

УДК 541.124+669.2

## РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2014 г. С.А. Лямкин, Е.Н. Селиванов, Н.С. Семенова

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 10.09.12 г., подписана в печать 27.12.12 г.

В предположении электрохимической природы взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом, содержащим ионы металлов переходной группы, выведено кинетическое уравнение для расчета скорости восстановительного процесса, учитывающее физико-химические свойства контактирующих фаз. На примере взаимодействия оксидного расплава системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащего до 6,0 мас.%  $\text{Me}_n\text{O}_m$  (NiO, CoO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), обдуваемого газовой фазой с парциальным давлением  $P_{\text{CO}} = (0,4\div 5,0) \cdot 10^2$  МПа при  $T = 1623$  К показано удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** расчет скорости, восстановление, оксидный расплав, катионы металлов, монооксид углерода.

Supposing the electrochemical nature of the interaction of reducing gas (CO) with oxide melt containing transition metal ions, a kinetic equation is derived for calculation of the reduction process rate taking physical and chemical properties of the contacting phases. Satisfactory agreement between the calculated and experimental data is shown by the example of interaction of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system melt, which contains up to 6.0 wt.%  $\text{Me}_n\text{O}_m$  (NiO, CoO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), blasted by gas phase of partial pressure  $P_{\text{CO}} = (0,4\div 5,0) \cdot 10^2$  MPa at  $T = 1623$  K.

**Key word:** rate calculation, reduction, oxide melt, metal cations, carbon monoxide.

Взаимодействие газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом протекает в ряде технологических процессов. Однако в литературе отсутствует метод расчета скорости восстановления металлов монооксидом углерода из жидких шлаков.

В настоящей работе выведено кинетическое уравнение для расчета скорости восстановительного процесса в кинетическом режиме, учитывающее влияние концентраций реагирующих компонентов в контактирующих фазах.

### КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Взаимодействие оксидного расплава, содержащего катионы металлов переходной группы (медь,

никель, кобальт и др.), с монооксидом углерода происходит, вероятно, по электрохимическому механизму. На это указывают следующие положения.

Во-первых, согласно современной точке зрения [1, 2] в поверхностном слое оксидных расплавов полагаются преимущественно ионы кислорода, а катионы металлов сдвинуты в глубь жидкой фазы, т.е. образуется своеобразный электрический микроконденсатор. В этом случае скачок потенциала локализуется не по обе стороны физической границы раздела фаз, как это наблюдается при обменном механизме образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе металл — оксидный расплав, а внутри оксидной фазы. Отрицательная обкладка возникающего здесь ДЭС расположена ближе к поверхности раздела с газовой фазой, а положительная — смещена от нее в глубь расплава.

**Лямкин С.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-66. E-mail: pcmlab@mail.ru.

**Селиванов Е.Н.** – докт. техн. наук, директор ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 267-89-47. E-mail: pcmlab@mail.ru.

**Семенова Н.С.** – канд. хим. наук, доцент кафедры теории металлургических процессов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28).

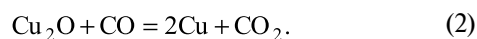
Во-вторых, со стороны газовой фазы происходит адсорбция молекул монооксида углерода. Двойной электрический слой способствует переходу электронов от молекул CO к катионам металла. Образовавшиеся ионы  $CO^{2+}$  располагаются вблизи анионов кислорода и образуют с ними прочные химические связи. Возникающие энергетические соотношения в системе таковы ( $\Delta G < 0$ ), что комплекс  $(CO^{2+}O^{2-})$  превращается в адсорбированную молекулу с замкнутыми химическими связями, удерживаемую на поверхности расплава относительно слабыми межмолекулярными силами.

### ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Запишем реакцию восстановления катионов металла в жидком шлаке монооксидом углерода в общем виде:



например, типа



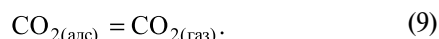
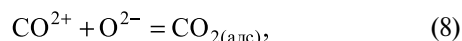
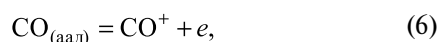
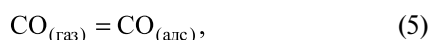
Предположим, что реакция (1) состоит из двух полуреакций — анодной:



и катодной, идущей до металла:



В рассматриваемом случае примем, что анодное окисление молекул CO включает следующие стадии:



Стадии (5), (8) и (9) являются химическими и, по нашему мнению, не лимитируют общий процесс восстановления (1), а (6) и (7) — электрохимическими. Будем считать, что замедленным этапом является полуреакция (6), а стадия (7) протекает обратимо.

При выводе кинетического уравнения для расчета скорости процесса используем данные [3], а также

изотерму адсорбции Ленгмюра, которая позволяет включить в число реагентов, участвующих в окислительном процессе, свободные и занятые вакансии на границе раздела фаз. Их формальные активности можно выразить через степень заполнения ( $\theta$ ).

Применяя к обратимой стадии (9) уравнение Нернста, найдем  $\theta/\theta_p$  и  $(1 - \theta)/(1 - \theta_p)$ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad (10)$$

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_p}{1 - \theta_p}, \quad (11)$$

где  $\varphi^0$  и  $\varphi_p$  — стандартный и равновесный потенциалы;  $F$  — постоянная Фарадея.

Поляризационная анодная характеристика ( $\eta_a$ ) определяется разницей между  $\theta$  и  $\theta_p$ :

$$\eta_a = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_p}{1 - \theta_p} \frac{1 - \theta}{\theta}. \quad (12)$$

Из выражения (12) получим

$$\theta = \frac{\theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}{1 - \theta_p + \theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}. \quad (13)$$

В соответствии с теорией замедленного разряда [4] и с учетом уравнения (13) для скорости процесса (6) можно записать

$$i_{(6)} \frac{1}{F} = \bar{k} \theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi\right) = \bar{k} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi\right), \quad (14)$$

где  $\alpha$  — коэффициент переноса,  $\bar{k}$  и  $\bar{k}^-$  — константы скорости прямого и обратного процессов.

Для упрощения выражения (14) в состоянии равновесия воспользуемся величиной тока обмена ( $i_0$ ):

$$\begin{aligned} i_{0(6)} \frac{1}{F} &= \bar{k} \theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi_p\right) = \\ &= \bar{k}^- (1 - \theta_p) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi_p\right). \end{aligned} \quad (15)$$

Разделив уравнение (14) на (15), получим

$$i_{(6)} = i_{0(6)} \left[ \frac{\theta}{\theta_p} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_p} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \eta_a\right) \right]. \quad (16)$$

Используя соотношения (12) и (13), исключим величину  $\theta$  из уравнения (16), а также учтем, что в стационарных условиях степень заполнения повер-

хности не изменяется со временем, т.е. скорость образования частиц адсорбата равна скорости их разряда:

$$i_{(6)} = i_{(7)}, \quad i = i_{(6)} + i_{(7)} = 2i_{(6)}. \quad (17)$$

Кинетическое уравнение после преобразований дает в явном виде зависимость  $i$  от  $\eta$ :

$$i = i_{0(6)} \frac{\exp\left(\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{1 - \theta_p + \theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)} - i_{0(6)} \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{1 - \theta_p + \theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}, \quad (18)$$

где  $i_{0(6)}$  — удвоенный ток обмена для процесса (6).

Для последующего анализа реакции (1) необходимо выяснить зависимость величины  $i_0$  от парциального давления монооксида углерода в газовой фазе. Ее получим, исключая  $\theta_p$  из уравнения (15) и выразив  $\theta_p$  через  $P_{CO}$  и константу равновесия следующей реакции:



а именно

$$K_{P(19)} = \frac{\theta_p^2}{P_{CO}(1 + \theta_p)^2}. \quad (20)$$

Из уравнения (20) имеем

$$\theta_p = \frac{(K_{P(19)} P_{CO})^{1/2}}{1 + (K_{P(19)} P_{CO})^{1/2}}. \quad (21)$$

После подстановки и преобразований для величины тока обмена получим следующее выражение:

$$i_0 \approx \frac{K_{P(19)} P_{CO}^{(2-\alpha)/2}}{1 + (K_{P(19)} P_{CO})^{1/2}}. \quad (22)$$

Влияние парциального давления CO в газовой фазе на значение параметра  $i_0$  определяется тем, насколько произведение  $(K_{P(19)} P_{CO})^{1/2}$  отличается от единицы: если оно больше 1, то  $i_0 \sim P_{CO}^{(1-\alpha)/2} \sim P_{CO}^{0,25}$ , а при обратном соотношении  $i_0 \sim P_{CO}^{(2-\alpha)/2} \sim P_{CO}^{0,75}$ . Здесь коэффициент переноса  $\alpha$  для оценочных расчетов принят равным 0,5.

Поляризационная характеристика для катодного восстановления ионов металла ( $\eta_k$ ) равна

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln(1 - i/i_n), \quad (23)$$

где  $i_n$  — предельный ток диффузии катионов металла к межфазной границе газ—расплав,  $z$  — число электронов.

Алгебраическая сумма поляризаций ( $\eta_a$  и  $\eta_k$ ) определяет общее отклонение от равновесия системы газ—оксидный расплав:

$$\eta_a - \eta_k = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_P}{Pa}, \quad (24)$$

где  $Pa$  — произведение активностей.

Из уравнений (18), (23) и (24) получим формулу для скорости восстановления:

$$v = \frac{i}{zF} = \frac{i_0}{zF} \left[ \left( \frac{K_{P(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} - \left( \frac{K_{P(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1-\alpha}{2}} \left( 1 + \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1-\alpha}{2} qn} \right]. \quad (25)$$

При больших константах равновесия процесса (1) можно не учитывать обратной реакции, т.е. пренебречь вторым слагаемым в уравнении (25):

$$v = \frac{i_0}{zF} \left[ \left( K_{P(1)} \frac{a_{Me_n O_m}^q P_{CO}^m}{P_{CO_2}^m} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} \right]. \quad (26)$$

На начальных стадиях взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем режим процесса близок к кинетическому. Тогда выражение (26) будет выглядеть следующим образом:

$$v = \frac{i_0}{zF} \left( K_{P(1)} \frac{a_{Me_n O_m}^q P_{CO}^m}{P_{CO_2}^m} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}}. \quad (27)$$

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из формулы (27).

Для процесса взаимодействия одновалентного оксида с CO (например,  $Cu_2O$ ) индексы уравнения реакции (1) равны:  $q = 1, n = 2, m = 1$ . Тогда уравнение (27) примет вид

$$v = v_0 \left( K_{P(1)} \frac{a_{Me_2 O} P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}}. \quad (28)$$

Выделяя из него концентрационную зависимость скорости восстановления от  $Me_2O$ , видим, что

### Кинетические параметры взаимодействия оксидного расплава $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_n\text{O}_m$ с газом-восстановителем (CO) при $T = 1623 \text{ K}$

$\text{Me}_n\text{O}_m$ , мас.%	$P_{\text{CO}}$ , атм	Порядок реакции по концентрации				Скорость реакции $\nu \cdot 10^{12}$ , моль $_{\text{Me}_n\text{O}_m}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
		$\text{Me}_n\text{O}_m$		CO		Опыт	Расчет
		Опыт	Расчет	Опыт	Расчет		
3,7 Cu <sub>2</sub> O	0,195	0,60	0,75	0,85	1,0	5,0	4,6
5,8 NiO	0,6	0,80	0,75	0,90	1,0	8,0	3,0
5,7 CoO	0,6	0,80	0,75	0,90	1,0	6,5	4,3

$$\nu \sim C_{\text{Me}_2\text{O}}^{(1+\alpha)/2} \sim C_{\text{Me}_2\text{O}}^{0,75}$$

Влияние парциального давления монооксида углерода на величину  $\nu$ , с учетом  $i_0 \sim P_{\text{CO}}^{0,25}$ , оказывается в первой степени ( $\nu \sim P_{\text{CO}}$ ).

Для процесса взаимодействия двухвалентного оксида с CO (например, CoO, NiO и др.) индексы уравнения реакции (1) равны:  $q = 1$ ,  $n = 1$ ,  $m = 1$ . В этом случае выражение (27) примет вид

$$\nu = \nu_0 \left( K_{P(1)} \frac{a_{\text{MeO}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right)^{(1+\alpha)/2}, \quad (29)$$

т.е. зависимость  $\nu$  от концентрации MeO и  $P_{\text{CO}}$  такая же, как и для одновалентного оксида:

$$\nu \sim C_{\text{MeO}}^{0,75} \text{ и } \nu \sim P_{\text{CO}}$$

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

Для расчета скорости восстановления металлов в оксидных расплавах по предлагаемым уравнениям необходимо знание тока обмена ( $i_0$ ). Оценка этой величины приведена в работе [5] и для температуры 1573 К составляет  $7,2 \cdot 10^{-13}$  моль/(м<sup>2</sup>·с).

В таблице представлены экспериментальные данные, взятые из работ [6–8], в которых методом идеального смешения газового потока в реакционной ячейке исследовалась кинетика взаимодействия газа-восстановителя (CO) с оксидами меди (I), никеля (II) и кобальта (II) при их концентрациях до 6,0 мас.% в расплавах  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Было установлено, что процесс превращения оксидов до металла происходит в кинетическом режиме. Сопоставле-

ние теоретических и экспериментальных значений порядка реакций по концентрациям CO и  $\text{Me}_n\text{O}_m$  и скоростей процессов восстановления показывает их удовлетворительное согласие.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из электрохимической природы взаимодействия монооксида углерода с оксидным расплавом предложено кинетическое уравнение (29) для расчета скорости восстановительного процесса в кинетическом режиме, учитывающее влияние концентрации реагирующих компонентов в контактирующих фазах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-08-12062.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Есин О.А. // Успехи химии. 1957. Т. 26, № 12. С. 1374–1387.
2. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971.
3. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1986.
4. Фрумкин А.Н., Багоцкий А.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952.
5. Лямкин С.А., Лямкина Н.С. // Расплавы. 2000. № 4. С. 27–34.
6. Смирнов В.М., Кухтин Б.А., Комлев Г.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1978. № 2. С. 32–36.
7. Смирнов В.М., Кухтин Б.А., Комлев Г.А. // Там же. 1985. № 2. С. 36–40.
8. Кухтин Б.А., Смирнов В.М. // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвуз. сб. Свердловск: Изд-во УПИ, 1987. Вып. 15. С. 98–105.