

## О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ПРИ ПРОДУВКЕ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ГАЗОВЫМИ СМЕСЯМИ CO–CO<sub>2</sub>

© 2019 г. А.А. Комков, Р.И. Камкин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «БАСФ», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 19.03.19 г., доработана 10.06.19 г., подписана в печать 19.06.19 г.*

Предложен механизм совместного восстановления оксидов из многокомпонентных медеплавильных шлаков при их продувке восстановительными смесями CO–CO<sub>2</sub> и разработан алгоритм для его реализации в форме математической модели. Первой особенностью предложенного механизма является положение о том, что суммарная скорость всего процесса восстановления определяется расходом CO при его взаимодействии с ионами кислорода, образованными при диссоциации оксидов шлака. Второй особенностью является положение о достижении равновесия между шлаком, сплавом и газовой фазой в соответствии с достигнутым в каждый момент времени окислительным потенциалом системы. Показано удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных, полученных при восстановлении промышленных медеплавильных шлаков при температуре 1300 °С и значениях отношения CO/CO<sub>2</sub> = 4, 6 и 156, и использовании кинетического уравнения первой степени относительно разности между исходным и равновесным содержаниями CO в газовой фазе. Рассчитана обобщенная константа скорости реакций восстановления многокомпонентного шлака, составляющая  $k = 2,6 \cdot 10^{-7}$  моль<sub>CO</sub>/(см<sup>2</sup>·с·%) при температуре 1300 °С. Показано, что при восстановлении промышленного многокомпонентного шлака скорости восстановления оксида меди и магнетита высоки и близки к максимальным уже в самом начале продувки шлака восстановительным газом, в то время как для оксидов двухвалентного железа, цинка и свинца в первые минуты процесса они незначительны и возрастают постепенно, достигая максимума, после чего снова снижаются вплоть до близких к нулю значений при приближении к равновесию между подаваемым газом и расплавом. В целом скорость восстановления оксидов закономерно падает при приближении к равновесию исходного газа и жидких фаз, что необходимо учитывать при организации непрерывных процессов обеднения шлаков.

**Ключевые слова:** восстановительное обеднение, механизм восстановления, медеплавильный шлак, свинец, цинк, барботаж, CO–CO<sub>2</sub>.

**Комков А.А.** — канд. техн. наук, доцент кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: akomkov@yandex.ru.

**Камкин Р.И.** — канд. техн. наук, руководитель технического центра ООО «БАСФ» (125167, г. Москва, Ленинградский пр-т, 37А-4). E-mail: rostislav.kamkin@basf.com.

**Для цитирования:** Комков А.А., Камкин Р.И. О механизме восстановления оксидов при продувке медеплавильных шлаков газовыми смесями CO–CO<sub>2</sub>. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 6. С. 13–22.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-13-22.

*Komkov A.A., Kamkin R.I.*

### **Mechanism of oxides reduction during bubbling of copper-smelting slags by CO–CO<sub>2</sub> gas mixtures**

The paper suggests a mechanism of simultaneous oxide reduction from multicomponent copper-smelting slags during their bubbling with CO–CO<sub>2</sub> reducing mixtures and provides a numerical algorithm developed to implement this mechanism as a mathematical model. The first feature of the suggested mechanism is a statement that the total speed of the overall reduction process is determined by CO consumption during its interaction with oxygen ions formed in slag oxide dissociation. The second feature is a statement about equilibrium achieved between slag, alloy and gaseous phase according to the system oxidizing potential reached at every instant. The paper demonstrates a satisfactory agreement between calculated and experimental data obtained when reducing industrial copper-smelting slags at 1300 °С and CO/CO<sub>2</sub> = 4, 6, 156, and using the first-degree kinetic equation regarding the difference between initial and equilibrium CO contents in the gaseous phase. A generalized kinetic constant of the multicomponent slag reduction reaction rate is calculated as  $k = 2.6 \cdot 10^{-7}$ , moles<sub>CO</sub>/(cm<sup>2</sup>·sec·%) at 1300 °С. It is shown that during industrial multicomponent slag reduction, reduction speed of copper (I) oxide and magnetite are high and close to maximal ones as early as at the first minutes of slag bubbling with reducing gas. At the same time, for Fe(II), lead and zinc oxides they are low at the first minutes of the process, and increase

gradually to reach their maximum, and then decrease again up to near-zero values as the supplied gas and melt come to equilibrium. Generally, oxide reduction speed naturally decreases with approaching to equilibrium between the initial gas and liquid phases, and this should be taken into account when designing continuous slag depletion processes.

**Keywords:** reducing depletion, reduction mechanism, copper-smelting slag, lead, zinc, bubbling, CO–CO<sub>2</sub>.

**Komkov A.A.** — Cand. Sci. (Tech.), Docent, Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: akomkov@yandex.ru.

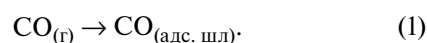
**Kamkin R.I.** — Cand. Sci. (Tech.), Head of Technical center, LLC «BASF» (125167, Russia, Moscow, Leningradskii pr., 37A-4). E-mail: rostislav.kamkin@basf.com.

**Citation:** Komkov A.A., Kamkin R.I. Mechanism of oxides reduction during bubbling of copper-smelting slags by CO–CO<sub>2</sub> gas mixtures. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 6. P. 13–22 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-13-22.

## Введение

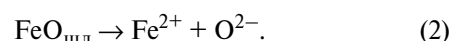
Ранее в работе [1] были представлены результаты исследования распределения меди и примесей, полученные в лабораторных экспериментах по восстановлению промышленных малосернистых медеплавильных шлаков при продувке газовой смесью CO–CO<sub>2</sub>. Основное внимание было уделено достигнутым показателям по остаточному содержанию металлов в шлаке и влиянию на них состава восстановительного газа и температуры. Помимо общих закономерностей по распределению компонентов весьма важным для понимания возможностей процесса в промышленных условиях является изучение механизма физико-химических взаимодействий, протекающих при восстановительной обработке многокомпонентных шлаков.

Для восстановления оксидов в пирометаллургических процессах применяются твердые и газообразные восстановители, характер взаимодействия которых со шлаками существенно различается. Результаты изучения различных аспектов динамики и механизма процесса восстановления оксидов шлака твердым углеродом (графитом, коксом и др.) представлены в работах [2–9]. Кинетика и механизм восстановления оксидов шлаков газообразными восстановителями исследовались авторами [10–15]. При этом в основном рассматривались оксиды железа шлакового расплава. Так, в работе [13] приводится следующая общая схема механизма восстановления оксидов железа (FeO) из жидкого шлака подаваемым к его поверхности монооксидом углерода. Поступающий из объема газовой фазы СО вначале адсорбируется на поверхности шлака:

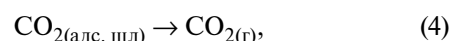
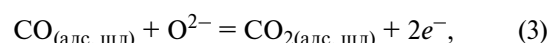


В соответствии с современными представле-

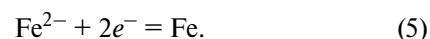
ниями о строении шлакового расплава FeO в жидком шлаке диссоциирует по схеме



Адсорбированные на поверхности шлака молекулы СО окисляются ионами кислорода до СО<sub>2</sub> с высвобождением 2 электронов:



которые восстанавливают катион железа до нейтрального атома с образованием металлического железа:



При этом во многих работах отмечается, что скорость процесса восстановления FeO, который может быть описан суммарной простой реакцией



рассчитанная в молях прореагировавшего СО в единицу времени на 1 см<sup>2</sup> площади поверхности контакта газ–шлак, ограничивается в основном кинетикой собственно реакции восстановления и пропорциональна первой степени парциального давления СО в газовой фазе ( $p_{\text{CO}}$ ), или разности между  $p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO равн}}$  — равновесным со шлаком парциальным давлением СО, или какой-либо комбинации равновесных и внешних давлений СО и СО<sub>2</sub>.

При восстановлении многокомпонентных шлаков процессы восстановления оксидов железа и цветных металлов являются конкурирующими и протекают одновременно, но с разными скоростью и полнотой. При этом знание механизма совместного (одновременного) восстановления оксидов

многокомпонентного шлака дает возможность продвинуться в понимании условий и возможностей процессов извлечения цветных металлов из шлаков при восстановительной обработке.

Цель настоящей работы состояла в выработке целостного описания и математическом моделировании механизма восстановления оксидов многокомпонентного шлака при его продувке газовыми смесями  $\text{CO}-\text{CO}_2$ . Использование подобной модели может быть полезно при выполнении технологических расчетов в области восстановительных барботажных процессов обеднения шлаков.

## Методика экспериментов и полученные результаты

Напомним кратко об условиях экспериментов [1], на основании результатов которых выполнена данная работа. Они проводились сериями, по 9 опытов в каждой из них. В пределах одной серии время продувки шлака изменялось от 10 до 90 мин. В ходе исследования варьировалось отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в подаваемой смеси, температура и содержание  $\text{CaO}$  в шлаке. Было показано, что в процессе продувки образуется медный сплав, содержащий железо, концентрация которого растет с увеличением продолжительности продувки и концентрации  $\text{CO}$  в газовой смеси. Во всех опытах, кроме продувки чистым  $\text{CO}$ , за время  $\sim 70\div 90$  мин количество железа в сплаве стабилизируется, что свидетельствует о достижении состояния, близкого к равновесию между подаваемым в расплав газом и жидкими фазами.

Используя данные хроматографического анализа подаваемой газовой смеси и газа на выходе из герметичного реактора, была рассчитана скорость расходования  $\text{CO}$ . На рис. 1 для серии опытов с отношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в подаваемом газе, равном 6, приведена зависимость данного параметра от разности между фактической концентрацией  $\text{CO}$  в газовой фазе (среднее значение между содержанием  $\text{CO}$  в подаваемом газе и на выходе из реактора) и равновесной ( $\text{CO}_{\text{равн}}$ ), рассчитанной с использованием данных химического анализа сплава, термодинамической модели  $\text{Cu}-\text{Fe}$  из работы [16] и принятой активности  $\text{FeO}$  в шлаке  $a = 0,4$ .

Как видно из рис. 1, полученная зависимость, с учетом поправок на ошибки эксперимента и определенных различий между составами газа на выходах из шлака и реактора, близка к линейной. Это позволяет предположить, что обобщенная ско-

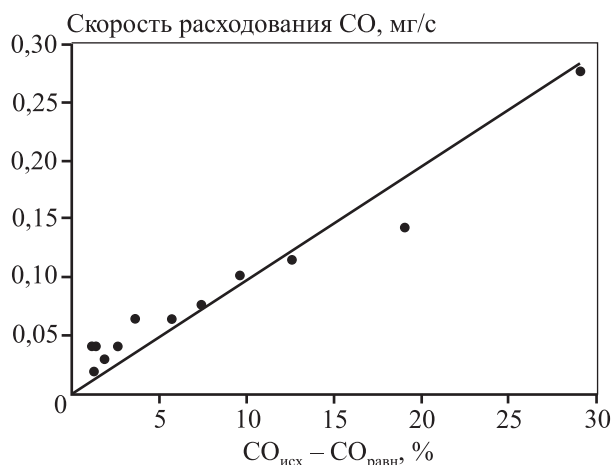


Рис. 1. Зависимость между количеством прореагировавшего  $\text{CO}$  и разностью между фактической и равновесной концентрациями  $\text{CO}$  в газовой фазе

Коэффициент детерминации  $R^2 = 0,966$

рость реакции восстановления оксидов шлакового расплава в первом приближении может быть описана кинетическим уравнением первой степени, например вида

$$V = K(\text{CO}_{\text{исх}} - \text{CO}_{\text{равн}}). \quad (7)$$

Полученные в работах [1, 22] данные по восстановлению многокомпонентного шлака показывают, что распределение основных компонентов (например, железа и меди) в системе шлак—сплав—газ достаточно близко к равновесному, если для анализа состояния системы использовать достигнутое в каждый момент времени равновесное к шлаку давление ( $p_{\text{O}_2\text{равн}}$ ) или отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2\text{равн}$  (фактическое значение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в газовой фазе, естественно, выше, чем  $\text{CO}/\text{CO}_2\text{равн}$ , иначе не протекал бы сам процесс восстановления). Косвенно это означает, что при восстановлении многокомпонентного шлака скорость процесса определяется не особенностью и кинетикой отдельных реакций восстановления оксидов шлака, а кинетикой общего процесса снижения окислительного потенциала системы при взаимодействии  $\text{CO}$  с кислородом шлака, активность которого и определяет окислительный потенциал системы.

Таким образом, учитывая полученные нами экспериментальные данные и опыт других работ, принципиальный механизм восстановления многокомпонентного шлака монооксидом углерода газовой фазы можно представить следующим образом.

1. Подвод СО из объема пузыря к поверхности шлака.

2. Адсорбция СО на поверхности жидкого шлака.

3. Взаимодействие в шлаке СО не с отдельными оксидами, а с ионами кислорода с образованием  $\text{CO}_2$  и двух электронов (см. реакцию (3)).

4. Десорбция  $\text{CO}_2$  с поверхности шлака с переходом в газовую фазу у поверхности газ—шлак.

5. Массоперенос  $\text{CO}_2$  от поверхности газ—шлак в объем газа.

6. Восстановление образовавшимися по реакции (3) электронами катионов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) до более низкой степени окисления ( $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ ) или до металлического состояния. При этом между катионами железа и катионами цветных металлов возможны реакции типа  $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^0$ .

7. Диффузия и конвективный перенос катионов металлов и анионов кислорода в шлаке, приводящие к быстрому выравниванию и распределению их концентраций по объему шлака до равновесных в каждый момент времени значений.

Таким образом, одной из особенностей предложенного механизма восстановления многокомпонентного шлака является то, что в нем не рассматриваются отдельные реакции восстановления оксидов (или катионов металлов), их скорости и т.д. Суммарная скорость всего процесса восстановления определяется расходом СО на стадии 3, которое определяет степень и скорость снижения окислительного потенциала системы.

Второй особенностью является положение о достижении равновесия между шлаком, сплавом и газовой фазой в соответствии с достигнутым в каждый момент времени окислительным потенциалом системы, характеризующимся равновесными значениями  $\text{CO}/\text{CO}_2$  или  $p_{\text{O}_2}$ .

Для оценки адекватности заложенных в представленный механизм положений была разработана математическая модель восстановления оксидов шлака применительно к условиям проведенных лабораторных экспериментов [1].

С учетом полученных нами экспериментальных результатов, а также литературных данных по восстановлению оксидов шлака в модели были приняты следующие положения.

1. Скорость процесса лимитируется скоростью окисления СО по реакции стадии 3. При этом кинетическое уравнение скорости расходования СО ( $v$ , моль $_{\text{CO}}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$ ) на восстановление всех оксидов

шлака относительно разности  $\text{CO} - \text{CO}_{\text{равн}}$  имеет первый порядок.

2. Скорости внешней диффузии (СО из пузыря к поверхности шлака и  $\text{CO}_2$  от поверхности шлака в основной объем газового пузыря) не лимитируют скорости процесса.

3. Скорости стадий 6 и 7 не лимитируют скорости всего процесса. В каждый момент времени распределение металлов между шлаком, сплавом и газовой фазой соответствует равновесному в данный момент времени. Этим положением определяются степень и скорость восстановления индивидуальных оксидов в каждый момент времени.

По условиям лабораторных опытов по частоте срыва пузырька (12 Гц) было определено время формирования одного пузырька  $\delta_n = 0,0833$  с. Считаем, что газ в пузырьке, нагреваясь при движении в дутьевой трубке и шлаке, достигает температуры 1300 °С. Полагая, что форма пузырька близка к сферической, его диаметр при срыве с учетом температурного расширения составит около 1,5 см. Учитывая, что время всплытия такого пузырька в тонком слое шлака (около 1 см) значительно (более чем в 10 раз) меньше продолжительности его формирования, временем контакта поверхности шлака и газового пузыря при его всплытии пренебрегаем.

Если принять удельную скорость расходования СО как

$$V = k(\text{CO} - \text{CO}_{\text{равн}}), \quad (8)$$

где  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_{\text{равн}}$  — соответственно содержания СО (об.%) в пузырьке газа и газовой фазе, равновесной со шлаком и сплавом в каждый момент времени, то можно рассчитать количество поглощенного из пузыря монооксида углерода ( $M_{\text{CO}}$ , моль) в течение времени ( $\delta_n$ ) его контакта (роста пузырька) со шлаком:

$$\Delta M_{\text{CO}} = k \int_0^{\delta_n} S_k (\text{CO} - \text{CO}_{\text{равн}}) dt, \quad (9)$$

где  $S_k$  — площадь поверхности контакта газа и шлака в каждый момент времени,  $\text{см}^2$ ;  $t$  — время, отсчитываемое от начала роста пузырька, с.

Для интегрирования правой части необходимо знать зависимости входящих под знак интеграла величин от времени в процессе роста пузырька. В каждый момент времени объем пузыря (условно принимаем, что он имеет форму шара) равен  $V_n = \frac{4}{3}\pi r^3$  (где  $r$  — радиус пузыря в каждый момент времени), а  $S_k = 4\pi r^2$ . При этом объем пузыря связан с расходом газа и временем, прошедшим от на-

чала роста пузыря, т.е.  $V_p = wt$ . Из этих выражений можно получить следующую зависимость:

$$S_k = 4\pi \left( \frac{3w}{4\pi} \right)^{2/3} t^{2/3}, \quad (10)$$

где  $w$  — расход газа при температуре опытов 1300 °С, мл/с.

Для упрощения записей выражений обозначим  $A_1 = 4\pi(3w/4\pi)^{2/3}$ , тогда уравнение (9) запишется в виде

$$\Delta M_{CO} = k \int_0^{\delta_p} A_1 t^{2/3} (CO - CO_{равн}) dt. \quad (11)$$

Учитывая массовые соотношения количества СО в отдельном пузырьке газа и массы шлака, с уверенностью можно принять, что за время их контакта ( $\delta_p$ ) значение  $CO_{равн}$  практически не изменится по сравнению с СО, т.е. для каждого пузыря величина  $CO_{равн}$  в пределах  $\delta_p$  не зависит от времени. При этом содержание СО в газовом пузырьке меняется существенно: от  $CO_{вх}$  (содержание СО в подаваемом в шлак газе) до  $CO_{вых}$  (концентрация СО в газовой фазе на выходе из шлака). Для определения зависимости содержания СО в пузырьке от времени рассмотрим баланс СО в процессе роста пузыря. В каждый момент времени изменение массы СО ( $dM_{CO}$ , моль) в пузырьке будет равно разности между приходом СО с дутьем и его расходом на восстановление шлака:

$$dM_{CO} = \frac{w_0 CO_{вх} dt}{22,4 \cdot 10^5} - k A_1 t^{2/3} (CO - CO_{равн}) dt, \quad (12)$$

где  $w_0$  — расход газа при нормальных условиях, мл/с.

Учитывая, что изменение количества СО связано с изменением его концентрации в газовом пузыре:

$$dM_{CO} = V_p \frac{273}{T \cdot 22,4 \cdot 10^5} dCO = \frac{w_0 t}{22,4 \cdot 10^5} dCO, \quad (13)$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{w_0 t}{22,4 \cdot 10^5} dCO &= \\ &= \frac{w_0 CO_{вх} dt}{22,4 \cdot 10^5} - k A_1 t^{2/3} (CO - CO_{равн}) dt, \end{aligned} \quad (14)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{w_0 t}{22,4 \cdot 10^5} \frac{dCO}{dt} &= \\ &= \frac{w_0 CO_{вх}}{22,4 \cdot 10^5} - k A_1 t^{2/3} (CO - CO_{равн}). \end{aligned} \quad (15)$$

Решив дифференциальное уравнение (15), можно получить зависимость концентрации СО в пузырьке от времени, подставив которую в (11), рассчитать на каждом этапе (для определенного  $CO_{равн}$ ) расход СО на восстановление шлака и, соответственно, концентрацию СО в газовом пузырьке на выходе из шлака ( $CO_{вых}$ ). Однако аналитическое решение этого уравнения и особенно последующее интегрирование правой части выражения (11) крайне затруднительны. Поэтому поиск решения для уравнения (15) проводился с использованием численных методов (для чего была разработана отдельная программа) с получением решения в графическом виде с последующей его аппроксимацией для удобства интегрирования правой части уравнения (11).

Для исключения зависимости вида уравнения-решения от  $CO_{равн}$  аппроксимации подвергалась не функция  $CO = f(t)$ , а нормированное выражение

$$f(t) = \frac{CO_{вх} - CO}{CO_{вх} - CO_{вых}}, \quad (16)$$

которое не зависит от  $CO_{равн}$ . Наилучшее описание этой функции дает полином 5-й степени:

$$f(t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5, \quad (17)$$

где  $b_i$  — коэффициенты, значения которых (используемые в общей модели описания механизма) приведены ниже:

|             |         |
|-------------|---------|
| $b_0$ ..... | 0,0273  |
| $b_1$ ..... | 42,162  |
| $b_2$ ..... | -1423,9 |
| $b_3$ ..... | 31215   |
| $b_4$ ..... | -339262 |
| $b_5$ ..... | 1405000 |

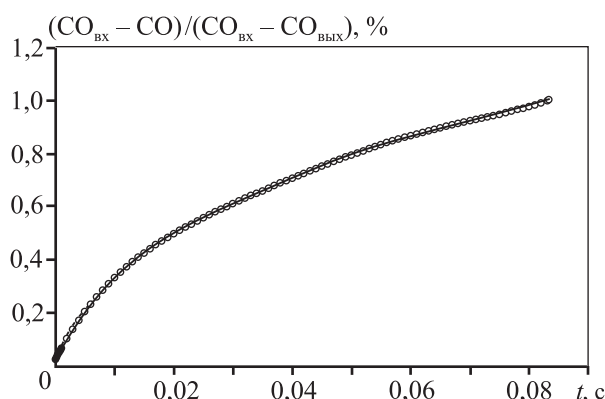
На рис. 2 показано согласование между численным решением уравнения (15) и расчетом с использованием полинома (17).

С учетом того, что

$$\Delta M_{CO} = \frac{w_0 \delta_p (CO_{вх} - CO_{вых})}{22,4 \cdot 10^5}, \quad (18)$$

выразим СО из (16), подставим его в уравнение (11) и проинтегрируем его правую часть. После некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} CO_{вых} &= \\ &= \frac{A_2 - A_1 k (CO_{вх} - CO_{равн}) (3\delta_p^{5/3}/5) + CO_{вх} A_1 k F_1}{A_3 + A_1 k F_1}, \end{aligned} \quad (19)$$



**Рис. 2.** Сравнение значений функции  $f(t)$  (см. (16)), полученных в результате численного решения уравнения (15) (сплошная линия) и расчета с использованием полинома (17) (значки)

где

$$A_2 = \frac{w_0 \text{CO}_{\text{вх}} \delta_{\text{п}}}{22,4 \cdot 10^5},$$

$$A_3 = \frac{w_0 \delta_{\text{п}}}{22,4 \cdot 10^5},$$

$$F_1 = b_0 \frac{3\delta_{\text{п}}^{5/3}}{5} + b_1 \frac{3\delta_{\text{п}}^{8/3}}{8} + b_2 \frac{3\delta_{\text{п}}^{11/3}}{11} + b_3 \frac{3\delta_{\text{п}}^{14/3}}{14} + b_4 \frac{3\delta_{\text{п}}^{17/3}}{17} + b_5 \frac{3\delta_{\text{п}}^{20/3}}{20}.$$

Выражение (19) позволяет рассчитать содержание СО в газовом пузырьке на выходе из шлака при известном  $\text{CO}_{\text{равн}}$ . Последнее, в свою очередь, в каждый момент времени зависит от исходного состояния шлака и количества СО, израсходованного на восстановление шлака, которое распреде-

Таблица 1

**Изменение стандартной энергии Гиббса для используемых в расчете реакций**

| Реакция                                                                                   | $\Delta G_{1573 \text{ К}}^0$ , Дж/моль |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO} = 2\text{Cu}_{(\text{ж})} + \text{CO}_2$    | –93089                                  |
| $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{ТВ})} + \text{CO} = 3\text{FeO}_{(\text{ж})} + \text{CO}_2$ | –12340                                  |
| $\text{FeO}_{(\text{ж})} + \text{CO} = \text{Fe}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_2$             | 15017                                   |
| $\text{ZnO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO} = \text{Zn}_{(\text{Г})} + \text{CO}_2$             | 2802                                    |
| $\text{PbO}_{(\text{ж})} + \text{CO} = \text{Pb}_{(\text{Г})} + \text{CO}_2$              | –32757                                  |
| $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$                                                 | –146595                                 |

Примечание. Данные заимствованы из базы FactSage [23].

ляется на восстановление разных оксидов таким образом, что распределение элементов будет соответствовать равновесному для  $\text{CO}_{\text{равн}}$ .

Для увязки этих двух основных условий был разработан численный алгоритм расчета равновесных параметров системы в каждый момент времени применительно к условиям проведения экспериментов. Используемые в расчете термодинамические данные приведены в табл. 1 и 2.

В отсутствие достоверного анализа состава газов непосредственно из шлака константу скорости определяли путем подбора при наилучшем совпадении расчетных и экспериментальных данных по одному из параметров и для одной из серий опытов. Для описания динамики изменения содержания железа в сплаве в серии опытов с соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$  при температуре 1300 °С и концентрации СаО в шлаке 11 % наилучшее совпадение да-

Таблица 2

**Данные по активностям и коэффициентам активности**

| Значение параметра                                                                                                                                | Лит. источник |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| $a_{\text{FeO}} = 0,4$                                                                                                                            | [17]          |
| $\gamma_{\text{ZnO}} = 2,8$                                                                                                                       | [18]          |
| $\gamma_{\text{PbO}} = 0,5$                                                                                                                       | [19]          |
| $\gamma_{\text{CuO}_{0,5}} = 0,1265 \ln[\text{Fe}] + 5,6352$                                                                                      | [16, 20]*     |
| $\gamma_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-5}[\text{Fe}]^5 - 0,0013[\text{Fe}]^4 + 0,011[\text{Fe}]^3 - 0,0132[\text{Fe}]^2 - 0,6772[\text{Fe}] + 12,394$ | [16]*         |

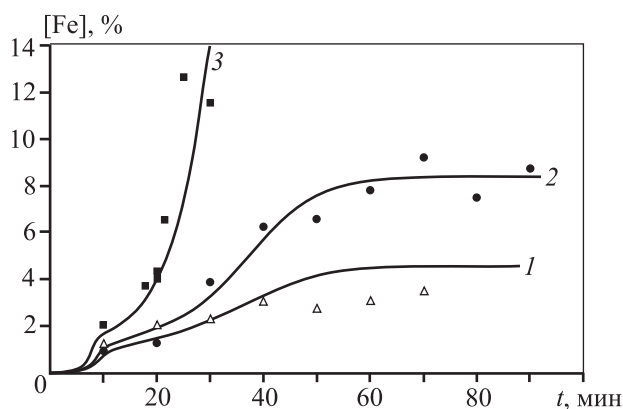
Примечание. Уравнения для описания зависимости коэффициентов активности железа в медном сплаве и  $\text{CuO}_{0,5}$  в шлаке от содержания железа в сплаве применительно к условиям экспериментов получены с использованием расчетов по моделям из цитируемых работ.

ло значение  $k = 2,6 \cdot 10^{-7}$  моль<sub>CO</sub>/(см<sup>2</sup>·с·%), которое было использовано для прогноза всех остальных параметров и для других серий опытов.

С использованием разработанной модели был проведен анализ процесса восстановления шлака. Из рис. 3 видно, что модель в целом не только адекватно описывает динамику изменения содержания железа в сплаве для опытов с  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$  (по результатам которых идентифицировалась константа скорости реакции), но и согласуется с данными опытов с  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 4$  и 156.

С помощью модели было выявлено, что скорость насыщения медного сплава железом изменяется немонотонно, увеличиваясь на одних и снижаясь на других временных участках продувки шлака. Например, на начальном этапе она повышается незначительно, резко возрастая после примерно 5-й минуты продувки, что соответствует моменту, с которого начинает падать расход CO на восстановление магнетита, и, таким образом, возрастает доля CO, идущего на восстановление других оксидов, в том числе FeO до металлического железа. После примерно 10-й минуты, когда возрастает расход CO на восстановление цинка (его в шлаке больше, чем меди или свинца), скорость восстановления железа закономерно уменьшается и затем снова увеличивается по мере снижения содержания цинка в шлаке и, соответственно, скорости его удаления в газ (см. далее).

Приведенные на рис. 4 и 5 данные по поведению свинца и цинка (серия опытов с  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$  при температуре 1300 °С и содержании CaO в шлаке 11 %) в целом показывают вполне удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных

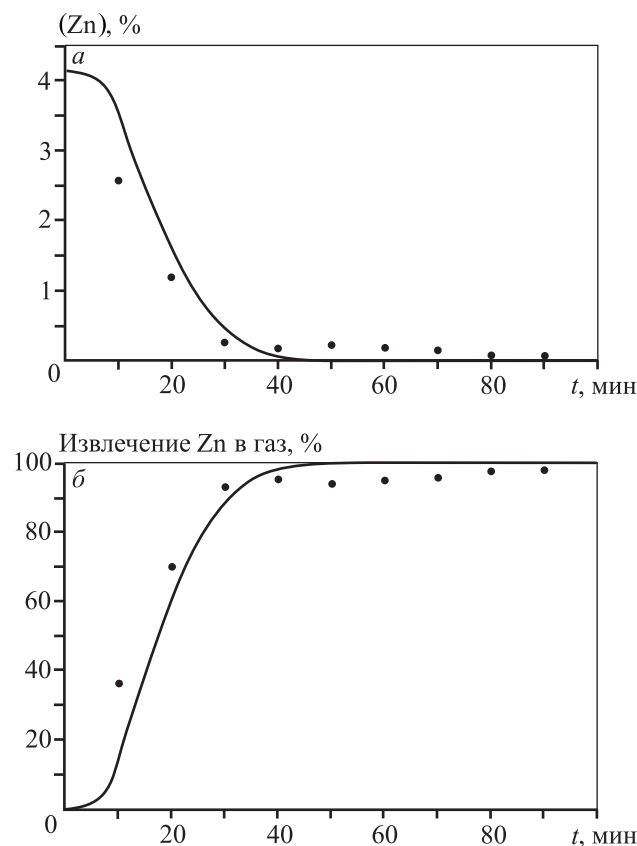


**Рис. 3.** Изменение содержания железа в сплаве по мере продувки расплава газовой смесью  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 4$  (1), 6 (2) и 156 (3)

Значки — экспериментальные данные, кривые — расчетные

результатов. В скорости восстановления этих металлов также можно отметить некоторый начальный период продувки, в течение которого она нарастает достаточно медленно, сильно увеличиваясь после примерно 10-й минуты процесса.

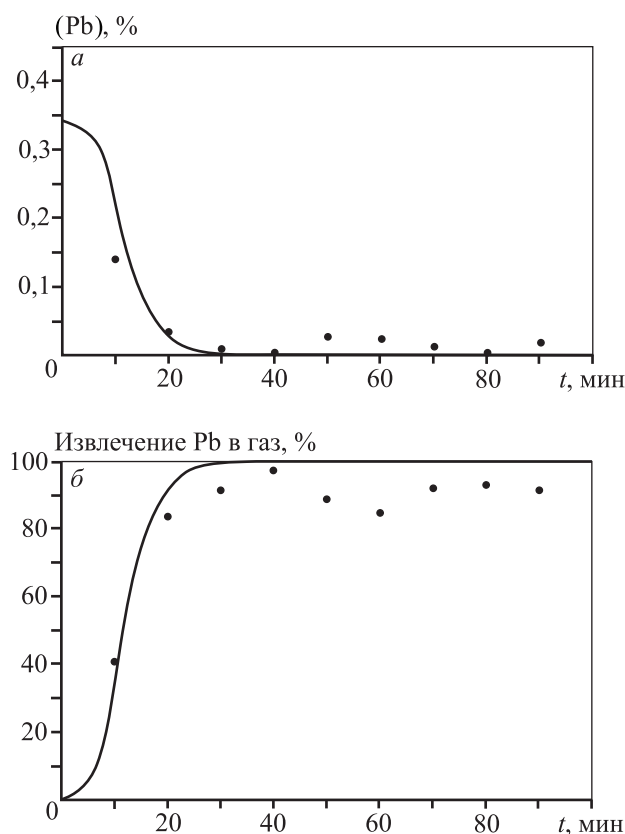
Можно также отметить, что в области очень малых концентраций Zn и Pb в шлаке модель прогнозирует несколько более высокую степень их удаления из шлака. Возможно, это связано с тем, что при предельно малых содержаниях металлов в контактирующих фазах скорость их выравнивания (распределения) внутри фаз и между ними настолько мала (диффузионный перенос при нулевой разности концентраций практически прекращается), что не может обеспечить необходимую (в соответствии с предложенным механизмом) степень удаления металлов из шлака. Конечно, на сходимость расчетных и экспериментальных данных влияет и снижение точности определения содержания металлов в жидких фазах в области очень малых концентраций. Правда, с практической точки зрения



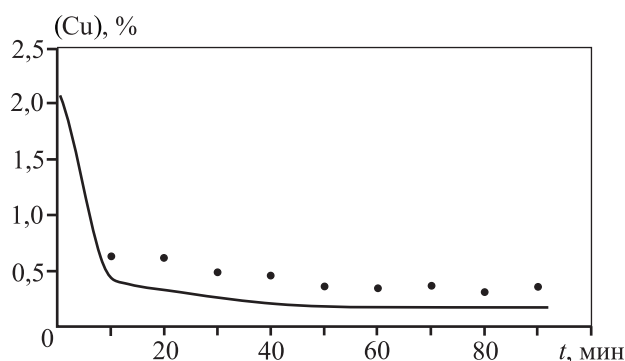
**Рис. 4.** Изменение содержания цинка в шлаке (а) и извлечения цинка в газ (б) в зависимости от времени продувки шлака ( $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$ )

Значки — экспериментальные данные, кривые — расчетные





**Рис. 5.** Изменение содержания свинца в шлаке (*а*) и извлечения свинца в газ (*б*) в зависимости от времени продувки шлака ( $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$ )  
Значки — экспериментальные данные, кривые — расчетные



**Рис. 6.** Изменение содержания меди в шлаке по мере продувки расплава  
Значки — экспериментальные данные, кривые — расчетные

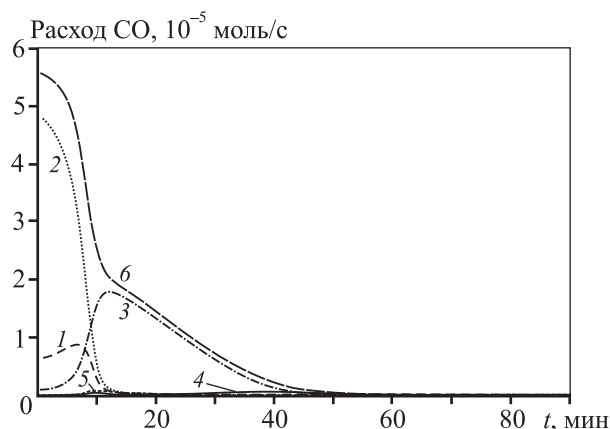
эта область составов шлаков (при почти полном удалении из него цветных металлов) большого интереса не представляет.

Как видно из рис. 6, динамика изменения содержания меди в шлаке также принципиально согласуется с расчетными данными. Однако в от-

личие от железа, свинца и цинка скорость восстановления меди уже в начальный момент близка к максимальной, что связано со значительно меньшим, чем у Fe, Zn и Pb, сродством меди к кислороду, и она начинает восстанавливаться практически одновременно с восстановлением магнетита. При этом повышенное по сравнению с расчетными значениями содержание Cu в шлаке обусловлено наличием тонкой механической взвеси [21].

На рис. 7 демонстрируется, как расходуются подаваемый в расплав CO с течением времени. Результаты расчета подтверждают, что первоначально основная часть CO идет на восстановление магнетита и меди. Заметное восстановление цинка начинается примерно с 12-й минуты продувки, что согласуется с результатами визуальных наблюдений (появление белого дыма и осаждение хлопьевидного осадка на выходе из реактора).

В условиях проведенных опытов расчетное время контакта пузырька газа с расплавом составляло 0,083 с, что более чем в 2 раза меньше этого значения в промышленном агрегате [22]. Одной из причин подобного расхождения является малая высота слоя шлака в лабораторных опытах. Очевидно, что при увеличении времени контакта равновесие с газовой фазой должно достигаться быстрее. В то же время в промышленном процессе размеры газовых пузырей должны быть больше, чем в лабораторных опытах, что уменьшает отношение площади поверхности контакта газа и жидкости к объему газа в пузырях и ведет к снижению скорости расходования CO, а значит, при прочих



**Рис. 7.** Расход CO на различные реакции по мере продувки расплава  
1 — восстановление меди, 2 — магнетита, 3 — цинка, 4 — железа, 5 — свинца, 6 — суммарный расход CO



равных условиях, приводит к снижению скорости восстановления оксидов шлака. Все эти факторы необходимо учитывать при анализе восстановительного обеднения шлаков в барботажных процессах.

## Заключение

Предложен механизм совместного восстановления оксидов из многокомпонентных медеплавильных шлаков, для которого разработаны математическая модель и алгоритм для ее реализации. Расчеты с их помощью адекватно описывают поведение основных металлов в экспериментах по продувке шлаков газовой смесью CO—CO<sub>2</sub>. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются расчетами при использовании кинетического уравнения первой степени относительно разности между фактическим и равновесным содержаниями CO в газовой фазе. Определена обобщенная константа скорости реакций восстановления многокомпонентного промышленного шлака, составляющая  $k = 2,6 \cdot 10^{-7}$  моль<sub>CO</sub>/(см<sup>2</sup>·с·%) при температуре 1300 °С. Показано, что скорость восстановления оксидов закономерно снижается при приближении к равновесию исходного газа и жидких фаз, что необходимо учитывать при организации непрерывных процессов обеднения шлаков.

Скорости восстановления оксида меди и магнетита высоки и близки к максимальным уже в первые минуты продувки шлака восстановительным газом, в то время как для оксидов двухвалентного железа, цинка и свинца они незначительны и возрастают постепенно, достигая максимума, после чего снова снижаются почти до нуля при приближении к равновесию между подаваемым газом и расплавом.

## Литература/References

1. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO—CO<sub>2</sub>. *Цвет. металлы*. 2011. No. 6. С. 26—31. Komkov A.A., Kamkin R.I. The behavior of copper and impurities during bubbling of copper-smelting slags with CO—CO<sub>2</sub> gas mixture. *Tsvetnye metally*. 2011. No. 6. P. 26—31 (In Russ.).
2. Роменец В.А., Валавин В.С., Усачев А.Б., Карабасов, Ю.С., Баласанов А.В. Процесс РОМЕЛТ. М.: МИСиС, 2005. Romanets V.A., Valavin V.S., Usachev A.B., Karabasov Yu.S., Balabanov A.V. ROMELT process. Moscow: MISIS, 2005 (In Russ.).
3. Min D.J., Han J.W., Chung W.S. A study of the reduction rate of FeO in slag by solid carbon. *Metal. Mater. Trans. B*. 1999. Vol. 30. P. 772—775.
4. Parra R., Wilkomirsky I., Allibert M. Direct reduction of copper-iron-silicon oxide melts. In: *Mater. Inter. conf. «Copper 99 — Cobre 99»* (USA, Arizona, Phoenix, 10—13 Oct. 1999). Warrendale: TMS, 1999. Vol. 4. P. 553—570.
5. Halder S., Fruehan R.J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: Pt. 1. Estimation of the rate constants. *Metal. Mater. Trans. B*. 2008. Vol. 39. P. 784—795.
6. Corbari R., Matsuura H., Halder S., Walker M., Fruehan R.J. Foaming and the rate of the carbon-iron oxide reaction in slag. *Metal. Mater. Trans. B*. 2009. Vol. 40. P. 772—775.
7. Madej P., Kucharski M. Influence of temperature on the rate of copper recovery from the slag of the flash direct-to-blister process by a solid carbon reducer. *Arch. Metal. Mater.* 2015. Vol. 60. P. 1663—1671.
8. Hayes P.C., Okongwu D.A., Togyri J.M. Some observation of the reaction between molten oxides and solid carbon. *Canad. Metal. Quart.* 1995. Vol. 34. P. 27—36.
9. Warczak A., Utigard T.A. Fayalite slag reduction by solid graphite. *Canad. Metal. Quart.* 1998. Vol. 37. P. 27—39.
10. Huaiwei Z., Xiaoyan S., Bo Z., Xin H. Reduction of molten copper slags with mixed CO—CH<sub>4</sub>—Ar gas. *Metal. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. P. 582—589.
11. Hu X., Matsuura H., Tsukihashi F. Interfacial reaction between CO<sub>2</sub>—CO gas and molten iron oxide containing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Metal. Mater. Trans. B*. 2006. Vol. 37. P. 395—401.
12. Barati M., Coley K.S. Kinetics of CO—CO<sub>2</sub> Reaction with CaO—SiO<sub>2</sub>—FeO<sub>x</sub> melts. *Metal. Mater. Trans. B*. 2005. Vol. 36. P. 169—178.
13. Li Y., Ratchev I.P. Rate of interfacial reaction between molten CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>x</sub>O and CO—CO<sub>2</sub>. *Metal. Mater. Trans. B*. 2002. Vol. 33. P. 651—660.
14. Utigard T., Sanchez G., Manriquez J., Luraschi A., Diaz C., Cordero D., Almendras E. Reduction kinetics of liquid iron oxide—containing slags by carbon monoxide. *Metal. Mater. Trans. B*. 1997. Vol. 28. P. 821—826.
15. Xie D., Belton G.R. Kinetics of reduction of ferric iron in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags under argon, CO—CO<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. *Metal. Mater. Trans. B*. 2003. Vol. 34. P. 225—234.
16. Сорокин М.Л., Андрюшечкин Н.А., Николаев А.Г. Термодинамика системы Cu—Fe. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1996. No. 6. С. 10—14. Sorokin M.L., Andryushechkin N.A., Nikolaev A.G. Ther-

- modynamics of the Cu—Fe system. *Izv. vuzov. Tsvet. Metallurgiya*. 1996. Vol. 6. P. 10—14 (In Russ.).
17. *Ладыго Е.А.* Закономерности распределения меди и никеля между продуктами обеднительной плавки в восстановительных условиях: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2003.  
*Ladygo E.A.* Copper and nickel distribution patterns between the depleting melt products in reducing conditions: Abstr. of a Thesis Diss. of PhD (Tech.). Moscow: MISIS, 2003 (In Russ.).
18. *Cockcroft S.L., Richards G.G., Brimacombe J.K.* Mathematical model of lead behaviour in the zinc slag fuming process. *Canad. Metal. Quart.* 1988. Vol. 27. P. 27—40.
19. *Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д., Бруэк В.Н., Зайцев В.Я., Кириллин И.И., Комков А.А., Манцевич Н.М., Миклин Н.А., Сорокин М.Л., Федоров А.Н., Цесарский В.С., Шубский А.Г.* Плавка в жидкой ванне. М.: Металлургия, 1988.  
*Vanyukov A.V., Byistrov V.P., Vaskevich A.D., Bruek V.N., Zaitsev V.Ya., Kirillin I.I., Komkov A.A., Mantsevich N.M., Miklin N.A., Sorokin M.L., Fedorov A.N., Tsesarsky V.S., Shubsky A.G.* Smelting in the liquid bath. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).
20. *Васкевич А.Д., Сорокин М.Л., Каплан В.А.* Общая термодинамическая модель растворимости меди в шлаках. *Цвет. металлы*. 1982. No. 10. С. 22—26.  
*Vaskevich A.D., Sorokin M.L., Kaplan V.A.* General thermodynamic model of copper solubility in slags. *Tsvet. metally*. 1982. Vol. 10. P. 22—26 (In Russ.).
21. *Комков А.А., Васкевич А.Д.* Модель двухфазного газожидкостного потока. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1989. No. 6. С. 24—29.  
*Komkov A.A., Vaskevich A.D.* Model of the biphasic gas-liquid flow. *Izvestiya AN USSR. Metally*. 1989. Vol. 6. P. 24—29 (In Russ.).
22. *Комков А.А., Камкин Р.И., Кузнецов А.В., Каряев В.И.* Особенности извлечения меди из шлаков при восстановлении в условиях барботажа. *Цвет. металлы*. 2018. No. 11. С. 21—26.  
*Komkov A.A., Kamkin R.I., Kuznetsov A.V., Karyayev V.I.* Specifics of copper recovery from the slags during reducing in bubbling conditions. *Tsvet. metally*. 2018. Vol. 11. P. 21—26 (In Russ.).
23. Термодинамическая база FactSage. URL: <http://www.factsage.com> (дата обращения: 17.02.2018).  
Thermodynamic database FactSage. URL: <http://www.factsage.com> (accessed: 17.02.2018).