

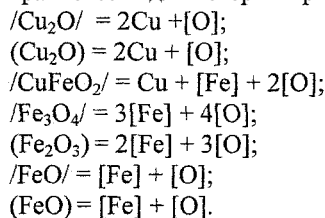
# АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ И СОПРЯЖЕННЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМАХ Cu-Fe-O, Cu-Fe-Si-O\*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

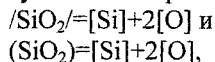
Оксидные соединения системы Cu-Fe-O образуются в процессе пирометаллургического производства меди из высокожелезистого сырья. В ряде случаев они осложняют технологию процесса, являются причиной химических потерь извлекаемого металла. Термодинамический анализ равновесия медный расплав - шлак в системе Cu-Fe-O интересен как для изучения процесса пирометаллургического рафинирования, так и для оптимизации раскисления меди железом и комплексными раскислителями, содержащими железо [1–7].

Данные о составе шлака, находящегося в равновесии с медным расплавом, показывают, что в шлаке могут присутствовать ионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  [3–5]. В то же время исключается возможность нахождения медного расплава в равновесии с твердым гематитом ( $Fe_2O_3$ ). При низких концентрациях железа возможно образование дельтафосита ( $CuFeO_2$ ). Согласно расчетам И.С. Куликова [8], образование окиси железа менее вероятно, чем  $CuFeO_2$ . Отмечается, что образование этого химического соединения возможно лишь в случае разбавленных его растворов в закиси меди при следовых (порядка  $10^{-4}$  %) концентрациях железа в меди.

В соответствии с этим, в системе Cu-Fe-O процессы взаимодействия железа с кислородом в жидкой меди могут быть описаны следующими химическими реакциями, температурные зависимости констант равновесия для которых приводятся в табл. 1:



Для описания системы Cu-Fe-Si-O необходимо учитывать и реакции:



используемые для описания равновесий в системе Cu-Si-O.

Наконец, в системе Cu-Fe-Si-O помимо соединений характерных для тройных систем Cu-Fe-O и Cu-Si-O может присутствовать фаялит ( $Fe_2SiO_4$ ), равновесие которого с медным расплавом можно описать следующим уравнением реакции:

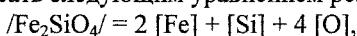


Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, $K$ , $a$ – активность, мас. %	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(Cu_2O) = 2Cu + [O]$	$K = a_{[O]} / a_{(Cu_2O)}$	$-3140/T + 2,250$
2	$/Cu_2O/ = 2Cu + [O]$	$K = a_{[O]}$	$-6500/T + 4,468$
3	$/CuFeO_2/ =$ $= Cu + [Fe] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Fe]}$	$-22562/T + 10,208$
4	$/Fe_3O_4/ = 3[Fe] + 4[O]$	$K = a_{[O]}^4 a_{[Fe]}^3$	$-50048/T + 20,984$
5	$(Fe_2O_3) = 2[Fe] + 3[O]$	$K = a_{[Fe]}^2 a_{[O]}^3 / a_{(Fe_2O_3)}$	$-33258/T + 13,915$
6	$/FeO/ = [Fe] + [O]$	$K = a_{[O]} a_{[Fe]}$	$-12389/T + 5,084$
7	$(FeO) = [Fe] + [O]$	$K = a_{[O]} a_{[Fe]} / a_{(FeO)}$	$-10706/T + 4,054$
8	$(SiO_2) = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]} / a_{(SiO_2)}$	$-37780/T + 10,524$
9	$/SiO_2/ = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]}$	$-38183/T + 10,726$
10	$/Fe_2SiO_4/ = 2[Fe] + [Si] + 4[O]$	$K = a_{[O]}^4 a_{[Si]} a_{[Fe]}^2$	$-64854/T + 21,996$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-4255.2006.3.

выражение для константы равновесия которой, приведенное в табл. 1, получено на основе данных, приведенных в работе [9] об образовании этого силиката из соответствующих оксидов, и зависимостей констант равновесия реакций образования оксидов железа и кремния из компонентов медно-го расплава.

Для расчета активностей компонентов неметаллического расплава в настоящей работе использовалось приближение теории совершенных ионных расплавов. При этом принималось, что в составе неметаллического расплава системы Cu-Fe-O присутствуют ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ , а в расплаве системы Cu-Fe-Si-O –  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{SiO}_4^{2-}$ .

Для расчета активностей компонентов медно-го расплава применялись параметры взаимодействия первого порядка, температурные зависимости которых приведены в табл. 2.

Результаты расчета координат ПРКМ для системы Cu-Fe-O представлены на рис. 1.

В области I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II медь находится в равновесии с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , в области III – с  $\text{CuFeO}_2$ , в области IV – с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в области V – с  $\text{FeO}$ .

Также на рис. 1 отражены результаты наших экспериментов. С целью проверки адекватности приведенного расчета медно-железный сплав (2 %) расплавляли в алундовом тигле. Насыщение расплава кислородом проводили путем добавления  $\text{Cu}_2\text{O}$  (х.ч.) и продувкой воздухом до появления окисной пленки. Затем тигель закрывался и выдерживался при постоянной температуре, в атмосфере аргона в течение 2 часов.

После этого образец закаливали в воде, окисную пленку растворяли в соляной кислоте и гравиметрически анализировали на содержание железа, меди и кислорода [10]. Содержание железа в металле определяли фотометрически [11], а кислорода – металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете [12]. Три опыта проводились при температуре 1100 °C, а один при  $T = 1225$  °C.

Составы оксидных фаз практически соответствуют расчетным. Так, в составе оксидной пленки первой плавки (точка 1) отношение числа атомов железа к числу атомов кислорода составило 0,98; содержание меди в оксидной фазе менее 0,3 %. Таким образом, можно считать, что в равновесии с ме-

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

$e_j^i$	Температурная зависимость	$e_j^i$	Температурная зависимость	$e_j^i$	Температурная зависимость
$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	$-630 / T + 0,327$	$e_{\text{O}}^{\text{Si}}$	$-4870 / T + 2,654$	$e_{\text{Si}}^{\text{O}}$	$-8523 / T + 4,644$
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	$159 / T$	$e_{\text{O}}^{\text{Fe}}$	$-500 / T$	$e_{\text{Fe}}^{\text{O}}$	$-170 / T$
$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$	$-209 / T + 0,138$	$e_{\text{Fe}}^{\text{Si}}$	0	$e_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$	0

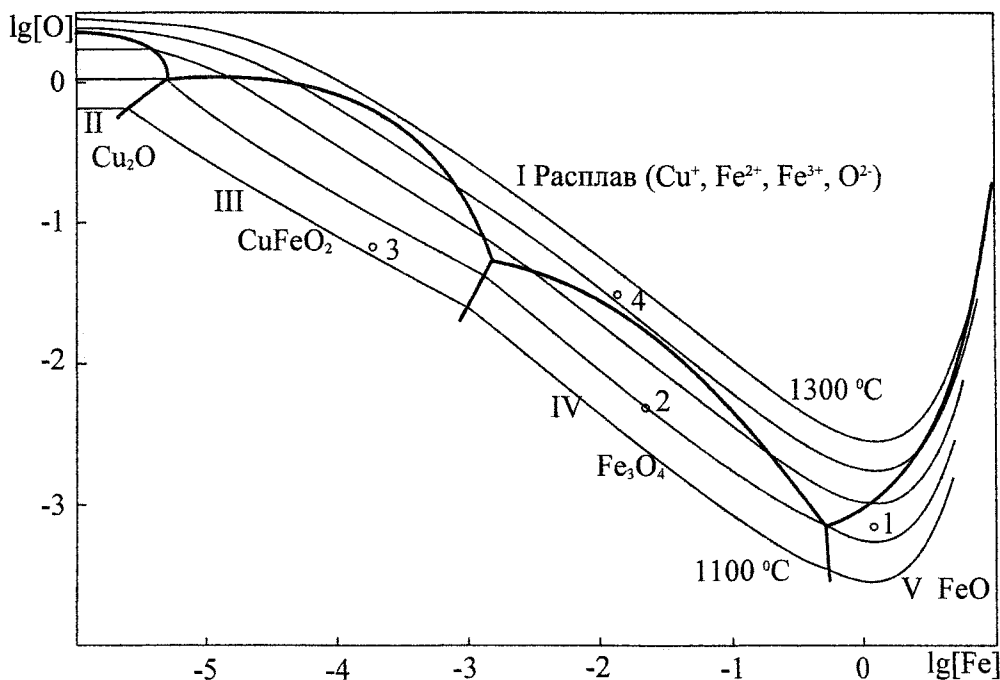


Рис. 1. ПРКМ системы Cu-Fe-O. Экспериментальные данные настоящей работы: 1, 2, 3 – 1100 °C; 4 – 1225 °C

таллом, состав которого соответствует точке 1, находится вюстит. Во втором опыте (точка 2) в равновесии с металлом находится магнетит (меди менее 1 %). В третьем - дельтафоссит (Cu – 26,6 ат. %, Fe – 25 ат. %, O – 48,4 ат. %). В четвертом опыте состав равновесной оксидной фазы соответствует составу шлака, представляющего собой расплав  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  (Cu – 9,1 ат. %, Fe – 44,3 ат. %, O – 46,6 ат. %).

Рис. 2 отражает результаты расчета координат ПРКМ для системы Cu-Fe-Si-O при 1250 °С. На этом рисунке можно видеть, что в равновесии с металлом могут находиться четыре различные оксидные фазы. В области I - заданы составы металла равновесного с оксидным расплавом, включающим ионы,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{SiO}_4^{2-}$ ; в области II металл сосуществует с твердым  $\text{SiO}_2$ ; в области III металл сосуществует с дельтафосситом, и в области IV металл сосуществует с вюститом.

относящиеся к ней, составляют основу шлаков медеплавильного производства, которые в значительной степени определяют состав полученной анодной меди.

Известно, что в реальных шлаках железо содержится, главным образом, в двухвалентной форме [2-5]. Результаты исследований показывают, что двухвалентное железо преобладает в шлаке при относительно высоком его содержании в металле и низкой концентрации кислорода (результаты наших работ в этом совпадают с оценкой И.С. Куликова, приведенной в работе [8]).

В расчетах фазовых равновесий зачастую пренебрегают возможностью существования в шлаке трехвалентного железа [13]. Считают, что железо находится только в виде  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате расчет равновесного содержания железа в металле проводят с использованием константы равновесия реак-

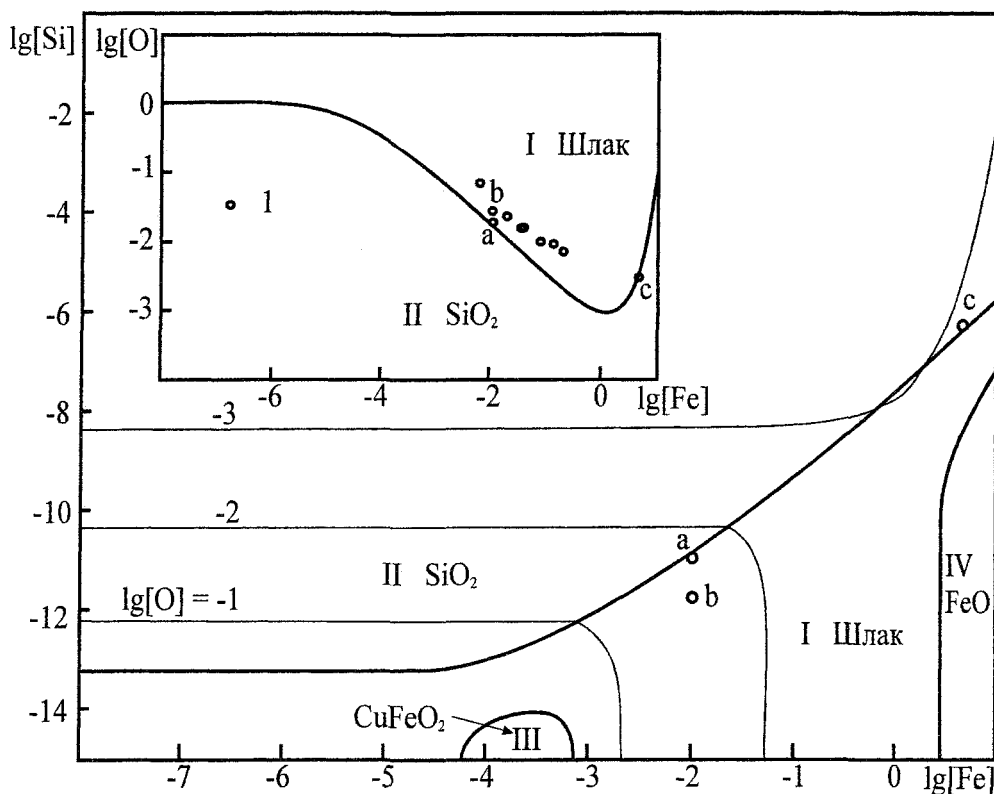


Рис. 2. ПРКМ системы Cu-Si-Fe-O при  $T = 1250$  °С.  
1 – экспериментальные данные Т.А. Багровой и др. [3]

На этом же рисунке отражены экспериментальные данные работы Багровой и др. [3], в которой исследовался шлаковый расплав, находящийся в равновесии с твердым оксидом кремния при данной температуре. Видно, что данные этой работы в целом соответствуют границе между областями I и II.

Диаграммы системы Cu-Fe-Si-O и, в частности, ПРКМ этой системы представляют значительный интерес для практики, поскольку вещества,

образованные только оксидом двухвалентного железа, что не вполне корректно.

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения катионного состава в шлаке равновесном с медным расплавом и твердым  $\text{SiO}_2$ , в зависимости от содержания железа в меди, для системы Cu-Si-Fe-O при  $T = 1250$  °С. Такой вид кривых (для концентраций железа в металле свыше 0,01 мас. %), качественно подтверждается данными работы [3].

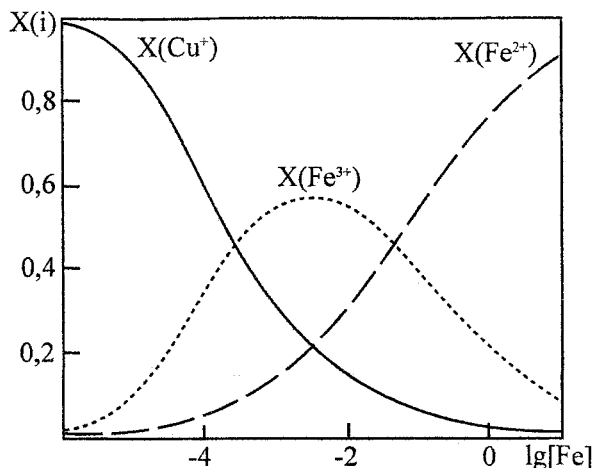


Рис. 3. Изменения катионного состава в шлаке равновесном с медным расплавом и твердым  $\text{SiO}_2$ , в зависимости от содержания железа в меди, для системы  $\text{Cu-Si-Fe-O}$  при  $T = 1250^\circ\text{C}$

### Выводы

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем  $\text{Cu-Fe-O}$  и  $\text{Cu-Fe-Si-O}$ . Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. Разработанные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, железа и кремния в медном расплаве.

### Литература

1. Redely KG., Acholonu C.C. Activity coefficient of  $\text{CuO}$  in alumina saturated iron silicate slags // *Met. Trans.* - 1984. - V. B.15. - № 6. - P. 345.
2. Исследование растворимости меди и никеля в насыщенных  $\text{SiO}_2$  железосиликатных шлаках / Л.И. Дитятковский, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков и др. // *Изв. вузов. Цв. мет.* - 1983. - № 5. - С. 16.
3. Активности компонентов в системе медь-шлак - газовая фаза / Т.А. Багрова, В.В. Га-

луценко, В.А. Каплан, А.В. Тарасов // *Цветные металлы.* - 1991. - №3. - С. 10.

4. Термодинамическое исследование системы  $\text{Fe-Cu-S-O-Si}$  / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, Б.М. Сагимбеков, А.С. Сафронов // *Научные труды МИСус.* - 1978. - № 111. - С. 34.

5. Растворимость меди в железосиликатных расплавах: Исследования процессов получения тяжёлых цветных и благородных металлов / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, А.Д. Васкевич и др. // *Научные труды МИСус.* - 1976. - № 91. - С. 17.

6. Takeda Y., Yazawa A. Activity of  $\text{FeO}$  and solubility of copper in  $\text{NaOo.s-SiOr-FeO}$  slag saturated with solid iron // *Trans. Jap. Inst. Metals.* - 1988. - 29. - №3. - P. 244-235.

7. Sanchez M, Acuna J., Luraschi A.A. Experimental study of slag-metal equilibria in the system  $\text{Cu-Fe-O}$  // *2<sup>nd</sup> Int. Symp. met. slags and fluxes, fall extract, and process met. meet, lake tahoe, nev., nov. 11-14, 1984.* Warrendale, Pa, 1984, 755-775.

8. Куликов И.С. Раскисление металлов. - М.: *Металлургия*, 1975. - 504 с.

9. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. - М.: *Металлургия*, 1985. - 344 с.

10. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. - М.: *Химия*, 1975. - 280 с.

11. Медь. Методы анализа. - М.: *Издательство стандартов*, 1986. - 80 с.

12. Беккерт М., Клемм Х. - Справочник по металлографическому травлению. - М.: *Металлургия*, 1979. - 336 с.

13. Расчет равновесного распределения кислорода и железа между медью и шлаковым расплавом / О.Б. Ранский, И.Ф. Худяков, В.И. Антоненко и др. // *Цветная металлургия.* - 1989. - № 6. - С. 33-37.