

УДК 669.2/8.046.58.001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. И. САННИКОВ, В. М. ФЕДОТОВ, Ю. М. АБДЕЕВ, С. П. МАКАРЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЖИДКИХ ШЛАКОВ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 11 IV 1972)

В жидких цинковистых шлаках системы $ZnO - FeO - CaO - SiO_2$ благодаря взаимодействию между ZnO и FeO (^{1, 2}), а также некоторым технологическим особенностям получения расплава (³) всегда присутствует трехвалентное железо. В литературе отсутствуют какие-либо количественные данные, однозначно свидетельствующие о взаимодействии между ZnO и Fe_2O_3 в расплаве.

При исследовании кинетики металлотермического восстановления шлаков (^{4, 5}), содержащих выше 5—6% Fe_2O_3 , нами было обнаружено явление, которое может быть истолковано в пользу гипотезы о взаимодействии между ZnO и Fe_2O_3 в расплаве. Так, кинетические кривые отгонки цинка имеют S-образную форму, свидетельствующую о торможении процесса восстановления ZnO в присутствии Fe_2O_3 в начальный период.

Однако S-образные кинетические кривые могут наблюдаться и при неизотермических процессах. Чтобы выяснить, не имело ли это место в наших опытах, методика эксперимента (⁵) была дополнена соответствующими измерениями.

В опытах использовали промышленный цинковистый шлак, к которому добавляли ZnO , CaO и Fe_2O_3 . Шлак имел состав (в процентах): ZnO 8,76, $Fe_{общ}$ 31,54; CaO 1,14; SiO_2 31,50. Опыты проводили в печи с молибденовым нагревателем в атмосфере аргона. Шлак помещали в корундовый тигель и после достижения заданной температуры в расплав погружали стержень из армо-железа. Для измерения температуры на поверхности реакции стержень был изготовлен в виде стаканчика, в полость которого помещался спай термопары. Спай второй термопары находился возле стенки корундового тигля. Таким образом, можно было измерять как температуру, так и разность температур между стенками тигля и поверхностью реакции.

На рис. 1 приведены графики зависимости скорости отгонки цинка от времени восстановления, из которых видно, что скорость восстановления цинка в начальный момент довольно мала и постепенно возрастает по мере снижения содержания Fe_2O_3 в расплаве.

Измерения температуры показали, что условия изотермичности выполняются в пределах 2,5—3°*, поэтому за счет увеличения температуры можно ожидать возрастания скорости реакции только в 1,14—1,17 раза (при $E = 50\,000$ кал/моль (⁶)).

При восстановлении цинковистых шлаков железом протекают реакции (³):



* Температура печи регулировалась с помощью прецизионного регулятора конструкции Института химии Сибирского отделения АН СССР.



С хорошим приближением можно полагать, что процесс восстановления цинка по реакции (1) протекает стационарно, тогда суммарная скорость отгонки цинка по реакциям (1) и (4) выразится уравнением

$$d[\text{ZnO}]/d\tau = -k_1 \frac{D}{\Delta} \left(k_1 + \frac{D}{\Delta} \right)^{-1} [\text{ZnO}] S - k_4 [\text{Fe}_{\text{шл}}^0] [\text{ZnO}], \quad (5)$$

где $[\text{ZnO}]$ и $[\text{Fe}_{\text{шл}}^0]$ — концентрация ZnO и $\text{Fe}_{\text{шл}}^0$ в расплаве, D и Δ — коэффициент диффузии цинка и толщина диффузионного слоя, S — площадь реакционной поверхности.

Хотя уравнение (5) отличается по виду от уравнений, использованных в работе (5), сущность процесса описывается (5) вполне точно.

Условие максимума скорости отгонки цинка можно найти из (5), приравняв нулю вторую производную $d^2[\text{ZnO}]/d\tau^2$:

$$d[\text{ZnO}]/d\tau = \frac{k_4[\text{ZnO}]}{sk_1 \frac{D}{\Delta} \left(k_1 + \frac{D}{\Delta} \right)^{-1} - k_4[\text{Fe}_{\text{шл}}^0]} \frac{d[\text{Fe}_{\text{шл}}^0]}{d\tau}. \quad (6)$$

Выполненные расчеты, в которых использовались полученные ранее (5) значения констант k_1 , k_4 , наряду с экспериментальными величинами других параметров (6, 7), показывают, что ни в одном из случаев, приведенных

на рис. 1, условие (6) не выполняется. Это объясняется тем, что в наших опытах величина S , равная $4,5 \text{ см}^2$, примерно на порядок больше значений, удовлетворяющих равенству (6).

Наблюдаемые закономерности можно объяснить иначе. Из формальной кинетики известно, что «автокаталитический» S-образный вид кривых концентрация — время наблюдается для промежуточного продукта последовательной реакции. Для исследуемой системы эта последовательная реакция может быть конкретизирована таким образом: комплекс цинка (типа феррита) $\rightleftharpoons$ окись цинка $\rightarrow$ металлический цинк.

Концентрация комплекса не может быть измерена непосредственно: определяемой экспериментально величиной является только скорость изменения общей концентрации цинка

Рис. 1. Зависимость скорости отгонки цинка (1, 2) и количества Fe_2O_3 в плаве (3, 4) от времени восстановления при температурах 1355° (1, 3) и 1270° (2, 4)

в расплаве. Влияние комплексобразования на кинетику процесса может быть рассмотрено в двух аспектах: с точки зрения термодинамической устойчивости или с позиций кинетической устойчивости (лабильности).

Термодинамической характеристикой комплекса является его константа устойчивости K . Если состав комплекса может быть представлен общей формулой AB_n , то общая (аналитическая) концентрация цинка в расплаве (обозначим ее через A) будет равна:

$$A = a + a \sum_{i=1}^n K_i b^n, \quad (7)$$

где a — концентрация цинка, не связанного в комплекс, $a \sum_{i=1}^n K_i b^n$ — кон-

центрация цинка в виде комплекса AB_n , b — концентрация комплексообразователя (Fe_2O_3).

С учетом (7) фактическая концентрация окиси цинка, участвующей непосредственно в реакции образования металлического цинка, будет:

$$a = A \left(1 + \sum_{i=1}^n \kappa_i b^n \right)^{-1}. \quad (8)$$

В этом уравнении знаменатель дроби всегда больше единицы, причем он имеет смысл коэффициента активности (при соответствующем выборе стандартного состояния). Отсюда видно, что для последовательной реак-

ции: ферриты цинка $\rightleftharpoons$ окись цинка $\rightarrow$ металлический цинк наблюдаемая (эффективная) константа скорости второй стадии для реакции m -го порядка оказывается меньше действительной константы скорости l в $\left(1 + \sum_{i=1}^n \kappa_i b^n \right)^m$ раз:

$$da/d\tau = -lA \left(1 + \sum_{i=1}^n \kappa_i b^n \right)^{-m} = -la. \quad (9)$$

Концентрация комплексообразователя (Fe_2O_3) не остается постоянной во времени, поэтому величина b в уравнении (9) уменьшается с ростом τ и, соответственно, эффективная константа скорости $l \left(1 + \sum_{i=1}^n \kappa_i b^n \right)^{-m}$ при-

ближается к величине l . Учитывая сказанное, продифференцируем уравнение (7) по τ , полагая, что образуется только один комплекс AB_n :

$$dA/d\tau = \frac{da}{d\tau} (1 + \kappa b^n) + an b^{n-1} \cdot \frac{db}{d\tau}.$$

Подставляя в это уравнение значения a и $da/d\tau$, для реакции первого порядка получим

$$\frac{d \ln A}{d\tau} = -l + \frac{\kappa n b^n}{1 + \kappa b^n} \cdot \frac{d \ln b}{d\tau}. \quad (10)$$

Таким образом, уравнение (10) отражает влияние Fe_2O_3 на скорость отгонки цинка из расплава.

Если же восстановление ZnO и Fe_2O_3 протекает независимо, то в первом приближении имеем

$$\begin{aligned} d[ZnO]/d\tau &= -k_1[ZnO]S, \\ d[Fe_2O_3]/d\tau &= -k_2[Fe_2O_3]S. \end{aligned} \quad (11)$$

Поэтому график $d \ln [ZnO]/d\tau = f(d \ln [Fe_2O_3]/d\tau)$ для независимых реакций должен проходить через начало координат. Анализ экспериментальных данных в указанных координатах свидетельствует, что соотношение между переменными, вытекающее из уравнений (11), не выполняется.

Параметры уравнения (10) l , n и κ при благоприятных соотношениях между ними можно в принципе найти по экспериментальным данным, если положить, что величина b равна концентрации Fe_2O_3 в расплаве. Для удобства расчета производных в уравнении (10) экспериментальные графики

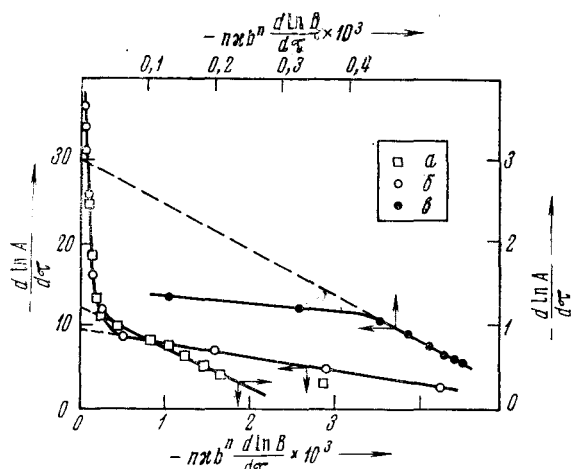


Рис. 2. Зависимость $d \ln [\text{ZnO}] / dt$ от $knb^n \cdot d \ln [\text{Fe}_2\text{O}_3] / dt$ при температурах 1270 (а), 1355 (б) и 1410 (в). Значения на оси абсцисс для 1270° следует умножить на 0,5

$d \ln [\text{ZnO}] / dt$ от $knb^n d \ln [\text{Fe}_2\text{O}_3] / dt$, рассчитанные по экспериментальным данным при $n = 1$. В этих расчетах использованы следующие значения k , удовлетворяющие прямолинейной зависимости между этими переменными на начальной стадии восстановления, а также значения l , найденные по графикам (рис. 2):

Т-ра, °С	1270	1355	1410
k , см ³ ·моль ⁻¹	5,4	4,8	4,4
l , сек ⁻¹	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

По этим данным были найдены величины ΔH образования феррита цинка в расплаве и энергия активации реакции восстановления цинка E : $\Delta H = -7300$ кал/моль и $E = 115$ ккал/моль. Величина ΔH образования феррита цинка ZnFe_2O_4 из окислов, согласно (3), составляет -7000 кал/моль. Хорошее совпадение величин ΔH позволяет предполагать, что свободной формой цинка, участвующей в реакции восстановления, является его окись. С этим выводом удачно согласуется и значительная величина энергии активации реакции восстановления (для реакции с участием ионов цинка энергия активации должна быть близка к нулю).

Таким образом, проведенные исследования позволяют считать, что в силикатном расплаве при определенных условиях возможно образование комплексов цинка ZnFe_2O_4 , приводящее к торможению процесса восстановления окиси цинка.

Всесоюзный научно-исследовательский
горно-металлургический институт цветных металлов
Усть-Каменогорск Восточно-Казахстанской обл.

Поступило
10 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 П. М. Шурьгин, О. А. Есин, ДАН, 95, 1043 (1954).
- 2 Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый, ДАН, 127, 356 (1959).
- 3 М. М. Лакерник, Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка, М., 1971.
- 4 Ю. И. Санников, А. Б. Исмагулова и др., Изв. АН СССР. Металлы, № 5, 37 (1971).
- 5 Ю. М. Абдеев, Ю. И. Санников, С. П. Макаревич, Цветные металлы, № 7, 19 (1971).
- 6 Ю. И. Санников, Ю. М. Абдеев и др., ЖФХ, № 3 (1972), Деп. ВИНТИ, № 3773-71.
- 7 Ю. М. Абдеев, Ю. И. Санников, С. П. Макаревич, Изв. АН СССР. Металлы, № 2, 34 (1972).
- 8 Справочник: Термодинамические свойства неорганических веществ, М., 1965.

* В расчетах оценивали значения тангенсов углов наклона кривой, построенной в координатах $d \ln [\text{ZnO}] / dt - d \ln [\text{Fe}_2\text{O}_3] / dt$, т. е. определяли графически $knb^n(1 + knb^n)^{-1}$.

зависимости $\ln [\text{ZnO}]$ и $\ln [\text{Fe}_2\text{O}_3]$ от времени интерполировали с помощью уравнений вида $\ln A =$

$$= \sum_{K=0}^3 q_K \tau^K. \text{ Постоянные}$$

q_K рассчитывали по стандартной программе на цифровой вычислительной машине.

Предварительными расчетами было установлено*, что константа k по порядку величины равна единице ($T = 1270 - 1410^\circ$), а поскольку b изменяется в пределах от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ мол/см³, то можно принять $knb^n \times (1 + knb^n)^{-1} \simeq knb^n$.

На рис. 2 показаны графики зависимости