

ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАКА ISASMELT И АГЛОМАТЕРИАЛОВ СВИНЦОВЫХ ШАХТНЫХ ПЕЧЕЙ

Баоджун Жао, Евгений Жак и Питер Хайес

Исследовательский центр по пирометаллургии, Школа инженерного искусства,
Университет Квинсленда, Qld 4072, Австралия

P.Hayes@minmet.uq.edu.au

Ганг Янг, Джикун Ванг и Йинг Донг

Yunnan Metallurgical Group, Кунминг, Юннань, КНР

Билл Ерингтон

Xstrata Technology, Брисбен, Австралия

АННОТАЦИЯ

Yunnan Metallurgical Group (YMG) собирается использовать свинцовую печь ISASMELT принципиально новым способом, для замены свинцовой агломашины в ее основной работе по производству свинца. Затвердевший шлак должен будет загружаться в шахтную печь.

При изучении фазы равновесия этих окисленных шлаков ISASMELT выявили влияние химического состава шлака на ликвидус, его влияние на защиту фурмы и целостность футеровки печи. Описание характера типов шлака играет важную роль в определении эксплуатационных пределов процесса.

Сравнили относительную производительность агло- и ISASMELT шлака в свинцовой шахтной печи посредством определения высокой температуры размягчения и характеристик восстановления данных материалов.

Исследования по экспериментальному и термодинамическому моделированию, таким образом, позволили выявить химические характеристики шлака, соответствующие работе усовершенствованного завода, и обеспечили научную поддержку для технологических изменений.

Ключевые понятия: процесс ISASMELT, свинцовый шлак, свинцовая шахтная печь.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно при производстве первичного свинца с применением свинцовой шахтной печи необходимо проводить спекание свинцово-сульфидных концентратов в процессе агломерирования Dwight Lloyd для удаления серы из материала. Агломатериал в форме больших кусков без серы затем загружают в шахтную печь.

В рамках программы по уменьшению влияния на окружающую среду Yunnan Metallurgical Group (YMG) будет использовать свинцовую печь ISASMELT с целью замены свинцовой агломашины в ее основной работе по производству свинца.

Применение печи ISASMELT сильно упростит работу и позволит более эффективно отводить и использовать SO₂ и сдерживать неконтролируемый выброс в атмосферу. Шлаковый продукт с высоким содержанием свинца имеет низкое содержание серы (<0,5%) по сравнению с агломератом, при этом уменьшается число экологических проблем при работе шахтной печи.

YMG провели полномасштабное испытание с целью оценить эффективность шахтной печи для восстановления богатого свинцом шлака. Одна из существующих свинцовых шахтных печей (3м²) использовалась для переработки 3000 тон шлака богатого свинцом. Результаты показали, что когда агломерат замещается крупными кусками богатого свинцом шлака при подаче в шахтную печь, производство пыли сокращается на 40%, а общие затраты на производство первичного свинца сокращаются на 8%. Другие параметры, такие как производительность, скорость извлечения свинца, скорость кокса и свинец, оставшийся в шлаке – одинаковы для обоих процессов, как для технологии с агломератом, так и для технологии со шлаком, богатым свинцом.

Эти промышленные разработки поддерживаются усовершенствованными знаниями химии процесса. На основе промышленного агломерата и синтетического шлака было проведено всестороннее комплексное исследование для сравнения характеристик микроструктуры и характеристик размягчения данных материалов. Результаты данных исследований приводятся в настоящей статье.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристики размягчения и микроструктуры

В рамках широкомасштабного исследования характеристик агломерата свинцовых шахтных печей, были получены материалы агломерата из ряда разных промышленных агломерационных заводов. Нормализованный состав сыпучей смеси этих агломератов, включая основные компоненты, приводятся в таблице 1. Средняя пористость образцов была определена между 7 и 20 %. Образцы кусков этого агломерата были сложены и отполированы для металлографического исследования. Стандартные микроструктуры при получении образцов агломерата представлены на рисунках 1а и 1д.

Основные фазы, обнаруженные при получении образцов свинцового агломерата, включают мелилит [(Ca,Pb)₂•(Al,Fe²⁺,Fe³⁺,Mg,Zn,Si)₃O₇]], шпинель [(Zn,Fe²⁺,Mg)O•(Fe³⁺,Al)₂O₃], оксид свинца (PbO), сульфат силиката кальция [Ca₃(SiO₄)²SO₄] и стекло. Кроме того, некоторые другие фазы, такие как нерастворенный шлак шахтной печи, двухкальциевый силикат [2(Ca,Pb)O·SiO₄]. Силикат Pb-Zn (ларсенит, PbZnSiO₄), силикат Pb-Ca (Pb₃Ca₂Si₂O₇), свинцовый сульфид(PbS), медный сульфид (CuS), сульфаты кальция Ca (CaO-CaSO₄ и 2CaO· CaSO₄), кремний (SiO₂), металлический Pb и Cu также наблюдались в свинцовых агломератах.

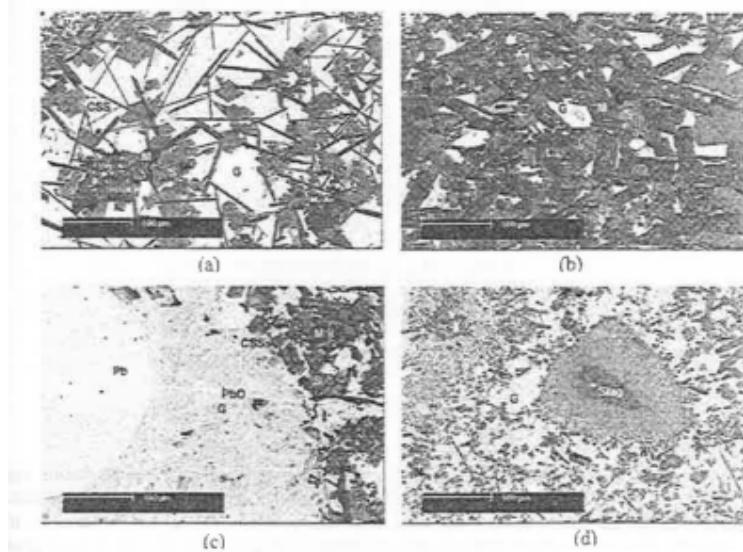


Рисунок 1. Примеры микроструктур наблюдаемых при получении агломератов:

a) Структура мелилита.

b) В основном мелилит и шпинель

c) Металлический свинец и свинцовый оксид

d) Нерастворенный шлак шахтной печи, где $\text{CSS} = \text{Ca}_s(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$; G = стекло; M = мелилит; Pb = металлический свинец; S = шпинель

Шпинель присутствует в виде угловатых, равноосных кристаллов во всех образцах агломерата. Кристаллы мелилита представлены в виде соотношений сторон (длина к толщине) (см. рис. 1). Нижнее соотношение сторон мелилита постоянно формирует отдельные кристаллы, окруженные силикатным связующим материалом. В настоящей статье его назвали «изолированным» мелилитом, поскольку все кристаллы мелилита изолированы и отделены друг от друга. Кристаллы мелилита при верхнем соотношении сторон могут быть изолированы или, при верхней концентрации, взаимодействовать, формируя структуру, подобную сетке. Исследование микроструктур свинцового агломерата непосредственно после получения показало, что структуры свинцовых агломератов не однообразные; даже в рамках исследования гранул отдельного агломерата (5-20 мм в диаметре) структура свинцового агломерата значительно отличается.

Таблица 1. Состав кусков нормализованного промышленного агломерата

| Образец | Состав | | | | | |
|---------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------------|
| | Fe_2O_3 | ZnO | CaO | SiO_2 | PbO | CaO/SiO_2 |
| 11 | 13.6 | 7.3 | 9.7 | 8.5 | 60.9 | 1.14 |
| 12 | 14.1 | 7.7 | 10.8 | 9.2 | 58.2 | 1.18 |
| 13 | 13.3 | 7.1 | 10.2 | 8.9 | 60.6 | 1.15 |
| 18 | 16.1 | 9.1 | 12.0 | 9.3 | 53.6 | 1.30 |
| 111 | 15.6 | 9.5 | 12.3 | 9.6 | 53.0 | 1.28 |

| | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| 114 | 14.8 | 9.4 | 11.0 | 9.1 | 55.7 | 1.20 |
| 117 | 16.4 | 10.3 | 12.9 | 9.9 | 50.6 | 1.30 |
| 120 | 14.3 | 8.9 | 10.8 | 8.9 | 57.0 | 1.21 |
| 123 | 17.7 | 9.6 | 8.5 | 8.6 | 55.6 | 0.99 |
| MP1 | 15.2 | 7.0 | 10.0 | 10.7 | 57.1 | 0.94 |
| MP2 | 16.2 | 7.4 | 10.9 | 11.2 | 54.3 | 0.97 |
| NP1 | 21.7 | 6.6 | 9.0 | 9.4 | 53.3 | 0.95 |
| NP4 | 23.4 | 6.3 | 10.8 | 12.3 | 47.2 | 0.88 |
| PP1 | 14.5 | 9.9 | 7.4 | 10.3 | 58.0 | 0.72 |
| PP2 | 14.3 | 10.1 | 7.0 | 10.4 | 58.2 | 0.67 |
| PP5 | 13.5 | 11.1 | 7.2 | 9.1 | 59.1 | 0.79 |
| PP8 | 13.4 | 11.1 | 6.7 | 8.5 | 60.3 | 0.78 |
| | | | | | | |

В процессе производства промышленного агломерата, материал медленно охлаждается в пределах агломашины. Замеры установки показывают, что пиковая температура штабеля обычно достигается в диапазоне 900-1150°C, а время охлаждения до температуры 800°C от 10 до 30 минут. В процессе этого медленного охлаждения имеет место кристаллизация твердой фазы из жидкой. Объединение фаз представленных в образцах агломерата при температуре может быть выявлено посредством повторного нагрева в воздухе при выбранных температурах в течение 10 минут, быстрого охлаждения непосредственно в воде и затем повторной проверки структур. Стандартные микроструктуры повторно нагретого и быстро охлажденного агломерата показаны на рисунке 2.

После обработки при выбранных температурах между 900 и 1100°C было обнаружено, что структуры агломерата становятся более однородными, чем в агломератах непосредственно после получения. Весь шлак шахтной печи и флюсовые материалы, присутствующие в материалах, которые поставляются на переработку, встраиваются в агломераты. Это указывает на то, что не все материалы агломерата подвергались воздействию данных температур в процессе агломерации. Очевидно, что соотношение стеклофазы в охлажденных образцах намного выше, чем в агломератах непосредственно после получения, поскольку не допускается кристаллизация. Было обнаружено, что жидкая фаза и фаза шпинель были обнаружены во всех повторно нагретых и охлажденных образцах. Кроме того, фазы мелилита и двухкальциевого силиката также присутствуют в некоторых образцах, в зависимости от соотношения CaO/SiO₂. В агломератах имеющих более низкое соотношение CaO/SiO₂ (менее чем приблизительно 0,8 по весу) двухкальциевый силикат не присутствует в исследованном температурном диапазоне. С увеличением соотношения CaO/SiO₂ могут присутствовать как двухкальциевый силикат, так и мелилит. При высоком соотношении CaO/SiO₂ двухкальциевый силикат превалирует. Для эквимолярного CaO и SiO₂ (соотношение CaO/SiO₂ приблизительно 0,93 по весу), формируется мелилит с высоким отношением длины к высоте, однако распространенные каркасные структуры не наблюдаются в этих образцах при температуре выше 1000°C.

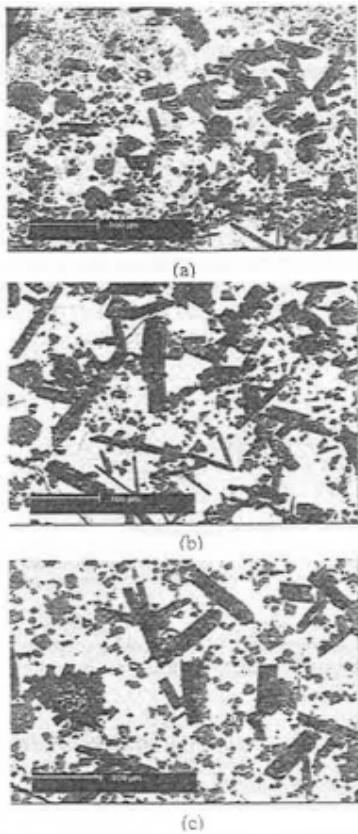


Рисунок 2 – Стандартные микроструктуры Свинцовых Агломератов охлажденные в воздухе при а) 900 °C; б) 1000 °C, с) 1100 °C

Были проведены замеры температуры размягчения образцов кускового свинцового агломерата в воздухе с применением щупа для измерения взвешенного смещения. Из собранных данных была построена температурная кривая на графике с двумя плоскостями, смещение в зависимости температуры. Стандартные примеры результатов испытания по размягчению агломерата, проведенного на образцах, полученных из данной партии агломерата, представлены на рисунке 3. Можно видеть, что в каждом испытании образец деформируется в диапазоне температур. Обнаружено, что в некоторых образцах первоначальное размягчение происходит уже при температуре 700 °C. Конечные температуры размягчения, температуры при которых имеет место полное разрушение образца под нагрузкой, были установлены в диапазоне от 800-1100 °C. Было проведено несколько отдельных замеров для каждого агломерационного материала, и совершенно очевидно, что имеются некоторые характерные изменения в поведении образцов из одного и того же материала. Можно увидеть, что стремительное частичное разрушение агломерата происходит в некоторых образцах по мере того как зонд проникает в образец. Исследование этих образцов показало, что образцы, имеющие небольшие колебания температуры размягчения, имеют более однородную микроструктуру. Образцы, имеющие большие колебания температуры размягчения, и которые подвергаются частому и беспорядочному разрушению из-за температуры, имеют неоднородную микроструктуру. Такие локальные различия в структуре агломерата в форме изменений в представленных фазах, а также соотношениях фаз, являются результатом локальных вариаций состава. Эти

вариации в свою очередь приводят к разницам температур размягчения и плавления, а также вязкости материалов.

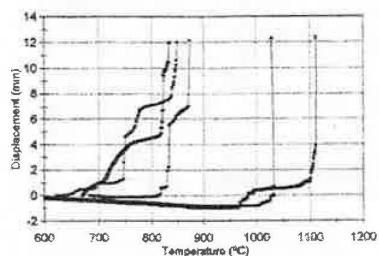


Рисунок 3. Кривые температур размягчения стандартного свинцового агломерата в воздухе.

(Скорость нагревания 400°С/минуту; щуп – 8 мм в диаметре, нагрузка 235 г.)

Хотя в настоящей статье не сообщается, обширные исследования, проведенные в рамках данной исследовательской программы, показывают, что следующие условия благоприятно влияют на формирование однородной структуры агломерата и высокий процент отведения серы:

- Высокая максимальная температура штабеля.
- Небольшой размер и ограниченный гранулометрический состав загрузки агломашины.
- Хорошо контролируемое содержание воды в агломерированной шихте.
- Равномерно высокая пористость штабеля и равномерное распределение подачи агломерата на слой агломерата
- Хорошее возгорание слоя агломерата

Эти проблемы в целом хорошо известны практикующим специалистам, но совсем не обязательно, что их можно легко контролировать на практике на заводе. Такие характеристики как размер оборотного агломерата и гранулометрический состав важны для определения характеристик гранулирования загрузки агломашины. Свойства оборотного агломерата в свою очередь зависят от предыдущей работы аглоустановки; временные константы устраняют тот факт, что эти вариации могут быть во много раз больше, чем однократное время цикла аглопроцесса, в зависимости от буферной емкости, оборота агломерата и рабочих скоростей на конкретных заводах.

Характеристики микроструктур/размягчения синтетического шлака

Для сравнения характера промышленных агломератов с возможными шлаками, которые могли бы быть использованы в качестве сырья для свинцовой шахтной печи, в лаборатории подготовили несколько типов синтетического шлака. Образцы были подготовлены путем плавки приблизительно 1 кг аналитических химических реагентов в воздухе в алюмосиликатном тигеле. Состав этих шлаков приводится в таблице II. В образцах MIMPTS-8 соотношение PbO/ZnO/Fe₂O₃ и содержание SiO₂ поддерживаются приблизительно постоянными, а CaO прогрессивно увеличивается для производства шлаков с соотношением CaO/SiO₂ между 0,19 и 0,7. Эти синтетические шлаки обычно

имеют более высокие Fe_2O_3 и ZnO и более низкая концентрация CaO по сравнению с традиционными агломератами свинцовых шахтных печей (см. Таблицу I)

Таблица II – Состав валового синтетического шлака

| Образец | Состав по весу | | | | | |
|---------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------------|
| | Fe_2O_3 | ZnO | CaO | SiO_2 | PbO | CaO/SiO_2 |
| MIMPT5 | 20.7 | 11.3 | 2.2 | 11.5 | 53.2 | 0.19 |
| MIMPT5 | 19.9 | 11.2 | 3.7 | 10.8 | 54.0 | 0.34 |
| MIMPT7 | 16.9 | 11.4 | 6.7 | 11.9 | 51.8 | 0.56 |
| MIMPT8 | 17.3 | 10.8 | 7.6 | 11.0 | 52.1 | 0.69 |

Стандартные микроструктуры синтетических шлаков, охлаждаемых при разных температурах, приводятся на рисунках 4 и 5 для MIMPT5 и MIMPT6 соответственно. Для образцов MIMPT5 и MIMPT6, которые имеют более низкие соотношения CaO/SiO_2 , мелилит не формировался при температуре плавления (1100-1200°C). Мелилит, обнаруженный в медленно охлаждаемых образцах, указывает на то, что данная фаза формируется при более низких температурах в процессе охлаждения. Однако, в шлаках MIMPT7 и MIMPT8, в которых соотношение CaO/SiO_2 выше, мелилит формировался при температуре плавления.

Состав фаз, представленный в образцах шлака, был проанализирован с применением электронного зонда рентгенмикроанализа (EPMA). Состав фазы шпинель во всех образцах был очень близок к стехиометрическому $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_1\text{O}_3$. Было обнаружено, что состав жидкой фазы, представленный в быстро охлаждаемых шлаках, не менялся значительно с увеличением температуры между 1050 и 1150 °C, а содержание PbO между 65-75 % по весу.

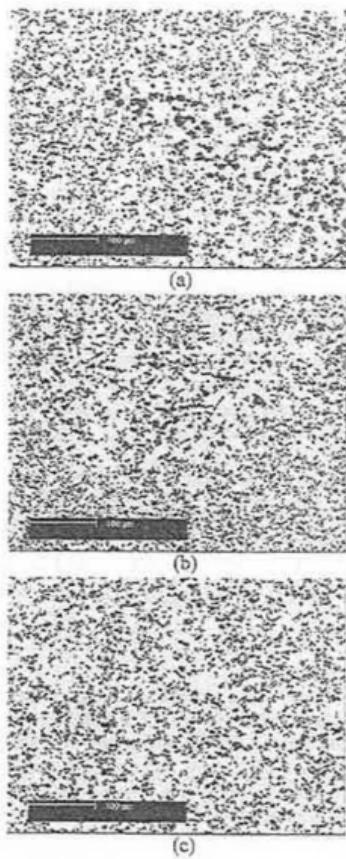


Рисунок 4. Стандартные микроструктуры MIMPT5 быстро охлажденные на воздухе с
a) 1050 °C; b) 11 00 °C; c) 11 50 °C

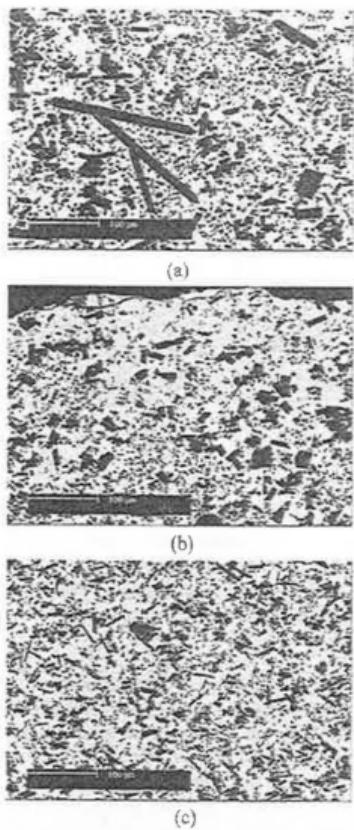


Рисунок 5. Стандартные микроструктуры MIMPT7 быстро охлажденные на воздухе с

a) 1050 °C; b) 1100 °C; c) 1150 °C

Были определены температуры размягчения на воздухе для медленно охлаждаемых шлаков MIMPT5 и MIMPT8. Было проведено несколько отдельных измерений для каждого образца шлака. Было обнаружено, что для одного и того же типа шлака, температура окончательного размягчения была в основном в пределах относительно узкого диапазона (30°C). Это происходит в результате относительно однородных структур шлака по сравнению с агломерационным материалом. Если среднее значение принять за температуру размягчения для каждого шлака, влияние соотношения CaO/SiO_2 на температуру конечного размягчения T_F свинцовых шлаков показано на рисунке 6. Можно увидеть, что если соотношение $\text{PbO}/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ поддерживается постоянным, температура размягчения свинцовых шлаков увеличивается с увеличением соотношения CaO/SiO_2 .

Это интересное открытие, поскольку можно было бы предположить, что добавление CaO в шлак приведет к снижению вязкости жидкой фазы, и, следовательно, к понижению температуры размягчения. Данные результаты указывают на то, что другие факторы, такие как присутствующее фазовое соединение, могут нести ответственность за данное направление.

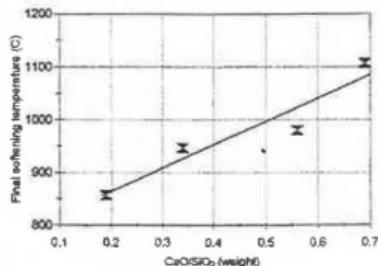


Рисунок 6. Отношения между средними температурами конечного размягчения T_F на воздухе и соотношение валового CaO/SiO_2 для состава шлаков показаны в таблице II.

Как указано выше, существуют значительные вариации температур размягчения промышленного свинцового агломерата непосредственно после получения, эти вариации в основном связаны с местными различиями состава и структуры агломатериала. Эти различия возникают из-за локальных изменений физической и химической формы материалов подаваемых в процесс, и термических данных и данных окружающей среды, которые воздействовали на материалы внутри аглопроцесса. Поэтому очень сложно точно рассчитать характер размягчения агломатериалов. Однако, свинцовый шлак имеет более однородный состав и структуру и его характер размягчения можно рассчитать более точно.

Расчет фазового равновесия

С применением оптимизированной термодинамической базы данных для данной системы $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{PbO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (4) представленные фазы и их пропорции в равновесии в свинцовых шлаках были рассчитаны при помощи FactSage 5.1. Весовая доля, полученная из расчетов была конвертирована в функцию объема данных фаз с допущением, что: а) частичный молекулярный объем каждого компонента является постоянным и одним и тем же в жидкой и твердой фазах, и б) в диапазоне рассмотренных температур нет температурного расширения. Неопределенности, связанные с данными допущениями незначительны и находятся в пределах неопределенности этих данных.

Расчетные функции объема основных фаз, представленных в синтетических свинцовых шлаках как функция температуры, представлены на рисунках 7а до 7d. Примеры кривой размягчения, определенной для каждого из этих синтетических шлаков, также обозначены на этих рисунках.

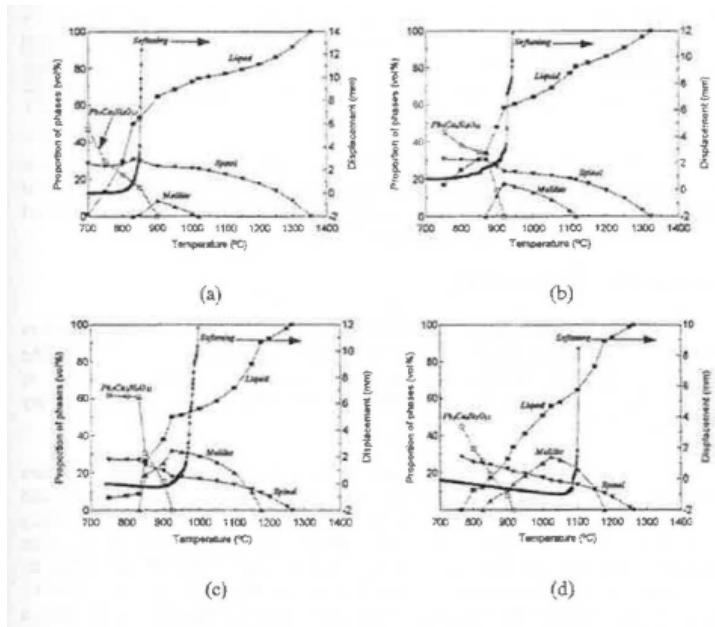


Рисунок 7 · Соотношения фаз при разных температурах в воздухе.

(Рассчитанные при помощи FactSage) для

a) MIMPT5; b) MIMPT6; c) MIMPT7; d) MIMPT8

Из рисунков 7а - 7д можно увидеть, что для всех рассмотренных типов шлака, шпинель постоянно присутствует. Кроме того, мелилит и Pb-Ca силикат ($Pb_3Ca_2Si_3O_{11}$) также являются распространенными фазами в этих шлаках. С увеличением температуры доля жидкости постепенно увеличивается, а доля шпинеля уменьшается. Отмечается, что существует специфический температурный диапазон для стабильного формирования фазы мелилита. Например, из рисунка 7а видно, что когда MIMPT5 нагревают в воздухе, мелилит начинает формироваться при 830 °C и достигает максимума (7% об.) при 900°C. Свыше 900 °C доля мелилита уменьшается с увеличением температуры и исчезает при 1020 °C. Также предполагается, что при температуре ниже 900 °C $Pb_3Ca_2Si_3O_{11}$ будет формироваться в этих образцах, а доля будет увеличиваться с уменьшением температуры.

Эксперименты с быстрым охлаждением для этих шлаков показывают, что мелилит присутствует в MIMPT5 только при температурах ниже 1050°C. В MIMPT7 мелилит все также стабильный при 1150°C. Эти наблюдения хорошо коррелируют с расчетами FactSage, которые показаны на рисунках 7а и 7с. Для измерения объемного содержания жидкой и твердой фаз для охлажденных шлаков был применен количественный анализ и эти результаты сравнили с расчетами FactSage. И снова они хорошо соотносились с расчётами FactSage и экспериментами.

Можно увидеть из рисунков 7а и 7д, что для синтетических шлаков MIMPT5 до MIMPT8, температуры окончательного размягчения соответствуют наличию 50-65 % об. жидкой фазы. Это значительный результат, поскольку он указывает еще раз на значимость расчетов фазового равновесия в технологии и выборе шлаковых материалов.

Восстановление свинцового агломерата и шлака

Были проведены предварительные эксперименты по восстановлению свинцового агломерата и синтетических шлаков в углеродных тигелях при температурах в диапазоне от 800 °C до 1200°C. Метод эксперимента был описан в другой работе (5). Схематически, степень завершенности реакции для каждого образца сопровождается измерением объема газа, производимого при любой температуре и за любой промежуток времени.

Агломерат I8 и шлак MIMPT7 были отобраны для предварительного эксперимента по восстановлению. MIMPT7 и I8 имеют сходный состав в плане содержания железа, цинка и свинца, если не учитывать, что I8 имеет коэффициент CaO/SiO₂ = 1,3, MIMPT7 имеет коэффициент CaO/SiO₂ = 0,56. Для эксперимента по восстановлению использовали одинаковое количество шлака и агломерата (5,00 кг). Размер частиц, использованных для эксперимента, был одинаковым для шлака MIMPT7 и агломерата I8. Изотермические эксперименты по восстановлению проводились при 800, 900, 1000, 1100 и 1200 °C. Обратите внимание, что газы, получаемые из реакции между агломератом/шлаком и углеродом, фактически представляют собой смесь CO и CO₂. Соотношение CO к CO₂ не было определено в настоящем исследовании. Однако общий объем CO и CO₂ полученный из данной реакции указывает на относительную степень завершенности реакций по восстановлению.

На рисунках 8 и 9 показаны результаты экспериментов по восстановлению I8 и MIMPT7 соответственно. Для каждого образца результаты представлены в виде объема выделения газа как функции от времени реакции и температуры соответственно. Из рисунков 8 и 9 можно увидеть, что

- 1) Как для шлака MIMPT7 , так и для агломерата I8 при постоянной температуре, объем первоначально выделяющегося газа, быстро увеличивается, а затем замедляется по мере продолжения реакции.
- 2) При температуре ниже 900 °C между агломератом/шлаком и углеродом происходит только ограниченная реакция. При температуре выше 900 °C объем выделяемого газа значительно увеличивается с увеличением температуры.
- 3) В рамках всего исследованного диапазона температур агломерат I8 имеет больший объем выделяющегося газа, чем шлак MIMPT7, но данная разница варьируется в зависимости от температур.

Можно увидеть, что за первые 20 минут данной реакции между I8 и углеродом, объем выделенного газа увеличивается с увеличением температуры. Однако, после 20 минут реакции, объем выделяемого газа при 1200°C становится ниже, чем при равных условиях при 1100 °C. При рассмотрении примера при 1200°C было обнаружено, что слой металлического свинца формировался на поверхности между образцом агломерата и углерода. Оказалось, что в данном случае слой металлического свинца сокращает контактную площадь между агломератом и углеродом, при этом сокращая общую скорость реакции.

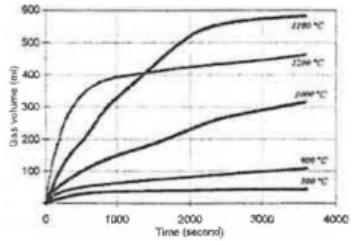


Рисунок 8. Выделение газа из свинцового агломерата I8 в графитовом тигеле как функция от времени реакции.

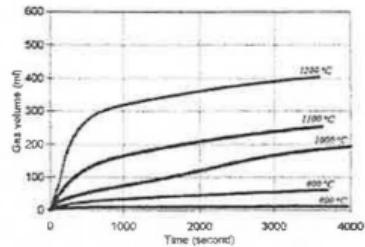


Рисунок 9. Выделение газа из шлака MIMPT7 в графитовом тигеле как функция от времени реакции.

На рисунке 10 показано влияние соотношения CaO/SiO_2 на скорость восстановления шлака при 1000 °C. Как видно при данной температуре увеличивающееся соотношение CaO/SiO_2 приводит к увеличению скорости восстановления. Однако последующие эксперименты показали, что при температуре выше 1100°C скорость восстановления всех типов шлака, которые подвергались испытанию, оказалась почти одинаковой. Эксперименты также проводились на различных типах шлака для оценки влияния PbO , Al_2O_3 или MgO на скорость восстановления. Было обнаружено, что при низкой температуре (800-1000 °C) скорость восстановления увеличивается с увеличением концентрации PbO в шлаке. При более высокой температуре (1100 – 1200 °C) концентрация PbO в шлаке не имеет значительного влияния на скорость восстановления. Было обнаружено на основании экспериментов, что добавление 2% по весу MgO может немного увеличить скорость восстановления, а добавление 4% по весу Al_2O_3 уменьшает скорость восстановления.

В то же время некоторое косвенное восстановление агломерата за счет газа CO происходит при температуре ниже 900 °C, было показано экспериментально, что степень восстановления кускового агломерата относительно небольшая. Начальная скорость реакции шлаков с углеродом быстро увеличивается с увеличением температуры в диапазоне 900-1000 °C как показано на примере результатов, продемонстрированных на рисунке 9.

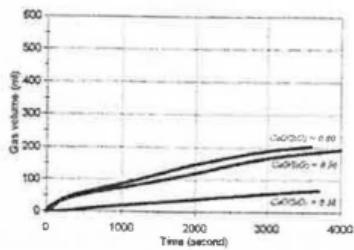


Рисунок 10. Влияние весового соотношения CaO/SiO₂ на выделение газа из шлаков богатых свинцом при температуре 1000 °C в графитовом тигеле.

Значение для промышленной практики

В процессе работы свинцового завода ISASMELT в Маунт Айза было замечено, что присутствие кристаллов цинкового феррита в расплавленном шлаке было связано с формированием стабильного слоя на огнеупорных кирпичах, что обеспечило эффективную защиту кирпичей от износа и эрозии. Наличие этих равноосных кристаллов, таким образом, является благоприятным при условии, что они не значительно увеличивают вязкость шлаков с высоким содержанием свинца до такой степени, когда шлак невозможно выпустить из печи и при условии, что это не приводит к восстановлению в рабочем пространстве печи.

Чтобы свести к минимуму образование возгонов в процессе окислительной плавки ISASMELT свинцовых концентратов желательно поддерживать рабочую температуру ванны как можно более низкой. Расчеты по фазовому равновесию показывают, что температура ликвидуса этих шлаков увеличивается с увеличением CaO/SiO₂. В традиционной практике свинцовых шахтных печей используют коэффициент CaO/SiO₂ между 0,7 и 1,2 с целью сведения к минимуму концентрации растворенного и захваченного свинца в шлаке (6). В новом процессе ISASMELT/YMG необходимо добавлять известняк непосредственно в загрузку шахтной печи, а не в шлак для плавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была проведена обширная программа исследования с целью изучения характеристик агломератов свинцовой шахтной печи и окисленных шлаков ISASMELT, а также факторов влияющих на микроструктуру и свойства агломерата. Были исследованы характеристики размягчения свинцового агломерата при высокой температуре под нагрузкой. Существует явная корреляция между изменениями температуры размягчения агломерата и изменением агломерата на уровне макро-, мезо- и микроструктур; незавершенная реакция и большие различия в составе приводят к изменчивости свойств кускового агломерата.

В отличие от этого, синтетические шлаки имеют относительно однородную структуру и объемные свойства. Температуры размягчения синтетических шлаков аналогичны температурам агломератов того же состава, и увеличиваются при увеличении весового соотношения CaO/SiO₂. Фазовое соединение и фазовый состав в синтетических шлаках соответствуют расчетам FactSage с применением оптимизированной базы данных для системы ZnO-Fe₂O₃-FeO-PbO-CaO-SiO₂, с указанием, что данные материалы могут

быть описаны, если предположить, что химическое равновесие достигается при температуре. Характеристики размягчения шлаков, изученные в данном исследовании, хорошо коррелируют с фракцией жидкой фазы, присутствующей в данном материале.

Первоначальные лабораторные тесты по восстановлению, проведенные в графитовом тигеле, указывают на то, что при температуре ниже 900 °C происходит незначительное восстановление свинцового оксида из шлака и агломертов. Скорость восстановления шлака при температуре 1000°C увеличивается при возрастании коэффициента CaO/SiO₂ для исследованного состава шлаков. Однако, не существует значительной разницы в скорости восстановления этих агломерационных и шлаковых материалов при температуре выше 1100°C. Эти данные указывают на то, что есть небольшая разница между свойствами свинцового агломерата и шлака в работе шахтной печи.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1) B. Errington, J. Wang, P. Arthur and Y. Dong, «The IsaSmelt/YMG Lead Smelting Process», Lead & Zinc'Q5, Kyoto, Japan. 2005.
- 2) E. Jak, B. Zhao, L. Harvey and P.C. Hayes, "Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-Fe₂O₃-(CaO+SiO₂) System in Air for the Lead and Zinc Blast Furnace Sinters (CaO/SiO₂ Weight Ratio of 0.933 and Pb/(CaO+SiO₂) Ratios of 2.0 and 3.2)", Metall. Trans B, Vol.34B, 1003, 383.-397
- 3) E. Jak and P.C. Hayes, "Experimental Liquidus in the PbO - ZnO -Fe₂O₃-(CaO+SiO₂) System in Air with CaO/SiO₂ Weight Ratio of 0.35 and PbO/(CaO+SiO₂) = 3.2", Metall Trans B, Vol. 33B, 2002, 851-863.
- 4) E. Jak, S. Degterov, P.C. Hayes and A.D. Pelton, "Thermodynamic Modelling of the System PbO-ZnO-FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ in Zinc Lead Smelting Conf. on Slags and Fluxes, Sydney, ISS, Warrendale. 1997, 621-628.
- 5) N.N. Kinaev, E. Jak and P.C. Hayes, "Kinetics of Reduction of Lead-Silicate Slags with Solid Carbon", Scand. J. Met. 2005, accepted.
- 6) A. H.-J. Siegmund, "Primary Lead Production - a Survey of Existing Smelters and Refineries", Lead-Zinc 2000, J.E. Dutrizac, I.A. Gonzalez, D.M. Henke, S.E. James and A.H.-J. Siegmund, Eds., Pittsburgh, Pa, TMS, Warrendale, 2000, 55-116.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы желают выразить благодарность Австралийскому Научному Совету (ARC-SPIRT) за оказание финансовой поддержки, которая позволила провести данное исследование. Авторы также желают выразить благодарность руднику Mount Isa, компании Xstrata Technology, Pasminco Sulphide Corporation (сейчас Zinifex), Noranda Ltd. и Yunnan Metallurgy Group за оказание финансовой помощи, предоставление полевой информации и образцов агломерата для данного проекта.

Г-ну Дугласу Прайсу и г-же Йинг Ю, которые предоставили основную помощь при лабораторной работе и проделали основную работу по подготовке. Г-ну Рону Рашу из Центра микроскопии и микроанализа при университете Квинсленда, который обеспечил техническую поддержку по применению рентгеновского микроанализа (EPMA).