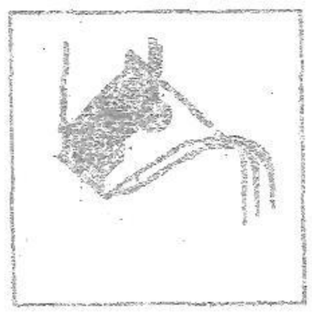


МЕТАЛЛУРГИЯ

Т.А. Орлова

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АССОЦИАТЫ ОКСИД-СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Термодинамические расчеты, выполненные на ЭВМ по предлагаемой методике, определили возможность прогнозирования степени сернокислотного разложения ассоциатов оксид-сульфид железа различного состава и соотношения фаз. Показана высокая вероятность существования гальванических взаимодействий между составляющими ассоциатов при их растворении.

The computer thermodynamic calculation according to the technique suggested determined the possibility to predict the level of sulphuric decomposition of oxide-sulfide iron associates (with different composition and phase correlation). The high probability of the extence of galvanic interactions between associates components in the process of their dissolution is shown.

В большинстве пирометаллургических процессов образуются продукты, содержащие ассоциаты оксид-сульфид железа с разнообразным составом и соотношением индивидуальных фаз. Последующее выщелачивание таких продуктов может приводить к частичному или полному разложению ассоциатов, что, в свою очередь, определит выбор варианта технологии переработки исходных материалов.

Целью настоящей работы явилось прогнозирование растворимости ассоциатов оксид-сульфид железа на базе термодинамической оценки равновесий в гетерогенной системе $Fe_{1-x}0$ - FeS_{1+x} - H_2SO_4 - H_20.

Расчет термодинамических параметров был проведен на ЭВМ с использованием программного комплекса "EQSOL" [5] с предварительной экспертизой имеющейся термодинамической информации по рассматриваемым в работе соединениям.

Исходные данные для расчета, задаваемые в матричном виде, включали в себя предполагаемый состав исследуемой системы, базисные компоненты и условия материального баланса при переменных значениях параметров состояния.

Выходные данные представляли собой значения равновесных, с исходной твердой фазой концентраций ферроионов в растворе(выраженных в $\lg m_{Fe}$, где m - моляльная концентрация, моль/1000 г раствора) и соответственно отражали влияние различных факторов на растворимость ассоциата $Fe_{1-x}0$ - FeS_{1+x} в серной кислоте.

Расчет был проведен для ассоциатов на основе соединений FeS_2 , FeS, $FeS_{1,12}$ и Fe_3O_4, FeO в интервалах температур 298-373 К и кислотностей 5-200 кг/м^3.

Предварительно была показана надежность выбранного метода расчета, основанная на идентичности закономерностей, выявленных при анализе результатов термодинамической оценки растворимости индивидуальных фаз (см.таблицу) по работе [5], и литературных данных, касающихся химических аспектов данного вопроса [1, 2, 6-8].

Влияние температуры и кислотности раствора на значения равновесной, с исходной твердой фазой концентраций ферроионов $\lg m_{Fe^{2+}}$

Фаза	t, °C	Концентрация серной кислоты, кг/м^3				
		5	20	50	100	200
Fe_30_4	25	1,94	1,26	0,85	0,53	0,20
	50	1,98	1,28	0,87	0,56	0,23
	75	2,01	1,30	0,89	0,58	0,25
	100	2,03	1,31	0,90	0,59	0,26
Fe0	25	1,88	1,21	0,81	0,49	0,16
	50	1,92	1,24	0,83	0,51	0,19
	75	1,95	1,26	0,85	0,53	0,21
	100	1,97	1,27	0,86	0,55	0,23
FeS_2	25	4,53	4,51	4,49	4,46	4,41
	50	4,51	4,49	4,46	4,43	4,37
	75	4,49	4,47	4,43	4,40	4,33
	100	4,48	4,45	4,41	4,38	4,31
FeS	25	2,03	1,30	0,91	0,61	0,30
	50	2,07	1,34	0,96	0,66	0,37
	75	2,09	1,37	1,00	0,70	0,41
	100	2,11	1,39	1,02	0,73	0,43

Анализ результатов расчетов показал, что при соответствии состава сульфида формуле FeS_2 растворимость ассоциатов независимо от состава оксидной фазы была чрезвычайно мала и инвариантна кислотности раствора и температуре.

Снижение индекса при сере в формуле сульфида (до состава FeS) увеличивало степень разложения ассоциатов. Так, для массовой доли сульфида $m_c = 0,75$ при внешних постоянных параметрах $t = 100\ ^0C$ и $[H_2SO_4] = 20$ кг/м^3 значения $-\lg m_{Fe^{2+}}$ для ассоциатов $Fe0 - FeS_2$, $Fe0 - FeS_{1,12}$ и $Fe0 - FeS$ составили 4,25; 1,60 и 1,38 соответственно. Увеличение концентрации серной кислоты в 10 раз повышало растворимость ассоциатов $Fe0 - FeS_{1+x}$, где $x \leq 0,12$, на один порядок.

Во всех случаях было обнаружено снижение растворимости ассоциатов с увеличением в них доли сульфидной фазы.

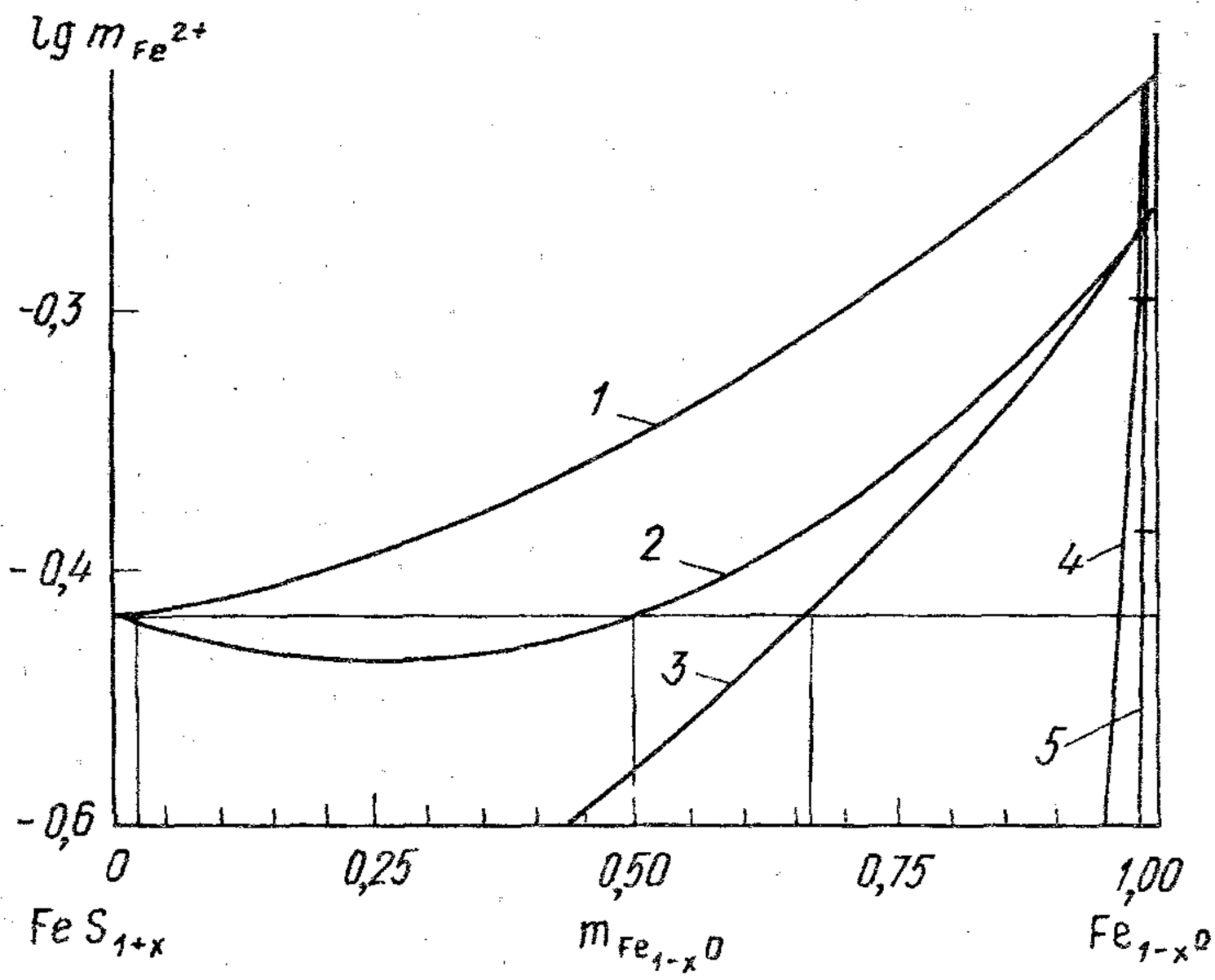
Влияние состава оксидной фазы не сказывалось на растворимости ассоциатов $Fe_{1-x}0 - FeS_2$.

В то же время для ассоциатов $Fe_{1-x}0 - FeS$ ($FeS_{1,12}$) характер зависимости $-\lg m_{Fe^{2+}} = f(m_{Fe_{1-x}0})$ определялся индексом при кислороде в формуле оксида. Так,для $x = 0,25$ (Fe_30_4) в зависимости появлялся экстремум в интервале $m_{Fe_30_4} = 0,35 \div 0,45$, в то время, как для $x = 0,00$ (Fe0) зависимость монотонно возрастала.

Для всех рассмотренных составов ассоциатов расчетами установлена пропорциональная зависимость между растворимостью и суммарным содержанием сульфатных форм в растворе и обратная между растворимостью и температурой, что должно объяснить как отражение аналогичной взаимосвязи для индивидуальных составляющих ассоциатов (за исключением FeS_2).

Сравнительная оценка растворимости ассоциатов различного состава была проведена путем графической интерпретации расчетных данных в виде диаграммы (см. рисунок).

Анализ диаграммы показал, что для ассоциатов различного состава термодинамически вероятной может являться одна и та же степень разложения, зависящая от соотношения индивидуальных фаз в ассоциате. Так, для ассоциата состава $Fe_30_4 - FeS_{1,12}$ с массовой долей оксида $m_{ок} = 0,65 \div 0,70$, обладающего, как было показано [3], высокой растворимостью в сернокислых средах (на уровне 96-98 % при внешних параметрах, приведенных на рисунке), аналогичными по степени разложения являлись следующие ассоциаты: Fe0 - FeS с массовой долей оксида $m_{ок} = 0,03 \div 0,05$; $Fe_30_4 - FeS$ с $m_{ок} = 0,50$; $Fe_30_4 - FeS_2$ с $m_{ок} = 0,95$; $Fe0 - FeS_2$ с $m_{ок} = 0,95 \div 0,98$.



Участок сводной диаграммы влияния состава ассоциата $Fe_{1-x}0$ - FeS_{1+x} на его растворимость при температуре 100 °С и концентрации H_2S0_4 , равной 200 кг/м^3

1 - ассоциат Fe0 - FeS ; 2 - Fe_30_4 - FeS ; 3 - Fe_30_4 - $FeS_{1,12}$; 4 - Fe_30_4 - FeS_2 ; 5 - Fe0 - FeS_2

Полученные результаты могут служить вероятностными рекомендациями к разработке способов утилизации продуктов и полупродуктов пирометаллургических процессов.

Надо заметить, что растворимость рассмотренных выше ассоциатов во всех случаях превышала растворимость индивидуальной сульфидной фазы в тех же условиях. Можно предположить, что наличие оксидной фазы в ассоциате могло быть условием повышенной растворимости сульфида как составляющей ассоциата относительно его растворимости как индивидуального соединения. Таким образом, выполнен основной признак существования гальванических взаимодействий между составляющими ассоциата при его растворении в сернокислых средах [4] .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Иудина Н.Н.* Влияние отклонения от стехиометрии на некоторые физические свойства пирротина и его поведение при выщелачивании: Автореф.канд.дис./МИСИС. М., 1971.

2. Металлургия меди, никеля и кобальта. Пер.с англ. М.: Металлургия, 1983.

3. *Орлова Т.А.* Изучение физико-химических закономерностей сернокислотного разложения термически подготовленных полиметаллических сульфидных материалов, применительно к созданию комплексной технологии их переработки: Автореф.канд.дис./Ленинградский горный ин-т. Л., 1991.

4. *Свешников Г.Б.* Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Химия, 1970.

5. *Слободов А.А.* Термодинамическое моделирование растворимости продуктов коррозии железа, кобальта и меди в водных растворах при 298-623 К: Автореф.канд.дис./ЛТИ им.Ленсовета. Л., 1986.

6. *Снурников А.П., Ларин В.Ф.* Изучение взаимодействия сульфидов железа с серной кислотой//Журнал прикладной химии. 1966. Т.34. Вып.12.

7. *Jazava A., Equchi M.//* Bull.Res.Inst.Min.Dress and Met.Tohoku Univ. 1967. № 23.

8. *Warren I.H., Roach G.I.D.*//Inst. of Mining and Metall. Trans., sec. C. 1971. Vol. 80, B.152.