

УДК 544.4:669.783

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ШЛАКОВОГО РАСПЛАВОВ© 2019 г. И. Н. Танустров^{а, *}, М. Н. Свиридова^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: intan38@live.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 19.01.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2019 г.

Поведение элементов в высокотемпературных процессах с участием нескольких расплавов и газовой фазы во многом определяется скоростью межфазового перехода элемента. Например, при переработке германийсодержащего сырья эффективность технологии в зависимости от способа концентрирования германия в газовой или металлической фазе определяется скоростью возгонки газообразных соединений германия (GeO, GeS) или восстановлением из силикатного расплава (шлака) элементарного германия в расплаве на основе железа [1, 2]. В первом случае целесообразно понизить скорость перехода германия в металлический расплав, а во втором – повысить. Поскольку в литературе отсутствуют данные о скоростях перехода германия из шлака в металл, нами предпринята попытка измерить скорость обмена германием силикатного и металлического (на основе железа) расплавов.

Ключевые слова: кинетика, германий, межфазное распределение, силикатный и металлический расплавы.

DOI: 10.1134/S0235010619060124

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований из реагентов квалификации “ч. д. а.” готовили образец силикатного расплава следующего состава, мол. %: CaO – 38.8; Al₂O₃ – 16.0; SiO₂ – 45.2. Основность шлака (CaO/SiO₂) при пересчете на мас. % была равна 0.8. В шлак вводили 0.1% диоксида германия из расчета получения в нем концентрации германия 0.069 ат. %.

При исследовании кинетики обмена германием между расплавами шлака, а также ферросилиция (45.0% Si), чугуна (4.7% C) и технического железа при скорости конвекции в шлаке $(1-3) \cdot 10^{-3}$ м/с и температуре 1773–1923 К нами было обнаружено (рис. 1), что скорость перехода германия из шлака в металл существенно зависит от состава металла. Наиболее высокие скорости наблюдаются в системе шлак–ферросилиций и наименьшие – в системе шлак–железо.

Известно [3, 4], что взаимодействие ламинарного потока жидкости, имеющей скорость U и плотность ρ , с каплей жидкого металла диаметром d , описывается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = 2d^{1.5} D^{0.5} U^{0.5} \rho m_0^{-1}, \quad (1)$$

где $dx/d\tau$ – изменение концентрации компонента x_{Ge} , D – коэффициент диффузии, m_0 – масса столба жидкости, опирающаяся на поверхность капли металла, обращенную к потоку.

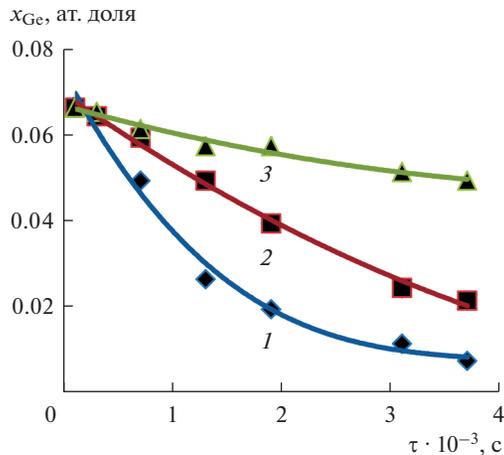


Рис. 1. Изменение концентрации Ge в расплавленном шлаке в контакте с расплавами Fe–45% Si (1 – 1773 К), Fe – 4.7% C (2 – 1773 К) и Fe (3 – 1823 К) при массовом отношении шлака к металлу, равному 30. Точки – эксперимент, кривые – по уравнению (2).

Решение уравнения (1) для заданной геометрии ячейки в условиях контролируемой конвекции, обусловленной разностью температур шлака у стенки и по центру, дает следующую зависимость:

$$\ln x_0 - \ln x = A \left(\tau - \frac{l}{U} \right), \quad (2)$$

где τ – продолжительность контакта, x_0 и x – начальная и текущая концентрации, l – расстояние от точки отбора пробы до поверхности капли, A – правая часть уравнения (1).

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются (рис. 1) уравнением (2). В результате обработки данных рассчитаны коэффициенты диффузии в изученных системах, а также их температурные зависимости (рис. 2):

$$\ln D_{\text{эф}} = \ln D_0 - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

где E – энергия активации диффузии. Величины D_0 и E перехода германия из шлака в металл составили: для ферросилиция соответственно $1.58 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и 44.5 кДж/моль , чугуна $7.56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и 59.7 кДж/моль , железа $6.78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ и 130.3 кДж/моль .

Абсолютные значения коэффициентов диффузии при 1823 К оказались равными $4.61 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (система шлак–ферросилиций), $2.99 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (система шлак–чугун) и $2.54 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (система шлак–железо).

Сопоставление этих данных со сведениями о диффузии элементов в расплавах железа [5] и шлака типа доменного [6] показывают, что параметры диффузии в первых двух системах близки с известными для диффузии элементов IV группы в расплаве железа, а в третьей – к параметрам диффузии кислорода в шлаке. Результаты исследования свидетельствуют, что в переходе германия из расплавов шлака в металл решающая роль принадлежит конвективному переносу в шлаке, а скорость обмена возрастает в присутствии кремния и углерода в расплаве металла.

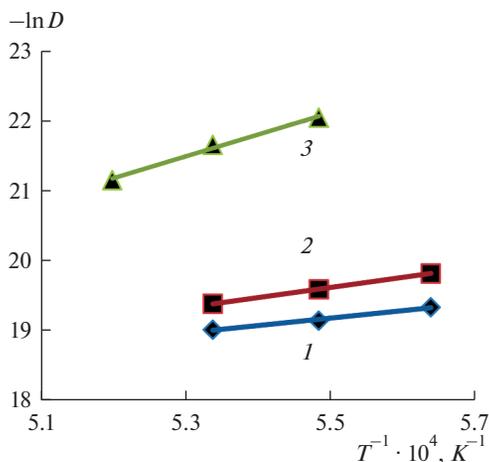


Рис. 2. Температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии по уравнению (3) для систем: 1 – шлак–ферросилиций, 2 – шлак–чугун, 3 – шлак–железо.

ВЫВОДЫ

1. Методом приведения в контакт силикатного и металлического расплавов экспериментально изучена кинетика межфазного обмена расплавов германием. Установлено, что скорость обмена зависит от состава металла на основе железа и уменьшается в ряду: ферросилиций (45.0% Si), чугун (4.7% C) и техническое железо.

2. Показано, что в переходе германия из расплава шлака в жидкий металл на основе железа решающая роль принадлежит конвективному переносу в шлаке.

3. Обработкой экспериментальных данных найдены значения константы диффузии (D_0) и энергии активации (E), равными для системы “шлак–ферросилиций” $1.58 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и 44.5 кДж/моль , системы “шлак–чугун” $7.56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и 59.7 кДж/моль и системы “шлак–железо” $6.78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ и 130.3 кДж/моль .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Powell A. R., Lever F. V., Walpole R. E. The extraction and refining of germanium and gallium // Journal of Applied Chemistry. 1951. 1. № 12. P. 541–555.
2. Шпирт М. Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Металлургия. 1977.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959.
4. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978.
5. Лепинских Б. М., Кайбичев А. В., Савельев Ю. А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука. 1974.
6. Андронов И. Н., Чакин Б. В., Нестеренко С. В. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия. 1977.

Interphasal Distribution of Germany in the Interaction of Metal and Slag Melts

I. N. Tanutrov¹, M. N. Sviridova¹

¹Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

The behavior of elements in high-temperature processes involving several melts and the gas phase is largely determined by the rate of interphase transition of the element. For exam-

ple, in the processing of germanium-containing raw materials, the effectiveness of the technology, depending on the method of concentration of germanium in the gas or metal phase, is determined by the rate of sublimation of gaseous germanium compounds (GeO, GeS) or reduction of elemental germanium from a silicate melt (slag) in an iron-based melt [1, 2]. In the first case, it is advisable to lower the rate of transition of germanium to the metal melt, and in the second, increase. Since the literature does not contain data on the rates of transition of germanium from slag to metal, we attempted to measure the rate of germanium exchange of silicate and metal (based on iron) melts.

Keywords: kinetics, germanium, interfacial distribution, silicate and metal melts.

REFERENCES

1. Powell A.R., Lever F.V., Walpole R.E. The extraction and refining of germanium and gallium // Journal of Applied Chemistry. 1951. I. № 12. P. 541–555.
2. Shpirt M.Ya. Fiziko-khimicheskiye osnovy pererabotki germaniyevogo syr'ya [Physico-chemical bases of the processing of germanium raw materials]. M.: Metallurgiya. 1977. (in Russian).
3. Levich V.G. Fiziko-khimicheskaya gidrodinamika [Physicochemical hydrodynamics]. M.: Fizmatgiz. 1959. (in Russian).
4. Bokshteyn B.S. Diffuziya v metallakh [Diffusion in metals]. M.: Metallurgiya.. 1978. (in Russian).
5. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Savel'yev Yu.A. Diffuziya elementov v zhidkikh metallakh gruppy zheleza [Diffusion of elements in liquid metals of the iron group]. M.: Nauka. 1974. (in Russian).
6. Andronov I.N., Chakin B.V., Nesterenko S.V. Zhidkiye metally i shlaki [Liquid metals and slags]. M.: Metallurgiya. 1977. (in Russian).