

02.00.04

Т761

На правах рукописи

Трофимов Евгений Алексеевич

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ,
СОПРЯЖЁННЫХ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ
НА ОСНОВЕ МЕДИ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
2003

Диссертация выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель – заслуженный деятель науки России,
доктор технических наук,
профессор Михайлов Г.Г.

Официальные оппоненты: заслуженный работник высшей школы РФ,
член-корр. Академии инженерных наук России,
академик Академии проблем качества,
доктор химических наук,
профессор Бухтояров О.И.;

кандидат технических наук,
доцент Агеев Н.Г.

Ведущее предприятие – ЗАО «КМЗ» (Кыштымский
медэлектrolитный завод).

Защита состоится 19 марта 2003 г., в 14.00, на заседании специализированного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан 28 января 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Взаимодействие элементов, растворённых в жидкой меди с растворённым в ней кислородом, с образованием твёрдых, жидких и газообразных оксидных фаз, реализуется в целом ряде технологических процессов.

Первым в этом ряду стоит огневое (пирометаллургическое) рафинирование меди, при котором происходит очистка черновой меди от большей части растворённых в ней примесей. Окислительно-восстановительные процессы получают развитие при раскислении меди и при её легировании различными элементами.

От того, как пойдёт процесс взаимодействия элементов с кислородом зависит коэффициент распределения примесей между медью и шлаком, потери меди и легирующих элементов в ходе процесса, содержание кислорода в полученной меди, количество и состав неметаллических включений, газовая пористость и склонность металла к водородной болезни. В связи с вышперечисленным особенный интерес представляет изучение гетерогенных реакций (в частности, их термодинамических аспектов) в объёме металла, находящегося в равновесии с различными оксидными фазами.

Имеющиеся в литературе данные о таких исследованиях указывают на их частный характер, поскольку они проводились, как правило, для изучения конкретных технологических процессов. Это не позволяет прямо использовать их результаты для достаточно полного описания систем Cu-R-O (здесь R – примесь меди) в интервале температур 1100...1325 °С с термодинамических позиций.

Поэтому весьма актуальной представляется задача разработки и использования термодинамической модели, которая бы описывала состояние равновесия между металлическим расплавом, оксидными и газовой фазами, реализующееся в результате взаимодействия между кислородом, растворённым в медном расплаве, и другими примесями.

Важной является задача разработки методик термодинамического анализа фазовых равновесий, реализующихся в интервале температур, при которых проходят соответствующие технологические процессы и построения диаграмм состояния для анализа последовательности образования фаз в реальных металлургических системах.

Целью работы была разработка методов термодинамического анализа систем Cu-R-O (R – растворённый в меди элемент: Ni, Sn, Zn, Co, Pb, As, Sb, Bi, Si, Mg, Ca, Al, Fe, S) в интервале температур 1100...1325 °С посредством построения поверхностей растворимости кислорода в жидком металле (ПРKM). В связи с этим были поставлены следующие задачи.

1. Обобщение и систематизация материала по термодинамике реакций взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе меди с кислородом.
2. Разработка методов расчёта основных термодинамических параметров процессов взаимодействия металл – оксидные фазы для систем на основе меди.

3. Разработка диаграмм состояния жидкого металла (меди), равновесного с образующимися неметаллическими фазами.

4. Проведение экспериментальной проверки рассчитанных диаграмм.

5. Анализ технологических процессов при помощи построенных диаграмм.

Научная новизна. В диссертации впервые:

1) предложен набор уточнённых по экспериментальным данным значений энергетических параметров теории фаз с коллективной системой электронов, используемых для расчёта активностей компонентов неметаллических фаз, образующихся при взаимодействии медного расплава с кислородом;

2) построены ПРКМ тройных систем Cu–R–O (R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, As, Sb, Bi, Si, Al, Ca, Mg, S) и ПРКМ четырёхкомпонентных систем Cu–Pb–Sn–O, Cu–Fe–Si–O и Cu–Fe–Ni–O;

3) посредством построенных ПРКМ проанализирован процесс взаимодействия кислорода с примесями, растворёнными в медном расплаве, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами и газом.

Практическая ценность работы. Диаграммы состояния многокомпонентных систем, построенные с использованием термодинамических моделей и экспериментальных данных, имеют и прикладное значение, поскольку позволяют обоснованно подходить к выбору режимов различных технологических процессов. Построенные ПРКМ позволяют оценить влияние ряда термодинамических факторов на природу окислительных процессов в расплавах на основе меди.

Разработаны методики экспериментального исследования равновесий металл – оксидная фаза для систем на основе меди. Получены экспериментальные данные по равновесиям в системах Cu–R–O (R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, Sb) и Cu–Pb–Sn–O.

На защиту выносятся:

1. Методика расчёта основных термодинамических параметров процессов взаимодействия металл – оксидные фазы для систем на основе меди.

2. Комплекс диаграмм состояния, связывающих микроизменения в составе медного расплава с качественными изменениями в составе равновесных оксидных фаз.

3. Результаты экспериментального изучения равновесных составов фаз в системах Cu–R–O (R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, Sb) и Cu–Pb–Sn–O.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на XI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2001 г., Международном конгрессе «300 лет Уральской металлургии», секция «Цветная металлургия – производство меди, никеля, титана и других цветных металлов», Верхняя Пышма, 2001 г., X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2001 г.

Публикация результатов работы. Основное содержание диссертации изложено в 11 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 156 наименований. Работа содержит 182 страницы основного текста, 67 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования диаграмм состояния Cu–R–O.

Сформулированы цель работы и задачи исследования.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ ОКСИДНЫЕ ФАЗЫ – ЖИДКАЯ МЕДЬ

Литературный анализ, проведённый в этой главе, показал ограниченность и противоречивость сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений систем Cu–R–O. Рассмотрены методы, применяемые для расчёта равновесий металлический расплав – оксидные фазы в системах на основе меди.

Показано, что термодинамические параметры реакций взаимодействия кислорода с другими элементами в медном расплаве, находящемся в равновесии с оксидными фазами, требуют уточнения. Детальные исследования термодинамики реакций, протекающих в системах оксидные фазы – медный расплав, в широких областях составов и температур не проводились.

Информация о термодинамических характеристиках шлаковых расплавов, находящихся в равновесии с жидкой медью, фрагментарна. Из теорий, которые могут быть применены для описания термодинамических свойств таких расплавов, по нашему мнению, в большей степени подходит теория строения фаз с коллективной системой электронов А.Г. Пономаренко. Однако энергетические параметры элементов, используемые для расчёта, нуждаются в уточнении на основе экспериментальных данных.

Информация о температурных зависимостях констант равновесия реакций взаимодействия кислорода с другими элементами в медном расплаве с образованием оксидных фаз, имеющаяся в литературе, недостаточно полна и иногда противоречива. То же можно сказать о параметрах взаимодействия первого порядка в жидкой меди, использование которых, тем не менее, остаётся лучшим способом расчёта концентраций из активностей примесей растворённых в медном расплаве.

2. МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛЕ (ПРKM)

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов расчёта ПРKM и методик экспериментов, направленных на проверку адекватности расчёта.

Активности оксидов меди и примесей в оксидном расплаве рассчитывались по теории расплавов с коллективной системой электронов, согласно которой:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}} = a_{\text{Cu}}^2 \cdot a_{\text{O}},$$

$$a_{\text{M}_n\text{O}_m} = a_{\text{M}}^n \cdot a_{\text{O}}^m,$$

где a_{Cu} , a_M , a_O – атомные активности соответствующих элементов в шлаке, которые рассчитываются по теории А.Г. Пономаренко следующим образом:

$$a_i = C_i \cdot \Psi_i;$$

$$\Psi_i = \left(\sum_{j=1}^k C_j e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}} \right)^{-1};$$

$$\varepsilon_{ij} = 0,5(\chi_i^{1/2} - \chi_j^{1/2})^2,$$

где C_i , C_j – атомные доли элементов в шлаке, R – универсальная газовая постоянная ($R = 0,00831$ кДж/моль), T – температура (К), χ_i , χ_j – энергетические параметры элементов, из которых образуется шлак.

Значения энергетических параметров элементов, необходимые для расчёта активностей компонентов оксидных расплавов на основе оксида меди (I), были скорректированы с использованием двойных диаграмм состояния оксидных и сульфидных систем, заимствованных из литературы.

Используя приведённые выше зависимости и скорректированные значения энергетических параметров, рассчитывались активности компонентов шлаковых расплавов. Для расчёта на их основе активностей примесей, растворённых в жидкой меди, необходимы температурные зависимости констант равновесия реакций между компонентами медного расплава. Часть таких зависимостей заимствована из литературы, другие получены нами на основе приводимых в литературе экспериментальных данных о различных термодинамических функциях соответствующих соединений и процессов.

Составы металла, находящегося в равновесии с одной или несколькими оксидными фазами, определялись следующим образом. Записывались выражения для констант равновесия реакций между компонентами жидкой меди, которые приводят к образованию в качестве продуктов реакции этих оксидных фаз, и по известным температурным зависимостям вычислялись значения констант равновесия этих реакций при определённой температуре.

Затем полученная система уравнений решалась относительно составов металлического и оксидного расплавов с привлечением описанной выше теории строения фаз с коллективной системой электронов и метода параметров взаимодействия первого порядка. В расчёте учитывалось также, что сумма концентраций компонентов металла равна 100 %. Решение полученных систем уравнений осуществлялось посредством программы для ЭВМ – Mathcad 8.0.

С целью проверки адекватности приведённого расчёта было экспериментально изучено равновесие между кислородом и металлом, растворёнными в медном расплаве в зависимости от состава оксидной фазы. Для Ni, Pb, Sn, Zn, Co, Sb использовался следующий метод. В алундовые тигли помещали 10 грамм смеси меди (ос.ч.), закиси меди (х.ч.) и предварительно подготовленного сплава меди с исследуемым металлом. Содержание компонентов в навеске были таковы, что соответствовали рассчитанным концентрациям R и O в меди при

температуре исследования. Затем в эти тигли помещали 2 грамма оксидов, которые согласно расчётам должны быть в равновесии с жидким металлом.

После этого тигли плотно закрывали, помещали в печь сопротивления и выдерживали в течение определённого периода (для различных металлов от часа до двух) при температуре исследования (для разных металлов от 1100 до 1250 °С) в атмосфере CO_2 . Затем образцы закаливали в воде и механически разделяли застывший металл, шлак и материал тигля.

Образцы шлака анализировали химическими методами на содержание меди и металла-примеси. Вычитая их массу из общей массы шлака, определялось содержание кислорода в шлаке. Содержание кислорода в металле (при его содержании менее 1 %) определялось металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете. При более высокой концентрации использовался также гравиметрический метод. Концентрация металла-примеси в меди определялась химически.

Для экспериментального изучения системы Cu-Fe-O использовался другой метод. С целью проверки адекватности приведённого расчёта, 50 граммов медно-железного сплава (2 %) расплавляли в алундовом тигле. Насыщение расплава кислородом проводили путём добавления Cu_2O (х.ч.). Затем тигель закрывался и выдерживался при постоянной температуре в атмосфере аргона в течении 2 часов. Три опыта проводились при температуре 1100 °С, а один при $T = 1225$ °С.

После этого образец закаливали в воде, оксидную плёнку растворяли в соляной кислоте и гравиметрически анализировали на содержание железа, меди и кислорода. Содержание железа в металле определяли фотометрически, а кислорода – металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете.

3. СИСТЕМЫ Cu-R-O

В третьей главе изложены результаты проведённых исследований трёхэлементных систем на основе меди при температурах 1100...1325 °С.

Диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$, необходимая для расчёта ПРКМ системы Cu-Ni-O , представлена на рис. 1.

На рис. 2 показаны схемы фазовых равновесий в системе Cu-Ni-O при различных температурах. Изотерма растворимости никеля и кислорода нанесена условно. Составы равновесных оксидных фаз нанесены без учета отклонения от стехиометрии в системе Cu-O . Штриховой линией показано реально существующее отклонение от сечения $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$.

На рис. 2а эта схема нарисована для системы Cu-Ni-O , находящейся при $T = 1250$ °С

В области I в равновесии находится металлический расплав, состав которого меняется на линии a-b, и жидкий шлак ($\text{Cu}_2\text{O-NiO}$), состав которого задан на линии 1-2. В области II металл состава b находится в равновесии с жидким

шлаком (точка 2) и твердым NiO (точка 3). В области III металл на b-c находится в равновесии с оксидом никеля (точка 3).

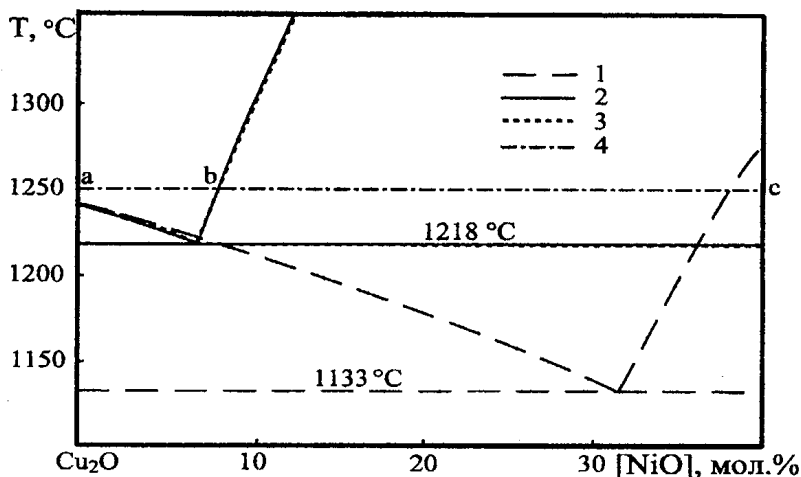


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu₂O-NiO: 1 – расчёт с использованием параметров, рекомендуемых Пономаренко А.Г.; 2 – расчёт с использованием откорректированного набора параметров; 3 – экспериментальные данные; 4 – сечение диаграммы при 1250 °С

На рис. 26 ($T = 1230$ °С) схема усложняется. Появляются дополнительные области IV, в которой жидкий металл находится в равновесии с твёрдым Cu₂O, и V, в которой металл состава b' находится в равновесии с жидким шлаком (точка 2') и твердым Cu₂O (точка 1). Такой вид имеет эта схема в интервале температур 1218...1240 °С.

Ниже температуры 1218 °С область равновесия с жидкими шлаками (I) исчезает, и диаграмма принимает вид, изображённый на рис. 2в для $T = 1150$ °С. На этой схеме существуют следующие области:

V, в которой жидкий металл находится в равновесии с твёрдым купритом.

VI, в которой металл, состав которого характеризуется точкой b, находится в равновесии с твёрдыми оксидами никеля и меди.

III, в которой в равновесии с металлом находится твёрдый NiO.

В соответствии с этими схемами, по описанной выше методике, построена ПРКМ системы Cu-Ni-O и изотермы растворимости кислорода и никеля в жидкой меди (рис. 3).

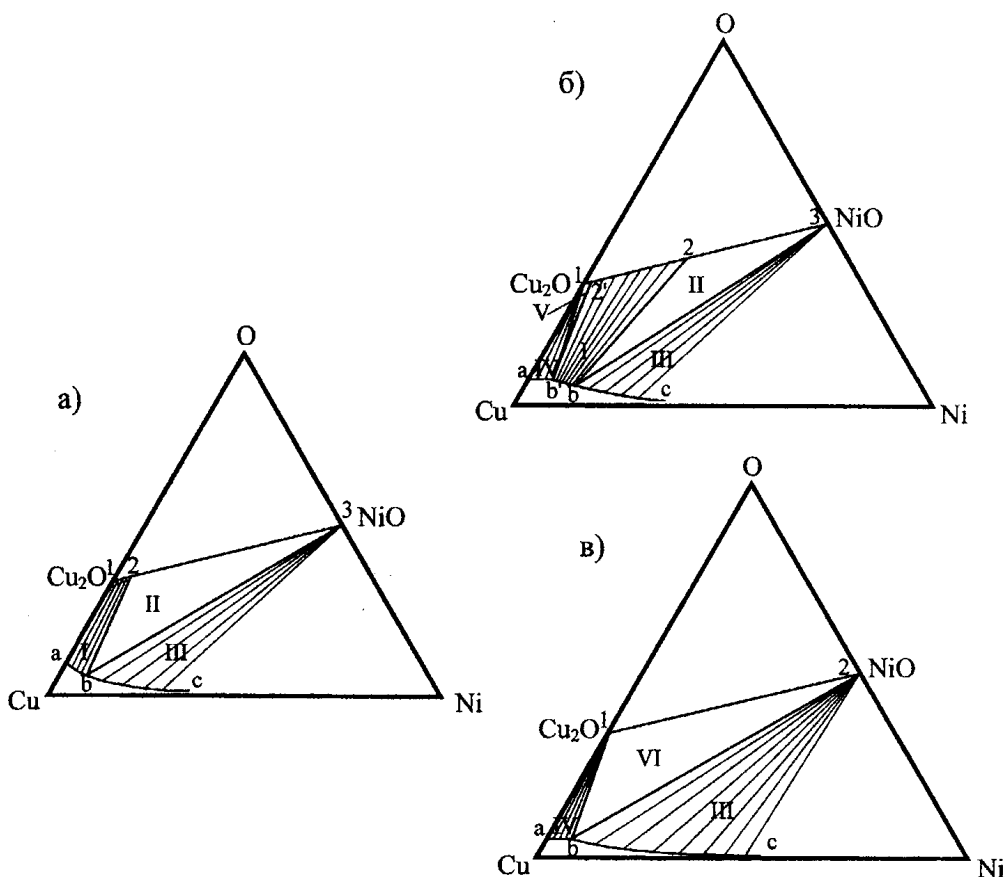


Рис. 2. Схемы фазовых равновесий в системе Cu–Ni–O при температурах 1250 °C (а), 1230 °C (б) и 1150 °C (в)

Линия а–b показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым Cu_2O и жидким шлаком (оксиды Ni и Cu). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом меди. В области II металлы находятся в равновесии с жидким шлаком. Линия б–с показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком и твёрдым оксидом никеля, а в области III жидкий металл находится в равновесии с твёрдым NiO. На линии б–d определены составы медного расплава, равновесные с твёрдыми оксидами меди и никеля. Положение линий б–с и б–d хорошо согласуется с данными, представленными в литературе.

Для проверки адекватности приведённого расчёта было экспериментально изучено равновесие между никелем и кислородом в зависимости от состава оксидной фазы. Результаты наших экспериментов, а так же данные некоторых других авторов приведены на рис. 3.

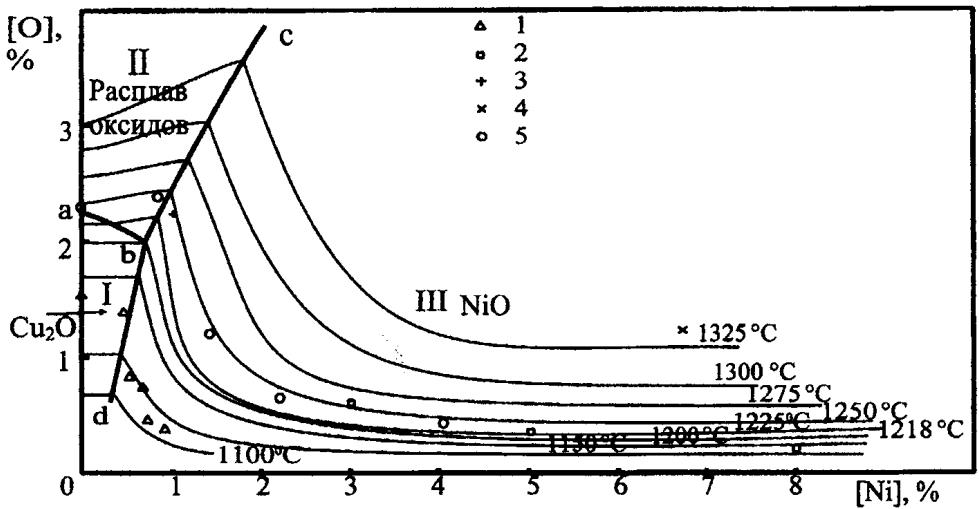


Рис. 3. ПРКМ системы Cu-Ni-O.

Экспериментальные данные: 1 – Уточкин В.В. и др., 1194 °С; 2 – Пичугин Б.А. и др., 1200 °С; 3 – Leitgeb W., 1250 °С; 4 – Leitgeb W., 1350 °С; 5 – настоящая работа, 1250 °С

Подобный вид имеют ПРКМ систем Cu-Co-O, Cu-Sn-O (рис. 4), Cu-Zn-O, Cu-Mg-O, Cu-Ca-O. Во всех этих системах медный расплав при температурах от 1100 °С до 1325 °С может находиться в равновесии или с твёрдым Cu₂O или с твёрдым оксидом примеси меди (CoO, SnO₂, ZnO, MgO, CaO), или с расплавом этих двух оксидов.

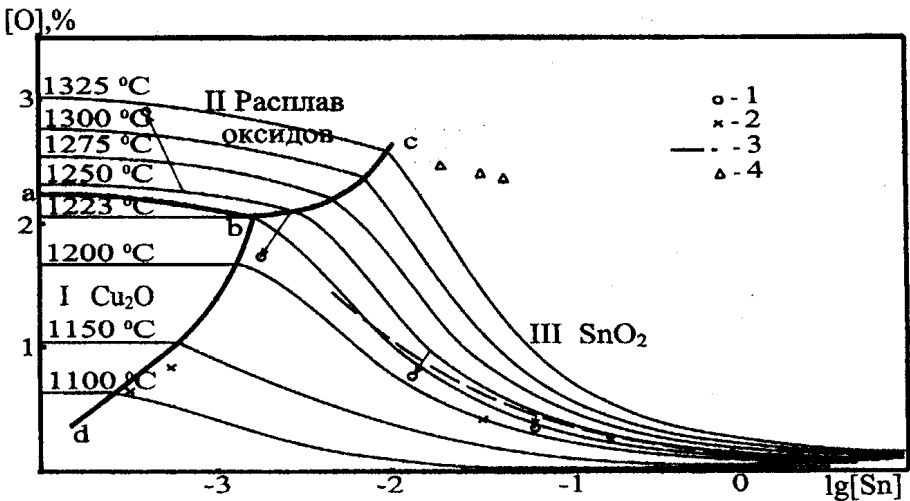


Рис. 4. ПРКМ системы Cu-Sn-O. Экспериментальные данные: 1 – настоящая работа, 1250 °С; 2-4 – данные других авторов

ПРКМ систем Cu–Pb–O, Cu–As–O, Cu–Sb–O и Cu–Bi–O имеют несколько иной вид. На рис. 5 представлена ПРКМ системы Cu–Sb–O.

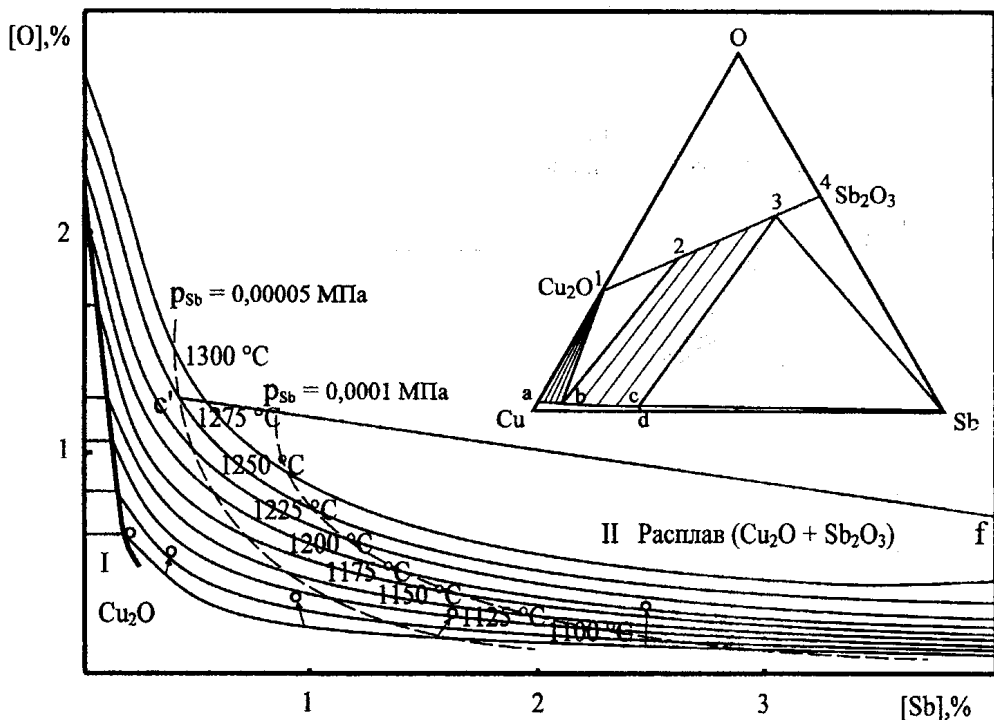


Рис. 5. ПРКМ системы Cu–Sb–O: ° – экспериментальные данные, 1100 °C

На этом же рисунке отражены результаты экспериментов, проведённых в настоящей работе, а также дана схема фазовых равновесий в данной системе при температурах от 1100 °C до 1240 °C.

В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II металл находится в равновесии с жидким шлаком.

На рис.5 приведены также изобары, политермические линии, отвечающие составам металла, равновесным с паром сурьмы при заданном её давлении. Слева от пересечения с соответствующими изобарами находится область составов металла, равновесного с конденсированными оксидными фазами. Изобары определяют предел растворимости сурьмы в меди при заданном давлении паров сурьмы. В точках пересечения изобар с изотермами в равновесии находятся жидкий металл, состав которого отражается положением точки, оксидный расплав и чистый пар сурьмы при данном фиксированном давлении. Например, в точке с' при температуре 1275 °C и давлении паров сурьмы в газовой фазе, рав-

ном 0,00005 МПа, в равновесии находятся: металл, состав которого отражает точка c' , расплав оксидов меди и сурьмы и пар сурьмы.

Помимо данной ПРКМ, изобары примесей медного расплава приводятся на ПРКМ следующих систем: Cu-As-O, Cu-Pb-O, Cu-Zn-O, Cu-Mg-O, Cu-Ca-O. Для двух первых систем приведены также изобары, характеризующие давление оксидов мышьяка и свинца соответственно.

ПРКМ системы Cu-Fe-O (рис. 6) более сложна, что объясняется, главным образом, переменной валентностью железа.

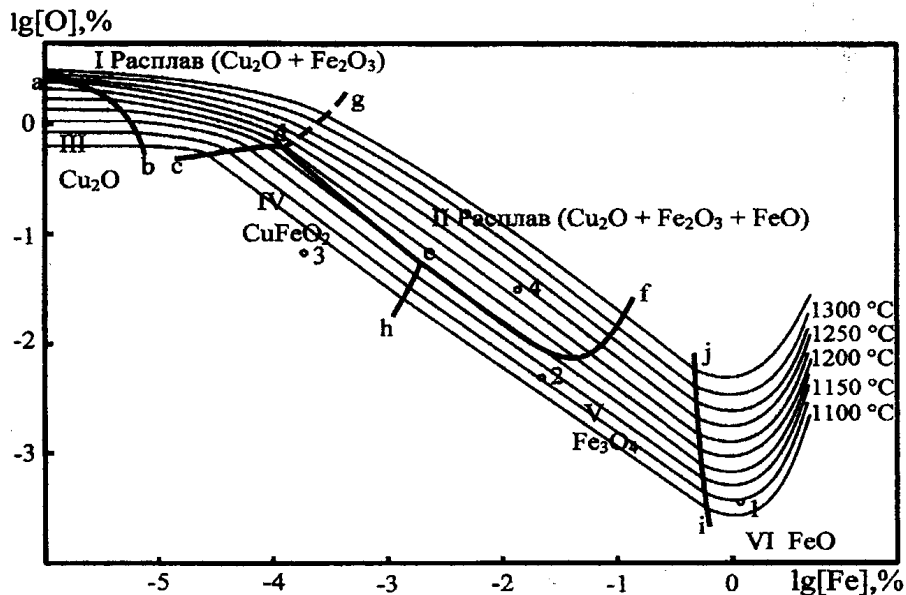


Рис. 6. ПРКМ системы Cu-Fe-O: \circ – экспериментальные данные

В области I заданы составы металла, равновесного с расплавом куприта и гематита, в области II – с расплавом оксидов меди и железа (Cu_2O , Fe_2O_3 , FeO) переменного состава, условная граница, разделяющая эти две области (d-g), соответствует появлению в расплаве ионов Fe^{2+} . В области III медь находится в равновесии с Cu_2O , в области IV – с CuFeO_2 , в области V – с Fe_3O_4 , в области VI – с FeO . На рис. 6 представлена геометрическая граница, на которой заданы составы шлаковых и оксидных фаз, равновесных с жидким металлом. Эти составы отвечают линиям a-b и c-d-e-f.

На рис.6 отражены результаты наших экспериментов. Три опыта (1-3) проводились при температуре 1100 °C, а один (4) при $T = 1225$ °C. Составы оксидных фаз практически соответствуют расчётным.

Отдельно необходимо рассмотреть ПРКМ системы Cu-S-O.

На рис. 7 изображена диаграмма фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1200$ °C. Изотерма растворимости серы и кислорода и составы газовой фазы нанесены схематично.

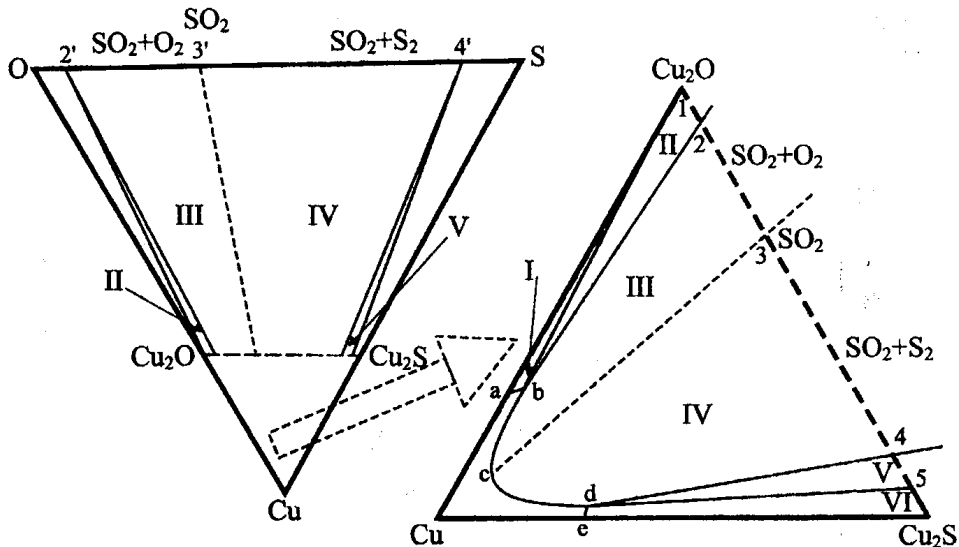


Рис. 7. Схема фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

В области I в равновесии с твёрдым Cu_2O находится металл состава a-b. В области II металл состава b находится в равновесии с твёрдым купритом и газовой фазой (смесью SO_2 с O_2) состава, соответствующего точке 2'.

Металлы на линии b-c (область III) находятся в равновесии с газом, состав которого определён на линии 2'-3', а металл, состав которого отвечает точке c, находится в равновесии с SO_2 .

В области IV в равновесии с газом (линия 3'-4') находится металл составов c-d.

При данной температуре халькозин находится в расплавленном состоянии ($T_{\text{пл}} = 1130\text{ }^\circ\text{C}$), поэтому в равновесии с жидким металлом, состав которого отражает точка d, и газом (точка 4') находится не чистый халькозин, а раствор куприта в халькозине (точка 5). Металлы на линии d-e находятся в равновесии с жидкой сульфидно-оксидной фазой, состав которой отражает линия 5-Cu₂S (область VI).

На рис. 8 построена ППКМ системы Cu-S-O, изотермы растворимости кислорода и серы в жидкой меди и изобары давления SO_2 в газовой фазе. Расчёт производился исходя из предположения, что суммарное давление газов в системе равно 0,101 МПа.

Линия 1-2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом меди и газовой смесью SO_2 с O_2 , а на линии 2-4 металл находится в равновесии с жидким Cu_2O и газом. В области I жидкий металл находится в равновесии со смесью SO_2 с O_2 , а в области II - со смесью SO_2 с S_2 . На линии 5-6 лежат составы металла, равновесные с чистым диоксидом серы. На линиях 7-8 и 8-10 показаны составы жидкого металла, находящегося в рав-

новесии с газовой смесью (SO_2 и S_2) и твёрдым (линия 7–8) или жидким (8–10) сульфидом меди.

Расчёты показывают, что с увеличением давления в системе будет происходить сближение границ 1–2–4 и 7–8–10, однако их смыкание возможно лишь при очень высоких парциальных давлениях сернистого газа (несколько тысяч атмосфер).

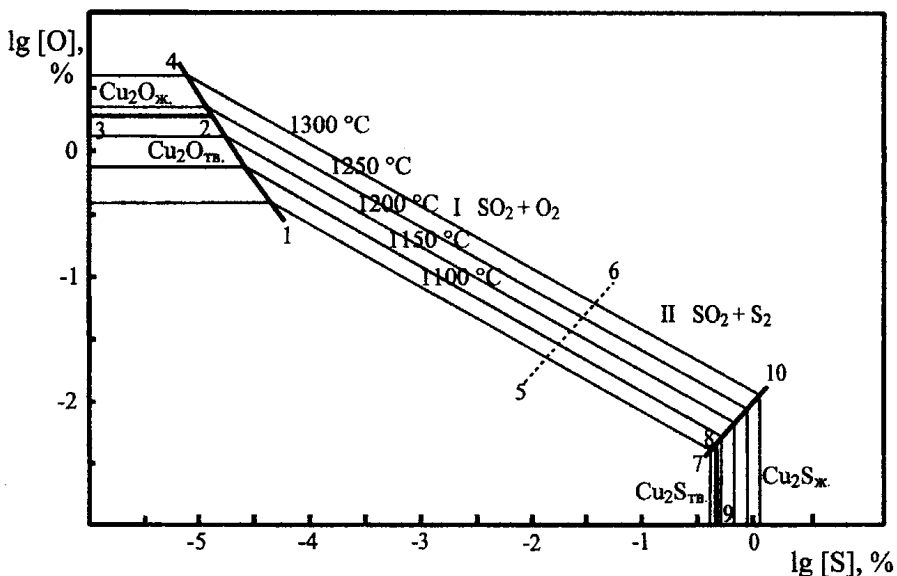


Рис. 8. ПРKM системы Cu–S–O при общем давлении газовой фазы 0,101 МПа

4. ЧЕТЫРЁХЭЛЕМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

На рис. 9 изображён рассчитанный нами на основе теории строения фаз с коллективной системой электронов фрагмент изотермического разреза фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SnO}_2$ при температуре 1250 °С. Из рисунка следует, что с увеличением содержания в системе оксида свинца происходит некоторое расширение гомогенной области жидких оксидных расплавов (на рисунке эта область ограничена стороной $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}$ концентрационного треугольника и линией а–b). Это способствует удалению оксида олова из медного расплава. За линией а–b находится обширная гетерофазная область, в которой жидкие расплавы, состав которых отражает эта линия, находятся в равновесии с твёрдым SnO_2 .

Рис. 10 отражает результаты расчёта координат поверхности растворимости компонентов в жидком металле в виде проекции на плоскость составов при 1250 °С. В области II заданы составы металла, равновесного с твёрдым диоксидом олова; в области I – с жидким шлаком, состоящим из Cu_2O , PbO и SnO_2 . Линия а'–b' показывает составы металла, равновесного с двумя этими оксидными фазами (см. линию а–b на рис. 9). Тонкими линиями на рис.10 нанесены сечения равной концентрации кислорода в логарифмической шкале.

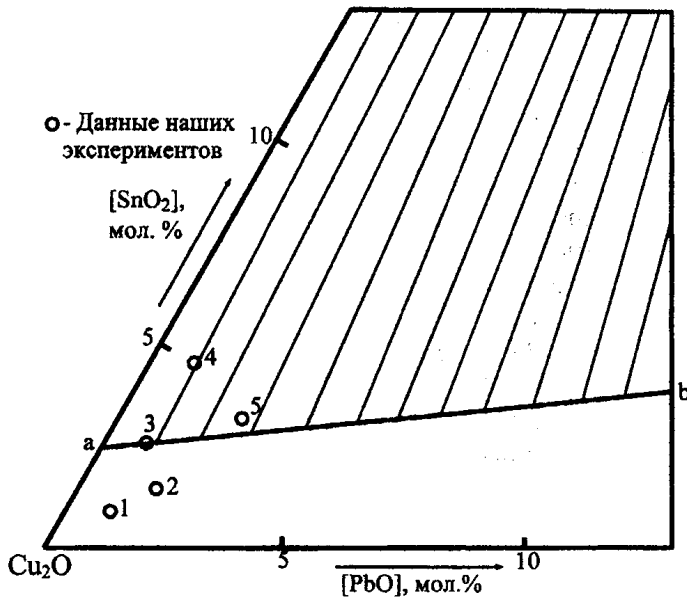


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}$ при $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$

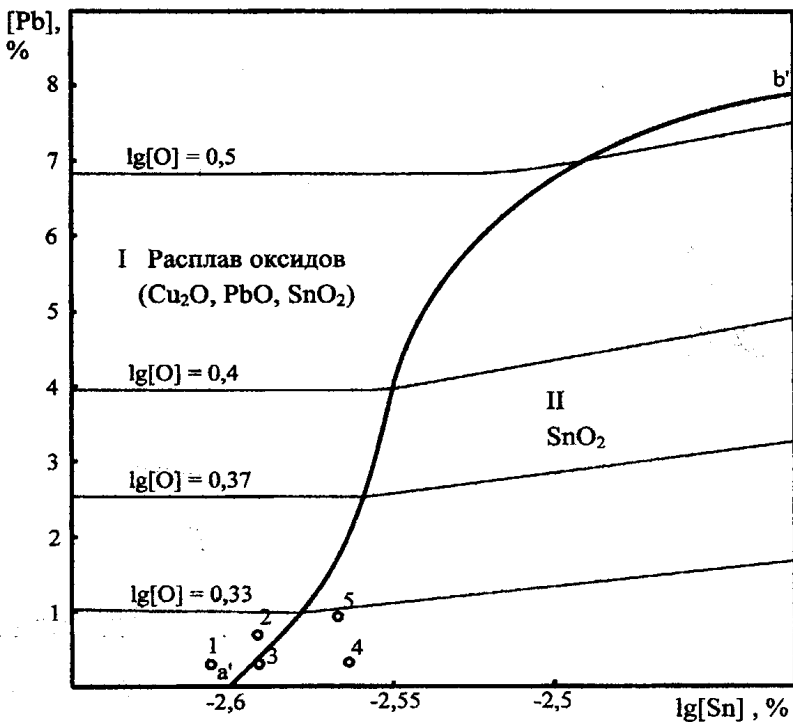


Рис. 10. ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$ при $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$

Такой вид ПРКМ связан с тем, что в системе Cu-Pb-O с увеличением содержания свинца в медном расплаве максимальная растворимость кислорода в меди растёт, а в системе Cu-Sn-O с ростом содержания олова в металле, растворимость кислорода падает. Таким образом, добавление свинца в систему Cu-Sn-O расширяет область легкоплавких составов оксидных фаз и увеличивает растворимость кислорода в меди.

Результаты экспериментального исследования этой системы проведённого автором этой работы также нашли отражение на рис. 9 (составы оксидных фаз) и 10 (составы металла). Номера точек на рис. 9 соответствуют таковым рис. 10.

Для уточнения того, как влияют на систему $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ примеси других оксидов, при помощи расчётов были построены фазовые диаграммы ряда тройных систем: $\text{Cu}_2\text{O-PbO-SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для температур 1100...1300 °С. Некоторые изотермические разрезы этих диаграмм представлены на рис. 11.

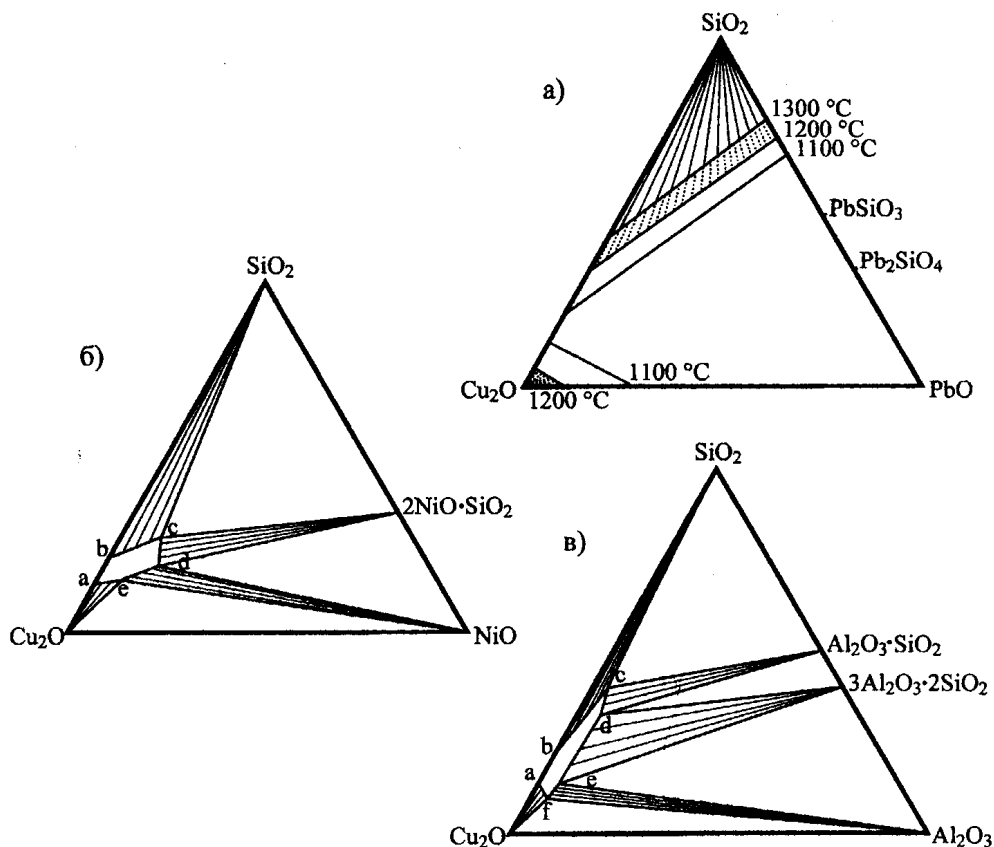


Рис. 11. Изотермические разрезы диаграмм состояния тройных оксидных систем: а) $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2\text{-PbO}$ (1100, 1200, 1300 °С); б) $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2\text{-NiO}$ (1100 °С); в) $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1100 °С)

Помимо ПРКМ системы Cu-Sn-Pb-O, были построены ПРКМ следующих четырёхэлементных систем: Cu-Fe-Si-O и Cu-Fe-Ni-O для температур 1100 и 1250 °С.

Особенностью этих систем является образование соединений, включающих в себя три элемента: фаялита (Fe_2SiO_4) в первом случае, и феррита никеля (NiFe_2O_4) во втором. Поэтому на этих ПРКМ присутствуют области, в которых жидкий металл находится в равновесии с твёрдыми фаялитом или ферритом никеля. Исключение составляет ПРКМ Cu-Fe-Si-O при $T = 1250$ °С (рис. 12), поскольку эта температура превышает температуру плавления фаялита (1220 °С).

В равновесии с металлом могут находиться четыре оксидных фазы: I – в которой металл сосуществует с оксидным расплавом, в состав которого входят ионы Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} и Si^{4+} ; II – в которой металл сосуществует с твёрдым кварцем; III – в которой металл сосуществует с магнетитом, и IV – в которой металл сосуществует с вюститом.

Как и на других подобных диаграммах, тонкими линиями нанесены сечения равной концентрации кислорода в логарифмической шкале.

На этом же рисунке отражены данные работы Багровой и др., в которой использовался шлаковый расплав, находящийся в равновесии с твёрдым кварцем при данной температуре. Видно, что данные этой работы хорошо соответствуют границе между областями I и II.

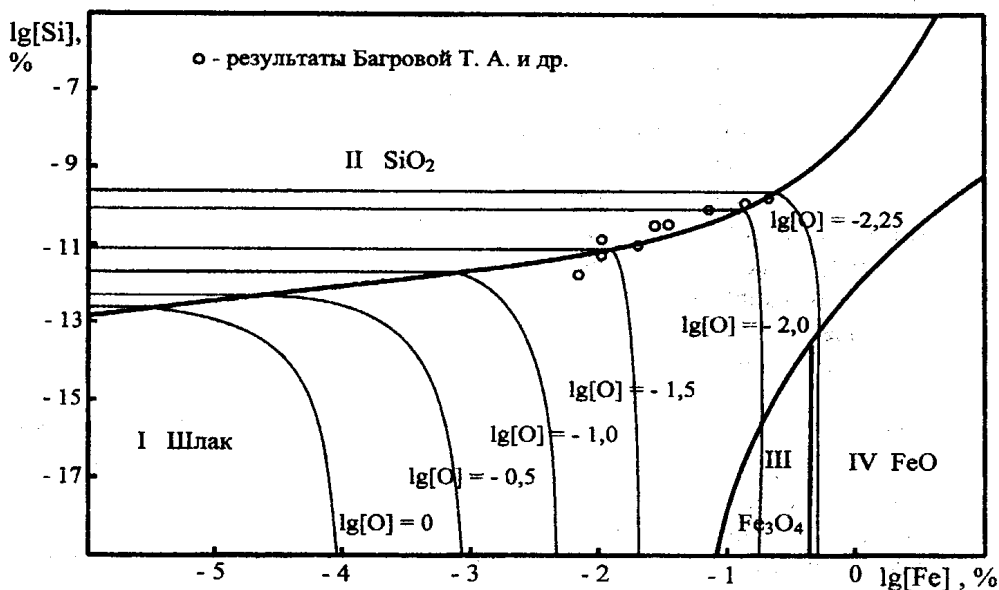


Рис. 12. ПРКМ системы Cu-Fe-Si-O при 1250 °С

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ И ОКСИДНЫМИ ФАЗАМИ В МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В работе показано, что проведённый анализ позволяет решать следующие задачи.

1. Оценить влияние температуры на природу окислительных процессов в расплавах на основе меди.
2. Определять порядок окисления примесей черновой меди.
3. Определять минимальное значение концентрации удаляемого из меди элемента при заданном составе шлака.
4. Определять, при каком содержании в шлаке тот или иной шлаковый компонент выделяется в самостоятельную твёрдую фазу.

Термодинамическая модель, которая бы адекватно описывая состояние равновесия между жидким металлом и оксидными фазами, реализующееся в результате взаимодействия между кислородом, растворённым в медном расплаве, и другими примесями, позволяла бы решать эти задачи, была бы полезна для рационального выбора технологических параметров процесса окислительного рафинирования черновой меди от присутствующих в ней примесей.

В данной работе предпринимается попытка создания такой модели. Построение модели основывалось на использовании теории строения фаз с коллективной системой электронов, температурных зависимостей констант равновесия реакций между компонентами черновой меди и шлакового расплава и методе параметров взаимодействия.

С использованием соответствующих термодинамических функций создана программа для ЭВМ на языке программирования Q-Basic, позволяющая, используя данные об исходном составе черновой меди, исходном составе шлака, температуре и количестве добавленного в систему кислорода (в виде Cu_2O), рассчитать количество и состав оксидных фаз, а также состав расплава меди, которые будут находиться в равновесии друг с другом после введения в систему добавочного кислорода.

Для облегчения экспериментальной проверки действия модели число элементов в системе было нами ограничено. Мы сочли возможным принять, что в состав медного расплава, помимо собственно меди и растворённого в ней кислорода, входят никель, олово, свинец, цинк, железо, сурьма, кремний и алюминий. В состав оксидных фаз входят оксид меди и оксиды всех элементов растворённых в медном расплаве.

Алгоритм моделирования взаимодействий в многоэлементных системах, использованный в данном случае для анализа пирометаллургического рафинирования меди, после внесения небольших поправок может быть использован для анализа раскисления меди и процесса плавки медных сплавов. Принципиальным отличием этого алгоритма от других методик моделирования в аналогичных системах является возможность учёта фазового состава оксидной составляющей системы. В других моделях оксидная составляющая рассматрива-

ется или как гомогенный расплав, или как чистый твёрдый оксид. Наш метод позволяет проводить расчет, учитывающий возможность сосуществования оксидного расплава и твёрдых оксидов. Такая особенность, помимо прочего, позволяет использовать данный алгоритм (после внесения в него непринципиальных изменений) для расчёта ПРКМ многоэлементных систем.

Не существует принципиальных трудностей для совершенствования этой программы как в сторону приближения к реальным условиям проведения технологических процессов (с этой целью может быть увеличено число элементов в системе, учтён состав газовой фазы и пр.), так и в сторону повышения термодинамической корректности проводимых расчётов.

Для проверки адекватности приведённого расчета 100 граммов медного сплава заданного состава и 4 грамма смеси оксидов расплавились в алундовом тигле. После достижения температуры 1200 °С расплав выдерживался в атмосфере аргона 15 минут. Введение в расплав кислорода проводилось путём добавления Cu_2O (х.ч.). Затем тигель закрывался и выдерживался при постоянной температуре в атмосфере аргона в течении 2 часов. Каждый опыт проводился три раза.

После этого образец закаливали в воде, оксидную плёнку растворяли и анализировали на содержание элементов-примесей, меди и кислорода. Содержание примесей в металле определялось химическими методами, а кислорода – металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете.

Несмотря на ряд допущений, сделанных в ходе работы над созданием модели, результаты расчёта хорошо соответствуют данным эксперимента.

ВЫВОДЫ

1. Обобщён и систематизирован материал по термодинамике реакций взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе меди с кислородом.

2. Уточнены значения энергетических параметров теории фаз с коллективной системой электронов, используемые для расчёта активностей компонентов оксидных расплавов на основе Cu_2O .

3. Уточнены, оптимизированы, а в ряде случаев получены на основе термодинамических данных, опубликованных в литературе, температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия между кислородом и примесями в жидкой меди.

4. На основе анализа экспериментальных данных подобраны значения температурных зависимостей параметров взаимодействия e_R^O в жидкой меди.

5. С использованием теории регулярных растворов оценены параметры взаимодействия e_R^R в жидкой меди.

6. При помощи теории строения фаз с коллективной системой электронов, с использованием уточнённого набора значений энергетических параметров элементов установлены координаты линий ликвидус оксидных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$

(R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, As, Sb, Bi, Si, Al, Ca, Mg), а также координаты изотермических сечений тройных диаграмм для ряда оксидных систем – $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SnO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

7. Впервые в достаточно широком интервале составов и температур построены ППКМ тройных систем $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, As, Sb, Bi, Si, Al, Ca, Mg, S), а также систем $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Fe}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Fe}-\text{O}$. Таким образом, проанализирован процесс взаимодействия кислорода с примесями, растворёнными в медном расплаве, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами и газовой фазой.

8. Проведены экспериментальные исследования систем $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (R – Ni, Pb, Sn, Zn, Fe, Co, Sb) и $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$. Установлено соответствие результатов эксперимента с полученными расчётными данными.

9. С использованием соответствующих термодинамических функций создана программа для ЭВМ, позволяющая, используя данные об исходном составе черновой меди, исходном составе шлака, температуре и количестве добавленного в систему кислорода (в виде Cu_2O), рассчитать количество и состав оксидных фаз, а также состав расплава меди, которые будут находиться в равновесии друг с другом после введения в систему добавочного кислорода.

10. Проведены эксперименты, моделирующие взаимодействия, происходящие в ходе рафинирования меди. При сравнении экспериментальных данных с результатами расчета наблюдалось хорошее соответствие.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ процесса рафинирования металлических расплавов диаграммным методом // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XI международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 42–44.

2. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Моделирование термодинамики окислительного рафинирования меди // Международный конгресс 300 лет Уральской металлургии: Цветная металлургия – производство меди, никеля, титана и других цветных металлов: Сборник тезисов докладов. – Верхняя Пышма: АООТ «Уралэлектромедь»: Изд-во УГТУ–УПИ, 2001. – С. 42.

3. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Расчёт активностей компонентов медеарафинировочных шлаков в приближении теории строения фаз с коллективной системой электронов // Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Т.1. Теоретическое изучение металлических и оксидных расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 50–51.

4. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Уточнение значений энергетических параметров теории строения фаз с коллективной системой электронов // Совершенствование наукоёмких технологий и конструкций: Сборник научных трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 134–136.

5. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ при температурах 1100...1300 °С // Совершенствование наукоёмких

технологий и конструкций: Сборник научных трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 137–140.

6. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Распределение компонентов между медью и шлаковым расплавом // Совершенствование наукоёмких технологий и конструкций: Сборник научных трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 140–142.

7. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Me}_n\text{O}_m$, где Me – Al, Ca, Pb, Ni // Совершенствование наукоёмких технологий и конструкций: Сборник научных трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 150–151.

8. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамика взаимодействия кобальта с кислородом в жидкой меди // Известия Челябинского научн. центра РАН. – 2001. – № 4 – С.13–18: www.sci.urg.ac.ru.

9. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ системы Cu–Fe–O при температурах 1100–1300°C // Известия Челябинского научн. центра РАН. – 2002. – № 1 – С.7–12: www.sci.urg.ac.ru.

10. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Взаимодействие никеля с кислородом в жидкой меди // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 2 – С.10–13.

11. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов растворённых в жидкой меди с кислородом // Известия вузов. Цветная металлургия. – в печати.

Трофимов