

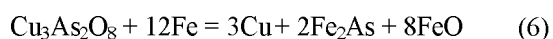
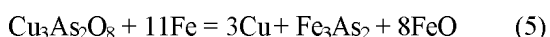
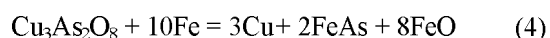
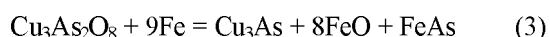
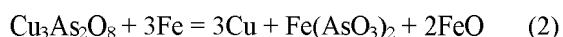
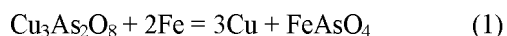
Изучение реакций твердофазного восстановления
меди железом из состава ортоарсената

Анализ поведения мышьяка в медеплавильном производстве и его содержание в шлаках показывает сопоставимость эквивалентного соотношения меди, свинца к мышьяку и возможность образования высокотемпературных форм арсенатов – ортоарсенатов. По данным работ ученого Химико-металлургического института А.С. Садвокасова, в силикатной системе происходит замещение силикат-иона арсенат-ионом. Предварительно проведенные нами опыты показали возможность выделения таких металлов, как медь, свинец, мышьяк и железо из силикатного расплава в отдельные оксидные фазы (ферриты, арсенаты) добавлением в жидкий шлак щелочных реагентов. Кроме того, для образования арсенатов создается условие при огневом рафинировании черновой меди от примесей, особенно к концу процесса, когда основными примесями являются Pb, Cu и As [1,2]. Выполняемая работа направлена на изучение возможности выделения меди в легкоотделяемую металлическую фазу, путем восстановления ее металлическим железом. Такой продукт реакции можно было бы использовать в качестве нейтрализующего реагента при переработке отработанных серноокислых растворов, в результате которой получают цементную медь и железный купорос. Необходимость таких исследований возникла в связи с дефицитом железного скрапа и возможностью его замены на металлизированный железный порошок при переработке отработанного медного электролита на ПО «Балхашцветмет».

В связи с тем, что содержание меди в отвальном медном шлаке не велико (0,57 %), вывить его на кривых РФА трудно, поэтому для получения достоверных данных по восстановлению меди металлическим железом из арсенатной фазы было принято решение использовать синтетически полученный ортоарсенат меди.

Для изучения кинетики восстановления ортоарсената меди железом в качестве реакционной смеси взяты пирометаллургическая форма ортоарсената меди, синтезированная по методике [3].

Нами предполагалось, что в зависимости от массового соотношения реакционной смеси в продуктах твердофазного взаимодействия возможно образование различных фаз – соединений, о чем свидетельствуют результаты термодинамического анализа реакций (1-6) (таблица).



Поскольку затруднен количественный выход про-

дуктов при стехиометрических соотношениях реакционных смесей, нами была проведена попытка его качественного обнаружения.

Значение энергии Гиббса восстановления
ортоарсената меди железом

№ р-ции	Δ G, кДж/моль					
	300 К	700 К	1100 К	1300 К	1500 К	1700 К
(1)	612,1	-625,07	-630,53	-639,02	-653,62	-675,11
(2)	-945,1	-1005,40	-1057,31	-1136,55	-1186,46	-1169,29
(3)	1065,8	767,47	310,76	78,78	-140,32	-341,55
(4)	-742,56	-1064,49	-1580,21	-1848,14	-2105,59	-2346,98
(5)	-925,07	-1287,43	-1859,29	-2155,27	-2439,14	-2704,74
(6)	-689,36	-1086,68	-1709,19	-2030,51	-2338,05	-2625,16

Для этого существует несколько причин: твердофазное взаимодействие, где диффузия весьма затруднена; в неравновесных условиях не достигается равномерности распределения исходных компонентов и продуктов взаимодействия; взаимодействие компонентов идет преимущественно на поверхности раздела фаз и исключительно с образованием продуктов, более «насыщенных» по одному компоненту.

Для экспериментального подтверждения присутствия того или иного предполагаемого продукта реакции проводили выдержку реакционных смесей (составленных по реакциям 1-6) в трубчатой печи при 800°C в атмосфере очищенного аргона. После полного охлаждения содержимое лодочки и возгоны из реакционной трубки подвергались РФА. В случае смеси по реакции 2 образовались белые возгоны в реакционной трубке, которые по составу соответствовали As_2O_3 . Появление триоксида мышьяка, видимо, связано с термической нестойкостью метаарсенита железа – $\text{Fe}(\text{AsO}_3)_2$ (распадается на воздухе до $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{12}$, As_2O_3 и O_3 [3]).

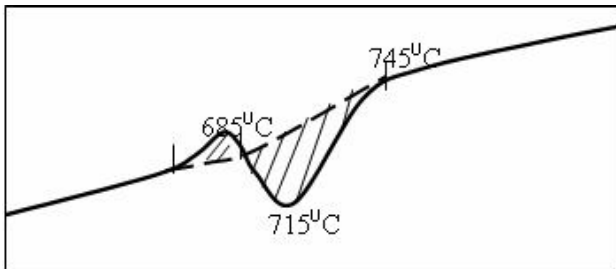
Дальнейшее повышение расхода железа приводит к появлению темных возгонов, образующих зеркальную поверхность со стеклом, что характерно для металлического мышьяка. Это подтверждается РФА. Однако основная часть мышьяка остается связанной нелетучими продуктами и, по данным РФА, невозможно определить, какой арсенид более вероятен (их смесь).

Образование металлического мышьяка, изученность образования соединений (арсенидов) в системах Cu – As, Fe – As, исследования Химико-металлургического института по восстановлению триоксида мышьяка железом служат полным основанием для факта образования арсенидов по схеме $\text{Cu}_x\text{As}_y + n\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_n\text{As}_y + x\text{Cu}$, по мере роста расхода железа не исключается возможность образования всех термодинамически устойчивых арсенидов [4].

Итак, полное восстановление мышьяка с образованием арсенидов железа происходит в широком интервале соотношений арсената и железа, равных 1 моль: 9-12 атомов соответственно. Поэтому для изу-

чения реакции полного восстановления меди и мышьяка из состава ортоарсената меди железом взяли соотношение 1:12 соответственно.

На кривой ДТА ортоарсената меди и железа взаимодействие сопровождается экзо- и эндоэффектами (рисунок).



Кривая ДТА ортоарсената меди и железа

Раздвоение, видимо, связано с восстановлением меди (экзоэффект), с переходом в область полного восстановления меди и мышьяка (эндоэффект).

Таким образом, результаты термодинамического, дериватографического, рентгенофазового анализов позволяют сделать вывод о возможности селективного и твердофазного восстановления меди из состава ортоарсената металлическим железом. Восстановление меди из состава ортоарсената меди металлическим железом протекает при температуре выше 700°C и в зависимости от расхода железа образуются металлическая медь и различные соединения мышьяка – триоксид мышьяка, арсениды меди и железа.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки теоретических основ при создании новой технологии переработки шлаков цветной металлургии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радди Р. Физическая химия пирометаллургии меди. М.: Иностранная литература, 1955. 168 с.
2. Купряков В.П. Шлаки металлургического производства и их переработка. М.: Металлургия, 1987. 200 с.
3. Махметов М.Ж., Горохова Л.Г. Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата, 1988. 109 с.
4. Жумапшев К.Ж., Журинов М.Ж. Основы извлечения мышьяка: Алма-Ата: Гылым, 1992.

УДК 622.324.5

КЫЗЫРОВ К.Б.,
ПОРТНОВ В.С.,
ТАТКЕЕВА Г.Г.,
БАЙКЕНЖИНА А.Ж.

Неравновесная термодинамика угольного вещества

Воспользуемся общим подходом, развитым в работе [1], но с учетом особенностей рассматриваемой нами системы.

Молекулы газа в угольном веществе или поверхностном слое будем рассматривать как систему взаимодействующих частиц, погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием молекул газа с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного.

Поскольку подсистема молекул обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где f_i – функция распределения,
 k – постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (h f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (2)$$

где P_{ij} – вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид:

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (3)$$

где g_i, g_j – статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (1) примет вид:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (4)$$

Каноническая функция распределения:

$$f_{ij} = \frac{1}{Z} e^{-E_{ij}/kT}, \quad (5)$$

где статистическая сумма:

$$Z = e^{-G/kT}, \quad (6)$$

где G – потенциал (свободная энергия) Гиббса системы термостат + система молекул.

Положим, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации N молекул:

$$e^{-G/kT} = \sum_N h(N), \quad (7)$$

где $h(N) = \omega(N) e^{-G/kT}$;

$\omega(N)$ – статистический вес.

После громоздких, но простых вычислений трудно показать, что функция $h(N)$ представляет собой