

Библиографический список

1. Меретуков М. А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт / М. А. Меретуков, А. М. Орлов. – Москва : Металлургия, 1991. – 418 с. – ISBN 5-229-00734-6.
2. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.]. – Москва : Наука, 1972. – 616 с.
3. Звягинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы / О. Е. Звягинцев. – Москва : Металлургиздат, 1945. – С. 142. – ISBN 978-5-517-98031-1.
4. Пат. РФ №2186863 Рос. Федерация, МПК C22B 11/00 Способ получения порошка палладия. 2000132495: заявл. 25.12.2000, опубл. 25.08.2002/ Ильешевич В. Д., Мамонов С. Н., Сидоренко Ю. А., Мальцев Э. В., Шульгин Д. Р., Рюмин А. И., Безпрозванных И. В. Заявитель и патентообладатель ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова». – 2 с.
5. Пат. Рос. Федерция, №2760533, МПК C22B 11/00 Способ получения порошка палладия. 2020143682; заявл. 29.12.2020, опубл. 26.11.2021/ Ермаков А. В., Лобанов В. Г., Скоморохов В. А., Пушкарь С. В., Кузьменко Г. Ф., Заявитель и патентообладатель АО «Уралинтех». – 5 с.

УДК 544.431.22

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРИТА ЦИНКА С ОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ

Скопов Г. В.^{1,2,3}, Якорнов С. А.¹

¹ ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

² Уральский федеральный университет

им. первого президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³ НЧОУ ВО Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия

e-mail: skopov@ugmk.com

Аннотация: Феррит цинка является прочным соединением мало растворимым в слабой серной кислоте, что затрудняет извлечение из него цинка в раствор при переработке металлургических полупродуктов с применением гидрометаллургических технологий. Предыдущими исследователями показана возможность предварительной деструкции феррита цинка путем высокотемпературной обработки его в присутствии оксида кальция с образованием оксида цинка и феррита кальция. Изучение механизма этого обменного взаимодействия проводили с использованием методики диффузионного отжига в атмосфере воздуха (1050 °С в течение 4 часов) отшлифованных и плотно прижатых таблеток синтезированного феррита цинка и оксида кальция диаметром 13 мм и высотой 3-5 мм. После отжига таблетки разрезали по диаметру и исследовали срез при помощи микрорентгено-спектрального анализатора.

Обнаружена отчетливая зональная структура области контакта таблеток, из анализа которой следует, что кальций диффундирует из таблетки оксида кальция

в таблетку феррита цинка. Вблизи зоны контакта таблеток кальций реагирует с ферритом цинка, образуя феррит кальция и вытесняя цинк в глубину таблеток феррита цинка. Таким образом, непрореагировавший феррит цинка по ходу отжига непрерывно обогащается цинком и, вероятно, блокируется им, препятствуя контактам феррита цинка и диффундирующего кальция. Практический вывод: для обеспечения полноты вытеснения цинка из его феррита кальцием в промышленных условиях необходимо обеспечить высокоразвитую и плотную поверхность контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция.

Ключевые слова: феррит цинка, оксид кальция, диффузионный отжиг, зональная структура.

Введение

Образование феррита цинка является нежелательным явлением в сталеплавильном производстве и металлургии цинка, там, где продукты этих производств (пыль, огарок) подвергаются дальнейшей гидрометаллургической переработке выщелачиванием в растворе серной кислоты с целью перевода в него цинка.

Подробные исследования по разрушению феррита цинка в пыли сталеплавильного производства путем термической обработки в присутствии оксида кальция с получением оксида цинка и феррита кальция были проведены R. Chairaksa [1; 2].

Оказалось, что реакция идет быстро и степень превращения ZnFe_2O_4 в ZnO и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ при 1000°C достигает максимума ($\approx 100\%$) при мольном отношении Ca/Fe 1,3 и времени выдержки 1 час.

A. B. Peltekov, B. S. Boyanov [3] исследовали взаимодействие в воздушной среде CaO и MgO с ферритами цинка, полученных двумя различными способами.

Установлено, что увеличение отношения $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$ и температуры положительно сказывается на полноте протекания реакций (1) и (2) вправо



и степени выщелачивания цинка в 7 %-ной H_2SO_4 .

Эксперименты с ферритом цинка из промышленного цинкового кека показали, что максимальная степень замещения оксида цинка оксидом кальция в ZnFe_2O_4 оказалась около 60 % при 1200°C и отношении $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{CaO} = 1:2$.

В рассмотренных работах авторы не проводили исследований, направленных на выяснение механизма твердофазных обменных взаимодействий в системах $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$ (MgO), т. е. не сделали попытки выяснить лимитирующие стадии процессов, остановившись только на описательном характере наблюдаемых явлений.

Следует отметить, что изучение рассматриваемых твердофазных взаимодействий сопряжено с существенными трудностями. Прежде всего,

это отсутствие изменения массы навески в процессе экспериментов и низкий тепловой эффект обменного взаимодействия не позволяющие применить широко используемые методы термogrавиметрического анализа.

Кроме того, в смесях исходных компонентов с различной крупностью и формой частиц сложно учесть влияние изменения реакционной поверхности. Ситуацию осложняет возможное параллельное образование двух разных продуктов твердофазного взаимодействия по реакциям (1) и (2).

Методика экспериментов

Совокупность имеющихся в литературе сведений позволили рекомендовать для исследования механизма взаимодействий в системе $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$ методику твердофазных диффузионных отжигов, предложенную в работах Бенгтсона и Ягича, Тубандта и Вагнера, К. Хауффе [4]. По этой методике производится отжиг тесно прижатых таблеток исходных оксидов. За определенное время при фиксированной температуре между таблетками вырастает слой продукта реакции толщиной δ .

Исследование сечений таблеток после опыта при помощи рентгеновского микроанализатора позволяет получать концентрационные профили элементов в этих сечениях и делать суждения о фазовом и химическом составах продуктов реакции.

В отжигах использовали таблетки, изготовленные из реактива CaO ч.д.а и специально синтезированного феррита цинка.

Прессование навесок оксида кальция и феррита цинка проводили при давлении 20–25 Мпа таким образом, чтобы высота таблеток не превышала 3–5 мм и обе горизонтальные поверхности их должны быть плоскими, без механических повреждений. Диаметры всех таблеток были равны 13 мм.

Отжиг таблеток

Таблетки помещали в алундовый тигель стопкой в последовательности: «феррит- CaO -феррит» с целью исключения возможности реагирования CaO с материалом тигля при высокой температуре. Феррит цинка с материалом тиглей не взаимодействует.

Для улучшения контакта между таблетками сверху на них устанавливали тигель меньшего размера, нагруженный металлическим ядром, соблюдая равномерность нагрузки на горизонтальную поверхность таблеток.

После отжига в атмосфере воздуха при заданной температуре и времени печь охлаждали до 90–100 °С, тигли с грузом извлекали из печи, стопку таблеток доставали и помещали в ZIP пакет для доставки в лабораторию микро рентгеноспектрального анализа (МРСА).

Результаты МРСА зоны контакта таблеток оксида кальция и феррита цинка

МРСА проводили на растровом электронном микроскопе EVO MA15, при помощи программного обеспечения AZtec.

Таблетки после отжига при 1050 °С в течение 4 часов

На электронном изображении (рис. 1) отчетливо наблюдается зональная структура области контакта таблеток. Граница соприкосновения таблеток имеет вид темной извилистой линии переменной ширины. Слева от нее расположена таблетка оксида кальция, справа – феррита цинка.

Вплотную к границе соприкосновения со стороны таблетки феррита цинка серого цвета прилегает зона такого же цвета, но с более темным оттенком шириной 35,7 мкм.

Из распределения химических элементов в рассматриваемых зонах (табл. 1) следует, что кальций диффундирует из таблетки оксида кальция в таблетку феррита цинка, при этом отмечается незначительный встречный переход железа и цинка в таблетку оксида кальция.

Сера, попавшая в виде примеси в ZnFe_2O_4 во время его синтеза, концентрируется вблизи границы соприкосновения таблеток, то есть имеет место встречная диффузия кальция и серы в таблетке феррита цинка.

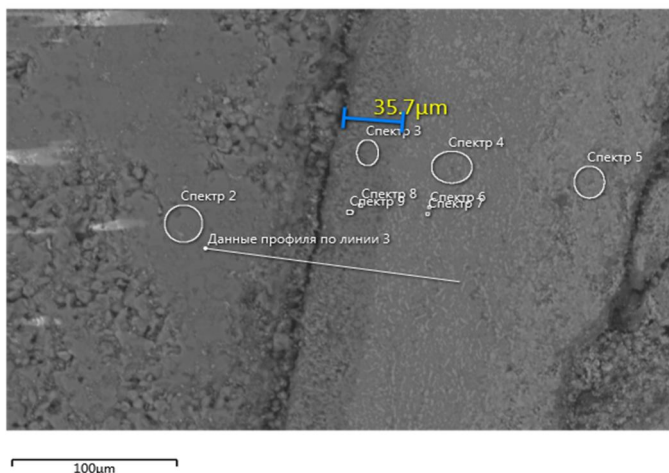


Рис. 1. Электронное изображение границы соприкосновения таблеток
 $\text{CaO-ZnFe}_2\text{O}_4$

Массовые доли элементов в спектрах

Элементы	Номер спектра							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn	2,8	2,0	20,5	35,6	26,2	24,3	1,9	1,9
Ca	55,7	30,4	21,6	1,9	20,0	20,7	29,5	27,2
Fe	1,9	23,2	25,7	34,3	22,2	24,6	23,4	24,5
O	39,1	35,2	28,0	23,8	28,7	29,3	37,1	39,5
S	0,0	4,9	1,0	0,0	1,8	1,1	7,0	6,9
<i>L</i> , мкм		20,0	70,0	150,0	63,3	63,3	23,3	10,0

где *L*, мкм – расстояние от линии соприкосновения таблеток до точки соответствующего спектрального анализа.

Микрорентгеноспектральные исследования химических составов зерен таблеток вблизи границ их соприкосновения (точечные спектры 2–9 на рис. 1) позволили установить следующее:

1. Состав спектра 2 в таблетке оксида кальция указывает на небольшое разбавление его оксидами железа и цинка. Об этом свидетельствует не только наличие железа и цинка, которые перешли из таблетки $ZnFe_2O_4$, но и избыток кислорода по отношению к Ca, что свидетельствует о переходе кислорода из феррита вместе с Fe и Zn.

2. Спектры 3, 8 и 9 снятые в таблетке феррита цинка в зоне шириной 35,7 мкм непосредственно прилегающей к таблетке CaO, содержат много кислорода, кальция, железа и значительно меньше серы, кремния и цинка. Присутствие кальция и серы в этой зоне указывает на переход в нее кальция из таблетки CaO и серы из объема таблетки феррита цинка. Образующийся в результате обменного твердофазного взаимодействия оксид цинка уходит из этой зоны в глубину таблетки феррита цинка.

3. Спектры 4, 6 и 7 содержат примерно в равных количествах кислород, железо, кальций и цинк, что свидетельствует о присутствии в этой области исходных веществ и продуктов твердофазных взаимодействий по реакциям (1) и (2). Это переходная область от зоны завершившихся реакций (1) и (2) шириной 35,7 мкм к зоне со спектром 5 с незначительным содержанием кальция, отсутствием серы и высокими массовыми долями цинка, железа и кислорода.

Результаты расчетов минералогических составов по данным МРСА (спектры 3–9, табл. 2), подтвердили предположение о локализации обменного твердофазного взаимодействия вблизи границы соприкосновения таблеток, которое обеспечивается диффузией оксида кальция из таблетки CaO через границу между таблетками. Образующийся оксид цинка, в свою очередь, диффундирует в объем таблетки феррита цинка.

Часть оксида кальция реагирует вблизи границы соприкосновения таблеток с серой, диффундирующей сюда из объема таблетки феррита цинка, с образованием, вероятно, сульфата кальция.

Т а б л и ц а 2

**Результаты расчетов минералогических составов
по данным МРСА, % масс.**

Соединения	Номер спектра						
	3	4	5	6	7	8	9
ZnFe_2O_4	7,37	19,07	62,60	18,52	19,44	7,01	7,01
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	21,49	18,35	10,23	14,64	16,9	22,18	24,10
ZnO	0,00	19,08	23,18	26,36	23,68	0,00	0,00
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	21,12	17,93	0,00	14,71	16,67	20,66	21,38
CaO	19,70	16,31	0,00	14,97	15,78	14,77	10,91
CaSO_4	20,80	4,25	0,00	7,64	4,67	29,72	29,30
L, мкм	20,00	70,00	150,00	63,30	63,30	23,30	10,00

Данные МРСА по линии сканирования, показанной на рис. 1, представлены на рис. 2 в графическом виде. Ход кривых изменений массовых долей элементов подтверждает сделанные выше выводы о поведении элементов и их химических соединений в процессе взаимодействия таблеток оксида кальция и феррита цинка.

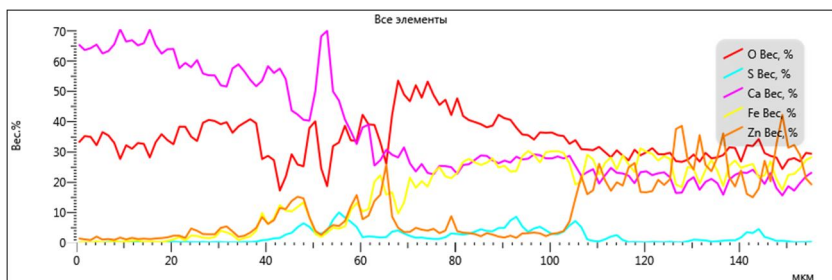


Рис. 2. Изменение массовых долей элементов
по линии сканирования (рис. 1)

На основании выполненных исследований предложена схема диффузии элементов внутри таблетки феррита цинка в результате взаимодействия ее с таблеткой оксида кальция (рис. 3). Следствием этого взаимодействия является образование зональной структуры внутри таблетки ZnFe_2O_4 .

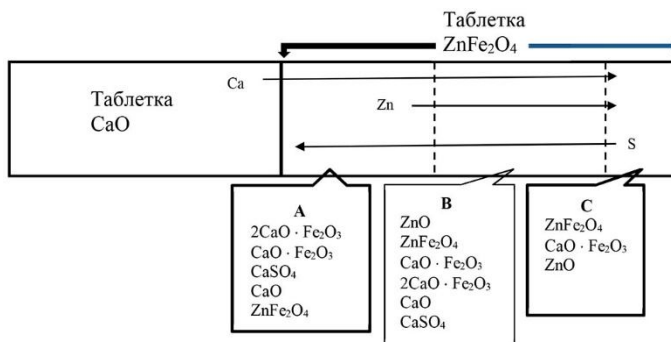


Рис. 3. Схема диффузии элементов при диффузионном отжиге таблеток CaO – ZnFe_2O_4 (1050°C , 4 часа)

В зоне А твердофазные обменные реакции (1) и (2) протекают наиболее полно, характерным для нее является низкое содержание оксида цинка, диффундирующего в зону В и повышенная концентрация серы. Границей между зонами А и В как раз и является резкий подъем концентрации ZnO практически до 30 %.

Зона В отличается значительно более высокой незавершенностью обменных твердофазных взаимодействий и нарастающей концентрацией оксида цинка.

В зоне С отсутствуют оксид кальция и сера, твердофазные взаимодействия находятся в зачаточном состоянии.

Из результатов настоящих исследований следует, что для обеспечения полноты вытеснения цинка из его феррита кальцием в промышленных условиях необходимо обеспечить высокоразвитую и плотную поверхность контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция.

Библиографический список

1. Chairaksa R. Development of New EAF Dust Treatment Process With CaO Addition Method. A dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Ecomaterial Design and Process Engineering Graduate School of Environmental Studies TOHOKU UNIVERSITY, February 2012.
2. Chairaksa-Fujimoto R. New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition / R. Chairaksa-Fujimoto, Y. Inoue, Umeda N., S. Itoh, T. Nagasaka, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2015. – 22(8) – P. 788–797.
3. Peltekov A. B. Study of solid state interactions in the systems ZnFe_2O_4 – CaO , ZnFe_2O_4 – MgO and zinc cake with CaO and MgO / A. B. Peltekov, B. S. Boyanov // J. Min. Metall. Sect. B-Metall. – 2013. – 49(3) В. – P. 339–346.
4. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе // Пер. с нем. проф. д-ра физ.-мат. наук А. Б. Шехтер. – Ч. 2. – 276 с.