

УДК 669.168

СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАДМИЯ И ЦИНКА В СИСТЕМЕ CdO- ZnS-H₂

В.М. Шевко, З.К. Абдикулова, Г.Е. Каратаева
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент, МКТУ им. Ясави, г.Кентау

В теории пиromеталлургических процессов имеется достаточно работ по индивидуальному восстановлению кадмия и цинка из оксида и сульфида [1-3]. Закономерности совместного восстановления Zn и Cd из оксидно-сульфидных систем до настоящего времени не установлены. В работе приводится информация о влиянии температуры, давления и отношения CdO/ZnS на восстановление Cd и Zn водородом из смеси CdO и ZnS. Исследования проводились с использованием программного комплекса «Астра-4» [4]. В качестве базовой рассматривалась реакция:



На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры (Т) и давления (Р) на степень распределения (α) цинка, из которой следует, что в рассматриваемой системе Zn полностью из ZnS переходит в ZnO в температурном интервале 800-1300К (Р=0,1МПа) и 800-1000К (Р=0,001МПа). Вторичный ZnS в системе появляется в температурном интервале 1000-1300К, а восстановленный Zn - от 1105К (Р=0,001МПа) до 1350К (Р=0,1МПа). При этом для базовой реакции зависимость температуры начала восстановления Zn ($T_{\text{Zn(нач)}}$) от Р имеет вид:

$$T_{\text{Zn(нач)}} = 1467,5 + 122,35 \lg P.$$

Температура полного восстановления Zn ($T_{\text{Zn(нач)}}$) уменьшается от 1800К до 1500К (при уменьшении Р от 0,1 до 0,001МПа) по уравнению

$$T_{\text{Zn(нач)}} = 1954 \cdot \exp[0,0912 \cdot \lg P].$$

Увеличение мольного отношения CdO/ZnS от 2 до 4 приводит к отсутствию вторичного сульфида Zn. Эта закономерность описывается выражением

$$\alpha\text{ZnS(макс)} = 132,78 - 33,395(\text{CdO/ZnS}).$$

Увеличение отношения CdO/ZnS от 2 до 4 приводит к увеличению $T_{\text{Zn(нач)}}$ от 1346 до 1517K в соответствии с уравнением

$$T_{\text{Zn(нач)}} = 1827 - 403,5 \text{ CdO/ZnS} + 81,5 \cdot (\text{CdO/ZnS})^2.$$

Увеличение отношения CdO/ZnS от 2 до 4 приводит к увеличению и $T_{\text{полZn}}$ от 1800 до 2100K (рисунки 1,3).

Кадмий в рассматриваемой системе при $T=500\text{K}$ находится в виде CdO, CdS и Cd (рисунок 2). Полное восстановление Cd из базовой реакции и переход его в газовую фазу зависит от давления:

P, МПа	0,1	0,01	0,001
$T_{\text{пол Cd}}, \text{K}$	1400	1300	1100

Уменьшение $T_{\text{пол Cd}}$ подчиняется уравнению:

$$T_{\text{пол Cd}} = 1400 - 50 \cdot \lg P(1 - \lg P).$$

При этом процесс сдерживается восстановлением Cd из CdS. При восстановлении Cd найдена неактивная температурная зона – 1000 -1100K ($P=0,1\text{МПа}$), 900-1000K ($P=0,01\text{МПа}$), 800-900K ($P=0,001\text{МПа}$), в которой восстановление Cd не имеет развития и остается на уровне 32-33% (независимо от P). Степень сульфидирования кадмия (αCdS) зависит от отношения CdO/ZnS в системе (рисунок 2,4), увеличиваясь от 25 до 50% при уменьшении соотношения CdO/ CdS от 4 до 2 в соответствии с уравнением: $\alpha\text{CdS} = 75,5 - 12,5(\text{CdO/ZnS})$.

Полученные распределения Cd, Zn, а также S, O, H в системах позволили определить закономерности равновесного совместного восстановления Cd и Zn. Так, при $P=0,1\text{МПа}$ и $\text{CdO/ZnS}=3$ (вариант базовой реакции) выявлена следующая температурная последовательность восстановления (см. таблицу).

Таблица – Характер взаимодействия и химические уравнения совместного восстановления Cd и Zn в системе $3\text{CdO} - \text{ZnS} - \text{H}_2$ при $P=0,1\text{МПа}$

T, K	Химическое уравнение	Характер взаимодействия
500	$3\text{CdO} - \text{ZnS} - \text{H}_2 = \text{CdS} + 1,1\text{CdO} + 0,9\text{Cd} + \text{ZnO} + 0,917 \text{H}_2\text{O} + 0,041\text{H}_2$	Взаимодействие части CdO с ZnS с образованием CdS. Восстановление Cd водородом из CdO.
1400	$\text{CdS} + 1,1\text{CdO} + 0,9\text{Cd} + \text{ZnO} + 0,917 \text{H}_2\text{O} + 0,041\text{H}_2 = 3\text{Cd} + 0,669\text{ZnO} + 0,311\text{ZnS} + 0,02\text{Zn} + 0,675\text{SO}_2 + 0,002\text{H}_2\text{S} + 0,001\text{SO} + 0,388\text{S}_2 + 0,981\text{H}_2\text{O} + 0,019\text{H}_2$	Образование вторичного ZnS. Полное восстановление кадмия за счет взаимодействия CdO с CdS. Начало восстановления Zn.
1800	$3\text{Cd} + 0,669\text{ZnO} + 0,311\text{ZnS} + 0,02\text{Zn} + 0,675\text{SO}_2 + 0,002\text{H}_2\text{S} + 0,001\text{SO} + 0,388\text{S}_2 + 0,981\text{H}_2\text{O} + 0,019\text{H}_2 = 3\text{Cd} + 0,9846\text{Zn} + 0,0156\text{ZnO} + 0,9962\text{SO}_2 + 0,9853\text{H}_2\text{O} + 0,0147\text{H}_2$	Восстановление Zn за счет взаимодействия ZnO и ZnS.

Таким образом, проводимые исследования позволили выявить следующие закономерности восстановления Cd и Zn:

- при увеличении температуры от 500 до 1800K первоначально (при $T=500\text{K}$) происходит частичное сульфидирование кадмия и частичное восстановление Cd из CdO водородом; при $T=1400\text{K}$ происходит образование элементарного Cd за счет взаимодействия CdO и CdS, а при 1800K – образование элементарного Zn за счет взаимодействия ZnO и ZnS;
- кадмий восстанавливается при меньшей температуре, чем цинк;
- уменьшения давления от 0,1 до 0,001МПа позволяет уменьшить температуру начала и полного восстановления Cd и Zn.

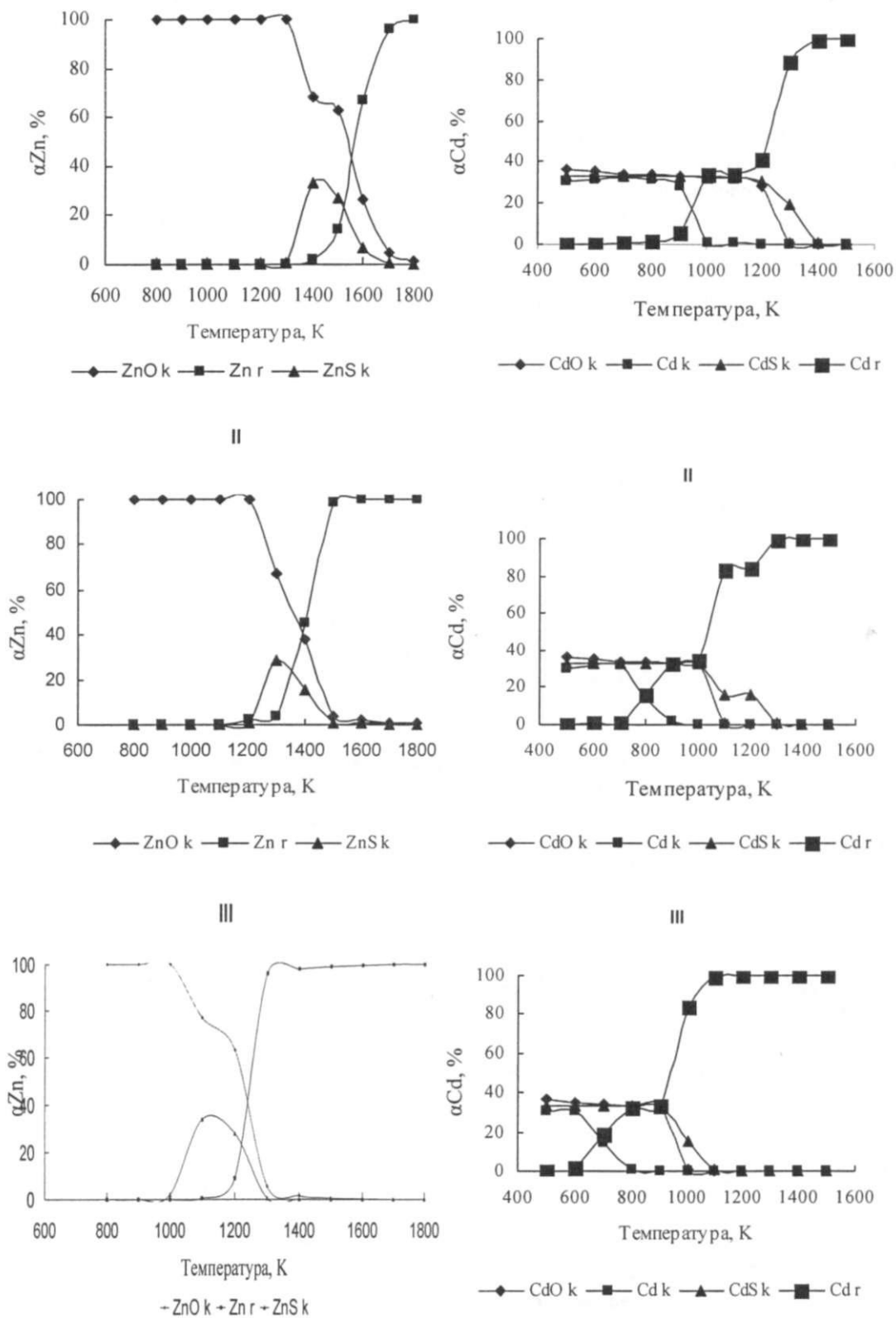
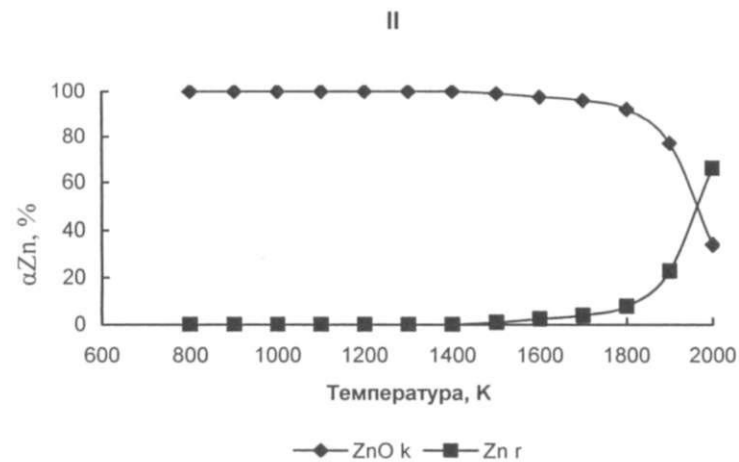
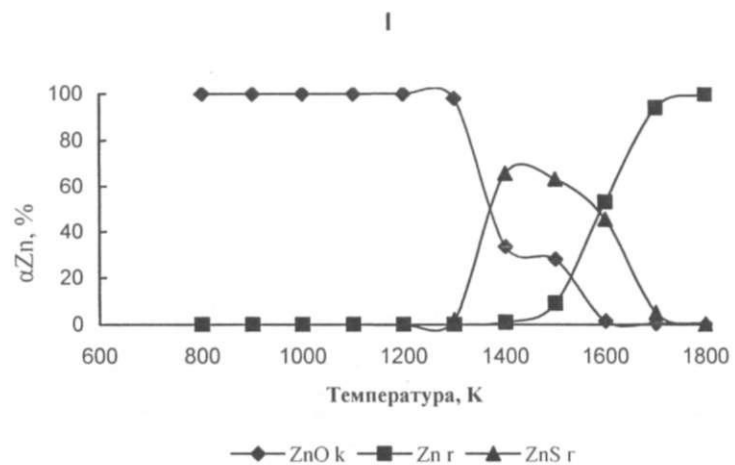


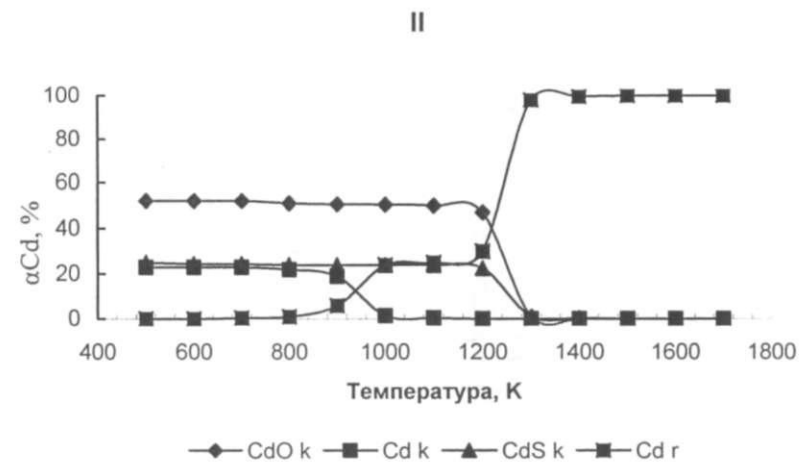
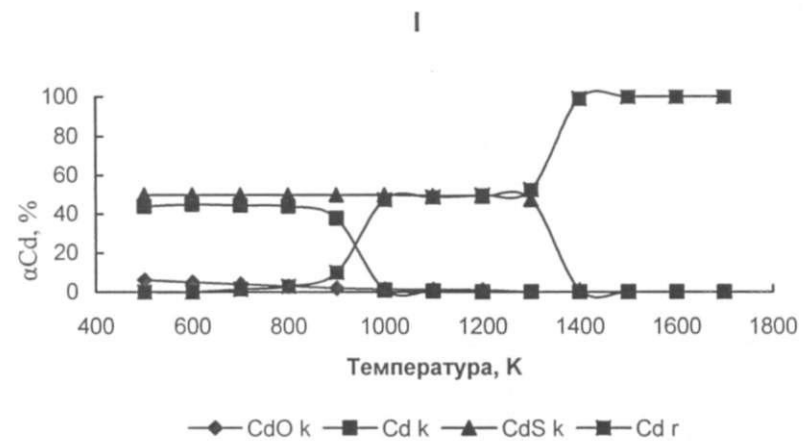
Рисунок 1 – Влияние температуры и давления (P) на степень распределения (α) цинка в системе 3CdO- ZnS-H₂

Рисунок 2 – Влияние температуры и давления (P) на степень распределения (α) кадмия в системе 3CdO- ZnS-H₂



I - $\text{CdO}/\text{ZnS} = 2$, II - $\text{CdO}/\text{ZnS} = 4$

Рисунок 3 - Влияние температуры и соотношения CdO/ZnS в системе $n\text{CdO}-\text{ZnS}-\text{H}_2$ на степень распределения (α) цинка при $P=0,1\text{МПа}$



I - $\text{CdO}/\text{ZnS} = 2$, II - $\text{CdO}/\text{ZnS} = 4$

Рисунок 4 - Влияние температуры и соотношения CdO/ZnS в системе $n\text{CdO}-\text{ZnS}-\text{H}_2$ на степень распределения (α) кадмия при $P=0,1\text{МПа}$

Литература

- 1 Чижиков Д.М. Кадмий. – М.: АН СССР, 1962. – 227с.
- 2 Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия. –М.: Металлургия, 1969. – 488с.
- 3 Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Абдикулова З.К. Термодинамические и кинетические закономерности восстановления и отгонки кадмия углеродом и углеводородами.- Шымкент: ЮКГУ, 2006.-140с.
- 4 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. –М.: Наука, 1982.-263с.

Қорытынды

Мақалада $P=0,001-0,1\text{МПа}$ қысымда $500-1800\text{К}$ температура аралығындағы $3\text{CdO}-\text{ZnS}-\text{H}_2$ жүйесінің термодинамикалық зерттеулер нәтижелері келтірілген.

Summary

In this article adduce the results of thermal-dynamic researches of system $3\text{CdO}-\text{ZnS}-\text{H}_2$ in temperature interval $500-1800\text{ K}$ at pressure $0,001 - 0,1\text{MPa}$