

Термодинамическое обоснование получения ферросплава из смеси хризотил-асбестовых отходов и углистой породы

¹**АҚЫЛБЕКОВ Ербол Ерғалиұлы**, докторант, e.akylbekov@bk.ru,

^{1*}**ШЕВКО Виктор Михайлович**, д.т.н., профессор, shevkovm@mail.ru,

²**ЛАВРОВ Борис Александрович**, д.т.н., профессор, ba_lavrov@mail.ru,

¹**КАРАТАЕВА Гульнара Ергешовна**, к.т.н., доцент, karataevage@mail.ru,

¹НАО «Южно-Казахстанский университет имени Мухтара Ауэзова», Казахстан, Шымкент, пр. Тауке хана, 5,

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Приводятся результаты исследований по термодинамическому прогнозированию получения ферросплавов с восстановлением и отгонкой магния из смеси отходов хризотил-асбестового производства АО «Костанайские минералы» и углистой породы. Исследования проводили методами термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-6.0 Chemistry финской металлургической компании Outokumpu, основанного на принципе минимума энергии Гиббса и рототабельного плана второго порядка (план Бокса-Хантера). На основании проведенных исследований по распределению Si, Al, Mg между конденсированной и газовой фазой установлено, что формирование ферросиликоалюминия марки ФС45А10 с содержанием 7,5-10,1% Al и 42,5-44% Si происходит в присутствии 25-25,9% железа при 1959-2000°C; ферросилиций марки ФС45 с содержанием 41,0-44,4% Si и <2,5% Al образуется в температурной области 1800-1877°C в присутствии 25,4-35% железа. Кроме марочных ферросилиция и ферросиликоалюминия из смеси отходов хризотил-асбестового производства и углистой породы возможно получение Fe-Si-Al лигатур, содержащих 2,5-10,1% Al и 41,0-44,7% Si. В присутствии 25-35% железа при 1959-2000°C степень восстановления магния и извлечение его в газовую фазу составляет 96,4-99,48%.

Ключевые слова: хризотил-асбестовые отходы, углистые породы, термодинамическое моделирование, восстановление, ферросилиций, ферросиликоалюминий, лигатура, газообразный магний.

Введение. Современное промышленное производство хризотил-асбеста сопряжено с образованием отходов, количество которых в 11,5 раз больше товарной продукции [1]. Имея в виду, что хризотил асбестовые отходы (ХАО) содержат значительное количество MgO и SiO₂ (например, по [2] 40,15% MgO и 35,2% SiO₂), нами разрабатывается технология получения из них ферросилиция с отгонкой магния [3]. Восстановителем Si и Mg является углерод кокса, цена которого в настоящее время составляет 175-230 тыс.тенге/т. Заменой кокса могут стать углистые породы Карагандинского и Тенгиз-Коржунского угольных бассейнов [4]. Присутствие в них 30-36% Al₂O₃ позволяет получать из ХАО не только ферросилиций, но и ферросиликоалюминий.

В работе приводятся результаты исследований термодинамического прогнозирования получения из смеси ХАО АО «Костанайские мине-

ралы» и углистой породы (УП) месторождения Борлы ферросплавов с восстановлением и возгонкой магния.

Методы исследования. Исследования проводили методом термодинамического моделирования с привлечением программного комплекса HSC-6.0 [5]. Определение равновесной степени распределения веществ (α , %) в исследуемой системе в зависимости от задаваемых условий проводили с использованием алгоритма, разработанного в ЮКУ им. М. Ауэзова [6].

Термодинамическое моделирование проводилось с системой ХАО-УП-Fe-C, в которой отношение ХАО/УП=1. Угольная порода месторождения Борлы, содержала: 37,8% SiO₂, 19,5% Al₂O₃, 2,4% CaO, 0,3% MgO, 0,6% TiO₂, 0,5% Fe₂O₃, 0,5% S, 22,7% C, 15,7% летучие (2,9% CO, 5,6% CH₄, 6% H₂, 1,2% H₂S), а хризотил-асбестовые отходы: 47,0% MgO, 43,3% SiO₂, 5,4% Fe₂O₃, 2,1% FeO, 1,4%

Al₂O₃, 0,5% CaO, 0,3% NiO. Количество углерода в системе рассчитывалось исходя из полного восстановления SiO₂, MgO, Al₂O₃ и Fe₂O₃. Для этого в систему, кроме УП, вводили дополнительно углерод. Определялось влияние температуры и количества железа на возможность получения из смеси ХАО и УП ферросплавов с одновременным извлечением магния в газовую фазу.

Полученные результаты. На рисунке 1 показан первичный материал влияния температуры и железа на равновесное количественное (кг) распределение кремния, магния и алюминия в исследуемой системе.

Видно, что по температуре начала образования кремнийсодержащие вещества образуют следующий ряд: 1300°C (FeSi) < 1400°C (Fe₃Si, Si) < 1600°C (FeSi₂) < 1700°C (FeSi_{2.33}, FeSi_{2.43}, SiC) < 1900°C (CaSi). Температура начала образования элементного алюминия и магния составляет 1600°C.

На рисунке 2 показано влияние температуры и железа на равновесную степень извлечения (α, %) кремния (в виде суммы FeSi, FeSi₂, Si, CaSi, FeSi_{2.33}, FeSi_{2.43}) и Al в сплав.

Видно, что увеличение железа повышает αSi_(спл) и уменьшает αAl_(спл). Из рисунка 3 следует, что максимальная концентрация кремния в сплаве наблюдается при 1900°C. Уменьшение концентрации кремния в сплаве связано с развитием образования газообразного SiO. Концентрация алюминия в сплаве уменьшается при повышении железа в шихте (таблица 1).

Количество железа практически не влияет на

степень извлечения магния в газ (таблица 2). Оно составляет при температуре 1900°C более 96%.

Для определения оптимальных параметров получения ферросплава из ХАО дальнейшее исследование проводилось с использованием рототабельного планирования второго порядка [7, 8]. Определены адекватные уравнения регрессий степени перехода кремния и алюминия в сплав, концентрации в нем кремния и алюминия:

$$\alpha Si_{(спл)} = -2028,5 + 2,07 \cdot T + 7,72 \cdot Fe - 5,23 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 3,67 \cdot 10^{-2} \cdot Fe^2 - 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot Fe, \quad (1)$$

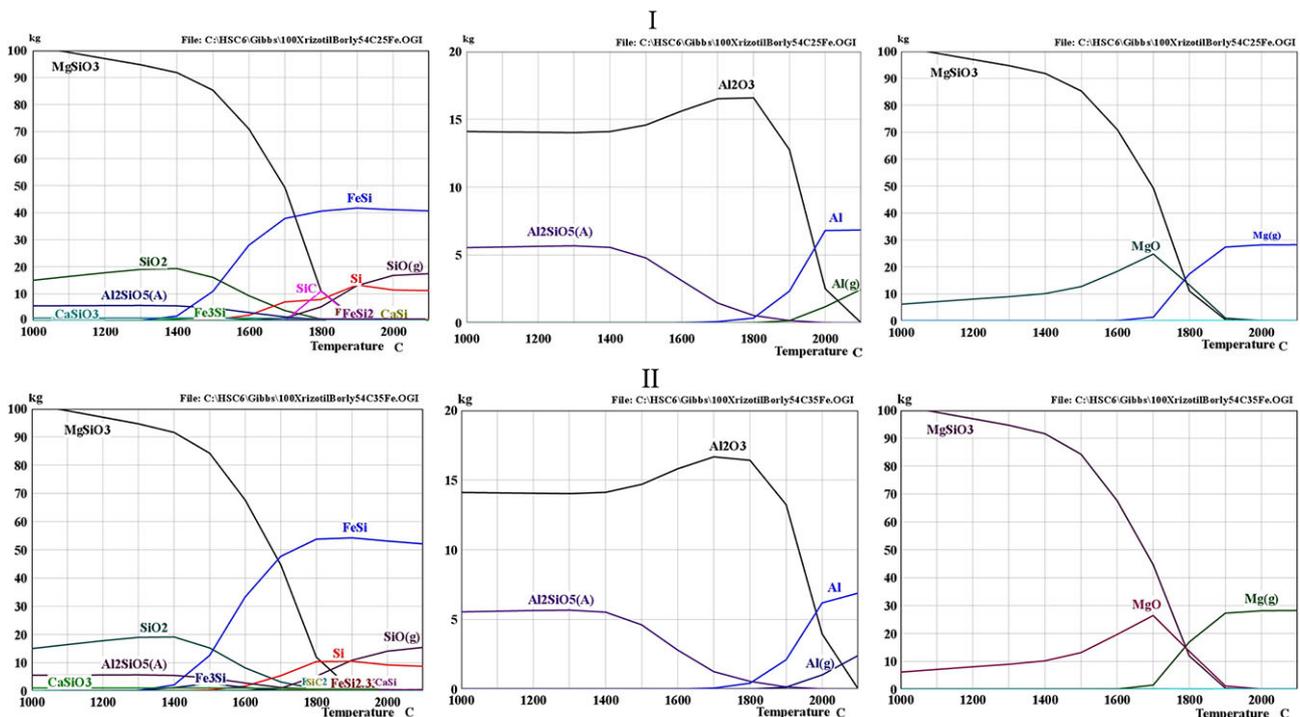
$$\alpha Al_{(спл)} = 3517 - 4,116 \cdot T + 7,37 \cdot Fe + 1,19 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 3,26 \cdot 10^{-2} \cdot Fe^2 - 3,06 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot Fe, \quad (2)$$

$$CSi_{(спл)} = -734,9 + 0,82 \cdot T + 1,20 \cdot Fe - 2,05 \times 10^{-4} \cdot T^2 + 2,79 \cdot 10^{-2} \cdot Fe^2 - 1,75 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot Fe, \quad (3)$$

$$CAL_{(спл)} = 621,5 - 0,69 \cdot T + 1,20 \cdot Fe + 1,93 \times 10^{-4} \cdot T^2 + 8 \cdot 10^{-3} \cdot Fe^2 - 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Fe. \quad (4)$$

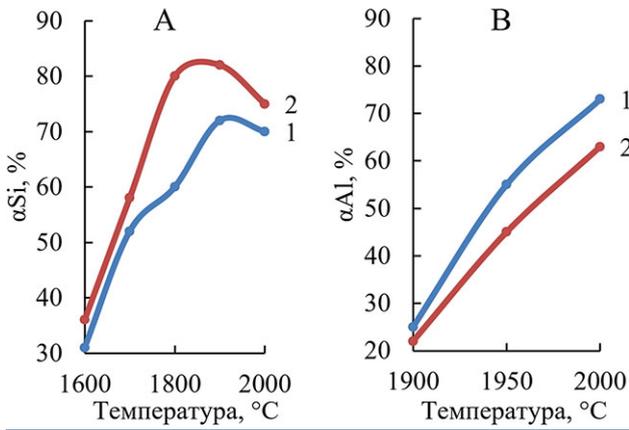
Используя уравнения (1-4), были построены объемные и плоскостные изображения зависимостей αSi_(спл), CSi_(спл), αAl_(спл) и CAL_(спл) = f(T, Fe). На рисунках 4 и 5 показаны эти изображения.

Видно, что αSi_(спл) от 70 до 80,6% возможно при 25-35% Fe при 1757-2000°C. В присутствии 25-35% железа при 1760-2000°C формируется ферросилиций, содержащий 41-45% Si, т.е. марки ФС45 [9]. Степень извлечения алюминия в сплав от 50

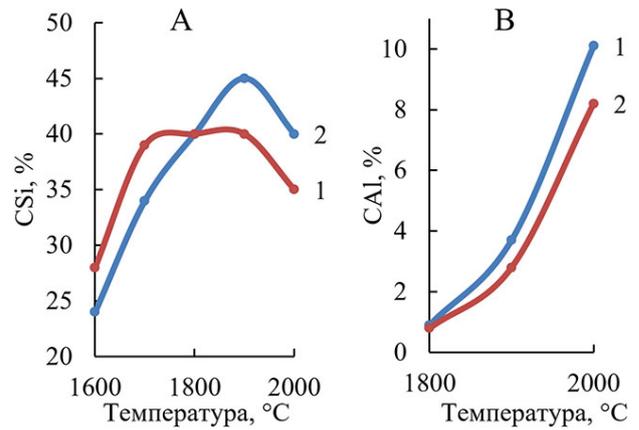


Количество железа: I – 25%, II – 35%

Рисунок 1 – Влияние температуры и железа на равновесное количественное (кг) распределение кремния, алюминия и магния в системе ХАО-УП-Fe-C



Количество железа: 1 – 25%, 2 – 35%
 Рисунок 2 – Влияние температуры и железа на степень извлечения кремния (А) и алюминия (В) в сплав



Количество железа: 1 – 25%, 2 – 35%
 Рисунок 3 – Влияние температуры и железа на концентрацию кремния (А) и алюминия (В) в сплаве

Таблица 1 – Составы ферросплавов

Количество железа, %	Содержание, %					
	Fe	Si	Al	Ca	Ni	Mg
25	50.24*	45.37	3.78	0.09	0.32	0.16
	48.26**	40.15	10.7	0.37	0.31	0.15
35	81.98	40.24	2.93	0.08	0.27	0.13
	75.77	15.2	8.34	0.32	0.26	0.13

Таблица 2 – Влияние температуры и железа на степень извлечения Mg в газ (%)

Количество железа, %	Температура, °C				
	1700	1800	1850	1900	2000
25	4,84	61,58	82,64	96,73	99,48
35	5,29	59,86	82,10	96,40	99,37

до 70% наблюдается при 25-35% Fe и 1960-2000°C. Концентрация алюминия в сплаве при этом составляет 8-10%.

Для определения технологических параметров, обеспечивающих максимальное извлечение магния в газ, кремния и алюминия в ферросплав было проведено совмещение плоскостных изображений $\alpha Si_{(спл)} = f(T, Fe)$, $CSi_{(спл)} = f(T, Fe)$, и $CAI_{(спл)} = f(T, Fe)$, показанное на рисунке 6.

Из таблицы 3 видно, что ферросилиций марки ФС45 (41-47% Si), содержащий $\leq 2,5\%$ Al и $\geq 41\%$ Si, формируется в области *бвгде* при 1800-1877°C и 25,4-35% Fe. При этом $\alpha Si_{(спл)}$ составляет 70-78,6% и $\alpha Al_{(спл)}$ 1,9-16,4%. Получение ферросиликоалюминия марки ФС45А10 [10] возможно в области *лмк* при 1959-2000°C в присутствии 25,0-25,9% железа.

Сплав, в который при этом извлекается 69,3-72% Si, 51,9-70,6% Al, содержит 42,5-44,0% Si, 7,5-10,1% Al. В области *абегжл* содержание Si в сплаве составляет 41-44,7%, а Al от 2,5 до 7,5%. Сплав по содержанию кремния нельзя отнести к марочному ферросиликоалюминию [10], т.к. в сплаве $Si < 42,5\%$, а по Al ($> 2,5\%$) к марочному ферросилицию [9]. Поэтому эту область можно отнести к области, в которой в сравнении с ФС45А10 [10] образуется Fe-Si-Al лигатура с небольшим содержанием алюминия.

В температурной области *кмжи* при 1966-2000°C в присутствии 25,0-28,4% железа формируется ферросплав, содержащий 41,0-42,5% Si и 7,5-10,1% Al. Такой ферросплав относится к Fe-Si-Al лигатуре с пониженным (в сравнении с ФС45А10

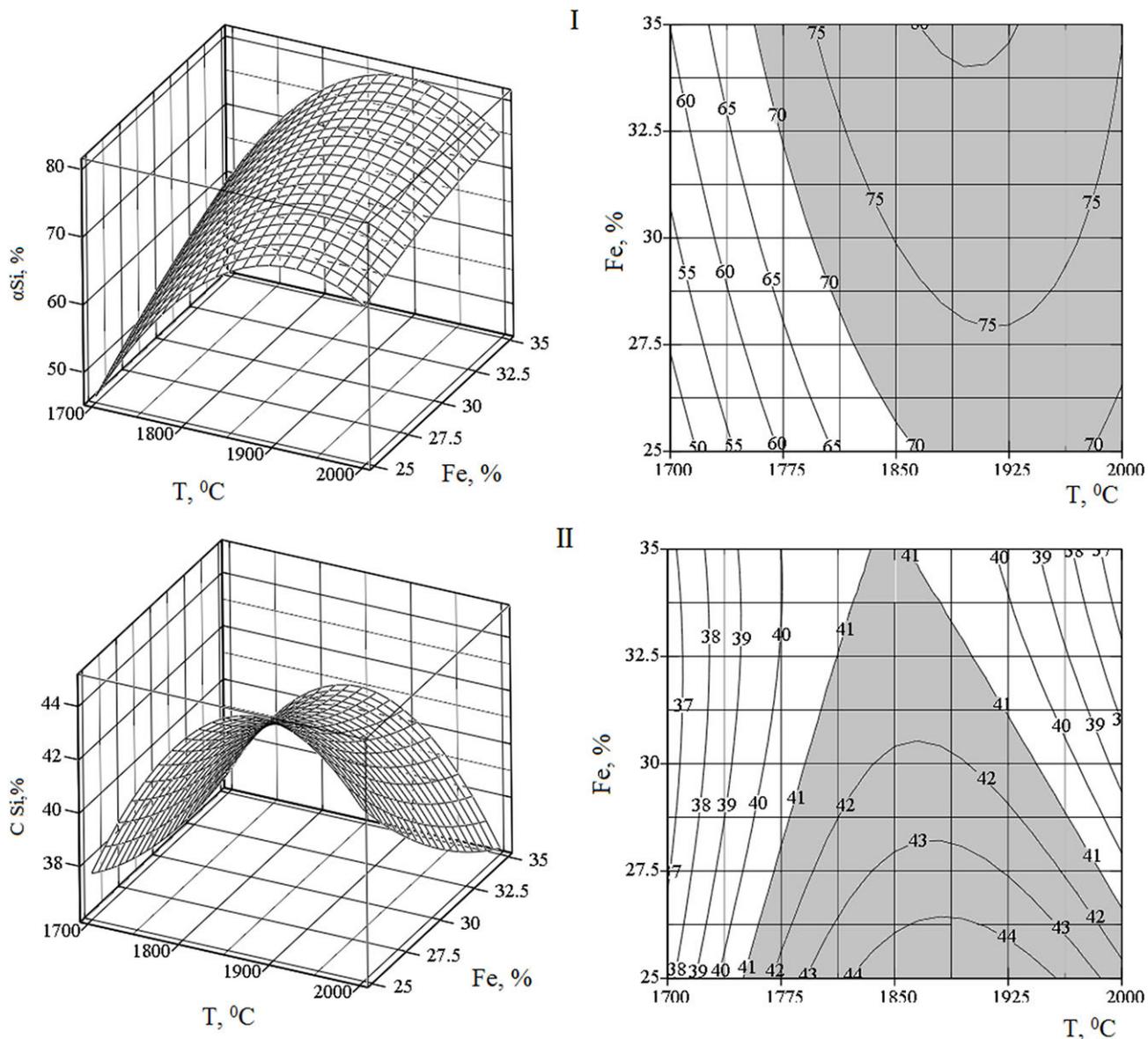


Рисунок 4 – Влияние температуры и железа на степень извлечения кремния в сплав (I) и содержание кремния в нем (II) в системе ХАО-УП-Fe-C

[10]) содержанием кремния. В этой области степень извлечения кремния в сплав составляет 69,3-74,5%, алюминия – 52,0-70,6%.

Стандартный ферросплав марки ФС45 с содержанием 41-44,4% и Al ≤ 2,5% образуется при 1750-1859°C в присутствии 25-29,6% железа (область звба). Степень извлечения кремния в сплав в этой области составляет от 75 до 56,3%.

Высокая (> 96%) степень извлечения магния в газ отмечается в области лжик, при 1959-2000°C в присутствии 25-35% Fe.

Выводы. На основании полученных результатов по термодинамическому прогнозированию взаимодействия хризотил-асбестовых отходов с углистой породой в присутствии железа можно

сделать следующие выводы:

- формирование ферросиликоалюминия марки ФС45А10 с содержанием 7,5-10,1% Al и 42,5-44% Si происходит в присутствии 25-25,9% железа при 1959-2000°C;

- ферросилиций марки ФС45 с содержанием 41,0-44,4% Si и <2,5%Al образуется при 1800-1877°C в присутствии 25,04-35% Fe;

- получение Fe-Si-Al лигатуры, содержащей < 7,5% Al и 41,0-44,7% Si, возможно при 1854-1968°C и 25-33,6% Fe, а лигатуру 7,5-10,1% Al и < 42,5% Si при 1966-2000°C и 25-28,4% Fe;

- в присутствии 25-35% железа при 1959-2000°C оно практически не влияет на максимальную степень извлечения магния в газовую фазу, составляющую 96,4-99,48%.

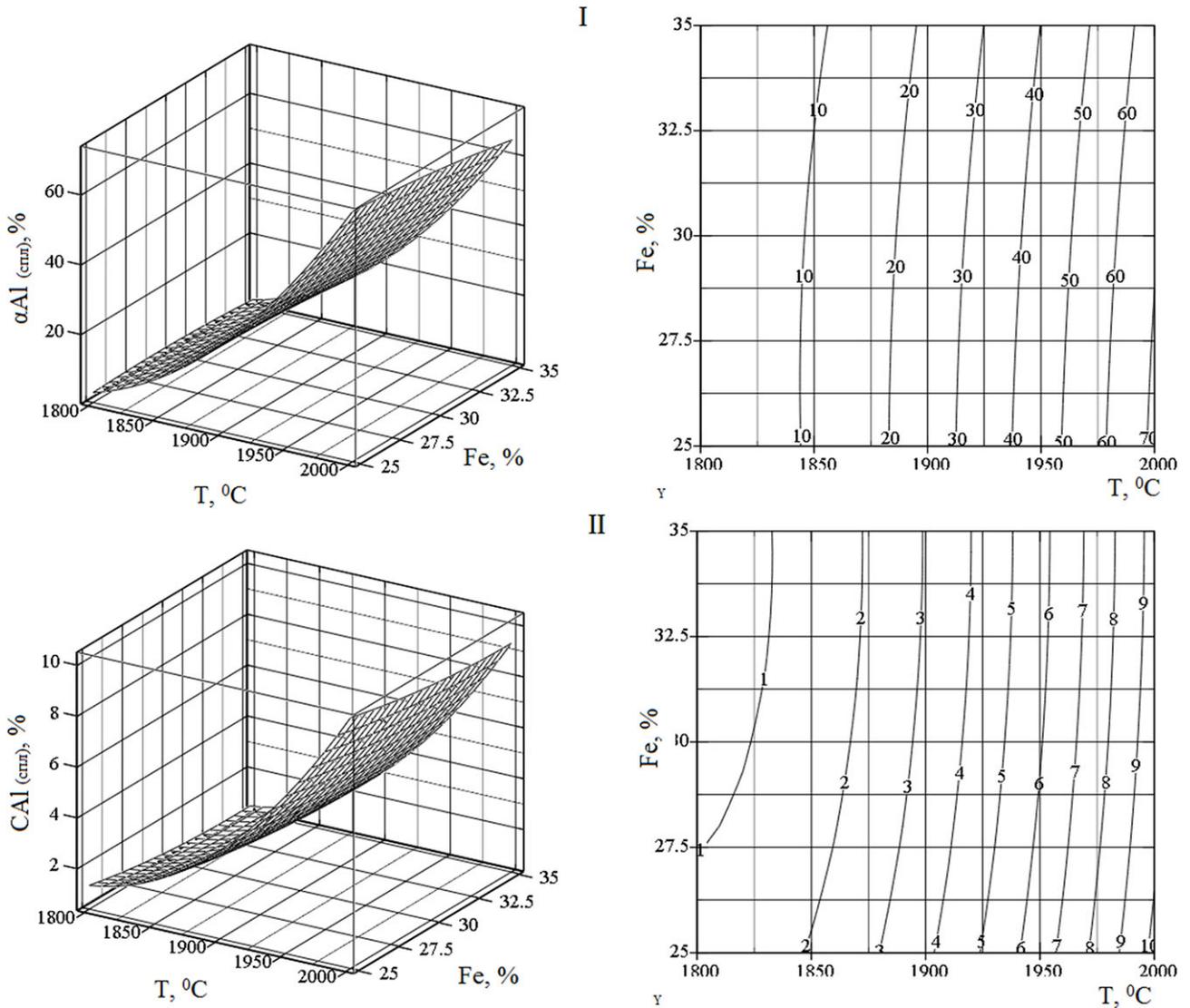
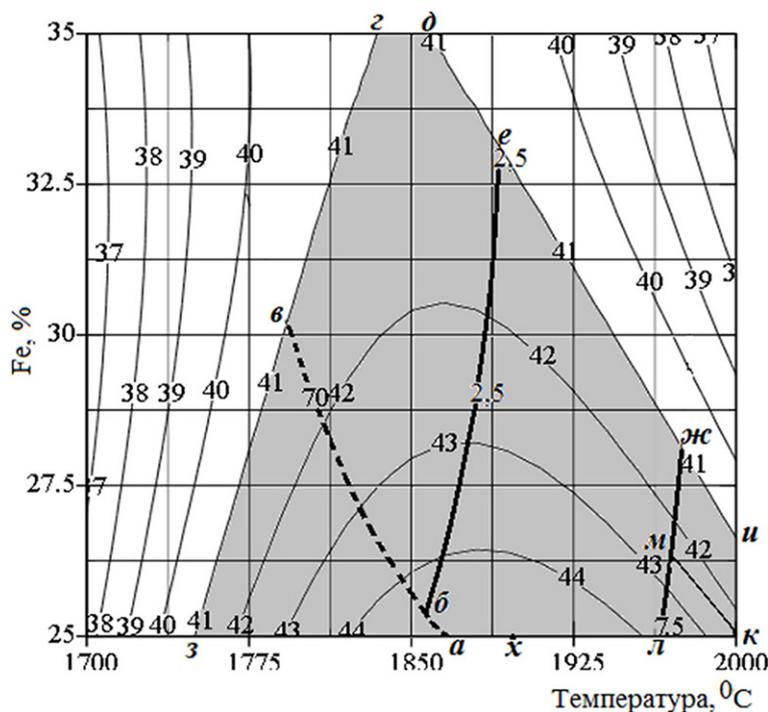


Рисунок 5 – Влияние температуры и железа на степень извлечения алюминия в сплав (I) и содержание алюминия в нем (II) в системе XAO-УП-Fe-C

Таблица 3 – Технологические параметры в граничных точках рисунка 6

Точки на рисунке 6	T, °C	Fe, %	Технологические параметры				
			$\alpha_{Si(срн)}, \%$	$CSi(срн), \%$	$\alpha_{Al(срн)}, \%$	$CAI(срн), \%$	$\alpha_{Mg(раз)}, \%$
а	1859	25,0	70,0	44,4	13,7	2,3	86,9
б	1850	25,4	70,0	44,2	12,3	2,0	86,0
в	1800	29,6	70,0	41,0	1,9	0,4	59,3
г	1934	35,0	77,2	41,0	7,8	1,4	77,7
д	1858	35,0	79,8	41,0	11,9	2,3	89,2
е	1877	33,6	78,6	41,0	16,4	2,0	92,3
ж	1968	28,4	74,5	41,0	53,6	7,5	98,0
и	2000	26,2	70,7	41,0	70,3	9,9	98,3
к	2000	25,0	69,3	42,5	70,6	10,1	99,8
л	1959	25,0	71,1	44,3	51,9	7,5	98,7
м	1966	25,9	72,0	42,5	52,0	7,5	99,0
х	1890	25,0	71,8	44,7	23,3	3,2	96,4
з	1750	25,0	56,3	41,0	0,4	0,2	47,4



Линии: абв – $\alpha Si_{(снл)} = 70\%$, бе – $CAI_{(снл)} = 2.5\%$, лж – $CAI_{(снл)} = 7.5\%$, мк – $CSI_{(снл)} = 42.5\%$

Рисунок 6 – Совмещенная информация о влиянии температуры и железа на технологические параметры взаимодействия в системе ХАО-УП-Fe-C

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология утилизации отходов хризотил-асбестового производства серноокислотным способом с получением товарной магниевой продукции в виде сульфата, оксида и металла. Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. URL: http://www.cmrp.kz/index.php?option=com_content&task=view&id=351&pop=1&page=0&Itemid=&lang=ru#:~:text= Электронный ресурс. Дата обращения: 30.10.2022
2. Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А., Диканбаева А.Н., Ауэшов А.П., Умирзахов Н.У. Переработка отходов хризотил асбеста как фактор экологической безопасности окружающей среды // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. 2019. № 1. С. 173-177.
3. Shevko, V.M., Akyzbekov, Y.Y., Karataeva, G.Y., Badikova, A.D. Recycling of chrysotile-Asbestos production waste // Metallurgical Research and Technology. 2022. 119(4). P. 410.
4. Чекимбаев А.Ф. Совершенствование технологии выплавки ферросиликоалюминия с применением новых видов углистого сырья: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Караганда, 2010. 22 с.
5. Roine A. Metso Outotec's HSC 6.0 Chemistry Software. Metso: Outotec, Helsinki, Finland, 2020.
6. Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ. Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК, № 1501 от 29 января 2019 г.
7. Гринфельд Г.М., Моисеев А.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО КНАГТУ, 2014. 75 с.
8. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов и инженеров. СПб: БХВ-Петербург, 2009. 512 с.
9. ГОСТ 1415-93. Ферросилиций. Технические требования и условия поставки. М.: Стандартинформ, 2011. 19 с.
10. ТУ 0820-011-14513884-2013. Ферросиликоалюминий. Екатеринбург: ООО «УИС», 2013.

Хризотил-асбест қалдықтары мен көмір жыныстарының қоспасынан ферроқорытпа алудың термодинамикалық негіздемесі

¹**АҚЫЛБЕКОВ Ербол Ерғалиұлы**, докторант, e.akylbekov@bk.ru,

^{1*}**ШЕВКО Виктор Михайлович**, т.ф.д., профессор, shevkovm@mail.ru,

²**ЛАВРОВ Борис Александрович**, т.ф.д., профессор, ba_lavrov@mail.ru,

¹**КАРАТАЕВА Гульнара Ергешовна**, т.ф.к., доцент, karataevage@mail.ru,

¹«Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» КеАҚ, Қазақстан, Шымкент, Тауке хан даңғылы, 5,

²Санкт-Петербург мемлекеттік технологиялық институты, Ресей, Санкт-Петербург, Московский даңғылы, 26,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мақалада «Қостанай минералдары» АҚ және көмір жыныстарының хризотил-асбест өндірісі қалдықтарының қоспасынан магнийді қалпына келтіре және айдай отырып, ферроқорытпаларды алуды термодинамикалық болжау жөніндегі зерттеулердің нәтижелері келтіріледі. Зерттеулер Гиббс энергиясының минимумы және екінші ретті айналмалы жоспар (Бокс-Хантер жоспары) принципіне негізделген финдік Outokumpu металлургиялық компаниясының HSC-6.0 Chemistry бағдарламалық кешенін пайдалана отырып, термодинамикалық модельдеу әдістерімен жүргізілді. Конденсацияланған және газ фазасы арасында Si, Al, Mg бөлу бойынша жүргізілген зерттеулердің негізінде құрамында 7,5-10,1% Al және 42,5-44% Si бар FC45A10 маркалы ферросиликоалюминийдің түзілуі 1959-2000°C кезінде 25-25,9% темірдің қатысуымен жүретіні анықталды; құрамында 41,0-44,4% Si бар FC45 маркалы ферросилиций және < 2,5% Al 1800-1877°C температуралық аймақта 25,4-35% темірдің қатысуымен түзіледі. Маркалы ферросилиций мен ферросиликоалюминийден басқа, құрамында 2,5-10,1% Al және 41,0-44,7% Si бар Fe-Si-Al лигатураларын алуға болады. Темірдің 25-35% қатысуымен 1959-2000°C магнийдің тотықсыздану дәрежесі және оны газ фазасына шығару 96,4-99,48% құрайды.

Кілт сөздер: хризотил-асбест қалдықтары, көміртекті жыныстар, термодинамикалық модельдеу, қалпына келтіру, ферросилиций, ферросиликоалюминий, лигатура, магний газы.

Thermodynamic Justification of Obtaining Ferroalloy from a Mixture of Chrysotile-Asbestos Waste and Carbonaceous Rock

¹**AKYLBEKOV Yerbol**, Doctoral Student, e.akylbekov@bk.ru,

^{1*}**SHEVKO Viktor**, Dr. of Tech. Sci., Professor, shevkovm@mail.ru,

²**LAVROV Boris**, Dr. of Tech. Sci., Professor, ba_lavrov@mail.ru,

¹**KARATAYEVA Gulnara**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, karataevage@mail.ru,

¹NCJSC «Mukhtar Auezov South Kazakhstan University», Kazakhstan, Shymkent, Tauke Khan Avenue, 5,

²Saint Petersburg State Institute of Technology, Russia, Saint Petersburg, Moskovsky Avenue, 26,

*corresponding author.

Abstract. The results of research on the thermodynamic prediction of obtaining ferroalloys with the reduction and distillation of magnesium from a mixture of chrysotile-asbestos waste produced by Kostanay Minerals JSC and carbonaceous rock are presented. The research was carried out by thermodynamic modelling methods using the HSC-6.0 Chemistry software package of the Finnish metallurgical company Outokumpu based on the principle of the Gibbs minimum energy and a rotatable second-order plan (the Box-Hunter plan). Based on the conducted studies on the distribution of Si, Al, Mg between the condensed and gas phases, it was found that the formation of ferrosilicoaluminum of the FS45A10 brand with a content of 7.5-10.1% Al and 42.5-44% Si occurs in the presence of 25-25.9% iron at 1959-2000°C; ferrosilicon of the FS45 brand with a content of 41.0-44.4% Si and < 2.5% Al is formed in the temperature range of 1800-1877°C in the presence of 25.4-35% iron. In addition to branded ferrosilicon and ferrosilicoaluminum, it is possible to obtain Fe-Si-Al ligatures containing 2.5-10.1% Al and 41.0-44.7% Si from a mixture of chrysotile-asbestos production wastes and carbonaceous rock. In the presence of 25-35% iron at 1959-2000°C, the degree of reduction of magnesium and its extraction into the gas phase is 96.4-99.48%.

Keywords: chrysotile-asbestos waste, carbonaceous rocks, thermodynamic modeling, recovery, ferrosilicon, ferrosilicoaluminum, ligature, gaseous magnesium.

REFERENCES

1. Technology of disposal of wastes of chrysotile-asbestos production by the sulfuric acid method with the production of commercial magnesium products in the form of sulfate, oxide and metal. National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan http://www.cmnp.kz/index.php?option=com_content&task=view&id=351&pop=1&page=0&Itemid=&lang=ru#:~:text=. 2022 (Accessed 30 October 2022).
2. Satimbekova A.B., Bekaulova A.A. Dikanbayeva A.N. Aueshov A.P., Umirzakhov N.U. Pererabotka otkhodov khrizotil asbesta kak faktor ekologicheskoy bezopasnosti okruzhayushchey sredy [Recycling of chrysotile asbestos waste as a factor in the environmental safety of the environment]. Vestnik of D.Serikbaev EKTU. 2019. 1. pp. 173-177.
3. Shevko, V.M., Akylbekov, Y.Y., Karataeva, G.Y., Badikova, A.D. Recycling of chrysotile-Asbestos production waste. Metallurgical Research and Technology. 2022. 119(4). p.410.
4. Chekimbayev A.F. Sovershenstvovaniye tekhnologii vyplavki ferrosilikoaluminiuma s primeneniye novykh vidov uglistogo syr'ya: Avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. [Improving the technology of smelting ferrosilicoaluminum using new types of carbonaceous raw materials. Abstract of the Dr. Sci. (Psychology) diss.]. Karaganda, 2010. 22 p.
5. Roine A. Metso Outotec's HSC 6.0 Chemistry Software. Metso: Outotec, Helsinki, Finland, 2020.
6. Shevko, V.M., Serzhanov, G.M., Karataeva, G.E., Amanov, D.D. Calculation of equilibrium distribution of elements as applied to the software package HSC-5.1, Certificate for the object protected by copyright of Republic of Kazakhstan, 1501, 2019.
7. Grinfel'd G.M., Moiseev A.V. Metody optimizatsii jeksperimenta v himicheskoy tekhnologii [Methods for optimizing an experiment in chemical technology]. Komsomolsk-on-Amur: FGBOU VPO KnAGTU, 2014. 75 p.
8. Ochkov V.F. Mathcad 14 dlja studentov i inzhenerov [Mathcad 14 for students and engineers]. Saint Petersburg: BHV-Peterburg, 2009. 512 p.
9. State standard 1415-93. Ferrosilitsiy. Tekhnicheskijetrebvaniya i usloviyapostavki [Ferrosilicon. Technical requirements and terms of delivery]. Moscow: Standartinform. 2011, 19 (in Russ.).
10. TU 0820-011-14513884-2013. Ferrosilikoaljuminiy [Ferrosilicoaluminum]. Yekaterinburg: UIS LLC, 2013.