

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

**Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов**

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

**E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov**

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

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

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

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

Свойства расплава черновой меди при окислительном рафинировании и литье в значительной степени определяются содержанием серы и кислорода. В частности, образование газовой пористости в медных полуфабрикатах, в основном, – результат взаимодействий в системе Cu-S-O. Кроме того, информация о химических превращениях в этой системе имеет большое значение для изучения пирометаллургических процессов плавки сульфидных медных концентратов. В силу своей практической значимости данная система неоднократно становилась предметом как теоретических, так и экспериментальных исследований.

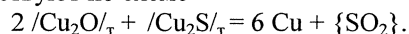
Согласно работам [1] (Язава А., Азаками Т.), [2] (Шмидл Дж. и др.), а также данным, приведённым А.С. Пашинкиным с соавторами в работе [3], при рассматриваемых температурах в системе Cu-S-O могут находиться следующие фазы: жидкая медь с растворёнными в ней серой и кислородом, твёрдые и жидкие оксиды и сульфиды меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и газовая фаза, состоящая из смеси  $\text{SO}_2$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{S}_2$ .

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 растворённых в жидкой меди серы и кислорода приведены в табл. 2.

Большая часть значений, приведённых в табл. 1 и 2, заимствована из работ [4–8], другие рассчитаны с использованием данных, приведённых в этих работах.

Используя приведённые константы, задавая температуру и общее давление газовой фазы (при условии, что она содержит только  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2$  и  $\text{O}_2$ ), можно рассчитать концентрации серы и кислорода в жидкой меди, а также составы сопряжённых с этой медью неметаллических фаз и газовой фазы. Таким образом, можно рассчитать координаты поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для данной системы.

Известно, что куприт с халькозином взаимодействуют по схеме



Начинается это взаимодействие при температурах значительно более низких, чем рассматриваемые нами.

Согласно данным, приведённым в работе [3], уже при температуре  $730^\circ\text{C}$  парциальное давление  $\text{SO}_2$  в газовой фазе, находящейся в равновесии с твёрдой фазой, должно составлять  $0,102$  МПа, а при температуре  $1052^\circ\text{C}$  –  $0,653$  МПа.

Следовательно, если суммарное давление газовой фазы равно  $0,101$  МПа или даже несколько превышает это значение, происходит вырождение псевдобинарной диаграммы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}$ . Это явление найдёт отражение и на ПРКМ системы Cu-S-O. Появится область составов металла, которые сопряжены только с газовой фазой.

На рис. 1 построена ПРКМ системы Cu-S-O, изотермы растворимости кислорода и серы в жидкой меди и изобары давления  $\text{SO}_2$  в газовой фазе.

На ПРКМ приведены точные координаты изотерм растворимости и границ фазовых равновесий.

Таблица 1  
Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия в системе Cu-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	$\{\text{SO}_2\} = [\text{S}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{(\text{SO}_2)}$	$-6520 / T + 0,996$
6	$0,5\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / p_{(\text{O}_2)}^{0,5}$	$4451 / T - 0,336$
7	$0,5\{\text{S}_2\} = [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / p_{(\text{S}_2)}^{0,5}$	$6247 / T - 0,686$

Таблица 2  
Параметры взаимодействия первого порядка в жидкой меди для системы Cu-S-O

№	Параметр взаимодействия	Температурная зависимость
1	$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	$-630 / T + 0,327$
2	$e_{\text{S}}^{\text{S}}$	$-1154 / T + 0,664$
3	$e_{\text{O}}^{\text{S}}$	$-124 / T$
4	$e_{\text{S}}^{\text{O}}$	$-248 / T$

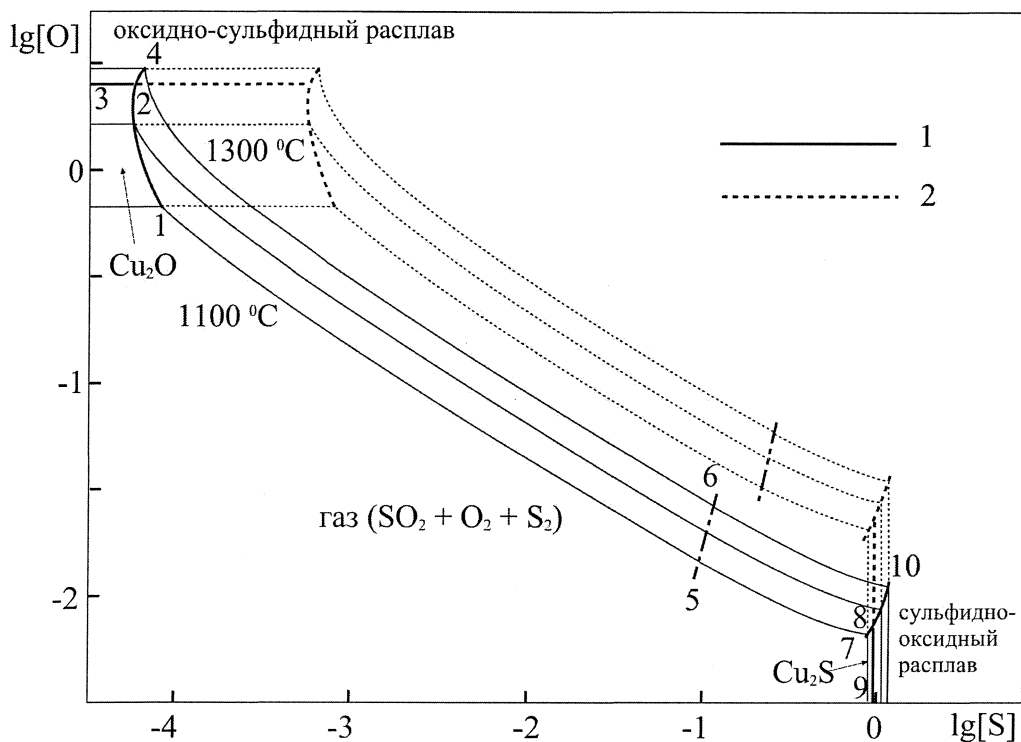


Рис. 1. ПКМ системы Cu-S-O при общем давлении газовой фазы: 1 – 0,101 МПа; 2 – 1,01 МПа

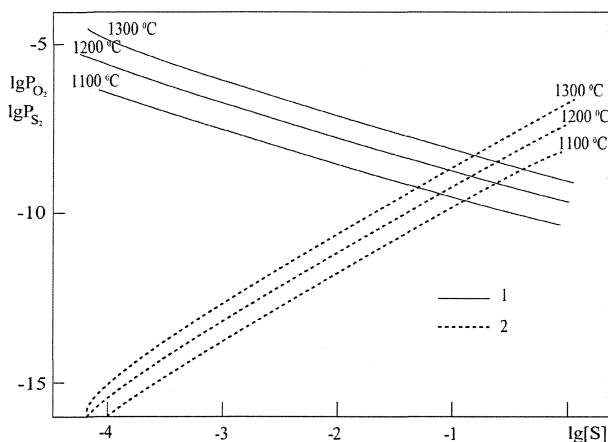


Рис. 2. Парциальные давления (МПа) кислорода (1) и серы (2) в области равновесия металла с газовой фазой в системе Cu-S-O при общем давлении газовой фазы 0,101 МПа

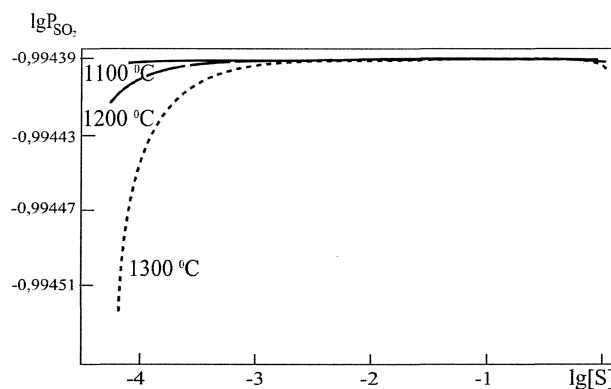


Рис. 3. Парциальное давление (МПа) сернистого газа в области равновесия металла с газовой фазой в системе Cu-S-O при общем давлении газовой фазы 0,101 МПа

Расчёт производился для двух различных величин суммарного давления газов в системе - 0,101 МПа и 1,01 МПа.

Линия 1-2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди и газом. На линии 2-4 показаны составы металла, сопряженного с жидким неметаллическим расплавом на основе  $Cu_2O$  и газовой смесью. В обширной области между линиями 1-2-4 и 7-8-10 определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с газовой смесью, в которой основным компонентом является  $SO_2$ , а также присутствуют кислород и пары серы. Линия 5-6 демонстрирует составы металла, равновесные с газом, в котором соотношение количеств серы и кислорода равно 1:2. Линия 7-8 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым сульфидом меди и газом. На линии 8-10 определены составы металла, сопряженного с жидким неметаллическим расплавом на основе  $Cu_2S$  и газовой смесью.

В области, ограниченной линиями 1-2-3, показаны составы медного расплава, находящегося в равновесии с твердым  $Cu_2O$ ; а в области, ограниченной линиями 7-8-9, - с твердым  $Cu_2S$ . Линии 3-2-4 ограничивают области составов медного расплава, равновесного с неметаллическим расплавом на основе  $Si_2O$ , а линии 9-8-10 - области составов меди, равновесной с расплавом на основе  $Cu_2S$ .

Изменения в составе газовой смеси, происходящие при увеличении содержания серы в медном расплаве, в ходе перемещения от границы металла, равновесного с оксидными конденсированными фазами, до границы металла, равновесного с сульфидными фазами, представлены на рис. 2 и 3.

Расчёты показывают, что с увеличением давления в системе будет происходить сближение границ 1-2-4 и 7-8-10 (см. рис. 1), однако, их смыкание возможно лишь при довольно высоких парциальных давлениях сернистого газа.

Так, согласно расчёту, результаты которого приведены в нашей ранней работе [9], необходимо давление порядка нескольких сотен МПа. Расчет, осуществлённый в ходе настоящей работы на основе уточнённого набора параметров, качественно подтверждает этот вывод. Такие значения расходятся с предположением Эллиотта о том, что такое смыкание возможно уже при парциальном давлении сернистого ангидрида порядка 0,8 МПа.

#### Заключение

Посредством термодинамических расчётов построена поверхность растворимости компонентов в металле для системы Cu-S-O, демонстрирующая, как количественные изменения в составах медного расплава и взаимодействующего с ним газа связаны с качественными изменениями в составе равновесных, сложных, конденсированных фаз. Результаты работы 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. Yazawa, A. *Thermodynamic studies of the liquid Cu-S-O system* / A. Yazawa, T. Azakami // *Canad Metallurg. Quart* - 1969. - V. 8, № 3. - P. 257-266
2. Schmiedl, J. *Phase equilibria in the pyrometallurgy of sulfide ores* / J. Schmiedl, V. Repcak, S. Cempa // *Trans. Inst. Mining and Met.* - 1977. - V. 86, №6-P. 88-93.
3. Пашилкин, А.С. *Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии* / А.С. Патин-

кин, М. М. Спивак, А. С Малкова. - М: Металлургия, 1984. -160 с.

4. Пичугин, Б.А. Влияние компонентов на растворимость кислорода в литейных бронзах / Б.А. Пичугин, Л.И. Гофеншефер, В.И. Рыжов // Литейное производство. — 1977. —№ 10. -С. 16.

5. Куликов, КС Раскисление металлов /И.С. Куликов. - М.: Металлургия, 1975. - 504 с.

6. Козлов, В.А., Рафинирование меди / В.А. Козлов, СС Набойченко, Б.К Смирнов. - М; Металлургия, 1992. -268 с.

7. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) /В.М. Чурсин. — М.: Металлургия, 1982. — 152 с.

8. 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.

9. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системе  $Cu-S-O$  при температурах 1100-1300 °С/ Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2005. — № 1. — С. 4—9.

*Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.*