

Ю. И. САННИКОВ, Г. А. СЕРЕБРЯКОВ, Ю. М. АБДЕЕВ, С. П. МАКАРЕВИЧ

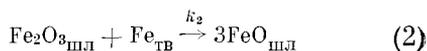
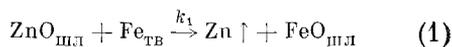
**О КИНЕТИКЕ ВОЗГОНКИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖИДКИХ ЦИНКОВИСТЫХ ШЛАКОВ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 4 XI 1971)

При восстановлении жидких промышленных цинковистых шлаков металлическим железом (или другими восстановителями) наряду с цинком в парогазовую фазу переходит медь, железо и некоторые другие элементы, существенно снижающие качество получаемого металлического цинка. Кинетика процесса отгонки примесей при восстановлении шлаков не изучена, а термодинамические данные (1) дают на 3—4 порядка более низкие содержания Cu и Fe в цинке, чем это наблюдается на опыте (2).

Исследование кинетики взаимодействия шлаков с железом проводили на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Тигель со шлаком (9,91% ZnO, 36,56% FeO, 5,83% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,58% CaO, 31,51% SiO<sub>2</sub>) нагревали до 1225°С и затем в расплав погружали стержень из армко-железа. В опытах контролировали содержание в шлаке ZnO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sup>0</sup>, а также определяли расход восстановителя и общую убыль веса шлака для дополнительного контроля. В конденсате определяли содержание цинка, меди и железа. Расчетами установлено, что уравнения баланса для исходных веществ и продуктов реакций выполняются в пределах точности экспериментов.

На рис. 2 и 3 (точки) приведены полученные экспериментальные данные. Кинетика взаимодействия цинковистого шлака с железом без учета процессов возгонки вместе с цинком примесей меди и железа может быть описана с помощью двух гетерогенных (3, 4)



и двух гомогенных реакций (5, 6):

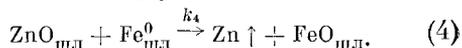
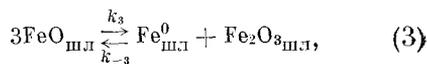


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 — тигель со шлаком, 2 — молибденовый блок, 3 — стержень-восстановитель, 4 — молибденовый штوك для опускания и подъема стержня, 5 — охлаждаемый фарфоровый приемник конденсата с крышкой, 6 — молибденовые экраны, 7 — термопара

Для определения по экспериментальным данным (рис. 2) констант скорости реакций (1) — (4) и коэффициентов диффузии компонентов, участвующих в гетерогенных реакциях (1) и

(2), использовали метод математического моделирования химических процессов. При моделировании весь объем расплава условно делили на отдельные слои с линейным распределением концентраций  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$  внутри слоя. Каждый слой рассматривался как отдельная открытая система, которая обменивается с соседними слоями посредством диффузии компонентов.

Идентификация математической модели выполнена по всем пяти кинетическим кривым (рис. 2), что позволило однозначно определить физико-химические константы процесса:  $k_1 = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_3 = 1,30 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ,  $k_{-3} = 8,55 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_4 = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $D_{ZnO} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $D_{Fe_2O_3} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Следует отметить, что в оптимальном варианте модели оказалось необходимым учесть, помимо реакций (1)–(4), также и процесс цементации меди на поверхности восстановителя, хотя общее содержание меди в шлаке составляет 0,6%, а максимальная толщина слоя меди на восстановителе не превышает  $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . Экспериментально этот вывод, полученный при исследовании и идентификации моделей, был подтвержден сопоставлением скорости восстановителя шлака, содержащего медь, со скоростью восстановления того же шлака, из которого медь была предварительно удалена путем обработки исходного шлака раствором KCN. Оказалось, что такое искусственное снижение содержания меди от 0,6 до 0,03% эквивалентно повышению температуры на  $100^\circ$ .

Несмотря на то что содержание меди в шлаке, благодаря указанному процессу осаждения, снижается (рис. 2), скорость отгонки ее возрастает (рис. 3) и достигает максимума при  $\tau \approx 12 \text{ мин}$ . Это, в частности, означает, что содержание меди в шлаке заметно не влияет на скорость ее возгонки, видимо, потому, что только некоторая доля из общего количества меди, присутствующей в шлаке, способна переходить в парогазовую фазу. Анализ данных, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что скорость возгонки меди и железа зависит в основном от концентраций  $Fe_2O_3$  и  $Fe^0$  в шлаке, поэтому можно предполагать, что скорость возгонки примесей Cu и Fe определяется главным образом кинетикой реакций (3) и (4).

При математическом моделировании реакций (1)–(4) было установлено, что все они, в том числе и реакции (3), (4), подчиняются уравнениям реакций первого порядка. Поскольку порядок реакции (3) и ее мо-

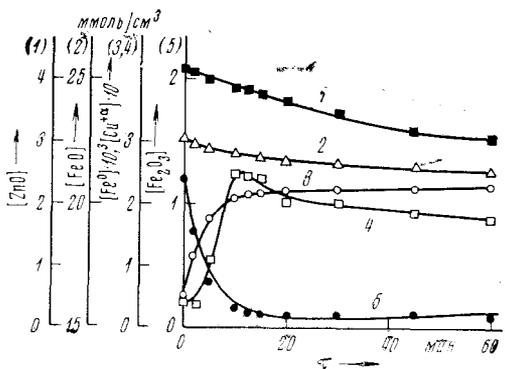


Рис. 2. Зависимость  $[ZnO] = f(\tau)$  (1),  $[Cu^{2+}] = f(\tau)$  (2),  $[FeO] = f(\tau)$  (3),  $[Fe_2O_3] = f(\tau)$  (4),  $[Fe^0] = f(\tau)$  (5). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет при значениях констант  $k_i$ ,  $D_{ZnO}$  и  $D_{Fe_2O_3}$ , приведенных в тексте

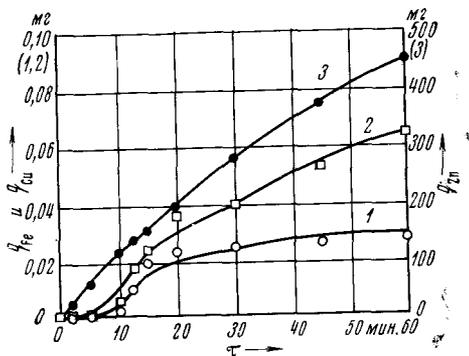


Рис. 3. Зависимость количества железа  $q_{Fe}$  (1), меди  $q_{Cu}$  (2) и цинка  $q_{Zn}$  (3), перешедших в парогазовую фазу от времени восстановления шлака. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии для  $q_{Fe}$  и  $q_{Cu}$  — расчет по уравнениям (8) и (10), соответственно

лекулярность отличаются друг от друга, то эту реакцию следует рассматривать как сложную.

В соответствии с работой (7) первая стадия реакции (3) может быть представлена уравнением



и вторая стадия



Если одна из этих реакций протекает с гораздо меньшей скоростью, чем другая, то скорость суммарной реакции (3) действительно должна иметь первый порядок по FeO. Воспользовавшись далее методом стационарных реакций (8) и полагая, что  $\text{Fe}_{\text{шл}}^0$  находится в термодинамическом равновесии с парами железа в диффузионном газовом слое, примыкающем к шлаку

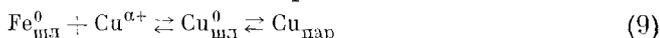


для скорости возгонки железа из шлака получим уравнение

$$dq_{\text{Fe}}/d\tau = -K_1 [\text{Fe}^{3+}]^{-2} + K_2 [\text{Fe}_{\text{шл}}^0], \quad (8)$$

где  $K_1 = k_{01}k_5^2k_6[\text{Fe}^{2+}]^2k_{-5}^{-2} = \text{const}$ ,  $K_2 = K_{01}k_{-6} = \text{const}$ ,  $K_{01}$  — константа равновесия реакции (7) и  $[i]$  — концентрация  $i$ -го компонента в шлаке.

Аналогичное уравнение можно получить и для скорости отгонки меди, если предположить, что для последовательных реакций



выполняется условие термодинамического равновесия, тогда

$$dq_{\text{Cu}}/d\tau = -K_3 [\text{Fe}^{3+}]^{-2} + K_4 [\text{Fe}_{\text{шл}}^0], \quad (10)$$

где  $K_3 = K_{02}k_5^2k_6[\text{Fe}^{2+}]k_{-5}^{-2} = \text{const}$ ,  $K_4 = K_{02}k_{-6} = \text{const}$ ,  $K_{02}$  — константа равновесия реакции (9).

Причина того, что железо и медь переходят в парогазовую фазу не с поверхности стержня-восстановителя\*, а из всего объема расплава по изложенному выше механизму, заключается в следующем.  $\text{Fe}_{\text{шл}}^0$  и  $\text{Cu}_{\text{шл}}^0$  находятся в расплаве в сильно диспергированном виде и, в соответствии с общепринятой точкой зрения, упругость паров Cu и Fe над поверхностью частиц с малым радиусом должна быть значительно выше, чем над поверхностью с малой кривизной.

Интегрирование уравнений (8) и (10) дает наилучшее совпадение экспериментальных результатов с расчетом (рис. 3, сплошные линии) при следующих значениях  $K_i$ :  $K_1 = 5,23 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 0,9046$ ,  $K_3 = 5,04 \cdot 10^{-3}$  и  $K_4 = 1,195$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
горнометаллургический институт  
цветных металлов  
Усть-Каменогорск

Поступило  
4 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ан. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, 1961. <sup>2</sup> Ю. М. Абдеев, Е. И. Бажин и др., Цветные металлы, № 10, 26 (1970). <sup>3</sup> М. М. Лакерник, Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка, М., 1964. <sup>4</sup> Ю. И. Санников, В. М. Федотов, Изв. АН СССР, Металлы, № 4, 55 (1969). <sup>5</sup> И. Грозданов, И. Докузов, П. Бакърджиев, Рудодобив. Металлургия (Болгария), 25, № 8—9, 49 (1970). <sup>6</sup> П. М. Шурьгин, О. А. Есин, ДАН, 95, № 5, 1043 (1954). <sup>7</sup> G. Lumsden, Metal. Soc. Conf., 7, 165 (1961). <sup>8</sup> М. И. Темкин, В сборн. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, (1964).

\* Экспериментально установлено, что количество Cu и Fe, испаряющееся с поверхности железного стержня, неизмеримо мало.