



ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАДМИЯ И ЦИНКА В СИСТЕМЕ CdS- 3ZnO-nC

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

Закономерности индивидуального углестермического восстановления Cd из CdS и Zn из ZnO в достаточной мере описаны в литературе [1-3]. Исходя из того, что в рудах, шлаках, кекках и пылях, подвергаемых вельцеванию, наряду с кадмием присутствует цинк, в настоящей работе приведены результаты исследований совместного восстановления и перехода Cd и Zn в газовую фазу из системы CdS- 3ZnO-nC (базовая реакция: $\text{CdS} + 3\text{ZnO} + \text{C} = \text{Cd} + \text{Zn} + \text{CO} + \text{SO}_2$, т.е. при $n=1$). Исследования проводили с использованием программного комплекса «Астра-4», основанного на фундаментальном принципе максимума энтропии [4]. База данных комплекса «Астра-4» содержит информацию о 5547 соединений 79 элементов, систематизированных в национальном бюро стандартов США и РАН. Температурный интервал полного термодинамического анализа составил 900-1700K, а давлений - 0,001-0,1МПа.

На рисунке 1 и таблице 1 приведена информация о влиянии температуры и количества углерода (n) на степень распределения (α) соответственно Cd и Zn в газообразное состояние при давлении (P)=0,1МПа. Из таблицы 1 следует, что независимо от количества углерода восстановление Cd не происходит до T=900K. При T>1200K степень восстановления и отгонки Cd во всех четырех случаях составляет более 99,6%.

Таблица 1 - Влияние температуры и количества углерода (n) на α Cd в газообразное состояние из системы CdS- 3ZnO-nC при P=0,1МПа

Количество углерода, n	Температура, K						
	500	900	1000	1200	1400	1600	1700
0,667	0,00	0,00	93,15 (0,34)*	99,68 (0,32)	99,74 (0,26)	99,77 (0,19)	99,76 (0,08)
1,0	0,00	0,00	99,66 (0,34)	99,75 (0,25)	99,81 (0,19)	99,84 (0,1)	99,86 (0,07)
1,333	0,00	0,00	99,66 (0,34)	99,81 (0,19)	99,85 (0,15)	99,88 (0,12)	99,91 (0,09)
1,667	0,00	0,00	99,54 (0,46)	99,84 (0,16)	99,88 (0,12)	99,91 (0,09)	99,93 (0,07)

*)- в скобках указан переход кадмия в газообразное состояние в виде димера Cd₂.

Температура 1% восстановления Zn (T_{1% Zn}) зависит от числа «n» и уменьшается при увеличении «n» от 0,667 до 1,667 от 1242,1K до 1032,6K в соответствии с уравнением $T_{1\% \text{ Zn}} = 2144,3 - 156,08 \cdot n + 5,4125 \cdot n^2$. Такая закономерность сохраняется до T=1542K (рисунок 1). При T=1700K действие углерода на α_{Zn} носит следующий характер:

n	0,667	1,0	1,333	1,667
$\alpha_{Zn}, \%$	81,47	89,13	80,50	74,03

То есть максимум α_{Zn} приходится на $n=1$. Уменьшение давления от 0,1 до 0,001 МПа (при $n=1$) позволяет уменьшить температуру полного перехода Zn в газовую фазу ($T_{пол} \alpha_{Zn}$) от 1150 до 1400 К, а $T_{1\%} Zn$ от 1050,8 до 847,5 в соответствии с уравнениями:

$$T_{пол} \alpha_{Zn} = 1970,9 \cdot e^{0,1116 \cdot \lg P}; \quad (R^2 = 0,9873)$$

$$T_{1\%} Zn = 1170,9 \cdot \exp[0,1075 \cdot \lg P]. \quad (R^2 = 0,9999)$$

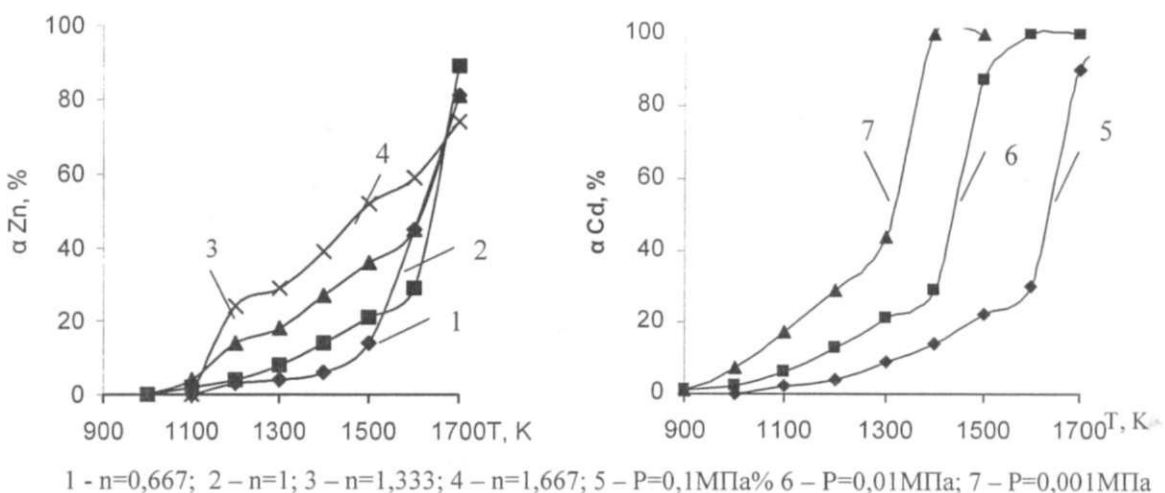


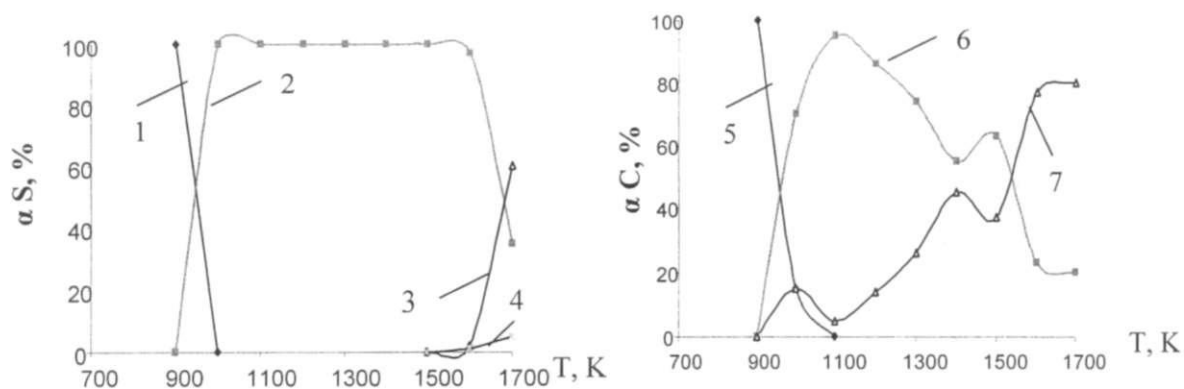
Рисунок 1 - Влияние температуры, давления, количества углерода на степень распределения (α) Zn, Cd в системе CdS-3ZnO-nC

Особенностью восстановления Zn в рассматриваемых системах является образование в них (при $P=0,1 \text{ МПа}$) на 33,333% сульфида цинка (ZnS) из ZnO при $T=1000 \text{ К}$. Такое распределение Zn сохраняется до $T=1500 \text{ К}$, и только затем (при более высоких температурах) степень перехода Zn в ZnS (α_{ZnS}) уменьшается (например, при $T=1200 \text{ К}$) следующим образом:

n	0,667	1,0	1,333	1,667
$\alpha_{ZnS}, \%$	7,03	9,78	19,37	25,85

То есть избыток углерода в системе способствует развитию перехода цинка в ZnS и α_{Zn} уменьшается. При недостатке углерода восстановление Zn не получает большого развития и составляет 81,47% при $T=1700 \text{ К}$.

Для определения температурной последовательности взаимодействия в рассматриваемой (базовой) системе при $P=0,1 \text{ МПа}$ нами определено распределение серы, углерода. Сера в рассматриваемой системе представлена SO_2 , SO , SO_3 , S , S_2 , S_3 , CdS , S_2O , CdS , ZnS , а углерод C , CO , CO_2 , CdS . Влияние температуры на распределение серы и углерода между их основными соединениями приведено на рисунке 2, из которого следует, что сера в температурном интервале 900-1400 К находится в конденсированных соединениях и только при $T > 1400 \text{ К}$ она переходит в SO_2 и S_2 . Углерод в системе распределяется между C , CO и CO_2 , причем степень распределения C в CO_2 при увеличении температуры увеличивается, а в CO – уменьшается.



1 – CdS, 2 – ZnS, 3 – SO₂, 4 – S₂, 5 – C, 6 – CO, 7 – CO₂

Рисунок 2 - Влияние температуры на степень распределения (α) серы и углерода в системе CdS-3ZnO-nC при P=0,1МПа

Полученное распределение Zn, Cd, S и C позволяет нам определить влияние температуры в рассматриваемой системе (таблица 2). Из полученных уравнений следует, что взаимодействие происходит в следующей последовательности:

1000 К – взаимодействие CdS с ZnO с образованием CdO и ZnS и последующим восстановлением Cd из CdO углеродом;

1400 ≤ T < 1000 – частичное восстановление Zn из ZnO углеродом;

1700 ≤ T < 1400 – восстановление Zn из ZnO и ZnS оксидом углерода (II).

Причем сдерживающим фактором является восстановление Zn и ZnS.

Таблица 2 - Химические уравнения взаимодействия в системе CdS-3ZnO-nC при P=0,1МПа

Температурный интервал, К	Химические уравнения
1000	$\text{CdS} + 3\text{ZnO} + \text{C} = \text{Cd} + 1,9988\text{ZnO} + \text{ZnS} + 0,0012\text{Zn} + 0,1485\text{C} + 0,7007\text{CO} + 0,1508\text{CO}_2$
1400 ≤ T < 1000	$\text{Cd} + 1,9988\text{ZnO} + \text{ZnS} + 0,0012\text{Zn} + 0,1485\text{C} + 0,7007\text{CO} + 0,1508\text{CO}_2 = \text{Cd} + 1,5636\text{ZnO} + \text{ZnS} + 0,4364\text{Zn} + 0,562\text{CO} + 0,4379\text{CO}_2$
1700 ≤ T < 1400	$\text{Cd} + 1,5636\text{ZnO} + \text{ZnS} + 0,4364\text{Zn} + 0,562\text{CO} + 0,4379\text{CO}_2 = \text{Cd} + 2,6739\text{Zn} + 0,2922\text{ZnS} + 0,0370\text{ZnO} + 0,2002\text{CO} + 0,7987\text{CO}_2 + 0,001\text{CdS} + 0,5948\text{SO}_2 + 0,0307\text{S}_2 + 0,0137\text{SO}$

Таким образом, на основании выполненных исследований по восстановлению Zn и Cd в системе CdS- 3ZnO-nC можно сделать следующие выводы:

- при P=0,1МПа и T=1000К в системе происходит практически полное восстановление кадмия вследствие восстановления его из CdO как продукта взаимодействия CdO с ZnS;

- температура начала восстановления Zn зависит от количества углерода и давления в соответствии с выражениями:

$$T_{1\% \text{ Zn}} = 2144,3 - 156,08 \cdot n + 5,4125 \cdot n^2; \quad T_{1\% \text{ Zn}} = 1170,9 \cdot \exp[0,1075 \cdot \lg P];$$

- первоначально Zn в системе (при 1460K ≤ T < 1000K) восстанавливается из ZnO углеродом, а при 1700K ≤ T < 1400K происходит восстановление Zn из ZnO и из ZnS оксидом углерода;

- полное восстановление Zn из системы сдерживается восстановлением его из ZnS;

- при n=1 T_{пол} α_{Zn} зависит от давления, уменьшаясь в соответствии с уравнением

$$T_{\text{пол}} \alpha_{\text{Zn}} = 1970,9 \cdot \exp[0,1116 \cdot \lg P].$$

Литература

- 1 Чижигов 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 $P=0,001 - 0,1$ МПа қысымда $900-1700$ К температура аралығындағы $CdS-3ZnO-nC$ жүйелерінің термодинамикалық зерттеулер нәтижелері келтірілген.

Summary

In this article adduce the results of thermal-dynamic researches of systems $CdS-3ZnO-nC$ in temperature interval $900-1700$ K at pressure $0,001 - 0,1$ МПа.