

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. ОКУНЕВ и Н. П. ДИЕВ

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКА ПРИ БЕССЕМЕРОВАНИИ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ

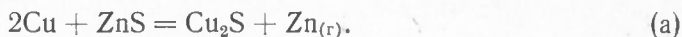
(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 III 1954)

Изучение поведения цинка при бессемеровании медных штейнов представляет интерес в связи с тем, что содержание цинка в них достигает иногда значительной величины. Имеющиеся литературные данные, даже по вопросу распределения по продуктам плавки, разноречивы (см., например (1-3)).

Поведение цинка целесообразно проанализировать отдельно в I и II периодах бессемерования ввиду различного характера протекающих при этом процессов.

На рис. 1 приводятся проверенные в заводских условиях экспериментальные данные, дающие зависимость перехода цинка в газы (пыль) во II периоде от состава белого матта. Как видно, переход цинка в газы зависит от количества шлака II периода, образующегося в результате недостаточной доводки белого матта. При чистом белом матте переход цинка в газы достигает величины, близкой к 100%.

Основной реакцией, определяющей переход цинка в газовую фазу, является взаимодействие между металлической медью и сульфидом цинка:

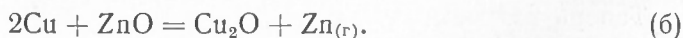


Изменение стандартного изобарного потенциала реакции (а), по нашим расчетам, выражается уравнением:

$$\Delta Z_T^0 = 59570 - 40,19 T, \quad (1)$$

согласно которому давление паров цинка достигает 1 ат. при температуре около 1200—1250°. Полученное уравнение находится в согласии с экспериментальными данными, относящимися к более низким температурам (4).

Другой реакцией, влияющей на переход цинка в газы, является



Изменение стандартного изобарного потенциала реакции (б) выражается уравнением

$$\Delta Z_T^0 = 75370 - 34,28 T. \quad (2)$$

Экспериментальное изучение кинетики реакции (а) показало, что она протекает чрезвычайно интенсивно и, например при 1200°, заканчивается полностью в течение нескольких минут. Скорость протекания реакции (б) несколько ниже.

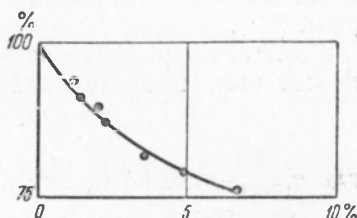


Рис. 1

Поведение цинка в I периоде зависит от состава исходного штейна и получаемого шлака. Как было установлено, именно этим обстоятельством можно объяснить разноречивость имевшихся данных по распределению цинка по продуктам бессемерования.

Как известно, процесс бессемерования медных штейнов сопровождается образованием и ростом шлаковой и уменьшением штейновой фазы. При этом содержание меди в штейновой фазе непрерывно возрастает. Интересно выяснить степень достижения равновесия при взаимодействии цинкосодержащих штейновой и шлаковой фаз в условиях бессемерования, существенно отличающихся от имеющихся при отражательной плавке (5).

На рис. 2 по экспериментальным заводским данным представлена зависимость константы равновесия K_N реакции



вычисленной по идеальному закону действующих масс, от состава штейна (состав шлака сохранялся постоянным). С ростом содержания меди в штейне значения K_N уменьшаются. Это уменьшение не является неожиданным, поскольку штейны не являются идеальными растворами (5-7).

Константа равновесия K_a реакции (в) для рассматриваемого случая может быть представлена (5):

$$K_a = K_N \gamma_{[\text{FeS}]}, \quad (3)$$

где $\gamma_{[\text{FeS}]}$ — коэффициент активности FeS в штейне.

При этом в знак K_a введены также значения $a_{(\text{ZnO})} / a_{(\text{FeO})}$, являющиеся в нашем случае постоянными. При подстановке в (3) величин $\gamma_{[\text{FeS}]}$ (5) значения K_a сохраняют свое постоянство, равняясь в среднем 0,55.

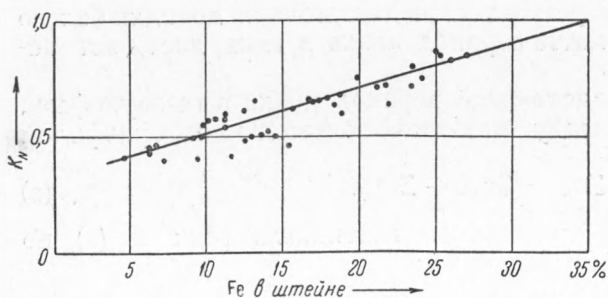


Рис. 2

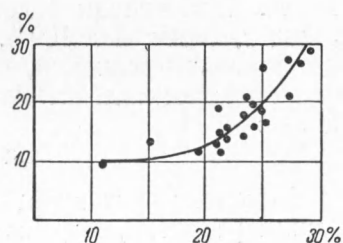


Рис. 3

Сравнение величин K_N на рис. 2 с соответствующими равновесными значениями K_N реакции (в) (5) показывает их совпадение, что указывает на то, что реакция (в) достигает при бессемеровании медных штейнов состояния, близкого к равновесному.

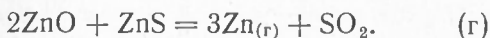
Теперь конкретизируем отличительные особенности поведения цинка в I периоде бессемерования медных штейнов, в связи с чем рассмотрим вопрос распределения цинка по продуктам плавки при работе на шлаках различной кислотности и при продувке штейнов различного состава.

Исходя из положения, что распределение цинка при бессемеровании штейнов отвечает состоянию, близкому к равновесному, можно ожидать, что с повышением содержания кремнезема в шлаке переход цинка в газы возрастает в связи со значительным уменьшением коэффициента распределения $(\text{Zn}) / [\text{Zn}]$ (6).

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, подтверждают сказанное. При этом количественный рост перехода цинка в газовую фазу с возрастанием кремнезема в шлаке находится в соответствии с изменением коэффициента распределения цинка в зависимости от состава шлака⁽⁵⁾.

Зависимость перехода цинка в газы от состава штейна представлена на рис. 4, из которой следует, что переход цинка в газы возрастает с переработкой более богатых по меди штейнов. Одним из основных факторов, способствующих большему переходу цинка в газы при бессемеровании более богатых штейнов, является уменьшение выхода шлака. Последнее обстоятельство вызывает повышение активности окиси цинка в шлаке и перехода цинка в газы.

Основной реакцией, определяющей переход цинка в газы в I периоде, является



Изменение стандартного изобарного потенциала реакции (г) выражается уравнением

$$\Delta Z_T^0 = 219730 - 122,0 T, \quad (4)$$

согласно которому (с учетом стехиометрического отношения продуктов реакции) продукты реакции развивают давление в 1 ат. при 1470°.

Таблица 1

Влияние активностей ZnO и ZnS и температуры на равновесное давление паров цинка

$\sqrt[3]{a_{\text{ZnO}}^2 \cdot a_{\text{ZnS}}}$	1150°	1227°	1327°	1427°
	Равновесное давление паров цинка, мм рт. ст.			
1	5,2	19,40	88,0	360,0
0,1	0,52	1,94	8,80	36,0
0,075	0,39	1,45	6,60	17,0
0,05	0,26	0,97	4,40	18,0
0,01	0,05	0,19	0,88	3,6

из условий протекания реакции (г), и равно

$$p_{\text{Zn}} + \sqrt{\frac{K_a a_{\text{ZnO}}^2 \cdot a_{\text{ZnS}}}{p_{\text{SO}_2}}}, \quad (5)$$

где K_a — константа равновесия реакции (г); a_{ZnO} и a_{ZnS} — активности ZnO и ZnS в шлаке и штейне; p_{SO_2} — давление SO_2 в газовом потоке.

Парциальное давление сернистого газа при бессемеровании медных штейнов будет зависеть от общего давления газа в пузырьке. Последняя величина непрерывно изменяется, уменьшаясь от 1,5—1,7 ат. примерно до 1 ат. при выходе пузырька из ванны. Для расчетов, повидимому, без особой погрешности можно принять давление в 1 ат. В этом случае парциальное давление сернистого газа в пузырьке будет примерно равно 0,14—0,15 ат.

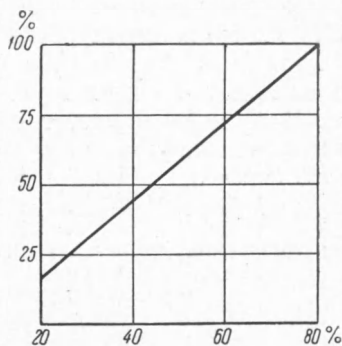


Рис. 4

Иными словами, при бессемеровании медных штейнов отсутствуют условия для протекания реакции (г) в толще ванны и зарождения пузырька газа. Однако реакция (г) может протекать на границе раздела жидкость — газ (пузырьков, образующихся в результате продувки воздухом).

Поскольку достигается равновесие между штейном и шлаком, можно думать, что имеет место равновесие и между жидкостью и газом, т. е. парциальное давление паров цинка в газовой фазе отвечает равновесному, исходя

Значения K_a могут быть подсчитаны из уравнения (4). Результаты расчета по уравнению (5) приведены в табл. 1.

Рассмотрим, исходя из данных табл. 1, какого выхода паров цинка следует ожидать при бессемеровании медных штейнов, и сравним его с данными заводской практики. Для расчетов примем расход воздуха в I периоде бессемерования для 1 т штейна, содержащего 20% меди, равным 1200 нм^3 ⁽⁶⁾. Содержание цинка в штейне примем 5%, при этом содержание цинка в шлаке будет примерно также 5%. Заменяя, ввиду невысоких концентраций цинка в штейне и шлаке, активности ZnO и ZnS их молярными долями и используя уравнение идеального газа Д. И. Менделеева ⁽⁷⁾, определяем, что переход цинка в газовую фазу составляет 3% при 1150° и 12% при 1227° .

Полученные расчетные результаты находятся в полном согласии с данными заводской практики, согласно которым переход цинка в газовую фазу в I периоде бессемерования составляет для рассматриваемых штейнов 5—10% при температурах $1180\text{—}1220^\circ$.

Уральский филиал Академии наук СССР
Уральский научно-исследовательский
и проектный институт
Унипромель

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Барабошкин, Бессемерование медных штейнов, 1938. ² А. С. Пенько, Цветные металлы, № 8, 59 (1940). ³ В. И. Смирнов, Металлургия меди и никеля, 1950. ⁴ A. W. Bethune, L. M. Pidgeon, J. of Metals, 5, 804 (1953). ⁵ А. И. Окунев, В. А. Аглицкий, ДАН, 94, 113 (1954). ⁶ Х. К. Аветисян, Металлургия меди, 1943. ⁷ В. А. Киреев, Физическая химия, 1951.