

УДК 669.15–536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА С КИСЛОРОДОМ В ЖИДКОЙ МЕДИ

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов
e-mail: tea@zb-susu.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 24 января 2001 г.

Для улучшения технологических параметров процесса окислительного рафинирования черновой меди от присутствующего в ней кобальта, необходимы сведения о термодинамических характеристиках компонентов системы Cu—Co—O, в том числе о равновесных концентрациях кобальта и кислорода в жидкой меди.

Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах компонентов системы Cu—Co—O весьма ограничены и связаны в основном с определением влияния кобальта на активность кислорода в жидкой меди [1–5]. В настоящей работе предпринята попытка, путем термодинамического расчета построить диаграммы, отражающие связь содержания кислорода и кобальта в жидкой меди, находящейся в равновесии с различными оксидными фазами.

Химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны следующими реакциями:



Константы равновесия реакций (1)–(4) с учетом абсолютного преобладания меди в медном расплаве ($a_{Cu} = 1$) можно записать в следующем виде:

$$K(1) = a_{[O]} / a_{(Cu_2O)};$$

$$K(2) = a_{[O]};$$

$$K(3) = a_{[O]} \cdot a_{[Co]} / a_{(CoO)};$$

$$K(4) = a_{[O]} \cdot a_{[Co]},$$

где $a_{[O]}$, $a_{[Co]}$, $a_{(Cu_2O)}$, $a_{(CoO)}$ — соответственно активности кислорода и кобальта в жидкой меди, и активности оксидов меди и кобальта в шлаковом расплаве.

Зависимости этих констант равновесия от температуры, используемые в расчете, представлены следующими соотношениями [1, 6]:

$$\lg K(1) = -3640/T + 2,555; \quad (5)$$

$$\lg K(2) = -6500/T + 4,468; \quad (6)$$

$$\lg K(3) = -8650/T + 5,303; \quad (7)$$

$$\lg K(4) = -10903/T + 5,663. \quad (8)$$

В приближении Вагнера активности компонентов жидкой меди:

$$\lg a_{[O]} = \lg [O] + e_O^O [O] + e_{Co}^{Co} [Co]; \quad (9)$$

$$\lg a_{[Co]} = \lg [Co] + e_{Co}^{Co} [Co] + e_{Co}^O [O]. \quad (10)$$

Температурные зависимости параметров взаимодействия:

$$e_O^O = -630/T + 0,327; \quad (11)$$

$$e_{Co}^{Co} = -56/T; \quad (12)$$

$$e_O^{Co} = -300/T; \quad (13)$$

$$e_{Co}^O = -1100/T. \quad (14)$$

Зависимость (11) получена в работе [3], а формулы (13), (14) из приведенного в монографии [7] значения $e_O^{Co} = -0,18$ для $T = 1400$ °С по формулам:

$$e_{O(T)}^{Co} = e_{O(1673)}^{Co} \cdot 1673/T,$$

$$e_{Co}^O \approx A(Co) \cdot e_O^{Co} / A(O).$$

Параметр e_{Co}^O был оценен на основе теории регулярных растворов по тепловому эффекту реакции растворения кобальта в меди [6].

Активности оксидов меди и кобальта в оксидном расплаве рассчитывались по теории расплавов с коллективной системой электронов [8—11]:

$$a_{Cu_2O} = a_{Cu}^2 \cdot a_O; \quad (15)$$

$$a_{CoO} = a_{Co} \cdot a_O, \quad (16)$$

где a_{Cu} , a_{Co} , a_O — атомные активности соответствующих элементов в шлаке, которые рассчитываются, согласно теории А.Г. Пономаренко, следующим образом:

$$a_i = C_i \Psi_i; \quad (17)$$

$$\Psi_i = \left(\sum_{j=1}^k C_j \exp(-E_{ij}/RT) \right)^{-1}; \quad (18)$$

$$E_{ij} = 1/2 (X_i^{1/2} - X_j^{1/2})^2, \quad (19)$$

где C_i , C_j — атомные доли элементов в шлаке; R — универсальная газовая постоянная ($R = 0,00831$ кДж/моль); T — температура (К); X_i , X_j — энергетические параметры элементов, из которых образуются шлак.

Проведенный нами расчет с использованием данных работ [5, 12, 13] показывает, что наилучшие результаты наблюдаются при следующих значениях энергетических параметров: $X_{\text{Cu}} = 418$ кДж, $X_{\text{Co}} = 422,5$ кДж, $X_{\text{O}} = 907$ кДж. Эти значения были использованы нами в дальнейших расчетах.

Используя рассчитанную нами диаграмму состояния Cu_2O — CoO (рис. 1) и зависимости (15)—(19), вычислялись активности компонентов шлаковых расплавов. Затем, используя метод, описанный в работе [14] и температурные зависимости констант равновесия (5)—(8), рассчитывались равновесные активности кислорода и кобальта в жидкой меди, а после этого решением уравнений (9) и (10) с помощью температурных зависимостей параметров взаимодействия (11)—(14) находились концентрации кобальта и кислорода в жидкой меди, равновесной с соответствующей оксидной фазой.

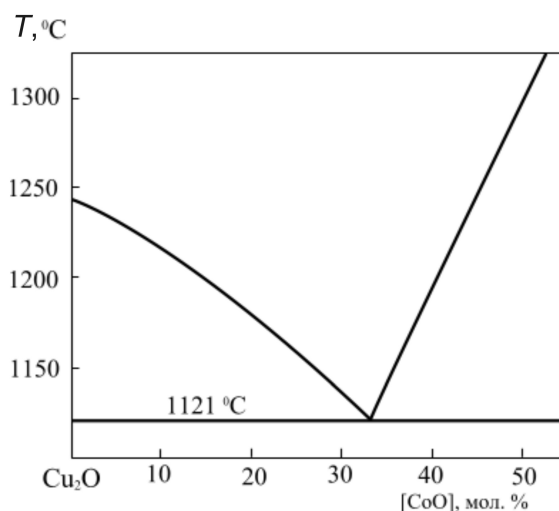


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu_2O — CoO

На рис. 2 показана схема фазовых равновесий в системе Cu — Co — O при $T = 1230$ °С. Изотерма растворимости кобальта и кислорода нанесена условно. Составы равновесных оксидных фаз нанесены без учета отклонения от стехиометрии в системе Cu — O .

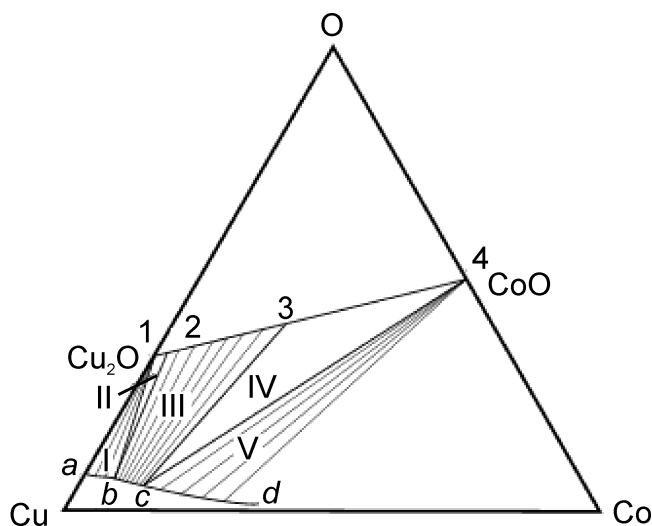


Рис. 2. Схема фазовых равновесий в системе Cu — Co — O при $T = 1230$ °С

В области I в равновесии находится металл состава a — b и твердый куприт (Cu_2O). В области II металл состава b находится в равновесии с жидким шлаком (точка 2) и твердым Cu_2O (точка 1). В области III металл на b — c находится в равновесии с жидким шлаком. В области IV металл состава c находится в равновесии с жидким шлаком (точка 3) и твердым CoO (точка 4). И, наконец, в области V металл на c — d находится в равновесии с оксидом кобальта.

На рис. 3 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРКМ) на плоскость составов системы Cu—Co—O и изотермы растворимости кислорода с кобальтом в жидкой меди.

Линия 1—2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и жидким шлаком (оксиды Co и Cu). В области I определены составы металла находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II металл находится в равновесии с жидким шлаком. Линия 2—3 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком и твердым оксидом кобальта, а в области III жидкий металл находится в равновесии с твердым CoO . На линии 2—4 определены составы медного расплава равновесные с твердыми оксидами меди и кобальта.

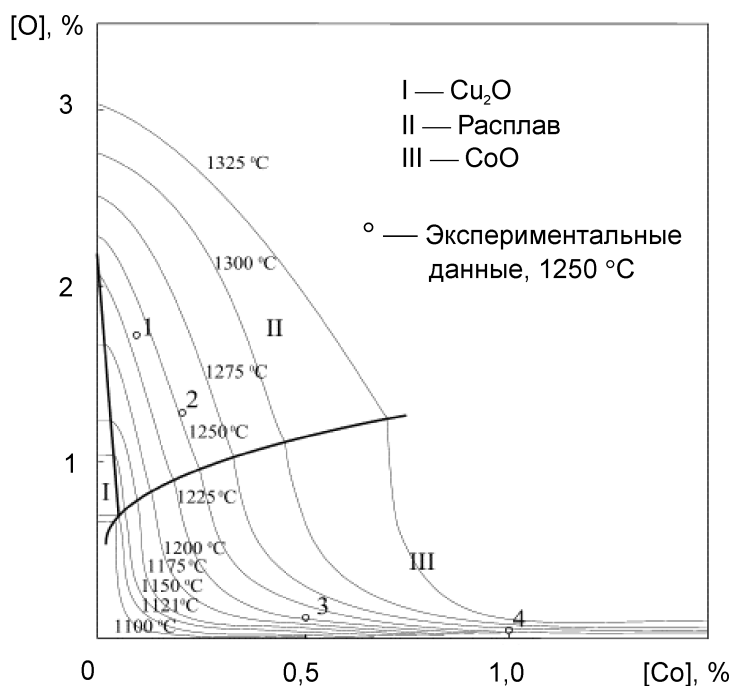


Рис. 3. ПРКМ системы Cu—Co—O

Для проверки адекватности приведенного расчета было экспериментально изучено равновесие между кобальтом и кислородом в зависимости от состава оксидной фазы. С этой целью в алундовые тигли помещали:

1) 10 грамм смеси меди (о. с. ч.), закиси меди (х. ч.) и предварительно подготовленного медно-кобальтового сплава (3,75 %). Содержание компонентов в навеске были таковы, что соответствовали рассчитанным концентрациям Co и O в меди при $T = 1250$ °C.

2) 2 грамма оксидов, которые согласно расчетам должны быть в равновесии с жидким металлом: в первом и во втором тигле это было 2 грамма смеси Cu_2O (х. ч.) и CoO (ч. д. а.) состав которых должен находится в равновесии с медью, в третьем и четвертом — CoO .

После этого тигли плотно закрывали, помещали в печь сопротивления и выдерживали в течение двух часов при температуре 1250 °C в атмосфере CO_2 . Затем образцы закаливали в воде и механически разделяли застывший металл, шлак и материал тигля.

Образцы шлака анализировали гравиметрическим методом на медь, кобальт и кислород [15]. Содержание кислорода в металле определялось металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете [16]. Концентрация кобальта в металле определялась фотометрически. Результаты наших экспериментов приведены на рис. 3.

Составы оксидных фаз практически не отличаются от исходных: в первом опыте (точка 1) содержание меди в оксидной фазе 43 %. Во втором опыте (точка 2) в равновесии с металлом находится жидкий шлак (меди 26 %). В третьем и четвертом опытах в равновесии с металлом находится оксид кобальта (Cu — 0,2 ат. % и 0,25 ат. % соответственно).

Заключение

Посредством термодинамических расчетов построена ПРКМ для системы Cu—Co—O, которая может быть использована для анализа процесса окислительного рафинирования меди. Экспериментально подтверждена адекватность использованной методики расчета.

Список литературы

1. Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н. Рафинирование меди. — М.: Металлургия, 1992. — 268 с.
2. Taskinen P. Solution Thermodynamics of Oxygen and Solubility of Cobalt in Dilute Liquid Copper–Cobalt–Oxygen Alloys at 1100–1225 °C // *Scan. J. Met.* — 1980. — 9, №2. — P. 91–94.
3. Пичугин Б.А., Линчевский Б.В., Чурсин В.М. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах // *Металлы.* — 1974. — № 3. — С. 87–93.
4. Сафаров Д.Д., Белоусов А.А., Щечка В.Г., Филиппов В.И. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах // *Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов.* — УНЦ АН СССР. — 1983. — С. 80–89.
5. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 712 с.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
7. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. — М.: Металлургия, 1986. — 222 с.
8. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. I. Свободная энергия фазы // *Журнал физической химии.* — 1974. — Т. 48, вып. 7. — С. 1668–1671.
9. Пономаренко А.Г., Мавренова Э.П. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. II. Оценка энергетических параметров // *Журнал физической химии.* — 1974. — Т. 48, вып. 7. — С. 1672–1675.
10. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. III. Химические потенциалы и электронное строение фазы // *Журнал физической химии.* — 1974. — Т. 48, вып. 8. — С. 1950–1953.
11. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах // *Ж. физ. химии.* — 1974. — Т. 48, вып. 8. — С. 1954–1957.
12. Бурылев Б.П., Цемехман Л.Ш., Рябко А.Г. Уравнения для описания термодинамической активности компонентов в системе FeS—Cu₂S // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия.* — 1989. — № 1. — С. 144–145.
13. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. — Л.: Наука, 1969. — Т. 1. — 821 с.
14. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. — М.: Металлургия, 1993. — 144 с.
15. Мусакин А.П. Таблицы и схемы аналитической химии. — Л.: Химия, 1971. — 128 с.
16. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. — М.: Металлургия, 1979. — 336 с.