

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Cu-Ni-S-O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕДНОГО РАСПЛАВА

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PROCESSES OF THE INTERACTION IN THE Cu-Ni-S-O SYSTEM IN THE CONDITION OF COPPER MELT EXISTENCE

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Посредством термодинамических расчётов построена ПРКМ системы Cu-Ni-S-O, которая может быть использована для анализа имеющихся литературных данных, а также для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием серы и никеля с кислородом в медном расплаве.

Ключевые слова: медный расплав, сера, никель, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surface of components solubility in metal melt for the Cu-Ni-S-O system was plotted. The plotted surface can be used for analysis of technological processes related to interaction of oxygen with sulphur and nickel in copper melt.

Keywords: copper melt, sulphur, nickel, oxygen, thermodynamic calculations.

Для пирометаллургических процессов, связанных с производством меди, характерны сложные равновесия с участием шлаков, штейнов, расплавленной металлической фазы и газа. Поэтому проведение термодинамического анализа системы Cu-Ni-S-O, в частности, методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле, может иметь большое практическое значение.

В ходе работы были построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu-Ni-S-O для температур 1100, 1200 и 1300 °С.

При этих температурах в системе отсутствуют трёх- и четырёхэлементные соединения. Легкоплавкие сульфиды никеля не могут быть основой твёрдой фазы, равновесной с расплавленной медью.

Таким образом, в интервале температур 1100–1300 °С равновесными с медным расплавом конденсированными фазами могут быть твёрдые NiO, Cu₂O, Cu₂S, а также оксидно-сульфидный расплав на основе Cu₂O и сульфидно-оксидный расплав на основе сульфидов меди и никеля. Уравнения, описывающие реакции взаимодействия между этими фазами, а также температурные зависимости констант равновесия этих реакций, приведены в табл. 1. Температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка для растворенных в жидкой меди никеля, серы и кислорода приведены в табл. 2.

Большая часть значений, приведённых в табл. 1 и 2, заимствована из работ [1–5], другие расчи-

таны с использованием данных, приведённых в этих работах.

На рис. 1 представлен изотермический концентрационный тетраэдр системы Cu-Ni-S-O для температуры 1100 °С. Поверхность, нарисованная контрастными линиями, – это поверхность растворимости никеля, серы и кислорода в жидкой меди. Здесь она представлена условно. Её точные координаты приведены на рис. 2. Контрастными линиями на этом рисунке показаны границы равновесных с жидким металлом неметаллических фаз. Тонкими – линии равных концентраций кислорода в металле.

В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым купритом, в области II – с твёрдым оксидом никеля, в области V – с Cu₂S, а в области IV – с неметаллическим расплавом на основе сульфидов меди и никеля. Наконец, в области III, при низких концентрациях никеля в металлической меди и, соответственно, при небольшом его содержании в составе неметаллических фаз определены составы металла, находящегося в равновесии с газом, преобладающей составляющей которого является SO₂ (кроме него в составе газа присутствуют O₂ и S₂). Положение границ области III с другими областями зависит от давления компонентов газовой фазы. Представленная на рис. 2 диаграмма (как и диаграммы на рис. 3 и 4) рассчитана исходя из общего давления газа в системе, равного одной атмосфере.

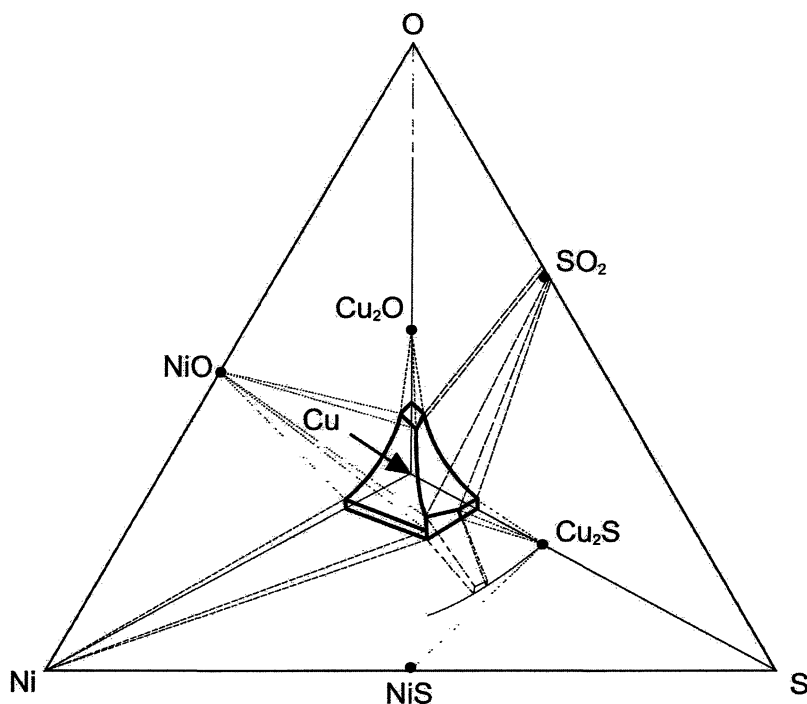
Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–S–O

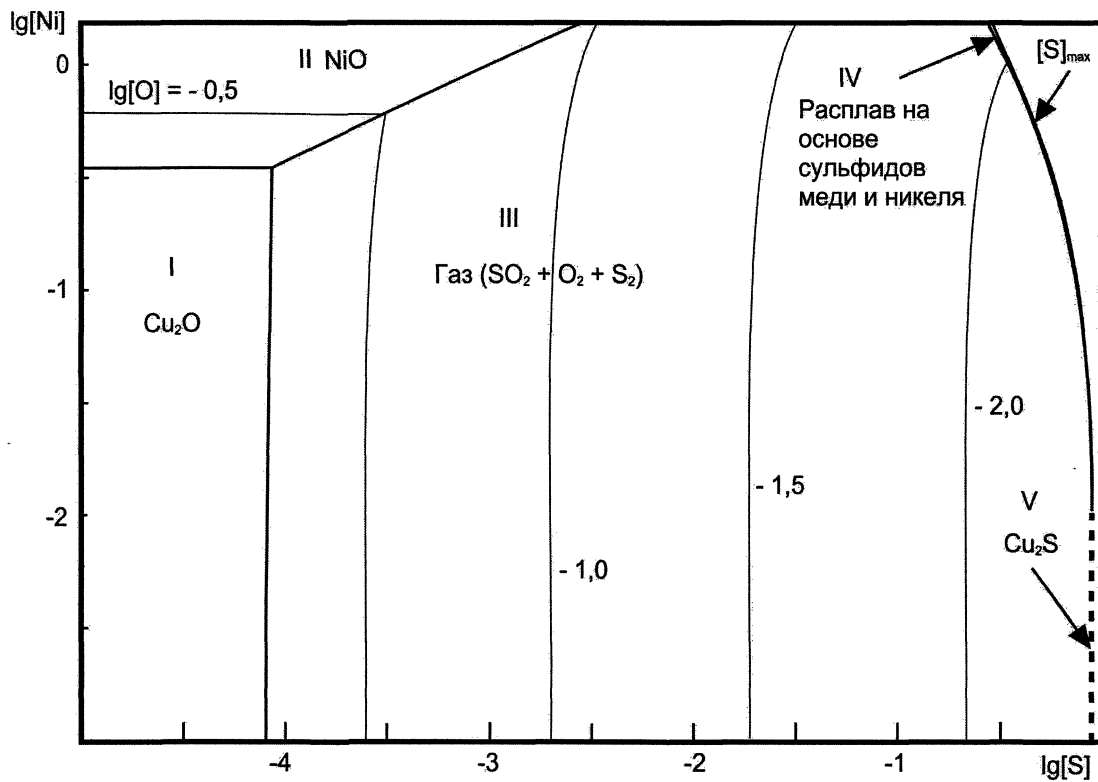
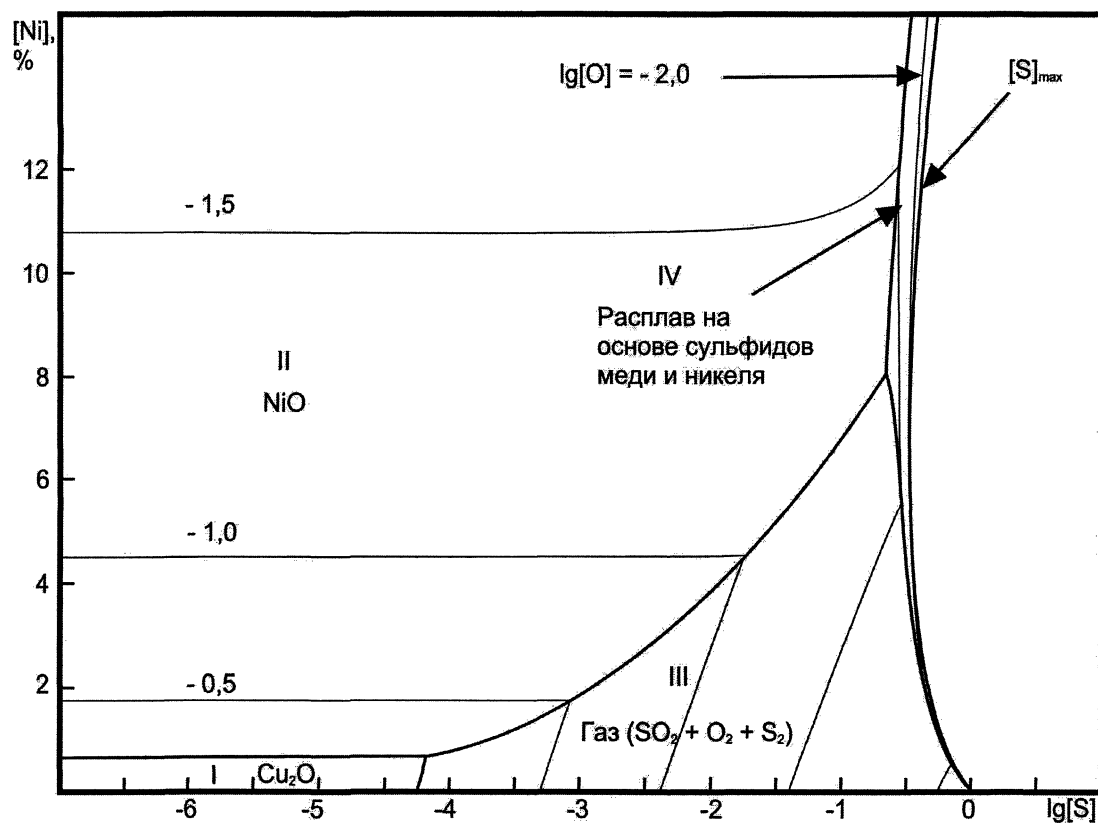
№	Процесс	Выражение для константы равновесия	Температурная зависимость, $\lg K$ (давление – МПа, концентрация – мас. %)
1	$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$-3140 / T + 2,250$
2	$]/\text{Cu}_2\text{O}/ = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-6500 / T + 4,468$
3	$(\text{Cu}_2\text{S}) = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{S})}$	$-1924 / T + 1,201$
4	$]/\text{Cu}_2\text{S}/ = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$-2514 / T + 1,622$
5	$(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]} / a_{(\text{NiO})}$	$-7156 / T + 5,178$
6	$]/\text{NiO}/ = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]}$	$-9803 / T + 6,365$
7	$\{\text{SO}_2\} = [\text{S}] + 2 [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{(\text{SO}_2)}$	$-6520 / T + 0,996$
8	$0,5 \{\text{O}_2\} = [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / p_{(\text{O}_2)}^{0,5}$	$4451 / T - 0,336$
9	$0,5 \{\text{S}_2\} = [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / p_{(\text{S}_2)}^{0,5}$	$6247 / T - 0,686$

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в жидкой меди для системы Cu–Ni–S–O

Параметры (e_y^x)	Температурные зависимости (A / T + B)	e_y^x	A / T + B	e_y^x	A / T + B
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	e_{O}^{S}	$-124 / T$	e_{Ni}^{O}	$-130 / T$
e_{S}^{S}	$-1154 / T + 0,664$	e_{S}^{O}	$-248 / T$	e_{S}^{Ni}	$-135 / T$
$e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$	$63 / T$	e_{O}^{Ni}	$-38 / T$	e_{Ni}^{S}	$-249 / T$

Рис. 1. Схема фазовых равновесий в системе Cu–Ni–S–O при $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 2. ПКМ системы Cu-Ni-S-O при $T = 1100\text{ °C}$ Рис. 3. ПКМ системы Cu-Ni-S-O при $T = 1200\text{ °C}$

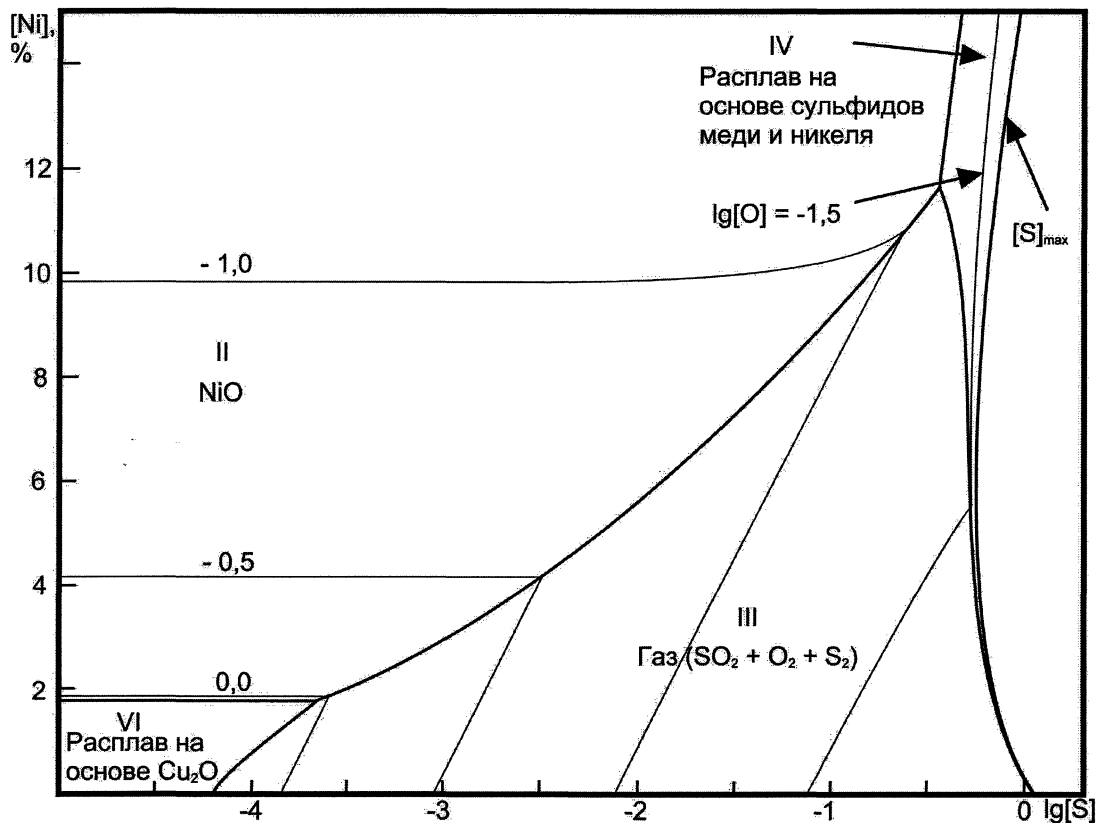


Рис. 4. ПРКМ системы Cu-Ni-S-O при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

С повышением температуры картина фазовых равновесий в системе меняется. При $T = 1129\text{ }^{\circ}\text{C}$ Cu_2S плавится и область V сливается с областью IV. На рис. 3 представлен разрез изученной системы для $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. При высоких концентрациях серы и низких – никеля металл может находиться в равновесии с расплавом сульфидов и оксидов, преобладающим компонентом которого является Cu_2S . В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при $T = 1242\text{ }^{\circ}\text{C}$) еще одна твердая оксидная фаза – Cu_2O . ПРКМ системы при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлена на рис. 4. С металлом при этой температуре могут быть сопряжены четыре фазы: в области VI – оксидный (с небольшой примесью сульфидов) расплав, в области II – твердый NiO, в области IV – сульфидный (с примесью оксидов) расплав и в области III – газ.

Заключение

Посредством термодинамических расчётов построены изотермические сечения поверхности растворимости компонентов в металле для системы Cu-Ni-S-O, демонстрирующие, как количественные изменения в составах медного расплава и взаимодействующего с ним газа связаны с качественными изменениями в составе равновесных, сложных, конденсированных фаз. Результаты ра-

боты могут быть использованы для анализа технологических процессов производства и рафинирования меди, а также сплавов на её основе.

Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 375 и при поддержке РФФИ, грант № 07-08-00365.

Литература

1. Пичугин, Б.А. Влияние компонентов на растворимость кислорода в литейных бронзах / Б.А. Пичугин, Л.И. Гофенишфер, В.И. Рыжов // *Литейное производство*. – 1977. – № 10. – С. 16.
2. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов – М.: *Металлургия*, 1975. – 504 с.
3. Козлов, В.А., Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов – М.: *Металлургия*, 1992. – 268 с.
4. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) / В.М. Чурсин – М.: *Металлургия*, 1982. – 152 с.
5. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган; пер. с англ. Ю.И. Уточкина и В.И. Симонова. – М.: *Металлургия*, 1985. – 344 с.

Поступила «редакцию 3 марта 2009 г.