

熔铈作用浓度计算模型初探^①

张 鉴

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

摘 要 根据熔盐和氧化物固溶体中正负离子未分开和熔铈电导大于熔盐和氧化物固溶体的事实, 按照正负离子未分开的原则制定了含共晶体和含复杂化合物二元熔铈的作用浓度计算模型, 计算结果符合实际, 从而证明所制定的模型可以反映相应二元熔铈的结构本质。

关键词 熔铈 活度 共晶体 复杂化合物 作用浓度

熔铈是提炼铜、镍、铅等有色金属的重要中间产物。冶金工作者对其生产工艺进行了不少研究, 但对其热力学性质, 尤其是活度方面的研究, 却为数不多。就熔铈的电导而言, 文献[1]指出 FeS 和 Cu₂S 在 1500 °C 下的电导分别为 1500 和 150 Ω⁻¹cm⁻¹。文献[2]也指出 1300 °C 下 100% Cu₂S 的电导为 100 Ω⁻¹cm⁻¹, 而 25% Cu₂S 与 75% FeS 混合时, 其电导则增加为 930 Ω⁻¹cm⁻¹。两种情况下, 电子导电均占了较大的比重。且都大于熔盐和氧化物固溶体的电导(大体为 < 0.1~20 Ω⁻¹cm⁻¹) 在无电场存在的条件下, 熔体具有这样大的电导, 要说其中还存在什么介电物质可以将正负离子分开, 实在是不合道理的。基于这种考虑, 为了及时地发展冶金熔体理论, 用正负离子分开和未分开两种模型处理了可以收集到的含共晶体和含复杂化合物两类熔铈体系比较可靠的实测活度数据^[3~7], 结果正负离子未分开的模型符合实际, 为了节省篇幅, 下面仅介绍正负离子未分开的结果。

1 计算模型

1.1 含共晶体二元熔体

1.1.1 活度显对称性正负偏差的熔体

令 $b = \sum n_i (i = \text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS}, \text{Fe})$, $a = \sum n_j$

($j = \text{FeS}, \text{SnS}$), $N_1 = N_i$, $N_2 = N_j$, $N_3 = N_z (z = \text{Cu}_2\text{FeS}_2, \text{Cu}_2\text{SnS}_2, \text{FeSnS}_2, \text{Fe}_5\text{S}_3)$, 则以 SnS-FeS 熔体为例, 根据文献[8]可写出如下计算模型。

化学平衡:

$$(\text{Fe}^{2+} \text{S}^{2-}) + (\text{Sn}^{2+} \text{S}^{2-}) = (\text{FeSnS}_2), \\ K = N_3 / N_1 N_2, N_3 = K N_1 N_2 \quad (1)$$

物料平衡:

$$N_1 + K N_1 N_2 / b = 1, \\ N_2 + K N_1 N_2 / a = 1 \quad (2)$$

$$K = ab(2 - N_1 - N_2) / [(a + b) N_1 N_2] \quad (3)$$

$$N_2 = 1 - b(1 - N_1) / a \quad (4)$$

$$N_1 = \{-[(a - b)K + ab] + \sqrt{[(a - b)K + ab]^2 + 4ab^2K}\} / 2bK \quad (5)$$

式(1)~(5)即为活度显对称性正负偏差熔体的作用浓度计算模型, 其中式(3)用以计算平衡常数, 式(4)和(5)用以计算作用浓度。

1.1.2 活度显非对称性正偏差的熔体

以 Fe-FeS 熔体为例, 同样根据文献[8]可以写出如下计算模型。

化学平衡:

$$2(\text{Fe}) + 3(\text{Fe}^{2+} \text{S}^{2-}) = (\text{Fe}_5\text{S}_3), \\ K = N_3 / N_1^2 N_2^3, N_3 = K N_1^2 N_2^3 \quad (6)$$

① 收稿日期: 1996-04-30; 修回日期: 1996-07-19

张 鉴, 男, 69 岁, 教授, 博士生导师

物料平衡:

$$N_1 + 2KN_1^2N_2^3/b = 1, \quad (7)$$

$$N_2 + 3KN_1^2N_2^3/a = 1$$

$$K = ab(2 - N_1 - N_2)/[(2a + 3b)N_1^2N_2^3] \quad (8)$$

$$N_2 = 1 - 1.5b(1 - N_1)/a \quad (9)$$

$$(2a - 3b)KN_1^2[1 - 1.5b(1 - N_1)/a]^3 + ab(N_1 - 1)(1 - 1.5b/a) = 0 \quad (10)$$

式(6)~(10)即为活度显非对称性正偏差熔体的作用浓度计算模型, 其中式(8)用以计算平衡常数, 式(9)和(10)用以计算作用浓度。

1.2 含复杂化合物的熔体

文献[7]指出 1123 K 下 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 熔体的混合自由能 ΔG 在 $x_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 0.25$ 和 0.5 处均有最小值, 而且当 $x_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 0.25$ 时过剩稳定性有最大值, 表明本熔体中于相应温度下有 $\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ 和 $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ 生成; 另外相图^[9]也指出当 $x_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 0.5$ 时, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 二元系中有固液相同成分熔点的化合物 $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ 存在。所以本熔体的结构单元应为 Ag_2S 、 Sb_2S_3 、 $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ 和 $\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ 。这样设 $b = \sum n_{\text{Ag}_2\text{S}}$, $a = \sum n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$, $N_1 = N_{\text{Ag}_2\text{S}}$, $N_2 = N_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$, $N_3 = N_{\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4}$, $N_4 = N_{\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6}$, 则有

化学平衡:

$$(\text{Ag}_2^{2+} \text{S}^{2-}) + (\text{Sb}_2^{6+} \text{S}_3^{6-}) = (\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4),$$

$$K_1 = N_3/N_1N_2,$$

$$N_3 = K_1N_1N_2 \quad (11)$$

$$3(\text{Ag}_2^{2+} \text{S}^{2-}) + (\text{Sb}_2^{6+} \text{S}_3^{6-}) = (\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6),$$

$$K_2 = N_4/N_1^3N_2,$$

$$N_4 = K_2N_1^3N_2 \quad (12)$$

物料平衡:

$$N_1 + N_2 + K_1N_1N_2 + K_2N_1^3N_2 - 1 = 0 \quad (13)$$

$$b = \sum n(N_1 + K_1N_1N_2 + 3K_2N_1^3N_2) \quad (14)$$

$$a = \sum n(N_2 + K_1N_1N_2 + K_2N_1^3N_2) \quad (15)$$

由式(14)和(15)得

$$aN_1 - bN_2 + (a - b)K_1N_1N_2 + (3a - b)K_2N_1^3N_2 = 0 \quad (16)$$

式(13)加上(16)得

$$1 - (a + 1)N_1 - (1 - b)N_2 =$$

$$(a - b + 1)K_1N_1N_2 +$$

$$(3a - b + 1)K_2N_1^3N_2$$

$$[1 - (a + 1)N_1 - (1 - b)N_2] =$$

$$[(a - b + 1)N_1N_2] \cdot$$

$$[K_1 + K_2(3a - b + 1)N_1^2/$$

$$(a - b + 1)] \quad (17)$$

式(13)、(16)和(17)即为本熔体的作用浓度计算模型, 式(17)用以回归平衡常数, 式(13)和(16)用以计算作用浓度。

理论来源于实践, 同时其预测结果也应接受实践的检验, 所以上述各模型还需要用实测的活度来衡量其正确与否。

2 计算结果和讨论

2.1 含共晶体二元熔体

表1中列举了利用(3)式并根据文献^[3-5]的实测活度计算得 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$ 和 $\text{FeS}-\text{SnS}$ 三个二元熔体生成化合物的平衡常数, 从中看出各平衡常数是相当守常的。 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$ 熔体中生成 Cu_2SnS_2 的平衡常数与温度的关系式为:

$$\lg K = -1298.56/T + 10.565$$

标准生成自由能为(图1、图2):

$$\Delta G^\circ_{1323-1473\text{ K}} = -24873.4 + 10.5657T,$$

$$\text{J/mol} (r = 0.9770117)$$

$\text{FeS}-\text{SnS}$ 熔体中生成 FeSnS_2 的平衡常数与温度的关系式为:

$$\lg K = -312.8/T + 0.074627$$

标准生成自由能为(图3、图4):

$$\Delta G^\circ_{1073-1273\text{ K}} = 5991.56 - 1.4295T, \text{ J/mol} (r = 1.000)$$

利用(4)、(5)两式计算得 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$ 和 $\text{FeS}-\text{SnS}$ 各熔体的作用浓度分别与实测

表1 几个二元熔硫生成化合物的平衡常数

X_a	Cu ₂ S-FeS		Cu ₂ S-SnS		FeS-SnS	
	1473 K	1323 K	1423 K	1473 K	1073 K	1273 K
0.1	2.488 89		2.711 250	2.385 890	0.586 006	0.630 062
0.2	2.657 70		2.366 240	2.193 640	0.589 670	0.652 993
0.3	2.453 55	2.718 526	2.238 551	2.050 773	0.609 078	0.694 103
0.4	2.340 56	2.632 597	2.148 001	1.974 899	0.609 682	0.677 350
0.5	2.302 02	2.631 792	2.179 931	1.931 574	0.606 936	0.695 900
0.6	2.321 68	2.632 597	2.150 057	1.962 188	0.614 236	0.686 473
0.7	2.410 82	2.718 526	2.328 261	2.028 680	0.626 900	0.678 414
0.8	2.497 68		2.507 800	2.102 087	0.618 159	0.674 795
0.9	2.778 51		2.637 931	2.228 260	0.601 236	0.679 302
$K_{\text{平均}}$	2.583 49	2.666 808	2.363 252	2.095 332	0.606 878	0.674 377
$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	-11 630	-10 795	-10 181	-9 064	4 458	4 172

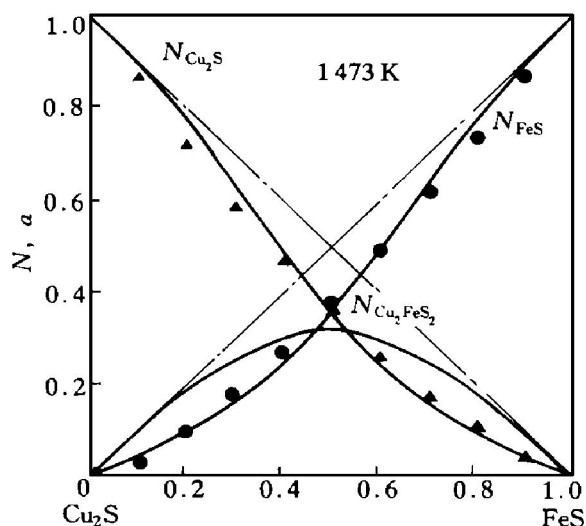
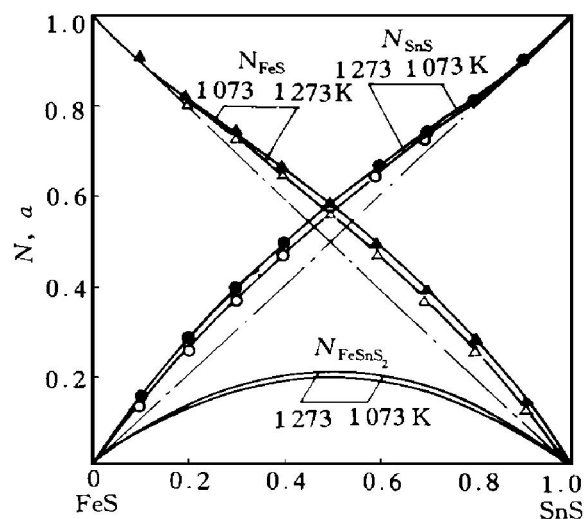
图1 1473 K 下 Cu₂S-FeS 熔体计算的作用浓度与实测活度(▲●)的对比

图3 FeS-SnS 熔体计算作用浓度与实测活度(▲△●○)的对比

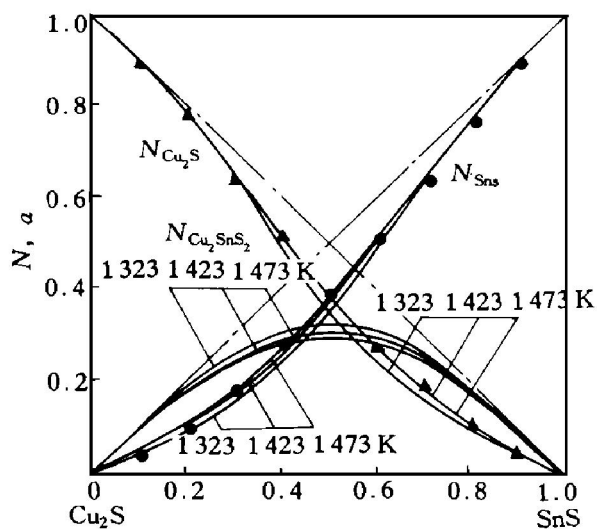
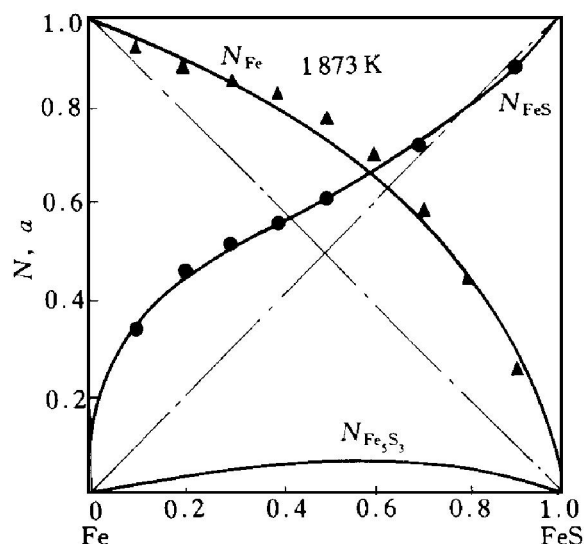
图2 Cu₂S-SnS 熔体的计算作用浓度与实测活度(▲●)的对比

图4 1873 K 下 Fe-FeS 熔体计算作用浓度与实测活度(▲●)的对比

活度对照于图 1、2 和 3 中。从图中可以看出, 计算结果与实测值符合得相当好。从而证明上述模型是可以反映相应熔铋的结构本质的。

用(8)式计算得 Fe-FeS 熔体生成 Fe_5S_3 的平衡常数, 当 x_{FeS} 由 0.1 增大到 0.9 时各为: 0.628 508, 0.438 354, 0.460 246, 0.465 328, 0.445 970, 0.446 293, 0.477 631, 0.515 861, 0.799 375, 其平均值 $K_{\text{平均}} = 0.519 730$, $\Delta G^\circ_{1873\text{K}} = 10 197 \text{ J/mol}$ 。用(9), (10)两式计算得本熔体的作用浓度与实测活度对照如图 4, 可以看出计算值与实测值是符合得相当好的, 这就证明上述模型是可以反映本熔体的结构实际的。

2.2 含复杂化合物的熔体

根据文献[7]的数据, 利用(17)式回归得 1123 K 下 $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ 熔体中生成 $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ 和 $\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ 两个化合物的平衡常数各为: $K_{\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4} = 97.165$, $K_{\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6} = 2 300.52$; 其标准生成自由能各为: $\Delta G^\circ_{1873\text{K}} = -42 752.6 \text{ J/mol}$, $\Delta G^\circ_{1873\text{K}} = -72 315 \text{ J/mol}$ 。利用(13)和(16)式计算得本二元熔体作用浓度与实测活度对比如图 5。从中看出两者的符合程度是相当好的, 说明所推导的模型可以反映本类熔体结

构实际。应该指出, 文献[7]中是将 $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ 和 $\text{Ag}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ 分别写作 AgSbS_2 和 Ag_3SbS_3 的, 但经过对这两种方案进行对比计算后, 发现后者偏离实际太远, 所以写化学式时, 不能过分随便, 其表达方式正确与否一定要通过理论和实践两方面的检验, 象 $\text{AlO}_{1.5}$ 、 $\text{AgS}_{0.5}$ 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{AlO}_2$ 等写法实在是值得商榷的。

最后还应指出, 虽然本文仅对含共晶体和含复杂化合物的熔铋进行了讨论, 但由熔铋相图知, 除含共晶体和含复杂化合物外, 尚有含固溶体和含包晶体的, 因此相信正负离子未分开的原则对后两者也是适用的。

3 结论

(1) 按正负离子未分开的原则制定了含共晶体和含复杂化合物二元熔铋的作用浓度计算模型, 计算结果符合实际, 从而证明该计算模型可以反映相应熔体的结构本质。

(2) 化学式的写法应通过理论和实践两方面的检验来确定。

参考文献

- 1 Richardson F D. Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. London, New York: Academic Press, 1974: 61.
- 2 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press, 1980: 174.
- 3 Eric H, Timucin M. Met Trans, 1981, 13B: 493.
- 4 Eric R H. Met Trans, 1993, 24B: 301- 308.
- 5 Davey T R A, Joffe J E. Trans Instn Min & Metall, 1973, 82C: 145- 150.
- 6 Ruddle R W. The Physical Chemistry of Copper Smelting. 1953: 30.
- 7 Joewal Koch, Kimio Itagaki. Trans Japan Inst Metals, 1984, 25(5): 367- 373.
- 8 Zhang Jian. J University of Science and Technology Beijing, 1994, 1(1- 2): 22- 30.
- 9 Levin Ernest M, Robbins Carl R, Momurdie Howard F. Phase Diagrams for Ceramists. 1964: 519.

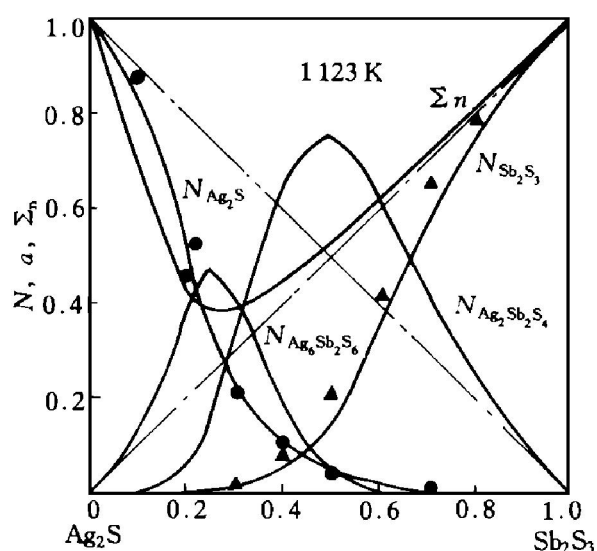


图 5 1123 K 下 $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ 熔体
计算作用浓度与实测活度(●▲)的对比

CALCULATING MODELS OF MASS ACTION CONCENTRATION FOR SEVERAL BINARY MATTES

Zhang Jian

Metallurgical Engineering School,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT Based on the facts that cations and anions of molten salts and binary oxide solutions don't separate from each other as well as that the electric conductivities of mattes are greater than that of salts and oxide solid solutions, calculating models of mass action concentration for binary mattes involving eutectic or complex compound have been formulated according to the same principle that cations and anions of matte also don't separate from each other. Calculated results agreed well with measured values, this in turn showed that the calculating models can reflect the structural characteristics of binary mattes concerned.

Key words matte activity eutectic complex compound mass action concentration

(编辑 朱忠国)

(From page 25)

参考文献

分维更能科学地评价岩体稳定状态。

(2) 相空间维数 m 对分维值有较大的影响, 故必须基于同一 m 值来计算声发射参数的分维值, 以保证问题的可比性。如何选取最优的 m 值, 是有待进一步研究的问题。

- 1 李久林. 水文地质工程地质, 1994, (3): 25- 28.
- 2 孙 钧. 面向 21 世纪的岩石力学与工程. 北京: 中国科学技术出版社, 1996: 6- 9.
- 3 王凤江, 笪 盍. 金属矿山, 1994, 216(6): 24- 26.
- 4 谭云亮等. 岩石力学与工程学报, 1996, 15(1): 90- 95.
- 5 秦四清等. 工程地质研究进展. 成都: 西南交通大学出版社, 1992: 122- 151.

USING FRACTAL DIMENSION TO STUDY ACCOUSTIC EMISSION RPOCESS OF STOPE ROOF' S UNSTABILITY

Tang shaohui, Sang Yufa

Changsha Institute of Mining Resarch, Changsha 410012

ABSTRACT Acoustic emission(AE) parameters, measeured from rock specimens in laboratory and monitored from stopes before/ after roof collapses , were studied by using fractal geometric method, so as to investigate their fractal characteristics during the rock failure process. Meanwhile the AE rules governing rockmass destabilization were investigated through fractal dimension study. The research results indiated that the fractal dimension values of the stope roof rockmass before suddenly collapsing exhibit certatin regularity which can be used to evaluate the stability of the rock in stoping and excavation more scientifically, and to predict the activation of rock pressure in mining and excavation processes.

Key words fractal dimension AE roof destabilization

(编辑 何学锋)