

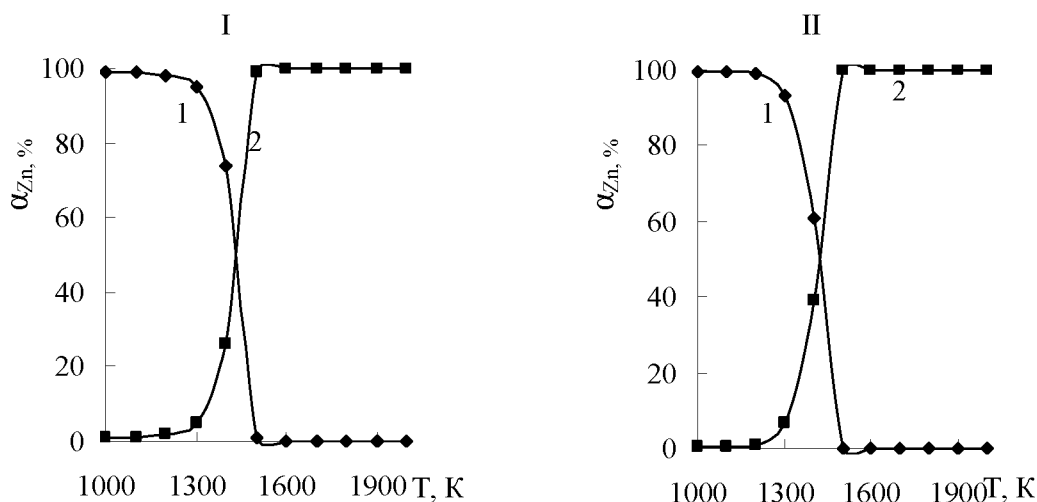
В.М. ШЕВКО, Б.А. КАПСАЛЯМОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $ZnO-ZnSiO_3-FeO-Fe_2O_3-2Cu_2S-nC(N-4,7,8 \text{ и } 12)$

В статье приведены результаты исследований совместного восстановления Zn, Cu, Fe, Si в системе $ZnO-ZnSiO_3-FeO-Fe_2O_3-2Cu_2S-nC$ (n-4,7,8 и 12).

При пирометаллургическом производстве цветных металлов сырье, как правило, содержит (в большей и меньшей мере) оксидные и сульфидные соединения [1, 2]. Представляет теоретический технологический интерес определения основных закономерностей поведения цветных

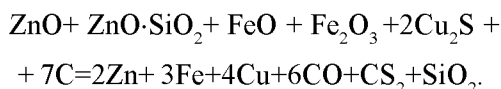
металлов при их карботермическом совместном восстановлении их из оксидно-сульфидных систем. В настоящей работе приведены результаты исследований совместного восстановления Zn, Cu, Fe, Si в системе $ZnO-ZnO \cdot SiO_2-FeO-Fe_2O_3-2Cu_2S-nC$. Исследования проводили в темпера-



I-n=4, II- n=2; 1-ZnS, 2-Zn

Рис. 1. Влияние температуры (Т), числа молей С (n) в системе ZnO-ZnO·SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S- n C на распределение Zn

турном интервале 1000-1200К с использованием программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии [3]. В качестве базовой реакции рассматривалась реакции (при n=7)

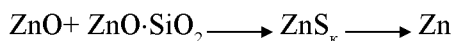


Кроме этой реакции рассматривалось взаимодействие при количестве молей углерода (n) равные 4, 8, 12.

В рассматриваемой системе, в зависимости от температуры (Т), давления (Р), количество молей углерода (n) во взаимодействии принимают участие 26 элементов и соединений: ZnO, ZnO·SiO₂, ZnS, Zn, FeO, Fe₂O₃, Fe₃S, Fe, FeS, Cu₂S, SiO₂, SiO, SiS, SiS₂, C, CO, CO₂, COS, CS, CS₂, S, S₂, S₃.

На рисунке 1 приведена информация о влиянии Т и n на степень распределения Zn, из которой следует, что Zn независимо от числа молей углерода, преимущественно находится в виде ZnS_к в температурном интервале 1000-1400К.

Затем, при увеличении температуры, основной его формой является газообразный Zn. Т.е. наблюдается следующая последовательность присутствия Zn в системах:

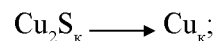


с восстановлением Zn из ZnS. При этом зависимость между температурой начала восстанов-

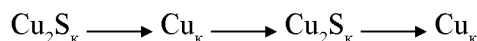
ления (Т_{нач}) Zn и числа молей углерода имеет вид:

$$T_{\text{нач.Zn}} = 1174,1 \cdot \exp[-0,0097 \cdot n]$$

Исходя из рисунка 2 следует, что в рассматриваемой системе при n=4 наблюдается следующее превращение по меди:



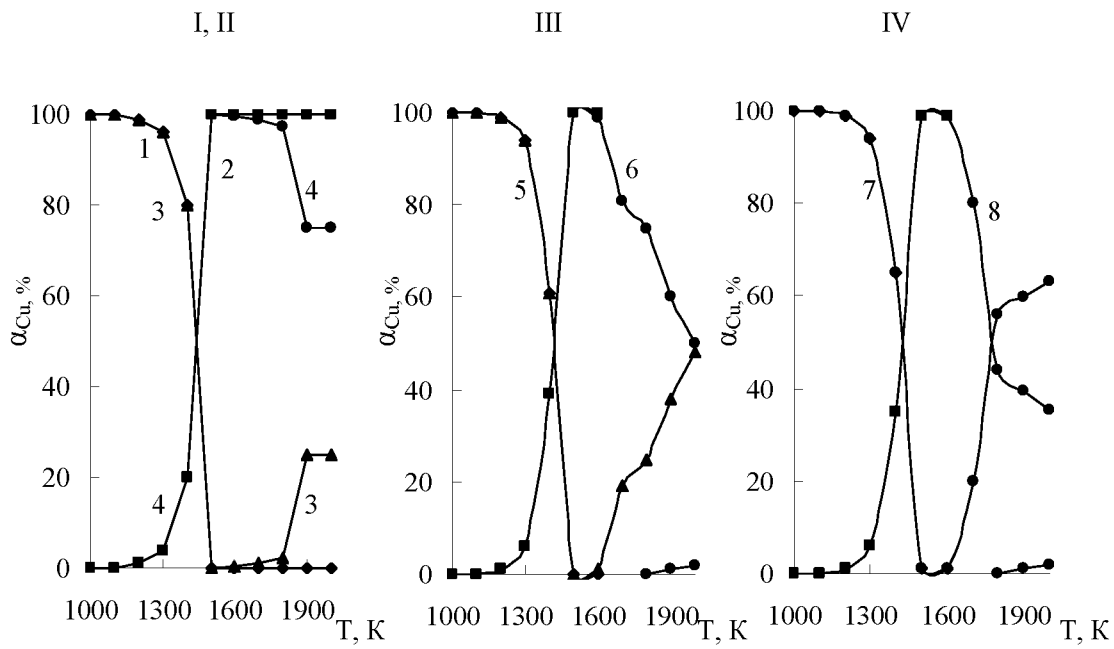
а при n=7, 8 и 12:



Причем первоначально, независимо от n в температурном интервале 1000-1200К медь полностью из Cu₂S переходит в элементную. Затем происходит образование из Cu вторичного сульфида меди (Cu₂S). При n=4 (недосток восстановителя) максимальный переход Cu во вторичный сульфид меди находится при T≥1500К. При n=7 – в области 1500-1700К и при n=8 и 12 – в области 1500-1600К. Увеличение температуры более 1700(при n=7) и более 1600 (при n=8 и 12) приводит вновь образованию элементной конденсированной меди. Этот процесс при 2000К и Р= 0,1МПа зависит от числа молей углерода (n) в соответствии с выражением

$$\alpha_{\text{Cu}_k} = 0,232 \cdot \exp[0,5361 \cdot n]$$

При постоянстве восстановителя (n=4) в системе при T>1000К формируются Fe (с максимумом при T=1100К) и FeO. При T=3000К б_{Fe} и б_{FeO} ≈ равны (рисунок 3). При n=4 Fe₃C в системе



I– 4 моль С, II– 7 моль С, III– 8 моль С, IV– 12 моль С
 1 и 2- Cu_k и Cu_2S_k при $n=4$, 3 и 4- Cu_k и Cu_2S_k при $n=7$,
 5 и 6- Cu_k и Cu_2S_k при $n=8$, 7 и 8- Cu_k и Cu_2S_k при $n=9$

Рис. 2. Влияние температуры (Т), числа молей углерода (n) в системе $ZnO-ZnO \cdot SiO_2-FeO-Fe_2O_3-2Cu_2S-nC$ на распределение меди при давлении $P=0,1MPa$

существует в ограниченной температурной области (1000-1100К). При $n=7$ и $n=8$ в системах железо полностью представлено Fe_3C соответственно до 1700 и 1800К. При увеличении температуры начинает формироваться железо элементное. При $n=12$ в исследуемой системе железо в температурном интервале 1000-2000К представлено цементитом Fe_3C (рисунок).

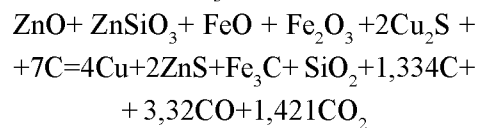
В рассматриваемой системе при недостатке углерода ($n=4$) Si представлено только SiO_2 (рис.4). Особенностью поведения Si в рассматриваемой системе является образование газообразных SiS и SiS_2 при $T \geq 1600K$ и $n=7, 8, 12$. Так при $n=7$ $\beta_{максSiS} = 44,6\%$ (при $T=1900K$) при $n=8$ $\beta_{максSiS} = 92,8\%$ (при $T=2000K$) и при $n=12$ $\beta_{максSiS} = 93,2\%$ (при $T=2000K$). Степень перехода Si в SiS_2 развита в меньшей мере. Она возрастает при увеличении n, составляя 6,02% при $n=7$ и при $T=1800K$. Максимальный переход Si в SiO (в температурном интервале 1000-2000К) уменьшается при возрастании количества молей С:

Число молей С (n)	7	8	12
$\alpha_{SiO}, \%$	10,44	7,15	0,9
	($T=2000K$)	($T=2000K$)	($T=1800K$)

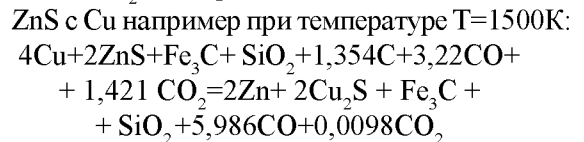
и описывается выражением:

Полученное распределение элементов позволяет определить закономерности равновесного механизма взаимодействия в рассматриваемой системе. В частности взаимодействие объявленной базовой реакции происходит по схемам:

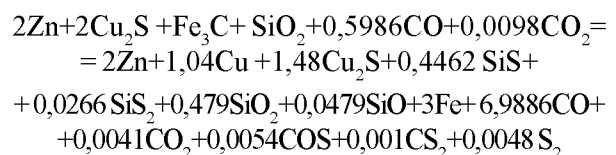
Взаимодействие Cu_2S с ZnO в присутствии С с образованием ZnS и Cu при $T=1000K$: и восстановление Fe до Fe_3C

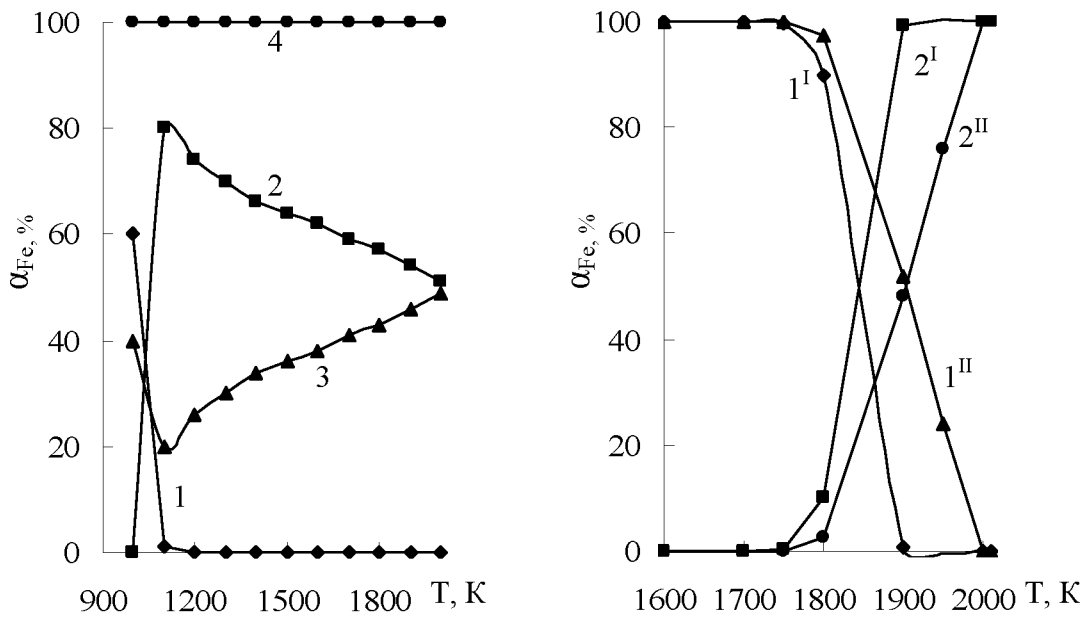


Образование при $T > 1200K$ вторичного сульфида Cu (Cu_2S) посредством взаимодействия



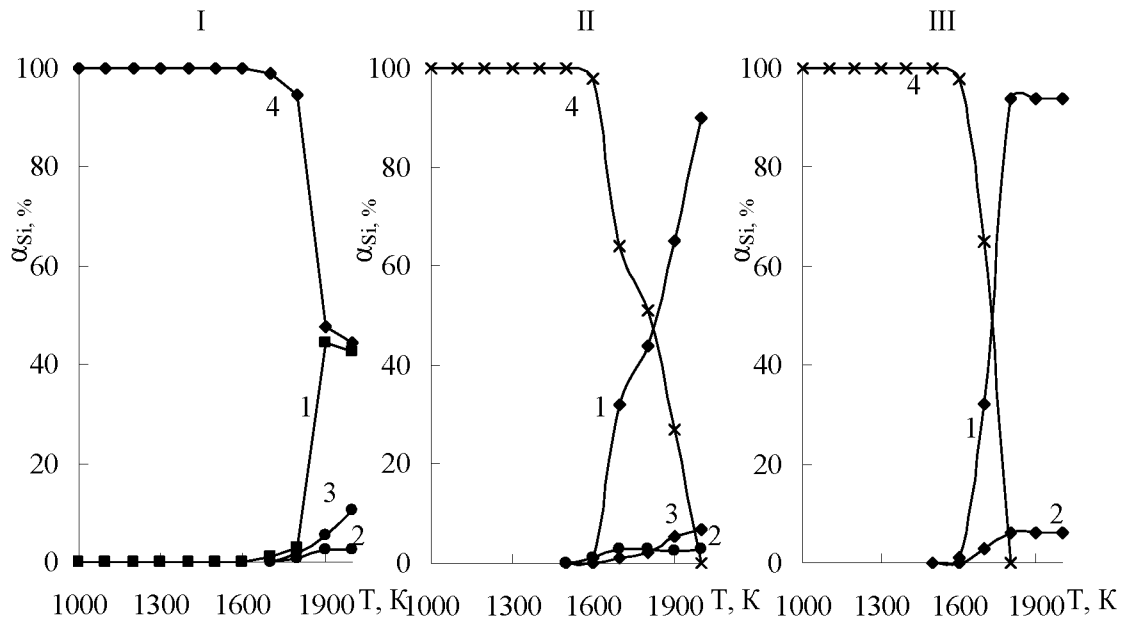
Взаимодействие Cu_2S с SiO_2 и цементита с образованием сульфидов кремния, SiO и Fe например при $T=1900K$:





1- Fe₃C при n=4; 2- Fe при n=4; 3-FeO при n=4; 1^I- Fe₃C при n=7;
2^I-Fe при n=7; 1^{II}- Fe₃C при n=8; 2^{II}- Fe₃C при n=8; 4 Fe₃C при n=12

Рис. 3. Влияние температуры (Т) и числа молей углерода (n) в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC при P=0,1МПа на распределение меди



I-7 моль С , II-8 моль С, III- 12 моль С
1- SiS_{2r}, 2- SiS_{2r'}, 3- SiO_r, 4- SiO_{тв}.

Рис. 4. Влияние температуры (Т) и числа молей углерода (n) в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC на распределение Si при P=0,1МПа

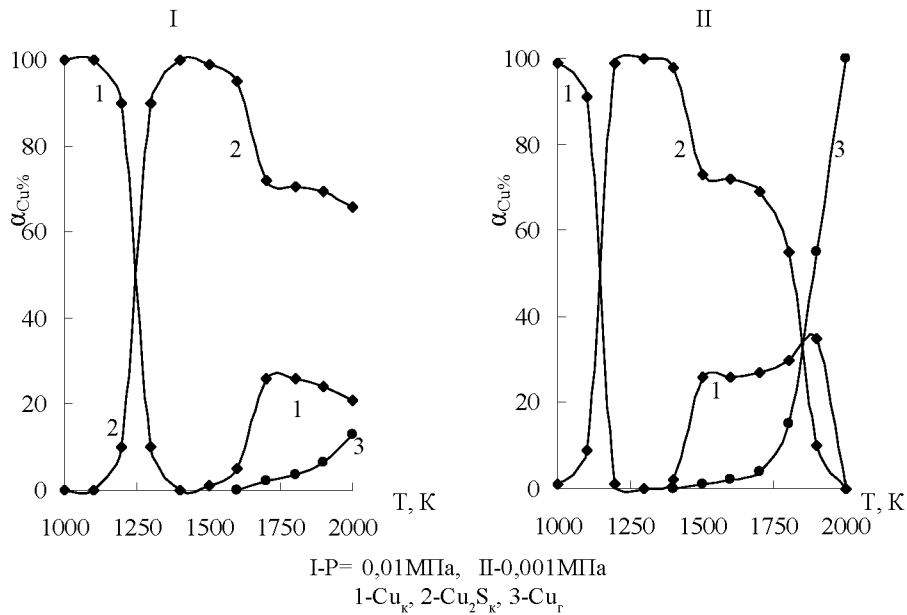


Рис. 5. Влияние температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения (β) меди в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC Si при n=7

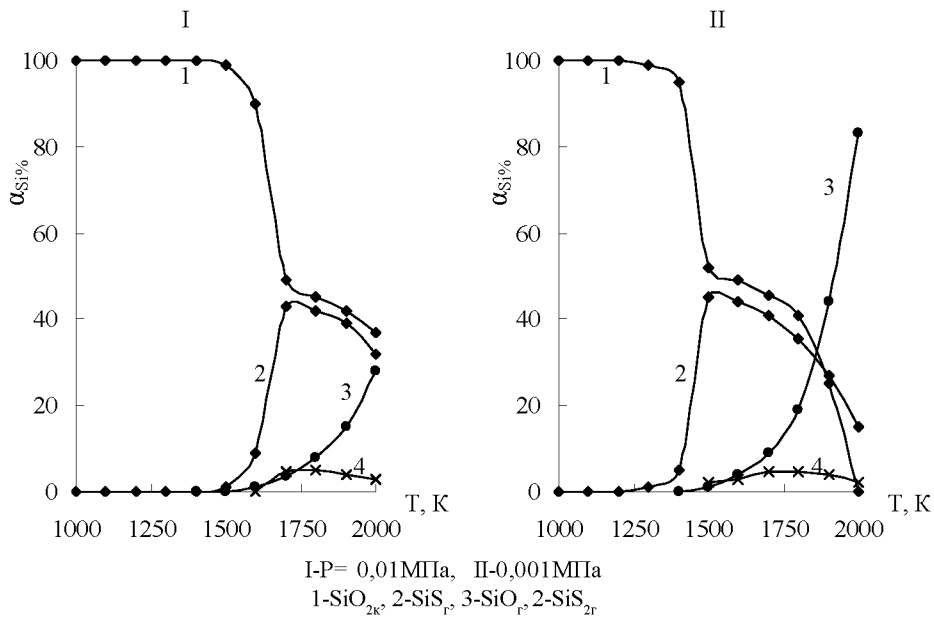
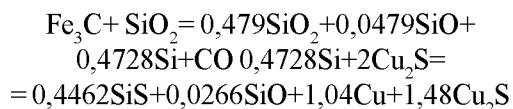


Рис. 6. Влияние температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения (β) кремния в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC Si при n=7

Таблица 1. Влияние температуры и давления (Р) на степень распределения (β) цинка в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC Si при n=7

Р, МПа	Элемент, соединение	Температура, К						
		1000	1100	1200	1300	1400	1500	2000
0,1	ZnS _к	99,92	99,9	99,08	92,98	59,87	0,0	0,0
	Zn _г	0,08	0,1	0,92	7,02	40,13	100	100
0,01	ZnS _к	99,90	99,63	90,41	10,53	0,0	0,0	0,0
	Zn _г	0,10	0,37	9,59	9,47	100	100	100
0,001	ZnS _к	99,4	91,14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Zn _г	0,6	8,86	100	100	100	100	100

Взаимодействие в системе с образованием SiS, SiS₂, SiO, Cu и Fe без учета образования небольших количеств COS, CS₂ и S₂ можно представить как:



При уменьшении давления минимальная температура полного перехода Zn в газообразное состояние ($T_{\text{полн.}}$) уменьшается от 1500К до 1200К (табл.1) в соответствии с уравнением:

$$T_{\text{полн. Zn}} = 1701 \cdot \exp[0,1116 \cdot \lg P]$$

Уменьшение давления позволяет уменьшить минимальную температуру полного (вторичного) образования Cu₂S (рис. 5) в соответствии с выражением:

$$T_{\text{полн. Cu}_2\text{S}} = 1701 \cdot \exp[0,1116 \cdot \lg P]$$

Уменьшение давления не изменяет степень перехода Si в SiS₁, но перемещает этот максимум в зону более низких температур (рис.6). Это изменение описывается уравнением:

$$T_{\text{макс. SiS}} = 2143,4 \cdot \exp[0,1183 \cdot \lg P]$$

Подобным образом уменьшается температура максимального ($\beta_{100\%}$) перехода Si в SiO₂ (рис.6):

$$T_{\text{макс. SiO}_2} = 1949,8 \cdot \exp[0,1341 \cdot \lg P]$$

При давлениях до 0,01- 0,001МПа железо в рассматриваемой системе присутствует в виде элементного. При этом $T_{\text{полн. Fe}}$ смещается от 1900К до 1500К.

Таким образом проведенные исследования взаимодействия в системе ZnO-ZnO•SiO₂-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S- n C позволили сделать следующие выводы:

- Независимо от числа молей углерода в системе при T=1000К происходит сульфидирование ZnO с образованием ZnS и элементной меди;

- полное восстановление Zn из ZnS происходит посредством взаимодействия ZnS с Cu и образованием вторичного сульфида меди при T=1500К;

- при P=0,1МПа в системе существует температурная зона (1500-1700К), в которой медь представлена в виде Cu₂S, т.е. восстановление меди не происходит;

- при высоких температурах (1800-2000К) происходит взаимодействие Cu₂S с SiO₂, Fe₃C с образованием SiS и SiS₂;

- уменьшение давления способствует уменьшению температуры полного перехода Zn в газообразное состояние и образования вторичного сульфида меди и перемещению максимальной степени образования SiS в зону более низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кожухметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. Алматы. ИМ и О. 2005. 406 с.
2. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1986-384 с.
3. Сиярев Б.Г., Ватолин Н.А. и др. Применение ЗВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.

Резюме

ZnO-ZnSiO₃-FeO-Fe₂O₃-2Cu₂S-nC(n=4,7,8 и 12) жүйесінде жүргізілген Zn, Cu, Fe, Si бірлесіп тотықсыздану зерттеудің нәтижесі берілді.

ЮКТУ им. М. Ауезова

Поступила 25.06.2008 г.