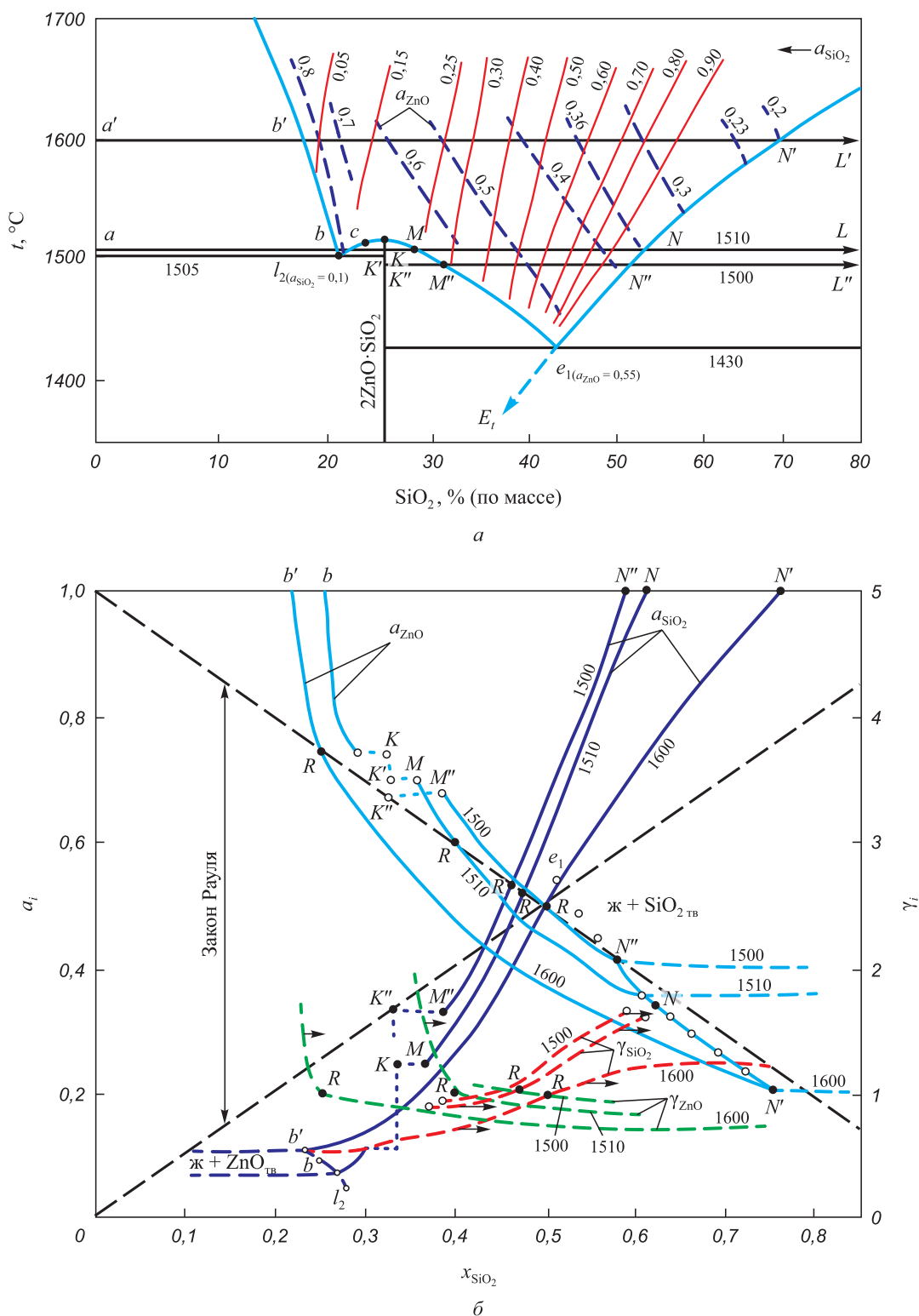


Рис. 5. Диаграмма состояния системы ZnO–SiO₂ (а) и активности и коэффициенты активности компонентов в системе ZnO–SiO₂ (б):
 —○— $N'-N-N''-l_1$ и $b'-b-l_2$ — границы двухфазных областей ж + ZnO(тв)

Fig. 5. Diagram of the state of the ZnO–SiO₂ system (а) and the activity and activity coefficients of the components in the ZnO–SiO₂ system (б):
 —○— $N'-N-N''-l_1$ and $b'-b-l_2$ — boundaries of the two-phase zones ж + ZnO(тв)

$R_i(a_i = x_i, \gamma_i = 1)$, что позволяет достаточно корректно представить ход изотерм активностей [10].

В работе [20] показано, что в трехкомпонентных (и более сложных) системах даже в кислых шлаках

(на линии насыщения кремнеземом) при добавлении основных оксидов (CaO, MgO и др.) активности их в первичных шлаках, образующихся в начале плавления, изменяются на порядки (от 0,1–0,6 до ~0,001).

Необходимая корректная информация для конкретного технологического варианта и заданного режима (состав шихты, температура) может быть получена при проведении экспериментальных исследований.

Выводы

На базе существующих справочных данных и кинетических исследований сделана термодинамическая оценка условий совместного восстановления углеродом цинка и железа из оксидов, содержащихся в концентратах и отходах металлургического производства (пылях и шламах, образующихся при плавке стали в дуговых электросталеплавильных печах и конвертерах).

Построены зависимости активности цинка в твердых металлических растворах на основе α -железа и расплавах Fe–Zn в зависимости от их состава и температуры.

Построены зависимости активностей a_{ZnO} и a_{SiO_2} в гомогенных расплавах системы ZnO–SiO₂ при 1500 и 1600 °С. Показано, что в шлаках, насыщенных кремнеземом, активность оксидов цинка снижается с 0,37 при 1430 °С до 0,2 при 1600 °С.

При отсутствии в системе твердого углерода восстановление цинка из оксида оксидом углерода CO возможно при температурах выше 1320 °С. В присутствии твердого углерода восстановление цинка осуществляется при более низких температурах (на 300–350 °С). При 1200 °С и $a_{\text{ZnO}} = 1$ $\Delta G_{(10)} \approx 50$ кДж, при ~1350 °С $\Delta G_{(10)} = 100$ кДж. При восстановлении из шлаков при $a_{\text{ZnO}} \leq 0,1$ восстановление протекает при более высоких температурах (соответственно на 150–300 °С).

При совместном восстановлении цинка и железа из оксидов твердым углеродом первичным продуктом восстановления является твердое α -железо. Восстановленное железо при температурах выше 1000 °С является восстановителем и катализатором для реакции восстановления цинка.

Цинк интенсивно испаряется из металлических расплавов Fe–Zn и твердых растворов α -Fe–Zn, в том числе и твердых кристаллических зародышей. Даже при содержании цинка в растворах менее 5 % при 1300 °С равновесное давление пара цинка над растворами достигает 1 ат, что позволяет достигать высокой степени обесцинкования цинкосодержащих концентратов и отходов металлургического производства способами углеродотермического восстановления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Лакерник М.М. *Электротермия в металлургии меди, свинца, цинка*. Москва: Металлургия; 1971:296.
2. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И. *Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья*. Москва: Гинцметмет; 2004:219.
3. Saramak D., Krawczykowski D., Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;427:012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/427/1/012017>
4. Козлов П.А. *Вельц-процесс*. Москва: ИД «Руда и металлы», 2002:175.
5. *Металлургические технологии переработки техногенных месторождений, промышленных и бытовых отходов* / С.Н. Кузнецов, Е.П. Волюнкина, Е.В. Протопопов, И.В. Зоря. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2014:294.
6. Ивановская М.И., Толстик А.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. Структурные особенности Zn – Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза. *Журнал физической химии*. 2009;83(12):2283–2288. Ivanovskaya M.I., Tolstik A.I., Kotikov D.A., Pan'kov V.V. Structural features of Zn – Mn-ferrite synthesized by pyrolysis sputtering. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2009;83(12):2283–2288. (In Russ.).
7. Dinel't V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke. *Coke and chemistry*. 2011;54(5):165–168. <https://doi.org/10.3103/S1068364X11050048>
8. Nokhrina O.I., Rozhihina I.D., Hodosov I.E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015;91:012045. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012045>
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение; 1997:1024.
10. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакршина В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. Москва: Металлургия; 1969:252. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochimistry for Steelmaking*. Addison – Wesley Inc.; 1963.
11. Shcherban A.P. Dependence of interphase distribution coefficients on temperature and concentration of components in double metal systems. *East European Journal of Physics*. 2020;(4):63–68. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-08>
12. Кубашевски О. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*. Москва: Металлургия, 1985:184. Kubaschewski O. *Iron – Binary Phase Diagrams*. Berlin; 1982.
13. Khina B.B., Goranskiy G.G. Thermodynamic properties of multicomponent amorphous alloys in Fe–Si–B–Ni and Fe–Si–B–Ni–CO–Cr–Mo systems. *Advanced Materials and Technologies*. 2016;(2):8–15. <https://doi.org/10.17277/amt.2016.02.pp.008-015>
14. Massardier V., Merlin J., Le Patezour E., Soler M. Mn–C interaction in Fe–C–Mn steels: Study by thermoelectric power and internal friction. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005;36:1745–1755. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0039-x>
15. Якушевич Н. Ф., Кавешников А.А. Термодинамический анализ системы CaO – SiO₂ – TiO₂ в состояниях инвариантных равновесий. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2004;47(6):7–11. Yakushevich N. F., Kaveshnikov A.A. Thermodynamic analysis of the CaO – SiO₂ – TiO₂ system as part of invariant equilibria. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004;47(6):7–11. (In Russ.).

16. *Атлас шлаков* / Перевод с нем. Г.И. Жмойдина / Под ред. И.С. Куликова. Москва: Металлургия; 1985:208.
Schlackenatlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen; 1981:282. (In Germ.).
17. Nikolaychuk P.A. Thermodynamic evaluation of electrochemical stability of Me – Si systems (Me = 4th row transition metal). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015;8(2):160–180.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-160-180>
18. Bertoli A.C., Garcia J.S., Trevisan M.G., Ramalho T.C., Freitas M.P. Interactions fulvate-metal (Zn²⁺, Cu²⁺ and Fe²⁺): theoretical investigation of thermodynamic, structural and spectroscopic properties. *Biometals*. 2016;29:275–285.
<https://doi.org/10.1007/s10534-016-9914-8>
19. Prostakova V., Shishin D., Shevchenko M., Jak E. Thermodynamic optimization of the Al₂O₃ – FeO – Fe₂O₃ – SiO₂ oxide system. *Calphad*. 2019;67:101680.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101680>
20. Sokol'skii V.E., Galinich V.I., Kazimirov V.P., Batalin G.I., Shovskii V.A. Structure of the molten ternary silicate systems MnO–TiO₂–SiO₂ and MnO–ZrO₂–SiO₂. *Melts*. 1989;1(6): 513–519.

Сведения об авторах

Николай Филиппович Якушевич, д.т.н., профессор-консультант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: Yakushevich@cmet.sibsiu

Евгений Валентинович Протопопов, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-7554-2168
E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Михаил Викторович Темлянец, д.т.н., профессор, проректор по учебной и воспитательной работе, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-7985-5666
E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Ирина Владимировна Строкина, к.т.н., старший преподаватель кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-3719-8949
E-mail: chuzhinova.iv@yandex.ru

Information about the Authors

Nikolai F. Yakushevich, Dr. Sci. (Eng.), Prof.-Consultant of the Chair of Non-Ferrous Metals and Chemical Engineering, Siberian State Industrial University
E-mail: Yakushevich@cmet.sibsiu

Evgenii V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-7554-2168
E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Mikhail V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Vice-Rector for Educational and Tutorial Work, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-7985-5666
E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Irina V. Strokina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Non-Ferrous Metals and Chemical Engineering, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-3719-8949
E-mail: chuzhinova.iv@yandex.ru

Вклад авторов

Н. Ф. Якушевич – постановка задачи, анализ литературных источников, проведение комплексного термодинамического анализа процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом, написание текста статьи.

Е. В. Протопопов – проведение анализа подобранных источников информации для расчета термодинамических параметров процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом.

М. В. Темлянец – постановка задачи, расчет термодинамических параметров совместного восстановления цинка и железа углеродом, анализ литературных источников, обработка результатов, редактирование финальной версии статьи.

И. В. Строкина – проведение расчетов термодинамических параметров процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом, получение результатов, подготовка рисунков и таблицы для статьи.

Contribution of the Authors

N. F. Yakushevich – statement of the task, analysis of literary data, complex thermodynamic analysis of co-reduction Zn and Fe by carbon, writing the text.

E. V. Protopopov – analysis of selected data to calculate the thermodynamic parameters of co-reduction of zinc and iron by carbon.

M. V. Temlyantsev – statement of the task, calculation of thermodynamic parameters of co-reduction of Zn and Fe by carbon, analysis of literary data, processing of the results, editing the final versions of the article.

I. V. Strokina – calculation of thermodynamic parameters of co-reduction of Zn and Fe by carbon, obtaining results, preparing drawings and tables.

Поступила в редакцию 14.04.2022
После доработки 15.03.2023
Принята к публикации 20.03.2023

Received 14.04.2022
Revised 15.03.2023
Accepted 20.03.2023