ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1973

Seria: HUTNICTWO z. 3 Nr kol. 370

Czesław Mazanek, Anna Baranowska-Buzek

Politechnika Śląska
Instytut Metalurgii

BADANIE AKTYWNOŚCI ŻELAZA W UKŁADZIE Cu-Fe-S

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań aktywności żelaza w układzie Cu-Fe-S w pewnych zakresach stężeń. Do badań zastosowano metodę pomiaru SEM ogniw stężeniowych bez przenoszenia ze stałą elektrodą metalową jako porównawczą.

1. Wstęp

Podstawowym układem występującym w procesie konwertorowania kamienia miedziowego jest układ Cu-Fe-S, będący mieszaniną stopionych siarczków: miedziawego i żelazawego.

Dążenie do intensyfikacji procesu konwertorowania nasuwa konieczność dogłębnego poznania własności termodynamicznych takiego układu. Do chwili obecnej nie ma nawet jednoznacznej teorii dotyczącej struktury stopionych soli. W wielu przypadkach układów termodynamicznych przyjmuje się, że podstawowe ich składniki to mniej lub bardziej złożone jony (1). Znajduje to uzasadnienie we właściwościach stopionych soli, a przede wszystkim w przewodnictwie elektrycznym, lepkości czy napięciu powierzchniowym. Pewne informacje o budowie ciekłych soli można uzyskać z badań rentgenograficznych. Wykazują one, że położenie atomów w stanach stopionych jest niemalże tak uporządkowane jak w ciałach krystalicznych. Stopień uporządkowania w dużej mierze zależy od trwałości wiązania w stanie stałym. Odnosząc to do stopów siarczkowych można stwierdzić, że na ich strukturę i tendencję do krystalizacji fazy metalicznej ma wpływ trwałość wiązania metali z siarką.

Wielkością, która bezpośrednio i ilościowo charakteryzuje powyższe własności jest aktywność (lub współczynnik aktywności) metalu wchodzącego w skład stopu siarczkowego.

Celem niniejszej pracy było prześledzenie zmian aktywności i współczynnika aktywności żelaza w układzie Cu-Fe-S w pewnych zakresach stężeń.

2. Metodyka badań

Stosowaną najczęściej metodą badania aktywności składników stopionych siarczków była do niedawna metoda chemicznej równowagi fazy gazowej (1, 2) i nowsza polegająca na pomiarze SEM ogniwa stężeniowego z porównawczą elektrodą rtęciową (3, 4). Wyniki otrzymywane tymi metodami wykazywały duże odchylenia od danych teoretycznych.

W pracy posłużono się metodą pomiaru SEM ogniw stężeniowych bez przenoszenia z zastosowaniem stałej elektrody metalowej jako porównawczej.

Siłę elektromotoryczną takiego ogniwa opisuje wzór (5, 6):

$$E = \frac{RT}{nF} \ln a_{Me} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'}{a''} \qquad (a)$$

gdzie

a' - aktywność metalu potencjałotwórczego w przestrzeni anodowej

a'' - aktywność tego metalu w przestrzeni katodowej

a_{Me} - aktywność metalu wchodzącego w skład anody

F - stała Faradaya

R - stała gazowa

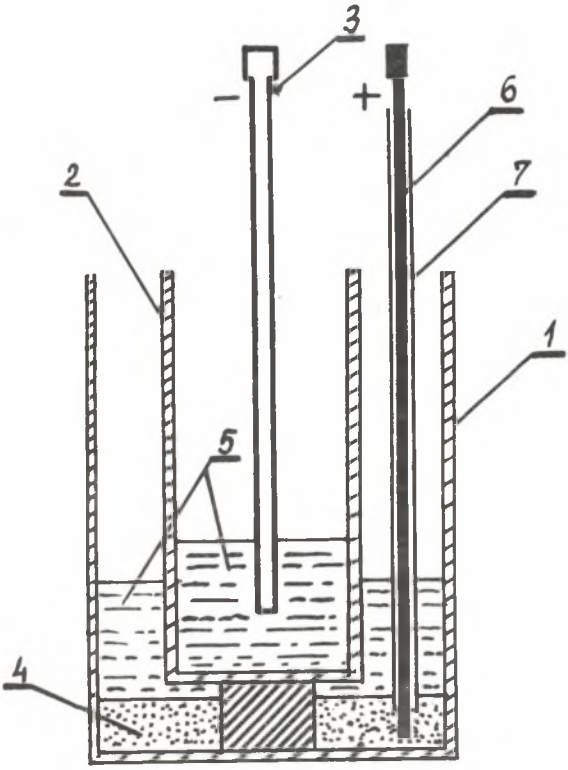
n - wartościowość kationu

T - temperatura.

Ponieważ stężenie metalu potencjałotwórczego w przestrzeni anodowej i katodowej jest niewielkie i jednakowe dla składu początkowego, aktywność we wzorze (a) można zastąpić stężeniem (5, 6, 7).

Materiałem wyjściowym było żelazo Armco i siarczki miedzi i żelaza o składzie stechiometrycznym. Elektrolitem był kwaśny żużel składający

się z 20% mas CaO, 30% mas Na_2O, 33% mas SiO_2, 15% mas Al_2O_3 i 2% mas FeO. Badania prowadzono w atmosferze azotu w zakresie temperatur 1373K - 1573K. Schemat ogniwa stężeniowego przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Schemat ogniwa stężeniowego

1, 2 - tygle alundowe, 3 - katoda, 4 - anoda, 5 - elektrolit, 6 - pręt grafitowy, 7 - osłonka alundowa

Ogniwo zbudowane było z dwóch tygli alundowych. W mniejszym znajdował się żużel o podanym powyżej składzie i zanurzona w żużlu metaliczna elektroda porównawcza. Tygiel umieszczano we wnętrzu większego na podstawce alundowej. Większy tygiel z umieszczoną w nim mieszaniną siarczków stanowił anodę. Jako wyprowadzenie anody stosowano pręt grafitowy w osłonce alundowej chroniącej przed zetknięciem z żużlem. Siarczki przysypywano warstwą żużla o składzie identycznym ze składem żużla w przestrzeni katodowej. Diafragmę ogniwa stanowiły więc alundowe ścianki mniejszego tygla. Tak przygotowane ogniwo umieszczano w piecu, przez który przepuszczano azot. Po ustaleniu się odpowiedniej temperatury mierzono SEM metodą kompensacyjną przy pomocy rejestratora "Servogor".

Przy opracowywaniu wyników brano skład stopu z danych analizy chemicznej wykonanej po doświadczeniu.

3. Wyniki pomiarów

Doświadczenia wykazały, że aktywność żelaza w przedziale temperatur 1373K-1573K jest w niewielkim stopniu zależna od temperatury i zmiany jej wahają się w granicach 10%. Przedstawione w pracy wyniki odnoszą się do zmian w temperaturze 1573K (tabl. 1).

Tablica 1

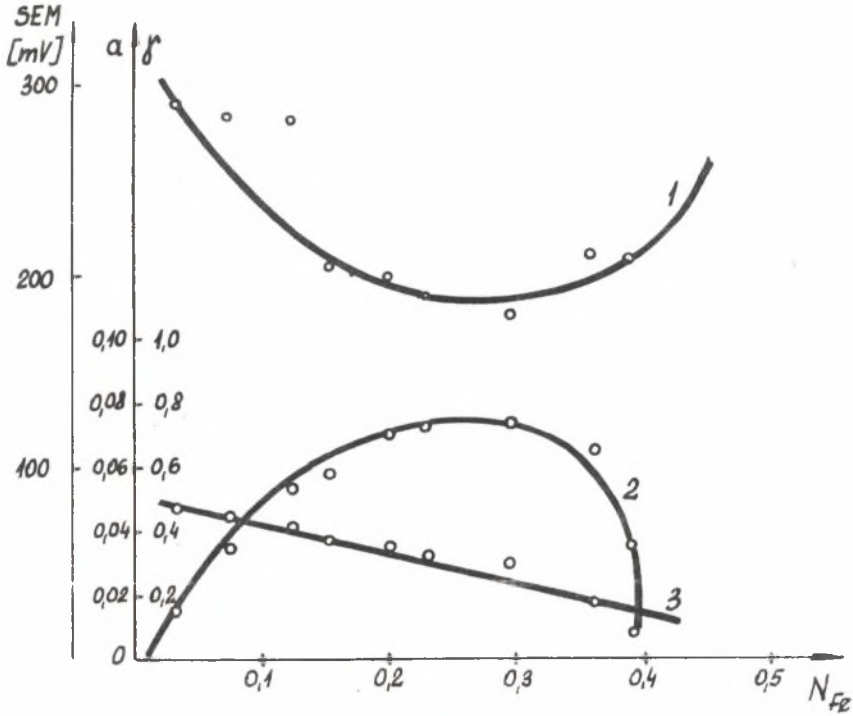
Aktywność żelaza w układzie $FeS-Cu_2S$

Stężenie Fe N_{Fe}	SEM (mV)	Aktywność żelaza a_{Fe}	Współczynnik aktywności γ_{Fe}
0,032	290	0,015	0,47
0,073	283	0,033	0,45
0,129	279	0,053	0,41
0,152	206	0,057	0,38
0,200	200	0,070	0,35
0,229	190	0,073	0,32
0,296	180	0,074	0,25
0,359	212	0,065	0,18
0,385	208	0,038	0,09

Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań zmian aktywności żelaza w układzie Cu-Fe-S. Aktywność żelaza dla wszystkich stężeń jest mniejsza od 0,1. Mała wartość a_{Fe} uwarunkowana jest dużą zawartością siarki w tych stopach, dostateczną dla związania metalu w stechiometryczny siarczek i gwarantującą dużą trwałość wiązania metalu ze stopem.

Krzywa 3 wskazuje, że w miarę zmniejszania stężenia żelaza (rozcieńczanie siarczku żelaza siarczkiem miedzi) zwiększa się wartość współczynnika aktywności żelaza γ_{Fe}. Świadczy to, że trwałość wiązania miedzi z siarką jest większa niż żelaza z siarką (tabl. 2).

Rys. 3 charakteryzuje stop Cu-Fe zawierający 38,5% siarki czyli nadmiar w odniesieniu do mieszaniny siarczków stechiometrycznych.



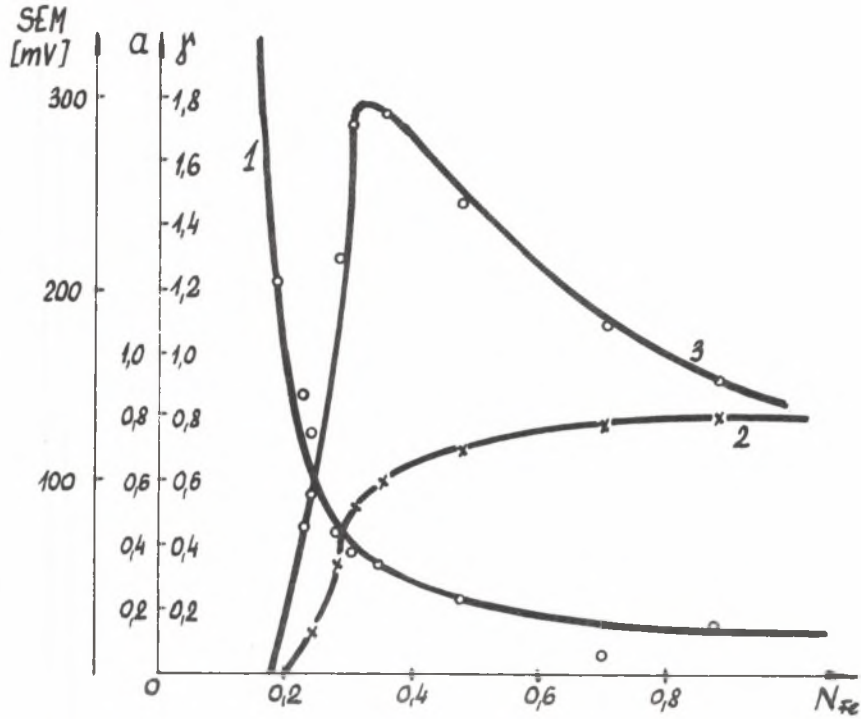
Rys. 2. Charakterystyka stopu $FeS-Cu_2S$

1 - zależność SEM od stężenia Fe, 2 - zależność aktywności Fe od stężenia, 3 - zależność współczynnika aktywności od stężenia Fe

Tablica 2

Aktywność żelaza w układzie Fe-Cu-S. Zawartość siarki 38,5%

Stężenie Fe N_{Fe}	SEM (mV)	Aktywność żelaza a_{Fe}	Współczynnik aktywności γ_{Fe}
0,185	205	-	-
0,222	145	0,10	0,45
0,236	125	0,13	0,55
0,269	78	0,35	1,30
0,300	67	0,52	1,73
0,342	58	0,60	1,75
0,472	38	0,70	1,48
0,700	10	0,77	1,10
0,869	27	0,80	0,92



Rys. 3. Charakterystyka stopu Cu-Fe zawierającego 38,5% S
1 - zależność SEM od stężenia Fe, 2 - zależność aktywności Fe od stężenia, 3 - zależność współczynnika aktywności od stężenia Fe

Jak wynika z wykresu, aktywność żelaza zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości żelaza (a zmniejszeniem zawartości miedzi) w stopie. Współczynnik aktywności (krzywa 3) rośnie osiągając wartość 1,75, po czym maleje. Wzrost wartości współczynnika aktywności żelaza wraz ze zmniejszeniem jego stężenia podobnie jak powyżej wytłumaczyć można jedynie różnicą trwałości wiązania żelaza i miedzi z siarką.

Zmniejszenie współczynnika aktywności świadczy natomiast o zwiększeniu trwałości wiązania żelaza z siarką. Bowiem przy stałej zawartości siarki w stopie względna jej ilość przypadająca na związanie z żelazem wzrasta wraz ze zmniejszeniem stężenia żelaza, co zwiększa trwałość wiązania żelaza z siarką.

LITERATURA

1. Block-Bolten A. - Termodynamika soli stopionych i żużli Warszawa, 1964, PWN.
2. Scherman C.W., Elvander H.I., Chipman J. - J. Metals, 1950, nr 2, s. 334.
3. Jesin O.A., Srywalin I.T. - Ż.F.Ch., 1951, nr 25, s. 1503.
4. Srywalin I.T., Jesin O.A. - Ż.F.Ch., 1952, nr 26, s. 371.
5. Remień T.F., Hejfec W.L., Wajsburd S.J. - Cwietnaja metałurgia 1961 nr 6.
6. Wajsburd S.J., Wernier B.F., Hejfec W.L. - Cwietnaja metałurgia 1962 nr 6.
7. Wajsburd S.J., Remień T.F., Szejnin A.B. - Ż.F.Ch. 1969, nr 12.

АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ-СЕРА

Р е з ю м е

В настоящей работе определено активность железа в системе железо-медь-сера для некоторых содержаний. Использован метод ЭДС концентрационных цепей без переноса.

IRON ACTIVITY IN THE SCHEME Cu-Fe-S

S u m m a r y

The aim of this paper has been the investigation of the changes in iron activity in the scheme Cu-Fe-S in a certain range of concentrations.

In the described investigations electromotive force method was employed to investigate concentration cells without any transformation of the constant metal electrode in the comparison.