

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ И СОПРЯЖЕННЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМЕ Cu-Co-O*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

В черновой меди, подвергающейся окислительному рафинированию, содержится мало кобальта. Значение коэффициента распределения этого элемента между шлаком и металлом достаточно велико (согласно работе [1] - более 500), поэтому кобальт хорошо ошлаковывается еще на стадии конвертирования черновой меди.

Тем не менее, кобальт упоминается рядом авторов [2, 3] в качестве элемента, загрязняющего черновую медь, поэтому мы сочли необходимым проанализировать термодинамику взаимодействия кобальта и кислорода в жидкой меди, равновесной с оксидными фазами системы Cu-Co-O в рамках подхода, связанного с построением поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM).

Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах компонентов системы Cu-Co-O связаны, в основном, с определением влияния кобальта на активность кислорода в жид-

кой меди [4-7]. В работах [1, 4] приведены значения, характеризующие зависимость констант равновесия реакций взаимодействия кобальта с кислородом в жидкой меди, находящейся в равновесии с оксидом кобальта.

В литературе нет информации относительно диаграммы состояния двойной системы Cu₂O-CoO. По аналогии с двойной системой Cu₂O-NiO можно предположить, что это система эвтектического типа, в которой не образуется сложных оксидов. Для расчета диаграммы состояния системы Cu₂O-CoO (рис. 1) в работе использовалось приближение теории совершенных ионных растворов.

Химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны реакциями образования твердых оксидов меди и кобальта, а также жидких оксидов этих элементов - компонентов оксидного расплава (табл. 1).

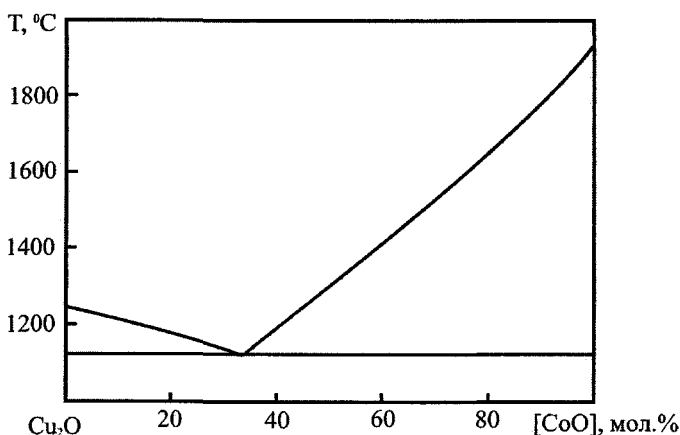


Рис. 1. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu₂O-CoO

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

| Процесс | K - константа равновесия; a - активность, мас.% | Температурная зависимость $\lg K$ |
|---|---|-----------------------------------|
| $(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$ | $- 3\ 140 / T + 2,250$ |
| $/\text{Cu}_2\text{O}/ = 2\text{Cu} + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]}$ | $- 6\ 500 / T + 4,468$ |
| $(\text{CoO}) = [\text{Co}] + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]} / a_{(\text{CoO})}$ | $- 8\ 278 / T + 4,474$ |
| $/\text{CoO}/ = [\text{Co}] + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]}$ | $- 10\ 903 / T + 5,663$ |

* Работа проведена при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-08-00365).

Параметры взаимодействия первого порядка, использованные для расчета активностей компонентов медного расплава, представлены в табл. 2.

ПРКМ системы Cu-Co-O и изотермы растворимости кислорода с кобальтом в жидкой меди приведены на рис. 2. Линия a-b показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и жидким шлаком (оксиды Co и Si). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, а в области II - составы металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком. Линия b-c показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком и твердым оксидом кобальта. Область III демонстрирует составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO. На линии b-d определены составы медного расплава, равновесные с твердыми оксидами меди и кобальта.

На рис. 2 приведены результаты проведенных нами экспериментов, а также данные экспериментов других авторов [8, 9]. Составы оксидных фаз в наших экспериментах, рассчитанные по данным о содержании меди в оксидной фазе, приведены в табл. 3.

Выводы

1. Предложены значения термодинамических параметров, позволяющие рассчитывать равновесные составы жидкой меди и сопряженных с ней неметаллических фаз в системе Cu-Co-O для температур 1100-1300 °C.

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

3. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидкой меди

| e'_j | Температурная зависимость | e'_j | Температурная зависимость |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| e_{O}^{O} | $-630 / T + 0,327$ | e_{Co}^{O} | $-550 / T$ |
| $e_{\text{Co}}^{\text{Co}}$ | $227 / T + 0,018$ | e_{O}^{Co} | $-300 / T$ |

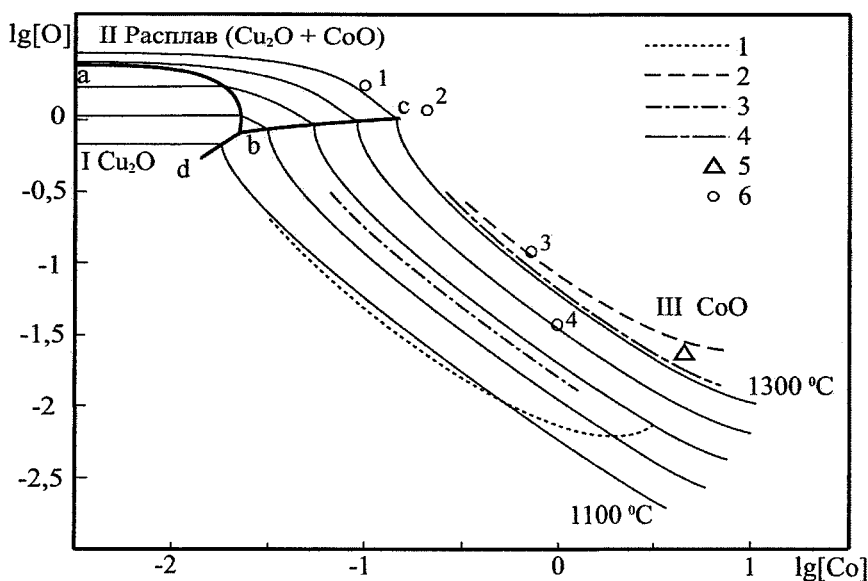


Рис. 2. ПРКМ системы Cu-Co-O:

1 – экспериментальные данные У. Куксмана и К. Гейслера [8], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1100$ °C; 2 – экспериментальные данные У. Куксмана и К. Гейслера [8], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1200$ °C; 3 – расчет по константе равновесия Т. Оиши и др. [9], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1100$ °C; 4 – расчет по константе равновесия Т. Оиши и др. [9], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1200$ °C; 5 – данные Т. Оиши и др. [9], для $T = 1300$ °C; 6 – экспериментальные данные настоящей работы, $T = 1250$ °C.

Таблица 3

Составы оксидных фаз, равновесных с жидким металлом

| Содержание, мол.% | Точка 1 | Точка 2 | Точка 3 | Точка 4 |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| [Cu_2O] | 54,8 | 29,9 | 0,2 | 0,25 |
| [CoO] | 45,2 | 70,1 | 99,8 | 99,75 |

Литература

1. Козлов, В.А. Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов. — М.: Металлургия, 1992. — 268 с.

2. Аглицкий, В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди / В.А. Аглицкий. — М.: Металлургия, 1971. — 320 с.

3. Основы металлургии. Т. II: Тяжелые металлы / отв. ред. Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стрингин, А.В. Троицкий. — М.: Металлургиздат, 1962. — 792 с.

4. Куликов, КС Раскисление металлов / КС. Куликов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.

5. Пичугин, Б.А. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Б.А. Пичугин, Б.В. Линчевский, В.М. Чурсин // Металлы. — 1974. — № 3. — С. 87-90.

6. Taskinen, P. Solution thermodynamics of oxygen and solubility of cobalt in dilute liquid copper-cobalt-oxygen alloys at 1100-1225 C / P. Taskinen // Scan. J. Met. — 1980. — 9, № 2. — P. 91-95.

7. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Д.Д. Сафаров, А.А. Белоусов, ВТ. Щечка, В.И. Филипов // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов: сб. науч. тр. — Свердловск: УНЦАН СССР, 1983. — С. 80-89.

8. Kuxmann U. Die Gleichgewichte zwischen Kobalt und festem Kobalt(II)-oxid bzw. Kobaltoxidhaltigen Schlacken / U. Kuxmann, K. Geissler // Erzmetall. — 1977. — № 7-8. — С 317-325.

9. Oishi, T. Термодинамика жидких сплавов Cu-Co / T. Oishi, K. Оно, J. Morivata // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). — 1981. — 45, № 11. — С. 1126-1129.