МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 3-4. С. 195 - 200. © 2020. Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П.

УДК 532.529:532.6:544.3

РАЗМЕР КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА, ОБРАЗОВАННЫХ НА ПУЗЫРЕ ГАЗА-ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ БАРБОТАЖЕ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА*

Вусихис А.С.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (vas58@mail.ru)

Селиванов Е.Н.¹, д.т.н., заведующий лабораторией пирометаллургии цветных металлов

Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

Ченцов В.П.¹, к.т.н., старший научный сотрудник

¹Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4)

³ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 32a)

Анномация. Для оценки размера капель, образованных на отдельных пузырях газа-восстановителя в ходе барботажа оксидного расплава, использована модель формирования металлической фазы, включающая следующие стадии: образование пузырей при вдувании газа в расплав; восстановление металла на поверхности пузырей и концентрация его в виде капель в кормовой части. Представлены уравнения, позволяющие оценить предельные размеры пузыря газа $(R_n^{\rm KP})$ и капли $(r_\kappa^{\rm KP})$, движущихся в оксидном расплаве без дробления. Используя определенные методом лежащей капли плотность $(\rho, \kappa r/м^3)$ и поверхностное натяжение $(\sigma, мДж/м^2)$ расплавов B_2O_3 —СаО и B_2O_3 —СаО —СиО в интервале температур 1373-1673 K, описываемые уравнениями $\sigma_1=87,0+0,242T,~\rho_1=3,26\cdot10^3-0,91T,~\sigma_2=10,8+0,178T,~\rho_2=3,19\cdot10^3-0,70T$ соответственно, рассчитаны критические размеры газового пузыря $(R_n^{\rm KP})$, движущегося в оксидном расплаве без дробления. В расплаве B_2O_3 —СаО—СиО в зависимости от температуры критический радиус пузыря меняется от 0,047 до 0,053 м, а для системы B_2O_3 —СаО эти значения составляют 0,06-0,081 м. Используя методику, позволяющую с помощью расчетов термодинамического равновесия описать особенности барботажа оксидного расплава различными восстановительными газами, определено изменение содержания оксидов меди в расплаве B_2O_3 —СаО—СиО в зависимости от количества введенного СО при различных температурах. На основании полученых данных рассчитано количество меди, образующееся при взаимодействии Cu_2O в расплаве с единичным пузырем СО в зависимости от содержания оксида меди и количества СО в пузыре. Корреляционные зависимости размера капель от содержания Cu_2O в расплаве $(C_{ChO}, \%)$, температуры (T, K) и количества СО в пузыре (T, K)0 моль) получены методами статистической обработки данных.

Ключевые слова: металлическая фаза, оксидный расплав, газ-восстановитель, барботаж, газовый пузырь, капля металла, критические размеры, поверхностные свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-195-200

Барботажные процессы, в основе которых лежит продувка металлического или оксидного расплава различными газами, широко распространены в черной и цветной металлургии [1 – 6]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных этому вопросу, в частности, изучению взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем [7 – 12]. В ряде из них определена эффективность извлечения металлов, восстанавливаемых из оксидных расплавов, в самостоятельную фазу [7, 10, 11] в зависимости от состава применяемого газа, его расхода, режима подачи и температуры. Другие работы направлены на изучение кинетических особенностей восстановления [13, 14]. Ряд технологических процессов производства и рафинирования цветных металлов требует наведения шлаков с низкой температурой плавления. В этом направлении и представляет интерес использование боратных флюсов, обеспечивающих формирование легкоплавких шлаков с требуемыми физико-химическими свойствами.

При барботаже оксидного расплава газом-восстановителем на поверхности образующихся и всплывающих пузырей протекают реакции взаимодействия [15] и формируется металлическая фаза. В зависимости от температуры она представлена конгломератом твердых ультрадисперсных частиц, либо каплей расплавленного металла. Газовый пузырь, увлекая металлическую каплю, поднимается вверх и, достигнув поверхности расплава, разрушается. Капля металла остается на поверхности и лишь в случае достижения определенной массы, когда сила тяжести превышает сумму сил гидростатического выталкивания и поверхностного натяжения, опускается вниз. С этим сопряжено накопление мелкодисперсных капель металла на поверхности шлака. Процесс формирования металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентно-

^{*} Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 18-29-24093мк.

го оксидного расплава описан в работе [15]. По мнению авторов, он включает следующие стадии:

- образование пузырей при вдувании газа в расплав;
- восстановление металла на границе раздела газ расплав;
 - формирование капель металла;
- движение системы «газовый пузырь капля металла» в направлении, определяемом соотношением действующих гравитационных сил;
- перенос металлических капель на поверхность, их коаллесценцию и оседание после достижения размеров, обеспечивающих превышение силы тяжести над суммой сил гидростатического выталкивания и поверхностного натяжения.

Для описания процесса использованы уравнения [16], позволяющие оценить размеры газового пузыря и металлической капли, движущихся в оксидном расплаве без дробления, направление их совместного движения, скорости всплывания, осаждения, а также условия разделения. Максимальный радиус пузыря $(R_{\Pi}^{\text{кр}})$, всплывающего в расплаве без дробления, определен по уравнению

$$R_{\Pi}^{\text{kp}} = \left(\frac{3}{k_f}\right)^{\frac{1}{3}} \sigma_2 w_{\Pi}^{-2} \rho_{\Gamma}^{-\frac{1}{3}} \rho_2^{-\frac{2}{3}}, \tag{1}$$

где $w_{_{\rm II}}$ — скорость подъема пузыря (м/с); $k_{_f}$ — коэффициент сопротивления; ρ_2 , $\rho_{_{\rm I}}$ — плотность оксидного расплава и газа соответственно (кг/м³); σ_2 — поверхностное натяжение оксидного расплава (мДж/м²).

Принимая k_f близким единице и $w_{\Pi} = \sqrt[4]{\frac{4g\sigma}{k_f\rho_2}}$, полу-

чим

$$R_{\Pi}^{\text{KP}} = 0,72\sigma_{2}^{\frac{1}{2}}\rho_{2}^{-\frac{1}{6}}\rho_{\Gamma}^{-\frac{1}{3}}g^{-\frac{1}{2}}.$$
 (2)

Максимальный радиус капель металла $(r_{\kappa}^{\kappa p})$, находящихся в шлаке без дробления, определен по уравнению

$$r_{\kappa}^{\kappa\rho} = 0.9k_f^{\frac{1}{2}}\sigma_{12}^{\frac{1}{2}}\rho_2^{\frac{2}{3}}\rho_1^{-\frac{1}{3}}(\rho_1 - \rho_2)^{-\frac{5}{6}}g^{-\frac{1}{2}},$$
 (3)

где σ_{12} — межфазное натяжение между оксидным расплавом и металлом, (мДж/м²), ρ_1 — плотность металла, кг/м³.

С учетом полученных данных выявлены условия всплывания системы «газовый пузырь – капля металла» отих размеров. Газовая флотация частицметаллав оксидном расплаве происходит, если сила тяжести капли $(F_{\rm k})$ меньше подъемной силы пузыря $(F_{\rm II})$ т.е. $(F_{\rm k} < F_{\rm II})$, при

этом
$$\frac{r_{\text{к}}}{R_{\text{п}}} < \left(\frac{\rho_2}{\rho_1 - \rho_2}\right)^{\frac{1}{3}} [16]$$
 .

Результаты, представленные в работе [17], показали, что при радиусе капли $r_{\rm k}=2,4\cdot 10^{-3}$ м и ее силе тяжести

 $3,1\cdot 10^{-4}$ Н отрыв капли металла от пузыря невозможен в условиях реализации процесса в пирометаллургических агрегатах. При значениях $R_{\rm II}$ и $r_{\rm K}$ меньше критических, компоненты системы «пузырь ${\rm CO}$ — капля металла» в оксидном расплаве не разделяются и всплывают до поверхности, где происходит разрушение газового пузыря и капля металла остается на поверхности. Сила сцепления капли с пузырем существенно превышает силу тяжести капель, поэтому система «пузырь — капля металла» стабильна при всех рассмотренных соотношениях их размеров.

В литературе известны попытки использования борсодержащих материалов в качестве рафинирующих флюсов в медеплавильном производстве [18]. Однако физико-химическое обоснование предлагаемых параметров процесса практически не представлено, что не позволяет выявить значимые причинно-следственные связи и рекомендовать технологию к промышленному освоению. Для развития представлений о свойствах расплавов В₂О₃-СаО-СиО и пояснения особенностей массообмена в ходе их барботажа газом-восстановителем, проведены экспериментальные и теоретические исследования по формированию капель металла и их перемещению за счет гравитационных сил, проанализировано влияние температуры и текущего содержания оксидов на размер формируемых в ходе восстановления монооксидом углерода капель металла.

Для расчета критического размера газового пузыря, всплывающего в расплаве, определены плотность (ρ) и поверхностное натяжения (σ) расплавов B_2O_3 —CaO и B_2O_3 —CaO—CuO в интервале температур 1373—1673 К. Для экспериментов использован метод лежащей капли [19, 20], позволяющий проводить измерение с ошибкой до 5 %. В качестве исходных взяты образцы с соотношением B_2O_3 /CaO, равным трем, и содержанием CuO — 3 %. Температурные зависимости ρ и σ для расплавов B_2O_3 —CaO и B_2O_3 —CaO—CuO представлены в виде уравнений

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)T;\tag{4}$$

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{d\rho}{dT}\right)T. \tag{5}$$

Результаты измерений (таблица и рис. 1) показали, что поверхностное натяжение расплавов с температурой увеличивается, а плотность уменьшается. Наличие оксида меди увеличивает плотность и снижает поверхностное натяжение.

Подставляя полученные данные в уравнение (2), определены критические размеры газовых пузырей, движущихся в рассматриваемых расплавах без разрушения (рис. 2). В расплаве B_2O_3 —CaO—CuO критический радиус пузыря в зависимости от температуры меняется от 0.047 до 0.053 м, в то время как для системы

Температурные коэффициенты уравнений (4) и (5) для плотности и поверхностного натяжения расплавов

Temperature coefficients of equations (4) and (5) for density and surface tension of the melts

| Расплав | <i>d</i> ρ/ <i>dT</i> , кг/(м³·К) | $\rho_0 \cdot 10^{-3}, \ _{\text{K}\Gamma/\text{M}^3}$ | r^2 | <i>d</i> σ/ <i>dT</i> , мДж/(м²·К) | σ ₀ , мДж/м² | r^2 |
|--|--------------------------------------|--|-------|---------------------------------------|----------------------------|-------|
| B ₂ O ₃ -CaO | -0,91 | 3,26 | 0,943 | 0,242 | 87,0 | 0,923 |
| B ₂ O ₃ -CaO-CuO | -0, 70 | 3,19 | 0,998 | 0,178 | 10,8 | 0,949 |

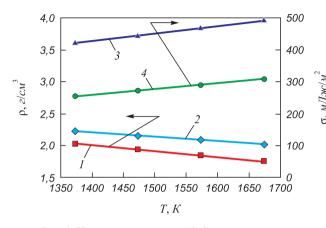


Рис. 1. Изменение плотности (1,2) и поверхностного натяжения (3,4) расплавов ${\rm B_2O_3-CaO}$ (I,3) и ${\rm B_2O_3-CaO-CuO}$ (2,4) с температурой

Fig. 1. Change in density (1, 2) and surface tension (3, 4) of B_2O_3 –CaO (1, 3) and B_2O_3 –CaO –CuO melts (2, 4)

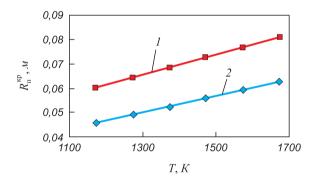


Рис. 2. Изменение критического радиуса пузыря от температуры в расплавах B_2O_3 — $CaO\ (\emph{I})$ и B_2O_3 — $CaO\ (\emph{U})$

Fig. 2. Change of the bubble critical radius as a function of temperature in $\rm B_2O_3-CaO$ ($\it I$) and $\rm B_2O_3-CaO-CuO$ melts (2)

 ${
m B_2O_3-CaO}$ эти значения составляют 0,060 — 0,081 м. Из этого следует, что добавка CuO в расплав ${
m B_2O_3-CaO}$ ведет к снижению значения $R_{\pi}^{\rm kp}$.

Состав газа в отдельном пузыре достигает равновесия с оксидами при достаточной продолжительности его нахождения в расплаве. Достижение равновесия в системе жидкость — газ связано с высотой расплава и интенсивностью его перемешивания. Известна методика, позволяющая с использованием методов термодинамического моделирования описать особенности барботажа оксидного расплава различными восстановителями [21]. Расчеты по этой методике позволили

определить изменение содержания оксидов меди в расплаве B_2O_3 —CaO—CuO в зависимости от количества введенного CO при различных температурах (рис. 3). Как следует из полученных данных, первоначально восстановитель (CO) расходуется на перевод оксида меди из двух- в одновалентное состояние расплава. Образование металлической меди имеет место при введении в систему более 5 дм 3 /кг CO. Для полного перевода меди в металлическое состояние требуется 12-15 дм 3 /кг CO в зависимости от температуры расплава.

Образование металлической меди начинается после того, как завершится переход CuO в Cu₂O (рис. 3).

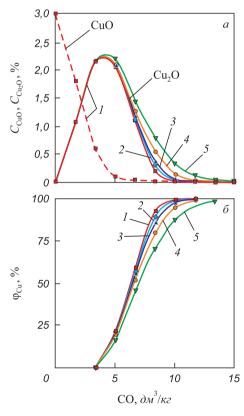


Рис. 3. Изменение содержания оксидов меди ($C_{\text{СиО}}$ и $C_{\text{Си,O}}$) в расплаве $\mathrm{B_2O_3}$ —CaO—CuO (a) и степени перехода меди в металлическую фазу (ϕ_{Cu}) (δ) в зависимости от количества CO при температурах, К:

1 - 1273; 2 - 1373; 3 - 1473; 4 - 1573; 5 - 1673

Fig. 3. Change of copper oxides content (C_{CuO} and $C_{\text{Cu_2O}}$) in the B_2O_3 –CaO–CuO melt and degree of copper transition to the metal phase (ϕ_{Cu}) depending on the amount of CO, at K: I-1273; 2-1373; 3-1473; 4-1573; 5-1673

Масса меди, выделившейся в результате взаимодействия $\mathrm{Cu_2O}$ с монооксидом углерода, находящемся в единичном газовом пузыре, зависит содержания $\mathrm{Cu_2O}$ в оксидном расплаве, количества CO в единичной порции и температуры. Для расчета размера образующейся капли меди количество CO в единичном пузыре (n_{CO}) подобрано таким образом, чтобы размер пузырей CO (R_{II}) не превышал критический в выбранном интервале температур (рис. 4). При расчетах учитывали температурную зависимость плотности меди [22]:

$$\rho_{\text{Cu}} = 7.91 - 0.00077(T - 1356), \, \text{r/cm}^3.$$
 (6)

Размеры капли оценивали при изменении содержания Cu_2O в расплаве от 2,7 до 0,2 % в интервале температур 1373 - 1673 K (рис. 5).

Изменение радиуса капли $(r_{\rm Cu},$ см) в зависимости от $C_{\rm Cu_2O}$ (%), T (K) и $n_{\rm CO}$ (моль) описано уравнением $(r^2-0.910)$

$$R_{\text{Cu}} = -0.084 + 0.0087C_{\text{Cu}_2\text{O}} + 0.0021\ln C_{\text{Cu}_2\text{O}} - 0.0022C_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 + 7.37n_{\text{CO}} - 35.29n_{\text{CO}}^2 + 1.26 \cdot 10^{-4}T - 4.79 \cdot 10^{-8}T^2.$$
 (7)

Как показали расчеты, размер капель определяется количеством введенного монооксида углерода и степенью его участия в реакции восстановления меди. На этот показатель влияют температура и содержание оксида меди в шлаке. При низких температурах и относительно высоких содержаниях $\mathrm{Cu_2O}$ (более 1 %) доля $\mathrm{CO_2}$ в равновесном газе меняется мало (рис. 6), поэтому размеры капли близки между собой. С повышением температуры и уменьшением содержания $\mathrm{Cu_2O}$ размер капель металла уменьшается интенсивнее.

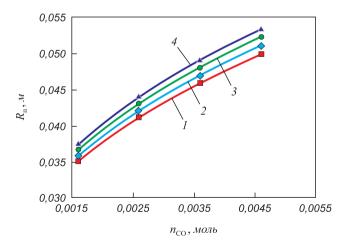


Рис. 4. Изменение размера пузыря от количества находящегося в нем СО ($n_{\rm CO}$) и температуры, К: $I-1373;\, 2-1473;\, 3-1573;\, 4-1673$

Fig. 4. Change of the bubble size from the amount of CO ($n_{\rm CO}$) in it and from the temperature, K: I-1373; 2-1473; 3-1573; 4-1673

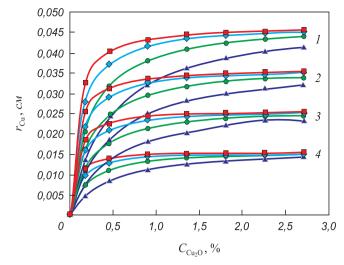


Рис. 5. Радиус капли меди $(r_{\rm Cu},$ см), восстановленной единичным пузырем СО $(n_{\rm CO},$ моль: I-0,00465; 2-0,00365; 3-0,00265; 4-0,00165), в зависимости от содержания ${\rm Cu_2O}$ $(C_{\rm Cu_2O},$ %) в расплаве и температуры, К: -1373; -1473; -1573; -1673

Fig. 5. Radius of a drop of copper ($r_{\rm Cu}$, cm) reduced by a single CO bubble ($n_{\rm CO}$, mol: I-0.00465, 2-0.00365, 3-0.00265, 4-0.00165), depending on Cu₂O ($C_{\rm Cu_2O}$, %) content in the melt and on the temperature (T, K):

 \blacksquare - 1373; \diamondsuit - 1473; \bullet - 1573; \blacktriangle - 1673

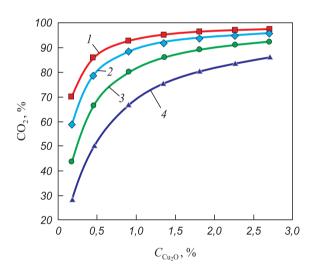


Рис. 6. Влияние содержания $\mathrm{Cu_2O}$ в оксидном расплаве и температуры на долю $\mathrm{CO_2}$ в конечном пузыре, К: $I-1373;\, 2-1473;\, 3-1573;\, 4-1673$

Fig. 6. Effect of the Cu_2O content in the oxide melt and of temperature on the proportion of CO_2 in final bubble, K: I-1373; 2-1473; 3-1573; 4-1673

Выводы. Таким образом, для системы B_2O_3 —CaO—CuO установлены требуемое количество восстановителя (CO) для перевода меди в металл, а также критические размеры пузыря газа и капли металла, движущихся в расплаве. Оценено влияние температуры, содержания Cu_2O в расплаве и объема единичного пузыря CO на размеры формируемой капли. Показано, что металл, восстанавливаемый газовым пузырем, не разрушаю-

щимся при движении в оксидном расплаве, будет флотироваться на его поверхность в виде капель.

Данные сведения полезны для обоснования процессов рафинирования металлов боратными флюсами и переработки образованного оксидного расплава (шлака) в частях флюсового, температурного и барботажного режимов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. – М.: Металлургия, 1986. – 259 с.
- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 5th Ed. Elsevier, 2011. – 481 p.
- 3. Vignes A. Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes. ISTE Ltd, John Wiley & Sons, Inc., 2011. 352 p.
- Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT TSL Applications for nickel // An International Journal Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2011. Vol. 24. No. 7. P. 610 619.
- Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R.F. ISACON-VERTTM – continuous converting of nickel/PGM mattes // J. S. Afr. Inst. Mining and Met. 2011. Vol. 111. No. 10. P. 285 – 294.
- Romenets V.A. Romelt process // ISM (Iron Steelmaker). 1995.
 Vol. 22. No. 1. P. 37 41.
- Комков А.А., Баранова Н.В., Быстрое В.П. Исследование восстановительного обеднения высокоокисленных шлаков в условиях барботажа // Цветные металлы. 1994. № 12. С. 26 – 30.
- Крашенинников М.В., Маршук Л.А., Леонтьев Л.И. Селективное восстановление никеля из оксидного расплава // Расплавы. 1998. № 4. С. 45 – 48.
- Фомичев В.Б., Князев М.В., Рюмин А.А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32 – 36.
- 10. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO–CO $_2$ // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 26 31.
- Комков А.А., Камкин Р.Н. О механизме восстановления оксидов при продувке медеплавильных шлаков газовыми смесями СО–СО, // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2019. № 6. С. 13 – 22.
- 12. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. etc. Technology of processing slags of copper production using local secondary

- technogenic formations // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE). 2019. Vol. 9. No. 11. P. 5461 5472.
- **13.** Махмадияров Т.М., Деев В.И., Худяков И.Ф. Кинетика восстановления закиси меди окисью углерода из силикатных расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 4. С. 34 37.
- **14.** Красиков С.А., Лямкин С.А. Кинетика восстановления меди из расплавленного шлака монооксидом углерода // Цветные металлы. 1994. № 7. С. 19 21.
- 15. Вусихис А.С., Дмитриев А.Н., Леонтьев Л.И., Шаврин С.В. Кинетика восстановления оксидов металлов из расплава газом-восстановителем в барботируемом слое // Материаловедение. 2002. № 10. С. 30 34.
- 16. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 1. Теоретические основы процесса // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 9. С. 639 644.
- 17. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 3. Разделение ферроникеля и оксидного расплава // Изв. вуз. Черная Металлургия. 2017. Т. 60. № 12. С. 960 965.
- Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Бедяев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13 – 17.
- Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgowoi A.G., Pokrasin M.A. Density and surface tension of heavy liquid-metal coolants: Gallium and Indium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2. No. 5. P. 468 – 473.
- 20. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 2. Плотность и поверхностные свойства // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 48 54.
- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 7. С. 58 63.
- Арсентьев П.П. Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.

Поступила в редакцию 12 февраля 2020 г. После доработки 26 февраля 2020 г. Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 3-4, pp. 195-200.

SIZE OF METAL DROPS FORMED ON A BUBBLE OF REDUCING GAS AT OXIDE MELT BARBOTAGE

A.S. Vusikhis¹, E.N. Selivanov¹, L.I. Leont'ev^{1,2,3}, V.P. Chentsov¹

¹ Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. To estimate the size of the drops formed on individual bubbles of the reducing gas during the oxide melt barbotage, a metal phase formation model was used. This model includes the following stages: formation of bubbles upon injection of gas into the melt; metal recovery on the bubbles surface and its concentration in the form of drops in stern. Equations are presented that make it possible to estimate the

limiting sizes of a gas bubble (R_{π}^{kp}) and drops (r_{κ}^{kp}) moving in oxide melt without crushing. Using the densities (ρ, kg/m³) and surface tension (σ , mJ/m²) of B₂O₃-CaO (1) and B₂O₃-CaO-CuO (2) melts in the temperature range of 1373 - 1673 K, described by the equations $\sigma_1 = 87.0 + 0.242T$, $\rho_1 = 3.26 \cdot 10^{-3} - 0.91T$, $\sigma_2 = 10.8 + 0.178T$, $\rho_2 = 3{,}19 \cdot 10^{-3} - 0,70T$, respectively, the critical dimensions of a gas bubble $(R_{\Pi}^{\kappa p})$ moving in an oxide melt without crushing were calculated. In B₂O₃-CaO-CuO melt, critical radius of the bubble varies from 0.047 to 0.053 m depending on temperature, and for the B₂O₃-CaO system these values are 0.06 - 0.081 m. Using a technique with thermodynamic equilibrium calculations that allows to describe the features of oxide melt barbotage by various reducing gases, we determined the change of the copper oxides content in B₂O₃-CaO-CuO melt depending on the amount of CO introduced at different temperatures. Based on the obtained data, the amount of copper formed during the interaction of Cu₂O in the melt with a single CO bubble was

calculated depending on the content of copper oxide and the amount of CO in the bubble. The correlation dependences of the drop size on the content of Cu₂O in the melt ($C_{\text{Cu}_2\text{O}}$, %), temperature (T, K) and the amount of CO in the bubble (n_{CO} , mol) were obtained by statistical data processing methods.

Keywords: metal phase, oxide melt, reducing gas, barbotage, gas bubble, metal drop, critical size, surface properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-195-200

REFERENCES

- Vanyukov A.B., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. etc. *Plavka v zhidkoi vanne* [Melting in liquid bath]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 259 p. (In Russ.).
- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 5th Ed. Elsevier, 2011, 481 p.
- 3. Vignes A. Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes. ISTE Ltd, John Wiley & Sons, Inc., 2011, 352 p.
- Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT TSL Applications for nickel. An International Journal Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2011, vol. 24, no. 7, pp. 610–619.
- Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R.F. ISACON-VERTTM – continuous converting of nickel/PGM mattes. *J. S. Afr. Inst. Mining and Met.* 2011, vol. 111, no. 10, pp. 285–294.
- Romenets V.A. Romelt process. ISM (Iron Steelmaker). 1995, vol. 22, no. 1, pp. 37–41.
- Komkov A.A., Baranova N.V., Bystroe V.P. Reductive depletion of highly oxidized slags during barbotage. *Tsvetnye metally*. 1994, no. 12, pp. 26–30. (In Russ.).
- Krasheninnikov M.V., Marshuk L.A., Leont'ev L.I. Selective reduction of nickel from oxide melt. *Rasplavy*. 1998, no. 4, pp. 45–48. (In Russ.).
- Fomichev V.B., Knyazev M.V., Ryumin A.A., Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Pavlinova L.A., Tsymbulov L.B. Study of slag depletion process with blowing by gas mixes having different partial oxygen pressure. *Tsvetnye metally*. 2002, no. 9, pp. 32–36. (In Russ.).
- Komkov A.A., Kamkin R.I. Behavior of copper and impurities when blowing copper smelting slag with a CO-CO₂ gas mixture. *Tsvetnye metally*. 2011, no. 6, pp. 26-31. (In Russ.).
- Komkov A.A., Kamkin R.N. On the mechanism of oxides reduction when blowing copper smelting slag with CO–CO₂ gas mixtures. *Izv.* vuz. Tsvetnaya metallurgiya. 2019, no. 6, pp. 13–22. (In Russ.).
- 12. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Yavkochiva D.O., Ismailov J.B. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations. *Int. Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*. 2019. vol. 9, no. 11, pp. 5461–5472.
- Makhmadiyarov T.M., Deev V.I., Khudyakov I.F. Kinetics of copper oxide reduction by carbon monoxide from silicate melts. *Izv. AN SSSR. Metally*. 1974, no. 4, pp. 34–37. (In Russ.).

- **14.** Krasikov S.A., Lyamkin S.A. Kinetics of copper reduction from molten slag by carbon monoxide. *Tsvetnye metally*. 1994, no. 7, pp. 19–21. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Leont'ev L.I., Shavrin S.V. Kinetics of metal oxides reduction from the melt by reducing gas in barbotage layer. *Materialovedenie*. 2002, no. 10, pp. 30–34. (In Russ.).
- 16. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 1. Theoretical principles. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 9, pp. 629–632.
- 17. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 3. Separation of ferronickel and oxide melt. Theoretical principles. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 12, pp. 772–776.
- **18.** Belousov A.A., Selivanov E.N., Bedyaev V.V., Litovskikh S.N. The use of boron fluxes to improve the quality of blister copper. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003, no. 10, pp. 13–17. (In Russ.).
- Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgowoi A.G., Pokrasin M.A. Density and surface tension of heavy liquid-metal coolants: Gallium and Indium. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2011. vol. 2, no. 5, pp. 468–473.
- **20.** Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 2. Density and surface properties. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 1, pp. 21–25.
- 21. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Chentsov V.P. Modeling of metals gas reduction of from multi-component oxide melt in barbotage layer. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2018. vol. 55, no. 7, pp. 58–63. (In Russ.).
- **22.** Arsent'ev P.P. Koledov L.A. *Metallicheskie rasplavy i ikh svoistva* [Metal melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 376 p. (In Russ.).

Funding. The work was financially supported by the RFBR under the project No.18-29-24093mk.

Information about the authors:

A.S Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (vas58@mail.ru) E.N. Selivanov, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals

L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher

V.P. Chentsov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

Received February 12, 2020 Revised February 26, 2020 Accepted March 3, 2020