

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСКИСЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ЧЕРНОВОЙ МЕДИ УГЛЕРОДОМ

© 2016 г. **В.П. Жуков**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 30.09.14 г., доработана 16.11.14 г., подписана в печать 03.12.14 г.

Применительно к восстановительной стадии огневого рафинирования черновой меди выполнено математическое описание различных этапов кинетики раскисления меди древесным углем. Показано, что скорость процесса контролируется массоотдачей углерода в объеме расплава и восстановление кислорода металла осуществляется по 2-стадийной схеме. Для интенсификации раскисления меди признано целесообразным вдувание мелкодисперсного угля непосредственно в объем жидкого металла инертным или природным газом.

Ключевые слова: углерод, раскисление, массоотдача, нестационарная диффузия, анодная плавка.

Жуков В.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

Для цитирования: Жуков В.П. Математическое моделирование кинетики раскисления жидкой черновой меди углеродом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 13–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-13-16.

Zhukov V.P.

Mathematical simulation of liquid blister copper carbon deoxidation kinetics

Various stages of copper charcoal deoxidation kinetics were mathematically described with regard to the reduction stage of blister copper fire refining. It was demonstrated that the process rate was controlled by carbon mass transfer in the melt volume with metal oxygen recovery occurring to a 2-stage scheme. In order to intensify copper deoxidation it was considered reasonable to blow-in fine coal directly into the molten metal volume with inert or natural gas.

Keywords: carbon, deoxidation, mass transfer, unsteady diffusion, anodic smelting.

Zhukov V.P. – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals, Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

Citation: Zhukov V.P. Matematicheskoe modelirovanie kinetiki raskisleniya zhidkoi chernovoi medi uglerodom. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2016. No. 4. P. 13–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-13-16.

Введение

Операция восстановления расплава меди является одной из заключительных стадий процесса огневого рафинирования чернового металла и во многом определяет технико-экономические показатели процесса [1–4]. При анодной плавке, осуществляемой в стационарных печах, преимущественно используют дорогостоящий мазут [2, 3], поэтому сокращение его расхода, полная или частичная замена более дешевыми альтернативными восстановителями представляют интерес для теории и практики медеаффинировочного производства.

Ранее в работах [5, 6] были исследованы кинетические закономерности раскисления меди про-

дуктами неполного сгорания природного газа и мазутом и показано, что скорость процесса лимитируется массоотдачей кислорода в объеме расплава. Твердые углеродсодержащие восстановители (графит, кокс, угольная пыль, древесный уголь) наиболее часто используются для глубокого раскисления жидкой меди [7, 8]. Особенностью применения таких реагентов является более низкая газонасыщенность металла, что положительно влияет на качество анодов.

Известные результаты исследований кинетики восстановления кислородсодержащей меди твердым углеродом [9] относятся к начальной концентрации кислорода в расплаве $\sim (3+4) \cdot 10^{-3}$, что

значительно ниже, чем в практике огневого рафинирования меди, когда операцию раскисления осуществляют при исходном содержании кислорода 0,4 и выше. В этом случае следует ожидать и несколько другие кинетические закономерности процесса.

Целью настоящей работы является математическое описание основных стадий процесса восстановления кислорода меди твердым углеродом на основе экспериментальных данных, полученных в одинаковых с раскислением мазутом условиях эксперимента [6].

Разработка математической модели раскисления меди твердым углеродом

При моделировании рассматривали возможность протекания в расплаве следующих основных этапов кинетики восстановления меди.

Массоотдача кислорода в объеме жидкой фазы. Полагая, что процесс восстановления оксида меди (I) твердым углеродом на границе раздела фаз описывается законом нестационарной диффузии, расчет массы переносимого кислорода осуществляли по уравнению нестационарной диффузии:

$$\frac{dM_{[O]_{Cu}}}{d\tau} = \sqrt{\frac{D_O}{\pi\tau}} F \frac{m_0}{V}, \quad (1)$$

где τ — время контакта, с; $m_0 = 5,59$ г — начальная масса кислорода в навеске меди (1700 г); $D_O = 6,51 \cdot 10^{-6}$ см²/с (1423 К) — коэффициент диффузии кислорода в расплаве меди [10]; $F = 41,83$ см², $V = 204$ см³ — поверхность контакта с восстановителем и объем расплава по условиям эксперимента соответственно.

В результате интегрирования уравнения (1) от начальной массы кислорода (m_0) до текущего ее значения (m_i) за время восстановления от 0 до t_i получаем интегральную величину

$$m_i = m_0 - 1,12\sqrt{D_O t_i} F m_0 / V. \quad (2)$$

Разбивая общее время восстановления 4800 с на 16 шагов (n) с продолжительностью каждого $\Delta t = 300$ с и принимая $t_i = \Delta t = 300$ с, выводим общее выражение для массоотдачи кислорода:

$$m_{i_n} = m_0 - \sum_{i=1}^n 1,12\sqrt{D_O t_i} F m_{i_{n-1}} / V. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются результирующими формулами, по которым осуществлялось численное моделирование. Текущие значения экспе-

риментальной массы кислорода в расплаве по ходу раскисления рассчитывали по уравнению

$$M_{i_n} = M_{Cu}[O]_{Cu} / 100, \quad (4)$$

где $[O]_{Cu}$ — фактическая концентрация кислорода в расплаве меди по результатам измерений, мас. %.

Массоотдача углерода в объеме расплава. Количественную оценку этой величины осуществляли по аналогичному ранее использованному уравнению (3)

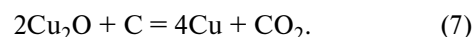
$$m_{i(C)_n} = m_{n(C)} - \sum_{i=1}^n 1,12\sqrt{D_C t_i} F m_{i(C)_{n-1}} / V, \quad (5)$$

где $m_{i(C)_n}$ — текущая масса углерода в расплаве за n шагов; $m_{n(C)}$ — его количество, соответствующее концентрации насыщенного раствора, равное $6,54 \cdot 10^{-4}$ г; $D_C = 2,0 \cdot 10^{-5}$ см²/с (1423 К) — коэффициент диффузии углерода в меди [10].

Массу удаляемого кислорода определяли по формуле

$$\Delta m_i = 32m_{i(C)_n} / 12, \quad (6)$$

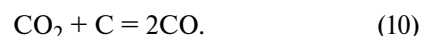
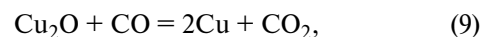
где 32 и 12 — молярные массы кислорода и углерода в CO₂, образующемся по брутто-реакции



Изменение экспериментальной массы кислорода на i -м шаге определяли как

$$m_{i_n} = m_0 - \Delta m_i. \quad (8)$$

Химическая реакция. Полагаем, что взаимодействие твердого или растворенного в меди углерода с оксидом меди (I) осуществляется по 2-стадийной схеме:



В этом случае общее дифференциальное уравнение динамики процесса может быть выведено следующим образом. Допуская наличие только монооксида и диоксида углерода в газовой фазе, для любого момента времени выполняется условие

$$C_{CO} + C_{CO_2} = 1, \quad (11)$$

и тогда скорость образования диоксида углерода зависит от констант скоростей соответствующих реакций по уравнению

$$\begin{aligned} dC_{CO_2} / dt = & K_{(9)} - 2K_{(9)}C_{CO_2} - \\ & - 3K_{(10)}C_{CO_2} + 2K_{(10)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Обозначая

$$2K_{(9)} - 3K_{(10)} = a, \quad (13)$$

$$2K_{(10)} - K_{(9)} = b,$$

окончательно имеем

$$dC_{CO_2}/dt = b - aC_{CO_2}. \quad (14)$$

После интегрирования получаем

$$C_{CO_2}^i = \frac{b}{a} (1 - e^{-at}). \quad (15)$$

Принимаем степень восстановления меди

$$\alpha = C_{CO_2}^i / C_{CO_2}^k, \quad (16)$$

где $C_{CO_2}^i$ и $C_{CO_2}^k$ — текущая и конечная концентрации CO_2 в газовой фазе, которая ожидается при бесконечно длительной продолжительности восстановления ($t \rightarrow \infty$). В этом случае $C_{CO_2}^k \rightarrow b/a$, и тогда

$$\alpha = C_{CO_2}^i / C_{CO_2}^k = 1 - e^{-at}. \quad (17)$$

Математическая обработка экспериментальных данных показывает (см. рисунок), что функция $\ln(1 - \alpha)$ от времени t достаточно хорошо описывается прямой линией, что свидетельствует о возможности применения уравнения (17) для описания кинетики процесса и является косвенным подтверждением 2-стадийной схемы раскисления.

Реакция взаимодействия углерода с оксидами металлов изучалась во многих работах. По результатам многочисленных исследований процесс углеродотермического восстановления оксидов наиболее часто лимитируется реакцией газификации углерода [11–14], и для описания ее кинетики может быть использовано уравнение [15]

$$v_{(10)} = 6,94 \cdot 10^6 \exp(-22236/T) P_{CO_2} x_C^s, \quad (18)$$

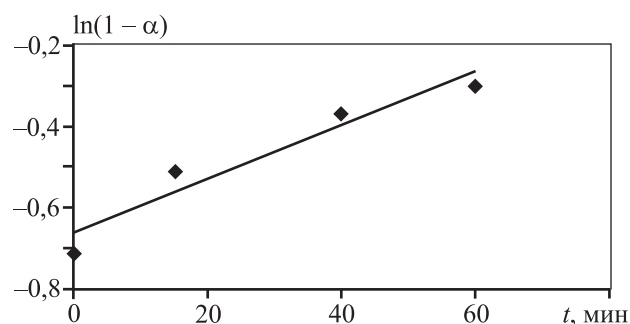
где $P_{CO_2} = 0,01$ атм (1423 К) — парциальное давление диоксида углерода в газовой фазе; $x_C^s = 3,6 \cdot 10^{-5} \%$ — поверхностная концентрация углерода, соответствующая насыщенному раствору [10].

Рассматривая $v_{(10)}$ как dm_C/dt и выполнив интегрирование, приходим к выражению для расчета убыли массы углерода за время t_i :

$$\Delta m_{iC} = 6,94 \cdot 10^6 \exp(-22236/T) P_{CO_2} x_C^s t_i. \quad (19)$$

Текущая масса кислорода рассчитана по формуле

$$m_{iO} = m_0 - \frac{32}{12} \Delta m_{iC}. \quad (20)$$



Зависимость экспериментальной степени раскисления α от продолжительности восстановления

Результаты и их обсуждение

При проведении укрупненно-лабораторных экспериментов навеску меди массой 1700 г с исходным содержанием кислорода 0,35 мас.% расплавили в инертной атмосфере, после чего монослоем на поверхность расплава порциями по 30 г загружали древесный уголь (всего 150 г), содержащий 94 мас.% углерода.

В таблице представлены результаты экспериментов и расчетов остаточной массы кислорода в расплаве меди. Видно, что в наибольшей степени совпадение теоретических и эмпирических данных наблюдается для модели, соответствующей лимитирующей стадии диффузии углерода в объеме расплава меди.

Выводом, имеющим практическое значение для снижения диффузионных затруднений в массообмене углерода, может являться организация его вдувания в объем расплава с помощью нейтральных газов или диспергация восстановителя природным газом. В последнем случае газ не только является носителем импульсов для принуди-

Результаты расчетов и экспериментальные данные по оценке остаточной массы кислорода в расплаве меди

n	t_i , мин	M_3 , г	Значения m_{iO} (г), определенные по уравнению		
			(3)	(5)	(20)
0	0	5,95	5,95	5,95	5,95
2	10	4,42	5,54	4,85	5,90
4	20	3,06	4,99	3,74	5,87
7	35	2,38	4,49	2,62	5,80
12	60	1,87	3,90	1,49	5,70
16	80	1,53	3,40	0,35	5,62

тельной конвекции меди, но и участвует в процессе раскисления металла.

Заключение

В результате математического описания кинетики различных этапов процесса раскисления меди твердым углеродом древесного угля показано, что скорость процесса, вероятнее всего, лимитируется массоотдачей углерода в объеме расплава. При этом углеродотермическое восстановление протекает по 2-стадийной схеме. Для снижения диффузионных затруднений и интенсификации процесса удаления кислорода представляется целесообразным вдувание мелкодисперсного восстановителя в жидкую медь с помощью инертных газов или природного газа.

Литература

1. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of copper, fourth edition. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2002.
2. *Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Смирнов Б.Н.* Анодная и катодная медь. Челябинск: Книга, 2001.
3. *Biswas A.K., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon, 1996.
4. *Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н.* Рафинирование меди. М.: Metallurgiya, 1992.
5. *Жуков В.П., Новокрещенов С.А., Агеев Н.Г.* Математическое моделирование кинетики восстановления оксида меди (1) продуктами неполного сгорания природного газа // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 58—62.
6. *Жуков В.П., Агеев Н.Г., Попов А.И., Яхнев М.А.* Математическое моделирование процессов массоотдачи в расплаве при раскислении меди мазутом // Цвет. металлы. 2013. No. 8. С. 71—74.
7. *Ватрушкин Л.С., Осинцев В.Г., Козырев А.С.* Бескислородная медь. М.: Metallurgiya, 1982.
8. *Чурсин В.М.* Плавка медных сплавов. М.: Metallurgiya, 1982.
9. *Тен Э.Б., Бадмажатова И.Б., Киманов Б.М.* Кинетика раскисления жидкой меди углеродом // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2008. No. 7. С. 41—45.
10. *Жуков В.П., Спитченко В.С., Новокрещенов С.А., Холод С.И.* Рафинирование меди. Екатеринбург: УрФУ, 2013.
11. *Книсс В.А.* Углеродотермическая плавка оксидов кобальта в дуговой печи постоянного тока. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
12. *Warrczok A., Torstein A.* Rate of reactions between carbon dioxide and graphite // Steel Res. 2000. Vol. 71. No. 8. P. 277—280.
13. *Лобухова Н. В., Карпович Н.Ф.* Углетермическое восстановление оксидов меди, никеля, кобальта // Неорган. матер. 2008. Т. 44. No. 8. С. 1003—1006.
14. *Higman C., Van der Burgt M.* Gasification. 2-nd ed. Elsevier, 2008.
15. *Охотский В.Б.* Восстановление оксидов углеродом // Металлы. 1997. No. 6. С. 14—18.

References

1. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of copper, fourth edition. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2002.
2. *Volkhin A. I., Eliseev E. I., Smirnov B.N.* Anodnaja i katodnaja med [The anode and cathode copper]. Chelyabinsk: Kniga, 2001.
3. *Biswas A.K., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon, 1996.
4. *Kozlov V.A., Naboychenko S.S., Smirnov B.N.* Rafinirovanie medi [The refining of copper]. Moscow: Metallurgiya, 1992.
5. *Zhukov V.P., Novokreschenov S.A., Ageev N.G.* Matematicheskoe modelirovanie kinetiki vosstanovktnja okcida medi (1) productami nepolnogo sgoranja prirodnogo gaza [Mathematical modeling of the kinetics of copper oxide reduction (1) products of incomplete combustion of natural gas]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 3. P. 58—62.
6. *Zhukov V.P., Ageev N.G., Popov A.I., Jahnew M.A.* Matematicheskoe modelirovanie prozessov massootdachi pri raskislenii medi mazutom [Mathematical modeling of mass transfer in the melt during the deoxidizing of copper with fuel oil]. *Tsvetnye metalii*. 2013. No. 8. P. 71—74.
7. *Vatruchkin L.S., Osintcev V.G., Kozyrev A.S.* Beskislordnaja med [Oxygen-free copper]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
8. *Chursin V.* Plavka mednih splavov [Melting copper alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
9. *Ten E.B., Badmajatova I.B., Kamanov B.M.* Kinetika raskislenija gidkoi medi uglerodom [Kinetics of deoxidation of liquid copper with carbon]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2008. No. 7. P. 41—45.
10. *Zhukov V.P., Spitchenko V.S., Novokreshchenov S.A., Holod S.I.* Rafinirovanie medi [Refining of copper]. Ekaterinburg: Ural Federal University, 2013.
11. *Kniss V.A.* Uglerodotermicheskaja plavka v dugovoj pechi postojannogo toka [Smelting of oxides of cobalt with carbon in an arc furnace DC]. Ekaterinburg: Ural branch of RAS, 2012.
12. *Warrczok A., Torstein A.* Rate of reactions between carbon dioxide and graphite. *Steel Res*. 2000. Vol. 71. No. 8. P. 277—280.
13. *Lobukhova N.V., Karpovich N.F.* Ugletermicheskoe vosstanovlenie okcidov medi, nikelija, kobalta [Carbothermic recovery of oxides of copper, nickel, cobalt]. *Neorganicheskie materialy*. 2008. Vol. 44. No. 8. P. 1003—1006.
14. *Higman C., Van der Burgt M.* Gasification. 2-nd ed. Elsevier, 2008.
15. *Okhotsky V.B.* Vosstanovlenie okcidov uglerodom [Recovery of oxides by carbon]. *Metally*. 1997. No. 6. P. 14—18.