

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-S-O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100-1300 °С

Ел. Трофимов, Г.Г. Михайлов

Среди исследований, направленных на разработку новых технологий и совершенствование существующих технологических процессов, особое, важное место занимает термодинамический анализ. 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-Fe-S-O, в частности, методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ), имеет большое практическое значение.

В табл. 1 и 2 приведены данные о температурных зависимостях констант равновесия реакций и параметров взаимодействия первого порядка, необходимые для описания процессов происходящих в системе Cu-Fe-S-O. Температурные зависимости отчасти заимствованы из работ [1-4]. Значения других рассчитаны на основе данных о теплотах и температурах плавления соответствующих соединений и данных об энтальпиях их образования.

Используя методику, описанную ранее в работах [5, 6], построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu-Fe-S-O для температур 1100, 1200 и 1300 °С.

Таблица 1
Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K	Температурная зависимость, lg K
1.	$(\text{Cu}_2\text{O})=2\text{Cu}+[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$-3640 / T + 2,555$
2.	$/\text{Cu}_2\text{O}/=2\text{Cu}+[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-6500 / T + 4,468$
3.	$(\text{Cu}_2\text{S}) = 2 \text{ Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{S})}$	$-2848 / T + 2,177$
4.	$/\text{Cu}_2\text{S}/ = 2 \text{ Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$-4415 / T + 3,325$
5.	$/\text{CuFeO}_2/= \text{Cu} + [\text{Fe}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Fe}]}$	$-22562 / T + 10,208$
6.	$/\text{Fe}_3\text{O}_4/ = 3[\text{Fe}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Fe}]}^3$	$-50048 / T + 20,984$
7.	$(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3[\text{Fe}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Fe}]}^3 / a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$	$-42826 / T + 17,122$
8.	$/\text{FeO}/ = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]}$	$-12389 / T + 5,084$
9.	$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]} / a_{(\text{FeO})}$	$-10701 / T + 4,060$
10.	$[\text{S}] + 2 [\text{O}] = \{\text{SO}_2\}$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{(\text{SO}_2)}$	$6520 / T - 0,996$
11.	$0,5 \{\text{O}_2\} = [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / p_{(\text{O}_2)}^{0,5}$	$-3870 / T + 0,562$
12.	$0,5 \{\text{S}_2\} = [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / p_{(\text{S}_2)}^{0,5}$	$-4350 / T + 0,879$
13.	$/\text{FeS}/ = [\text{Fe}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} \cdot a_{[\text{Fe}]}$	$-7067 / T + 4,792$
14.	$(\text{FeS}) = [\text{Fe}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} \cdot a_{[\text{Fe}]} / a_{(\text{FeS})}$	$-5374 / T + 3,637$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	e_{S}^{S}	$-1154 / T + 0,664$	$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$	$-65 / T$
e_{O}^{S}	$-339 / T$	e_{S}^{O}	$-678 / T$	e_{S}^{Fe}	$-134 / T$
e_{O}^{Fe}	$-500 / T$	e_{Fe}^{O}	$-1700 / T$	e_{Fe}^{S}	$-235 / T$

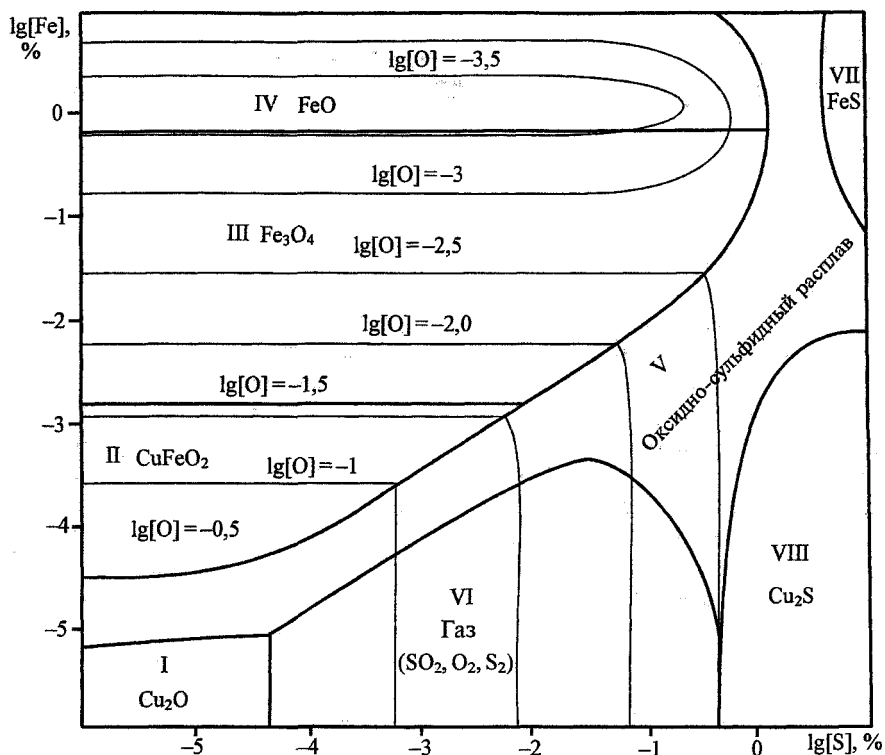


Рис. 1. ПРКМ системы Cu-Fe-S-O при T = 1100 °C

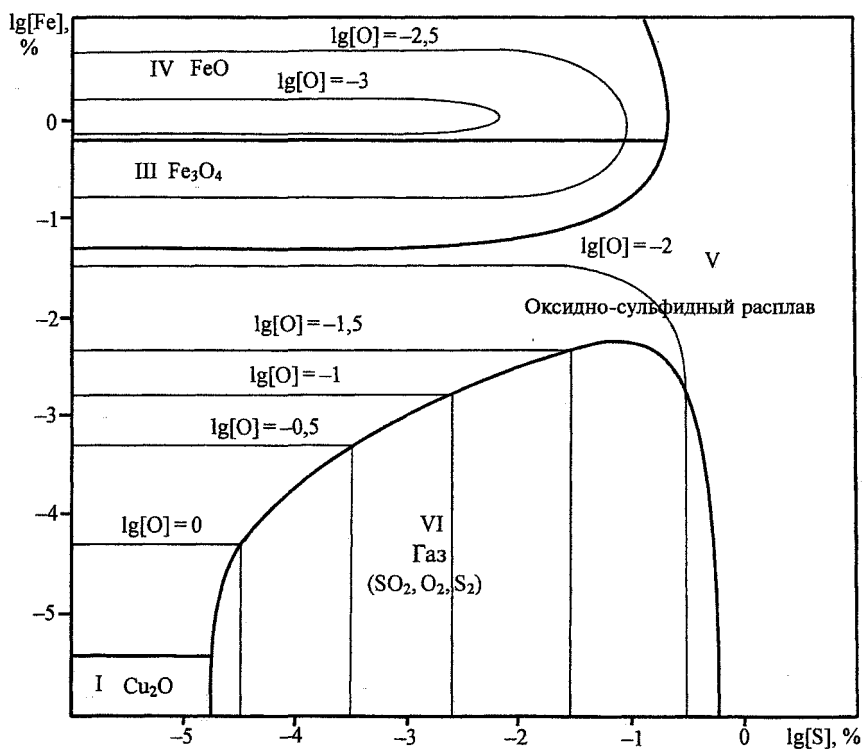


Рис. 2. ПРКМ системы Cu-Fe-S-O при T = 1200 °C

На рис. 1 изображен разрез ПРКМ системы Cu-Fe-S-O для температуры 1100 °C. Контрастными линиями показаны границы равновесных с жидким металлом неметаллических фаз. Тонкими линиями равных концентраций кислорода в металле. На диаграмме - восемь областей равновесия жидкой меди с неметаллическими соединениями.

В области I в равновесии с металлом находится твердый куприт. В области II - твердый делафоссит (CuFeO_2). В области III в равновесии с жидкой медью находится твердый магнетит (Fe_3O_4), а в области IV - твердый вюстит (FeO).

В области V металл находится в равновесии с неметаллическим расплавом оксидов и сульфидов

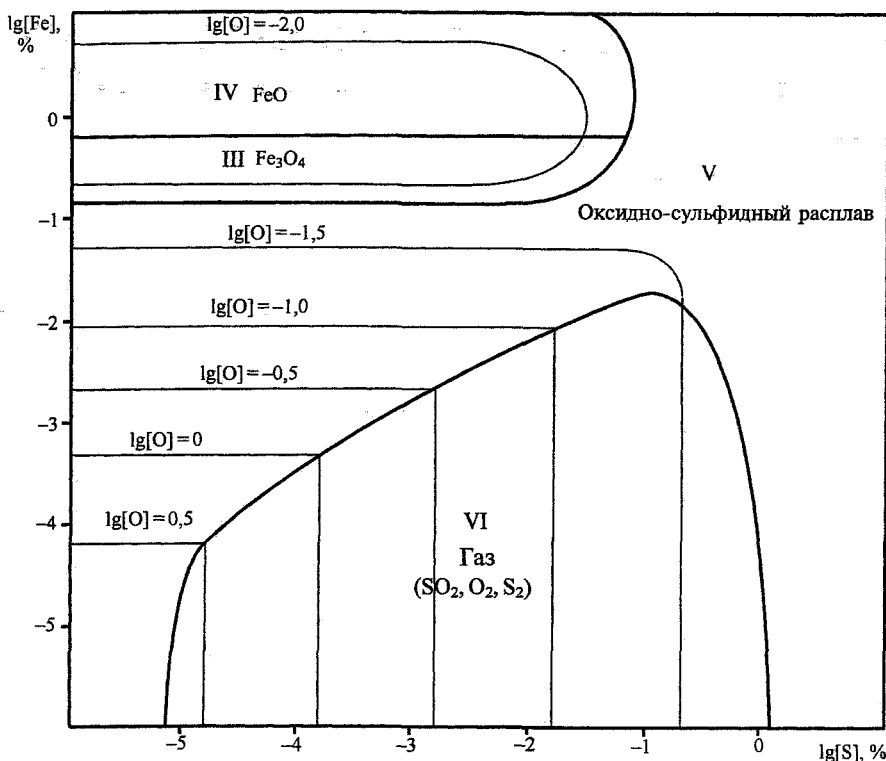


Рис. 3. ПРКМ системы Cu-Fe-S-O при T = 1300 °C

меди и железа, а в области VI, при низких концентрациях железа в металлической меди, металл находится в равновесии с газом, преобладающей составляющей которого является S_0 . В области VII фазой, равновесной с жидкой медью, является твёрдый сульфид железа (FeS), а в области VIII – твёрдый сульфид меди (Cu_2S).

Положение границ области VI с другими областями зависит от давления компонентов газовой фазы. Границы, представленные на рисунках, рассчитаны исходя из общего давления газа в системе, равного одной атмосфере.

Повышение температуры сказывается на картине фазовых равновесий. На рис. 2 представлен разрез системы Cu-Fe-S-O для $T=1200$ °C. Исчезли области II, VII и VIII, поскольку температура плавления веществ, соответствующих этим областям, ниже 1200 °C. Существенно расширилась область неметаллических расплавов – V. Несколько увеличилась и область VI.

В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при $T=1240$ °C) еще одна твердая оксидная фаза – куприт (Cu_2O). ПРКМ системы при $T=1300$ °C представлена на рис.3. С металлом при этой температуре могут быть сопряжены только четыре фазы: III – твердый магнетит, IV – твёрдый вюстит, V – оксидно-сульфидный расплав железа и меди и VI – газ.

Выводы

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для системы Cu-Fe-S-O. Данные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с

взаимодействием кислорода и серы с железом в медном расплаве.

Работа проводится по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы». Код проекта-4304.

Литература

1. Козлов В.А., Набойченко С.С, Смирнов Б.Н. Рафинирование меди. — М.: Металлургия, 1992. — 268 с.
2. Куликов И.С. Раскисление металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
3. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. — М.: Металлургия, 1985. — 344 с.
4. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. — М.: Металлургия, 1986. — 222 с.
5. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов растворённых в жидкой меди с кислородом// Известия вузов. Цветная металлургия. — 2003. -№3. -С. 9-12.
6. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы Cu-S-O при температурах 1100...1300°C// Совершенствование научных технологий и конструкций: Сб. науч. тр. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. — С. 137-140.
7. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы Cu-Fe-O при температурах 1100-1300 °C// Известия Челябинского науч. центра РАН. — 2002. — № 1. — С. 7-12: <http://www.sci. uge. ac.ru>.