

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.01>

Processing of metal fraction by chlorination

G.M. Koishina¹, E.E. Zholdasbay^{1*}, A.V. Kaplan², N.K. Dosmukhamedov¹

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Arvak Tech. LLC, Rehovot, Israel

*Corresponding author: zhte@mail.ru

Abstract. The growth in the capacity of enterprises for hot-dip galvanizing of steel products has led to the formation of large volumes of waste, which accumulate and store, occupying large areas. Further use and processing of ash is constrained by the increased content of Pb, Fe, Cu and other impurities in it, as well as the lack of rational processing technology. In this work, based on the thermodynamic analysis of the reactions of interaction of impurity metals with chlorinating reagents (CaCl₂, NH₄Cl), the possibility of obtaining pure zinc in the process of melting the metal component of the ash is shown. It has been established that the values of the Gibbs free energy ($\Delta G^{\circ}T$) of the reactions of interaction of metal-impurities with ammonium chloride in the temperature range 400...550°C are four times higher than the values of $\Delta G^{\circ}T$ of the reactions of interaction of metal-impurities with calcium chloride. It is shown that the use of NH₄Cl as a chlorinating reagent destroys the zinc oxide film covering the surface of small drops of metallic zinc and creates favorable conditions for their enlargement. This increases the yield of zinc to the liquid metal. The influence of the consumption of CaCl₂ and NH₄Cl on the sublimation of lead and iron from a metallic liquid bath of zinc in the form of chlorides has been studied. It was found that when the metal component is melted together with a consumption of 2% NH₄Cl based on the weight of the initial sample, the minimum content of lead and iron in liquid zinc is achieved: 0.06% Pb and 0.01% Fe. The optimal technological parameters for melting the metal component of the ash together with NH₄Cl were determined: temperature of experiments 450°C; melting time 60 min; consumption of NH₄Cl - 2.0% of the weight of the original sample.

Keywords: dross, zinc, zinc oxide, calcium chloride, ammonium chloride, Gibbs energy, temperature, consumption of reagents, impurities.

1. Введение

В настоящее время на практике широко используются пирометаллургические способы переработки изгари с получением металлического цинка [1, 2, 3]. В последние годы развиваются и гидрометаллургические способы переработки изгари [4, 5, 6].

К одному из эффективных способов переработки изгари можно отнести предварительное разделение металлической и оксидной части изгари с дальнейшей раздельной переработкой каждой из них. Так, в работе [7], металлическая часть подвергалась плавке в индукционной печи под слоем хлористого аммония и древесного угля. Получали цинк следующего состава, %: 95.9 Zn; 1.54 Pb; 0.9 Fe; 0.4 Cu. Оксидная часть изгари подвергалась обжигу при 800-900°C с получением оксида цинка, который в дальнейшем использовался для производства белил. Ввиду высокого содержания свинца (1.2 %) и железа (0.95 %) в изгари, цинковые белила получались низкого качества. Предложенный способ представляется эффективным. Тем не менее, если металлическую часть можно использовать вторично в процессе горячего цинкования изделий, то изыскание путей переработки нематаллической, оксидной части изгари, содержащей значительные количества Pb, Fe, As, Sb и других примесей, требует проведения дополнительных исследований.

Большой интерес для переработки изгари представляет использование хлорирования металлов. Такие харак-

теристики хлоридов металлов как низкая температура их плавления, высокая летучесть и растворимость в воде позволяют восстанавливать ценные металлы из различных отходов в виде их хлоридов [8, 9]. По уровню сложности формирования хлоридов металлов и различия их свойств, металлы можно селективно хлорировать и возгонять, контролируя температуру реакции и давление паров продуктов, участвующих в реакции [10, 11, 12].

В настоящей работе представлены результаты восстановления металлов-примесей (Pb, Fe и др.) из металлической части изгари путем ее плавки совместно с CaCl₂ и NH₄Cl. Приведены результаты комплексных исследований по изучению влияния расхода хлорирующих реагентов и температуры на поведение Pb, Fe, Ni, Cu, Cd в условиях плавки.

2. Методы и материалы

Подготовка образцов к химическому анализу проводилась следующим образом: 10 мг материала растворяли в 65% (об.) азотной кислоте, после чего проводили анализ. Содержание примесей характеризовали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра с графитовой камерой сгорания (Perkin Elmer 5100).

Каждая полученная после опытов проба подвергалась элементному составу дважды. Конечный элементный состав определяли исходя из среднего значения, полученного по результатам двух независимых измерений.

Для лучшего понимания и уточнения механизма хлорирования металлов-примесей проведен термодинамический анализ реакций их взаимодействия с CaCl_2 и NH_4Cl . Основной упор сделан на изучение поведения свинца и железа при низкотемпературной плавке металлической фракции изгари совместно с хлоридом кальция и хлоридом аммония.

Оценка вероятного направления реакций проводилась по изменению термодинамических величин системы. Расчеты термодинамического анализа проводились с учетом зависимости свободной энергии Гиббса реакций от температуры.

При расчетах энергии Гиббса ($\Delta G^\circ T$) искомым реакциям за стандартное состояние металлов и их соединений принято чистое жидкое вещество. Для газообразных соединений, получаемых в результате реакций, за стандартное состояние приняты газы.

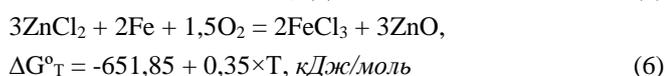
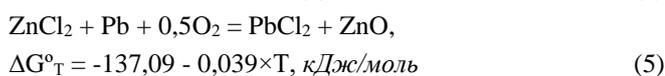
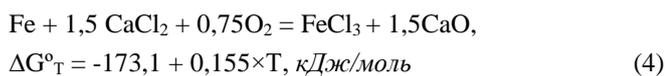
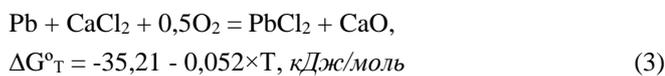
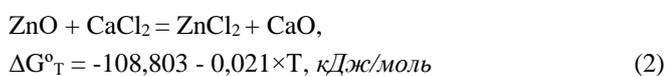
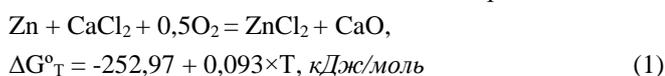
В расчетах использованы справочные данные из работ [13] и веб-сайта NIST-JANAF Thermo chemical Tables (<http://kinetics.nist.gov/janaf>).

Термодинамические расчеты проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами работы.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия свинца и железа с CaCl_2

Общий механизм плавки металлической части изгари совместно с CaCl_2 описывается системой реакций:



Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (1)-(6) от температуры показана на рисунке 1.

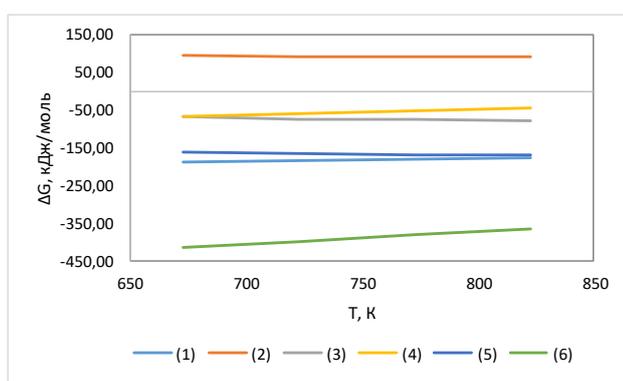


Рисунок 1. Зависимость свободной энергии Гиббса реакций (1)-(6) от температуры

Видно, что вероятность протекания реакций (1)-(6), за исключением реакции (2), во всем исследованном температурном интервале 673...823 К (400...550°C) высока, и сопровождается ростом значений свободной энергии Гиббса с повышением температуры.

Как видно на рисунке 1, в условиях окислительной атмосферы плавки металлический цинк, свинец и железо могут вступать во взаимодействие с CaCl_2 по реакциям (1), (3), (4), соответственно, с образованием легколетучих хлоридов (MeCl_x). Это подтверждается высокими значениями свободной энергии Гиббса при температуре плавки 450°C, которые составляют: для реакции (1), $\Delta G^\circ_{(1)} = -185,73$ кДж/моль; для реакции (3), $\Delta G^\circ_{(3)} = -72,81$ кДж/моль и для реакции (4), $\Delta G^\circ_{(4)} = -61,04$ кДж/моль. Значения свободной энергии Гиббса реакции (1) в температурном интервале 400...550°C имеют более отрицательные значения, чем для реакций (3) и (4), что свидетельствует о предпочтительности протекания реакции (1).

Образующийся по реакции (1) хлорид цинка может вступать в активное взаимодействие со свинцом и железом по реакциям (5) и (6). Вероятность их протекания значительно выше, чем прямое взаимодействие свинца и железа с хлоридом кальция (реакции (3), (4), соответственно). Значения свободной энергии Гиббса реакций (5), (6) в условиях плавки (450°C) составляют: $\Delta G^\circ_{(5)} = -165,29$ кДж/моль и $\Delta G^\circ_{(6)} = -398,8$ кДж/моль, соответственно, что почти в два раза больше значения свободной энергии Гиббса реакции (3) и в шесть раз (по абсолютной величине) больше значений реакции (4).

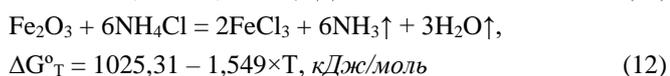
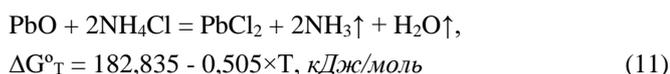
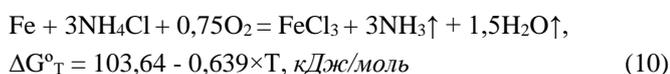
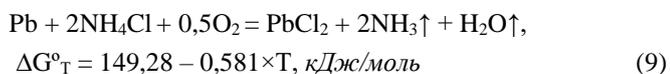
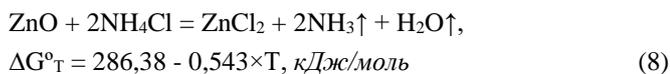
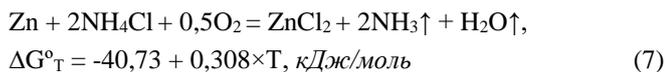
Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при плавке металлической части изгари с добавлением хлорида кальция механизм процесса хлорирования вначале включает формирование хлорида цинка по реакции (1), и, далее, возгонку хлоридов свинца и железа, образующихся в результате протекания реакций (5) и (6). Установленный механизм показывает возможность рафинирования металлического цинка от свинца и железа с использованием хлорида кальция.

С практической точки зрения при организации плавки металлической части изгари совместно с хлоридом кальция необходимо следить за подбором оптимального расхода CaCl_2 , который, в первую очередь, должен определяться в зависимости от содержания металлов-примесей. Большой расход CaCl_2 приведет к образованию избыточного количества хлорида цинка, рост содержания которого окажет существенное влияние в сторону снижения извлечения цинка в металл и качество получаемого слитка. Кроме того, на снижение выхода цинка в жидкий металл существенное влияние окажет дополнительно образующийся в результате протекания реакций (1), (3) и (4) оксид кальция, который будет накапливаться в металлической ванне цинка. Перечисленные недостатки сужают возможность использования хлорида кальция в качестве реагента для рафинирования цинка от свинца и железа.

3.2. Термодинамический анализ поведения свинца и железа при плавке металлической части изгари совместно с NH_4Cl

Для описания общего механизма плавки металлической части изгари совместно с NH_4Cl изучена система

реакций, описывающая взаимодействие цинка и металлов-примесей с хлоридом аммония.



Зависимость убыли свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12) от температуры показана на рисунке 2.

Как видно на рисунке 2, вероятность протекания реакций (7)-(12) во всем исследованном температурном интервале 673...823 К (400...550°C) высока, и сопровождается ростом значений свободной энергии Гиббса с повышением температуры. Отрицательные значения свободной энергии Гиббса для реакций (7), (9), (10) намного превышают аналогичные значения свободной энергии Гиббса, установленные для случая взаимодействия цинка и металлов-примесей с CaCl_2 по реакциям (1), (3), (4). Это указывает на высокую эффективность рафинирования цинка от свинца и железа хлоридом аммония.

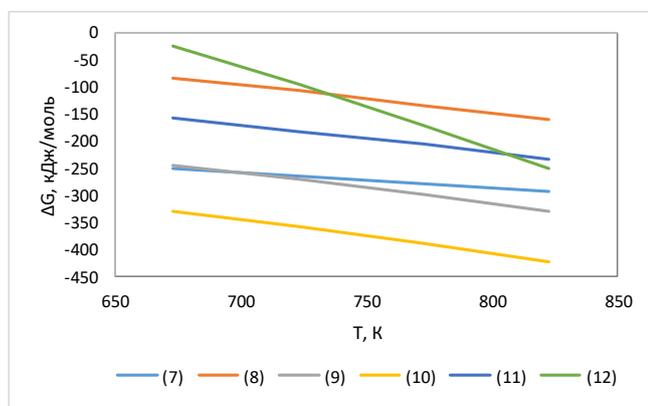


Рисунок 2. Зависимость свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12) от температуры

Высокие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций (9), (10), составляющие в условиях плавки, $\Delta G^\circ_{(9)} = -270,78$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{(10)} = -358,36$ кДж/моль, свидетельствуют о возможности глубокой возгонки свинца и железа в виде хлоридов из ванны расплавленного цинка.

Характерной особенностью рассматриваемой системы является большая вероятность протекания реакций (8), (11), (12) – взаимодействия оксидов цинка, свинца и железа с хлоридом аммония, чего не было установлено в условиях плавки совместно с CaCl_2 , в силу положительных значений свободной энергии Гиббса для аналогичных реакций. Значения свободной энергии Гиббса для реакций (8), (11), (12) в условиях ведения плавки (450°C)

составляют: $\Delta G^\circ_{(8)} = -106,21$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{(11)} = -181,76$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{(12)} = -94,62$ кДж/моль.

Особого внимания заслуживает возможность протекания реакции (8). В условиях плавки мелкие капли металлического цинка покрываются оксидной пленкой, которая затрудняет коалесценцию мелких капель металла и тем самым снижает эффективность формирования металлической фазы цинка. В результате протекания реакции (8) происходит разрушение оксидной пленки, что повышает скорость укрупнения мелких капель и образование жидкой металлической фазы цинка высокого качества. Образующийся по реакции (8) хлорид цинка, также как и в случае с хлоридом кальция, вступая во взаимодействие со свинцом и железом по реакциям (5), (6), будет способствовать более глубокой очистке цинковой ванны за счет дополнительной возгонки свинца и железа.

Исходя из результатов термодинамического анализа, можно заключить, что использование хлорида аммония в условиях плавки металлической части изгари более предпочтительно, чем применение хлорида кальция. В условиях плавки металлической части изгари совместно с NH_4Cl следует ожидать повышения скорости реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом аммония, что усилит эффект рафинирования расплавленной металлической ванны цинка от свинца и железа. При этом для каждого конкретного случая плавки необходимо экспериментальным путем устанавливать оптимальный расход хлорида аммония.

3.3. Исследование влияния расхода CaCl_2 и NH_4Cl на поведение Pb, Fe при плавке

Для технологических опытов в качестве исходного материала использована усредненная проба металлической составляющей, выделенной из изгари в количестве 50 г, с содержанием 0.8% Pb и 0.22 %Fe. В проведенных опытах изучено влияние расхода хлорирующих реагентов (CaCl_2 , NH_4Cl) на поведение примесей при плавке.

Установка для плавки металлической фракции изгари с получением металлического слитка цинка смонтирована на базе универсальной трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/13, показанном на рисунке 3.

Металлическая фракция, предварительно выделенная из изгари, в количестве 50 г смешивалась с различным расходом хлорирующих реагентов (CaCl_2 , NH_4Cl), и подвергалась плавке в лабораторной муфельной электропечи Nabertherm RT 50-250/13. Скорость нагрева печи - 10°C/мин. Расход реагентов менялся от 0.5 до 3% от веса исходной навески. Температура плавки во всех опытах была постоянной 450°C, продолжительность опытов 60 мин. Для создания окислительной атмосферы в печь подавали воздушное дутье. По истечении заданного времени плавки тигель с материалом вынимали из печи, охлаждали и отделяли металлический цинк.

Методика проведенных опытов заключалась в следующем. В алундовый тигель загружали исходную навеску, состоящую из металлической фракции изгари и хлорирующего реагента. Далее тигель с навеской (9) загружали в кварцевый реактор (7), который помещали в электропечь (8). Кварцевый реактор затыкался резиновой пробкой (6), снабженной двумя отверстиями: один – для подачи воздушного дутья, второй – для отвода отходящих газов из зоны реакции.

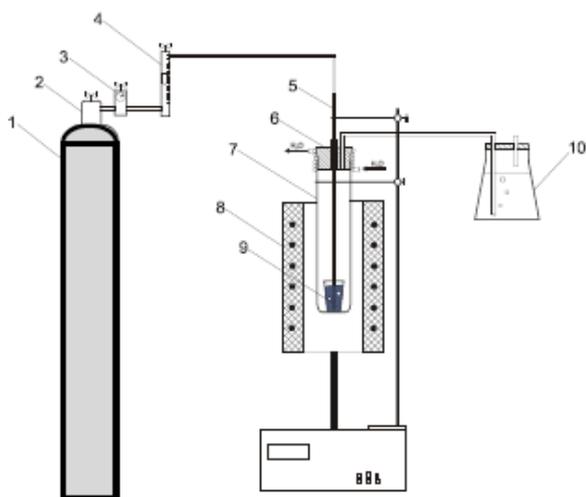


Рисунок 3. Схема установки для плавки металлической фракции изгари совместно с CaCl_2 и NH_4Cl : 1 – баллон с воздухом; 2 – газовый вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – ротаметр РМ-ГС/0.04; 5 – алундовая трубка для подачи газа; 6 – пробка с водяным охлаждением; 7 – кварцевый реактор; 8 – печь Nabertherm RT 50-250/13; 9 – тигель с навеской; 10 – сосуд для поглощения газов

С момента включения печи открывался газовый вентиль (2) и редуктор (3) баллона с воздухом (1). Далее через алундовую трубочку диаметром 6 мм (5) началась подача воздуха в кварцевый реактор с постоянным его расходом 100 мл/мин. Контроль расхода кислорода осуществляли с помощью ротаметра РМ-ГС/0.04 (4). Отходящие газы улавливали в специальном сосуде поглощения (10).

Зависимость изменения содержания свинца и железа от расхода CaCl_2 показана на рисунке 4.

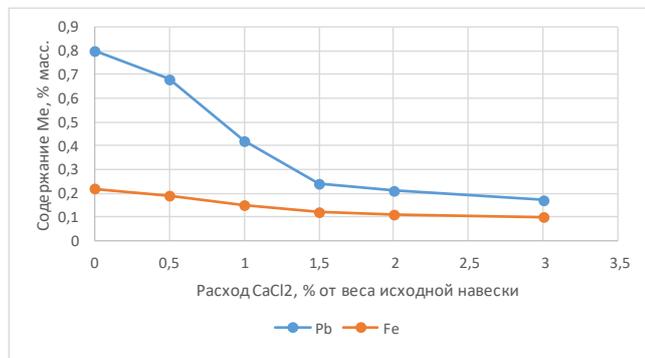


Рисунок 4. Влияние расхода CaCl_2 на содержание свинца и железа в жидком цинке

Установлено, что увеличение расхода CaCl_2 ведет к снижению содержания свинца и железа в жидком металле. Наименьшее содержание свинца (0.19% масс.) и железа (0.1% масс.) достигается в условиях расхода $\text{CaCl}_2 = 3\%$ от веса исходной навески. При этом характер кривой изменения содержания свинца в интервале роста расхода CaCl_2 от 0.5 до 1.5% от веса исходной навески выражен более круто. Дальнейший рост расхода CaCl_2 на содержание свинца оказывает лишь незначительное влияние (рисунок 4).

В случае с железом в интервале роста расхода CaCl_2 от 0.5 до 1.0% от веса исходной навески наблюдается

резкое снижение, и далее, уровень содержания железа в жидком металле практически остается неизменным и составляет $\sim 0.1\%$ масс.

Полученные результаты и установленные закономерности хорошо согласуются с выводами термодинамического анализа. В условиях ведения плавки (450°C) в интервале роста расхода CaCl_2 от 0.5 до 1.5% от веса исходной навески, в первую очередь, начинается интенсивное взаимодействие жидкого цинка с хлоридом кальция по реакции (1), о чем свидетельствует высокое отрицательное значение свободной энергии Гиббса, $\Delta G^\circ_{(1)} = -185.73$ кДж/моль. Прямое взаимодействие свинца и железа с CaCl_2 по реакциям (3), (4) затруднены, ввиду низких значений их свободной энергии Гиббса, чем у реакции (1). При этом следует ожидать усиления протекания реакций (5), (6), о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса этих реакций при температуре плавки: $\Delta G^\circ_{(5)} = -185.73$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{(6)} = -185.73$ кДж/моль. В результате основное снижение содержания свинца и железа приходится на начальный период добавления и роста расхода CaCl_2 до 1.5% от веса исходной навески. Дальнейший рост расхода CaCl_2 на снижение содержания свинца и железа влияния не оказывает, ввиду малого остаточного их содержания в жидком цинке и спада скорости протекания реакций (5) и (6). При этом большой избыток CaCl_2 (рост более чем 2% от веса исходной навески) лишь увеличит содержание хлорида цинка, что снизит выход цинка в жидкий металл. Несколько иная картина наблюдается в случае плавки металлической составляющей с хлоридом аммония (рисунок 5).

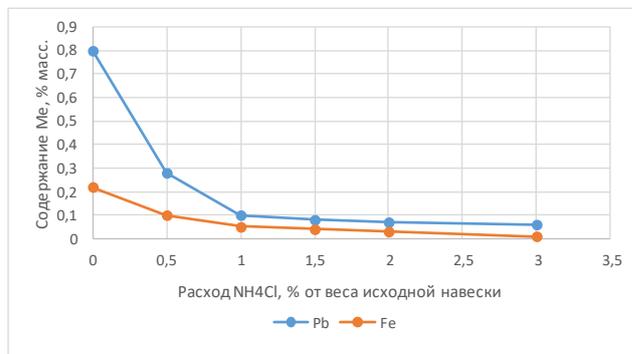


Рисунок 5. Влияние расхода NH_4Cl на содержание свинца и железа в жидком цинке

Как видно на рисунок 5, наибольший эффект снижения содержания свинца и железа наблюдается уже при низких расходах NH_4Cl (от 0.5 до 1% от веса исходной навески). В этом участке характер кривой изменения содержания свинца и железа в зависимости от расхода NH_4Cl выражен более ярко, чем в случае с добавлением CaCl_2 . Нетрудно видеть и более резкое снижение содержания свинца и железа по сравнению с их содержаниями, полученными при плавке с CaCl_2 . При расходе NH_4Cl равном 0.5% от веса исходной навески содержание свинца и железа снижается с 0.8 до 0.3% и с 0.2 до 0.1%, соответственно. При аналогичных условиях расхода CaCl_2 снижение составляет: с 0.8 до 0.7% и с 0.2 до 0.18%. Полученный результат подтверждает выводы термодинамического анализа и свидетельствует о более эффективной очистке цинка от свинца и железа хлоридом аммония.

В условиях ведения плавки вероятность протекания реакций между растворенным в жидком цинке свинцом, железом и их оксидами, а также металлического цинка и его оксида с NH_4Cl очень высока, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций (7)-(12). Высокая вероятность взаимодействия оксидов свинца, железа с NH_4Cl усиливает эффект их возгонки в виде хлоридов. Протекание реакции (8) способствует разрушению оксидной пленки цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл.

Увеличение расхода NH_4Cl более 2% от веса исходной навески существенного влияния на снижение содержания свинца и железа не оказывает. Минимальные значения содержания свинца и железа в металлическом цинке, равные 0.06% Pb и 0.01% Fe, достигаются при расходе NH_4Cl = 1.5% от веса исходной навески. Дальнейшее увеличение расхода NH_4Cl на снижение содержания свинца и железа существенного влияния не оказывает. Исходя из результатов опытов оптимальный расход NH_4Cl , необходимый для глубокой возгонки свинца и железа в виде их хлоридов, составляет 2% от веса исходной навески.

4. Выводы

1. Проведены лабораторные опыты плавки металлической составляющей, полученной путем предварительного отделения его из отходов цинкования, совместно с хлорирующими реагентами (CaCl_2 , NH_4Cl).

2. Изучено влияние расхода CaCl_2 и NH_4Cl на возгонку свинца и железа из металлической жидкой ванны цинка в виде хлоридов. Показано, что использование NH_4Cl в качестве хлорирующего реагента более эффективно, чем применение CaCl_2 . Полученные результаты хорошо согласуются и трактуются исходя из выводов термодинамического анализа реакций взаимодействия цинка, свинца и железа с хлоридом кальция и хлоридом аммония. Установлено, что при плавке металлической составляющей совместно с NH_4Cl вероятность протекания реакций хлорирования свинца и железа очень высока, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций их хлорирования: для свинца, $\Delta G^{\circ}_{(450^{\circ}\text{C})} = -270.78$ кДж/моль, для железа, $\Delta G^{\circ}_{(450^{\circ}\text{C})} = -358.36$ кДж/моль.

3. Показано, что использование NH_4Cl в качестве хлорирующего реагента разрушает оксидную пленку цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл.

4. Установлено, что при плавке металлической составляющей с добавлением 2% NH_4Cl от веса исходной навески, достигаются минимальные содержания свинца и железа в жидком цинке: 0.06% Pb и 0.01% Fe.

5. В результате проведенных опытов установлены оптимальные технологические параметры плавки металлической составляющей изгари совместно с NH_4Cl : температура опытов - 450°C ; продолжительность плавки - 60 мин; расход NH_4Cl - 2.0% от веса исходной навески.

Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021-2023 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование водных ресурсов, животного и растительного мира, экология» проекта № AP09058297 «Разработка новой безотходной технологии утилизации отходов горячего оцинкования с комплексным извлечением ценных компонентов».

Литература / References

- [1] Najiba, S. (2009). Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route (Master's dissertation). *Bangladesh University of Engineering and Technology*
 - [2] Saramak, D., Krawczykowski, D. & Gawenda, T. (2018). Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427(1)
 - [3] Trpcevska, J. (2018). Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(4), 1785-1771. <https://doi.org/10.15244/pjoes/78039>
 - [4] Stubbe, G., Hillmann, C. & Wolf, C. (2016). Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. *Erzmetall*, 69(3), 5-12
 - [5] Konstantinov, V.M., Gegenya, D.V. & Bogdanchik, M.I. (2014). Market overview of zinc and zinc waste. Foundry processes. *MSTU*
 - [6] Takáčová, Z., Hluchánová, B. & Trpcevska, J. (2010). Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing. *Metall*, 64 (12), 600-602
 - [7] Tarasov, A.V. (1989). Recycling of hot-dip galvanized waste. *Steel*, (6), 57-58
 - [8] Wang, H., Feng, Y., Li, H. & Kang, J. (2019). The separation of gold and vanadium in carbonaceous gold ore by one-step roasting method. *Powder Technology*, 355, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.037>
 - [9] Wang, H., Feng, Y., Li, H. & Kang, J. (2020). Simultaneous extraction of gold and zinc from refractory carbonaceous gold ore by chlorination roasting process. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 30(4), 1111-1123. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65282-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65282-7)
 - [10] Guo, X., Zhang, B., Wang, Q., Li, Z. & Tian, Q. (2021). Recovery of Zinc and Lead from Copper Smelting Slags by Chlorination Roasting. *JOM*, 73, 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4>
 - [11] Bai, S., Bi, Y., Ding, Z., Li, C. & Wen, S. (2020). Innovative methodology for the utilization of low-grade pyrite cinder containing heavy metals via hydrothermal alkali melting followed by chlorination roasting. *Journal of Alloys and Compounds*, (840), 155722. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155722>
 - [12] Qin, H., Guo, X., Tian, Q. & Zhang, L. (2020). Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing. *Separation and Purification Technology*, (250), 117168. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117168>
- Turkdogan, E.T. (1980). Physical Chemistry of High Temperature Technology. *Academic Press*

Металл фракциясын хлорлау арқылы өңдеу

Г.М. Койшина¹, Е.Е. Жолдасбай^{1*}, А.В. Каплан², Н.К. Досмухамедов¹

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Arvak Tech. LLC, Реховот, Израиль

*Корреспонденция үшін автор: zhte@mail.ru

Аңдатпа. Болат өнімдерін ыстықтай мырыштау кәсіпорындарының қуаттылығының өсуі күйінділердің мөлшерінің артуына, үлкен аумақтарда жинақталып және сақталуына әкелді. Күйіндіні одан әрі пайдалану және өңдеу оның құрамындағы Pb, Fe, Cu және басқа қоспалардың көптігімен, сондай-ақ өңдеудің ұтымды технологиясының болмауымен шектеледі. Бұл жұмыста қоспа металдардың хлорлаушы реагенттермен (CaCl_2 , NH_4Cl) өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдауы негізінде күйіндінің металдық бөлігін балқыту процесінде таза мырыш алу мүмкіндігі көрсетілген. Гиббстің еркін энергиясы мәні ($\Delta G^\circ T$) қоспа металдардың аммоний хлоридімен өзара әрекеттесу реакциялары 400...550°C температура аралығында, қоспа металдардың кальций хлоридімен өзара әрекеттесу реакцияларының $\Delta G^\circ T$ мәндерінен төрт есе жоғары екендігі анықталды. NH_4Cl -ді хлорлаушы реагент ретінде қолдану мырыш оксидінің пленкасын бұзып, мырыш металының ұсақ тамшыларының бетін жауып, олардың іріленуіне қолайлы жағдай туғызатыны көрсетілген. Бұл мырыштың сұйық металға шығымын арттырады. Сұйық металдық мырыш ваннасынан қорғасын мен темірдің хлоридтер түріндегі ұшуына CaCl_2 және NH_4Cl шығыны әсері зерттелді. Бастапқы өлшенді салмағынан 2% NH_4Cl шығынымен металл бөлігін бірлесіп балқыту кезінде сұйық мырышта қорғасын мен темірдің ең аз мөлшері: 0.06% Pb және 0.01% Fe жететіні анықталды. NH_4Cl -мен бірге күйіндінің металдық бөлігін балқытудың оңтайлы технологиялық параметрлері белгіленді: тәжірибе температурасы – 450°C; балқыту ұзақтығы – 60 мин; NH_4Cl шығыны – бастапқы өлшенді салмағынан 2.0%.

Негізгі сөздер: күйінді, мырыш, мырыш оксиді, кальций хлориді, аммоний хлориді, Гиббс энергиясы, температура, реагенттер шығыны, қоспалар.

Переработка металлической фракции изгари хлорированием

Г.М. Койшина¹, Е.Е. Жолдасбай^{1*}, А.В. Каплан², Н.К. Досмухамедов¹

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Arvak Tech. LLC, Реховот, Израиль

*Автор для корреспонденции: zhte@mail.ru

Аннотация. Рост мощностей предприятий горячего цинкования стальных изделий привело к образованию больших объемов изгари, которые накапливаются и складываются, занимая большие территории. Дальнейшее использование и переработка изгари сдерживается повышенным содержанием в ней Pb, Fe, Cu и других примесей, а также отсутствием рациональной технологии переработки. В настоящей работе на основании термодинамического анализа реакций взаимодействия металлов-примесей с хлорирующими реагентами (CaCl_2 , NH_4Cl) показана возможность получения чистого цинка в процессе плавки металлической составляющей изгари. Установлено, что значения свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ T$) реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом аммония в интервале температур 400...550°C, в четыре раза превышают значения $\Delta G^\circ T$ реакций взаимодействия металлов-примесей с хлоридом кальция. Показано, что использование NH_4Cl в качестве хлорирующего реагента разрушает оксидную пленку цинка, покрывающей поверхность мелких капель металлического цинка, и создает благоприятные условия для их укрупнения. Это увеличивает выход цинка в жидкий металл. Изучено влияние расхода CaCl_2 и NH_4Cl на возгонку свинца и железа из металлической жидкой ванны цинка в виде хлоридов. Установлено, что при совместной плавке металлической составляющей с расходом 2% NH_4Cl от веса исходной навески, достигаются минимальные содержания свинца и железа в жидком цинке: 0.06% Pb и 0.01% Fe. Установлены оптимальные технологические параметры плавки металлической составляющей изгари совместно с NH_4Cl : температура опытов – 450°C; продолжительность плавки – 60 мин; расход NH_4Cl – 2.0% от веса исходной навески.

Ключевые слова: изгарь, цинк, оксид цинка, хлорид кальция, хлорид аммония, энергия Гиббса, температура, расход реагентов, примеси.