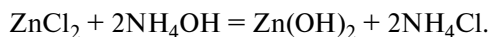


лентное железо переводится в трехвалентную форму кислородом воздуха и выделяется в виде гидроксида железа путем обработки 25 %-ным раствором аммиака в воде до pH = 3.

При повышении pH раствора до 5,4, а затем до 14 последовательно выделяются цинк и кальций в форме гидроксидов [5, 6].

В результате аммиачной обработки раствора происходит регенерация хлорида аммония:



Таким образом из шлака медеплавильного производства можно выделить медь и цинк.

ВЫВОДЫ

1. Вскрытие шлака хлоридом аммония необходимо проводить при температуре 280 °С в течение 4 ч.

2. Вскрытие медеплавильного шлака предлагается осуществлять в футерованной барабанной вращающейся печи.

3. Хлороаммонийный способ позволяет дости-

гать извлечения железа на 20 %, меди и цинка — более чем на 90 %.

Работа выполнена в рамках хоздоговора между ОАО «Уралэлектромедь» и ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров А.Б. // Сорос. образ. журн. 2000. Т. 6, № 8. С. 76.
2. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 2. С. 91.
4. Борисов В.А., Крайденко Р.И. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 7. С. 5.
5. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
6. Boyang Liu, Dechang Jia, Yingfeng Shao, Jiancun Rao // Mater. Chem. Phys. 2009. № 114. P. 391.

УДК 669.02 : 541.123.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ВЮСТИТНОГО И ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Fe–Ge–O

© 2013 г. С.В. Штин, А.А. Лыкасов

Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), г. Челябинск

Методом измерения ЭДС гальванического элемента с твердым электролитом (методом ЭДС) исследованы условия равновесия вюститного и шпинельных растворов в системе Fe–Ge–O в интервале температур $T = 1100\text{--}1300$ К. Для определения фазового состава использованы рентгенографический и микро рентгеноспектальный методы анализа. Установлено, что магнетит и германат железа ограниченно растворяются друг в друге. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы Fe–Fe₃O₄–Fe₂GeO₄ при $T = 1273$ и 1173 К.

Ключевые слова: железо, германий, кислород, вюстит, шпинель, фазовая диаграмма.

The method of EMF measurement of a galvanic cell with solid electrolyte (EMF method) has been used for examination of the equilibrium conditions of wustite and spinel solutions in the Fe–Ge–O system in the temperature range of $T = 1100\text{--}1300$ K. X-ray diffraction and micro X-ray spectral methods were used for determination of phase composition. It is found that magnetite and iron germanate are restrictedly dissolved in each other. Isothermal sections of the phase diagram of the Fe–Fe₃O₄–Fe₂GeO₄ system are plotted at $T = 1273$ and 1173 K.

Key words: iron, germanium, oxygen, wustite, spinel, phase diagram.

Штин С.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии ЮУрГУ (454080, г. Челябинск, пр-т им. Ленина, 76).
Тел.: (351) 267-94-91. E-mail: swet-shtin@mail.ru.

Лыкасов А.А. – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (351) 267-94-91. E-mail: vic@susu.ac.ru.

ВВЕДЕНИЕ

К числу перспективных источников сырья для производства германия относятся месторождения железных руд, запасы германия в которых могут обеспечить потребности промышленности на многие годы. Разработка технологии производства германия из этих руд требует информации о соединениях германия или иных формах его существования в рудах, свойствах этих веществ, особенно тех, которые непосредственно определяют технологию. Не ослабевают интерес использования соединений германия в микроэлектронике.

Цель настоящей работы — исследовать условия образования веществ системы Fe—Fe₃O₄—Fe₂GeO₄ при температурах $T = 1100\div 1300$ К и построить фазовую диаграмму изучаемой системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Имеющиеся сведения о тройных соединениях в системе Fe—Ge—O подробно обсуждаются в работах [1, 2]. Отмечается, что стабильным соединением является лишь германат двухвалентного железа Fe₂GeO₄. Он имеет структуру типа шпинели с параметром ячейки 8,411 Å. При его спекании с различными количествами Fe₃O₄ при $T > 1170$ К в работе [2] были получены вещества со структурой шпинели. Параметр элементарной ячейки этих веществ непрерывно изменяется от 0,8395 нм для Fe₃O₄ до 0,8411 нм для ортогерманата железа. На этом основании сделано заключение о том, что при температурах выше 1170 К германат железа образует с магнетитом непрерывный ряд твердых растворов.

Область однородной шпинели на диаграмме состояния системы Fe—Ge—O не ограничивается растворами стехиометрического состава Fe₃O₄—Fe₂GeO₄. Увеличение содержания кислорода в шпинели приводит к формированию дефектной структуры Ge_{1-3δ}Fe_{2(1+δ)}O_{4+δ}. Значение параметра δ, характеризующего отклонения от стехиометрического состава, в работах [1, 2] не установлено. По мнению авторов работы [1], дефектная шпинель при синтезе ее из Fe, Fe₂O₃ и GeO₂ образуется вследствие улетучивания монооксида германия. Возникновение вакансий приводит к появлению ионов Fe³⁺ и уменьшению параметра кристаллической решетки шпинели. Химический состав шпинели определяется не столько температурой, сколько парциальным давлением кислорода в сис-

теме (p_{O₂}). Влияние p_{O₂} на химический и фазовый составы веществ системы Fe—Ge—O не изучено.

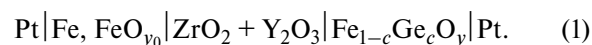
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования готовили методом твердофазной реакции [3]. Исходными компонентами для их синтеза были порошки карбонильного железа (класс ОСЧ), оксида железа Fe₂O₃ (ЧДА), предварительно прокаленного при 700 °С, и диоксид германия GeO₂ (ЧДА). Валовый состав образцов характеризовали отношением числа молей германия к общему числу молей германия и железа (с) и отношением числа молей кислорода к общему числу молей германия и железа (степень окисленности у). Таким образом, химическая формула, описывающая состав любой композиции, — Fe_{1-c}Ge_cO_y.

Валовый состав образцов уточняли химическим анализом. Содержание железа определяли стандартным методом бихроматометрического титрования, а германия — фотометрическим методом, который основан на измерении оптической плотности окрашенного коллоидного раствора фенилфлуороната германия, образующегося при взаимодействии в кислой среде диоксида германия с фенилфлуороном.

Фазовый состав устанавливали с помощью рентгенографического и микрорентгеноспектрального (электронно-зондового) методов анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 и сканирующего (растрового) микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем.

Для исследования фазовых равновесий в системе Fe—Ge—O применяли метод ЭДС, основанный на измерении ЭДС концентрационного по кислороду гальванического элемента с твердым кислородпроводящим электролитом:



Здесь Fe, FeO_{y₀} — равновесная смесь вюститита и железа, электрод сравнения; ZrO₂ + Y₂O₃ — твердый электролит с кислородной проводимостью; Fe_{1-c}Ge_cO_y — исследуемое вещество.

По величине ЭДС элемента (1) можно рассчитать давление кислорода, равновесное изучаемым веществам, по известному уравнению Нернста.

В работе использована ячейка с разделенным газовым пространством [3, 4]. Она имела герметизированное пространство для исследуемого вещества, что исключало изменение его состава во время опы-

та из-за высокой упругости пара монооксида германия. Измерения проводили в атмосфере гелия при $T = 1100 \div 1300$ К как при повышении, так и при понижении температуры. Указанный интервал температур определяется техническими возможностями проведения эксперимента методом измерения ЭДС.

Скорость установления равновесия зависела от температуры. При достижении равновесия величина ЭДС не изменялась со временем. В ходе опыта значения ЭДС воспроизводились с точностью ± 3 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения фазовых равновесий в области существования шпинельного и вюститного растворов были синтезированы образцы, которые готовили сериями с постоянным значением y или c . В таблице приведены составы образцов, выбранные для исследования в соответствии с целью работы. Химическим анализом установлено, что отличия в содержании железа и германия в образцах по сравнению с заданными составами не превышали 3 %.

Результаты измерения ЭДС элемента (1) в зависимости от температуры для образцов серии $\langle c = 0,15 \rangle$ приведены на рис. 1. Видно, что ЭДС линейно зависит от температуры и повышается с ее ростом.

После анализа всего массива данных установлено, что в широкой области составов образцов ЭДС элемента (1) является функцией только температуры (рис. 2). Согласно правилу фаз Гиббса, эти образцы должны быть трехфазными. Таким образом, в изученной фазовой области диаграммы системы Fe—Ge—O реализуется равновесие вюститной фазы с двумя фазами, т.е., согласно нашим исследованиям, в условиях равновесия шпинельного и вюститного растворов [4] германат железа и магнетит ограничено растворяются друг в друге. На дифрактограммах всех образцов обнаружены рефлексы, соответствующие

Составы исследованных образцов

$y = 1,3$ $c = 0,05$ $c = 0,15$ $c = 0,2$ $c = 0,25$	$y = 1,2$ $c = 0,08$ $c = 0,18$ $c = 0,26$	$c = 0,25$ $y = 1,24$ $y = 1,315$ $y = 1,32$	$c = 0,1$ $y = 1,12$ $y = 1,15$ $y = 1,17$ $y = 1,19$ $y = 1,22$ $y = 1,26$	$c = 0,15$ $y = 0,5$ $y = 0,7$ $y = 1,16$ $y = 1,18$ $y = 1,21$ $y = 1,22$ $y = 1,24$	$c = 0,20$ $y = 1,19$ $y = 1,20$ $y = 1,21$ $y = 1,255$ $y = 1,27$ $y = 1,315$
$y = 1,1$ $c = 0,18$ $c = 0,26$	$y = 1,25$ $c = 0,3$	$c = 0,225$ $y = 1,245$ $y = 1,285$ $y = 1,295$			

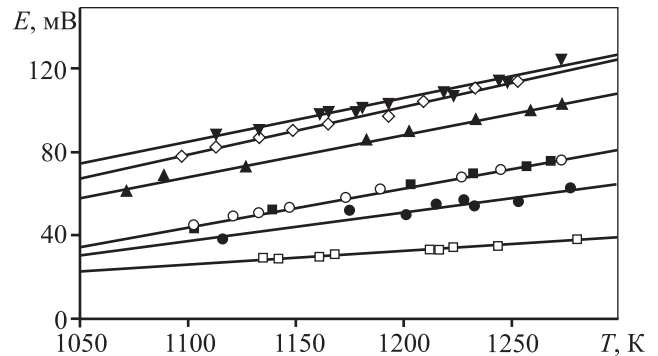


Рис. 1. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры для образцов серии $\langle c = 0,15 \rangle$

$y = 0,5$ (□), $0,7$ (●), $1,16$ (■), $1,18$ (○), $1,21$ (▲), $1,22$ (◇), $1,24$ (▼)

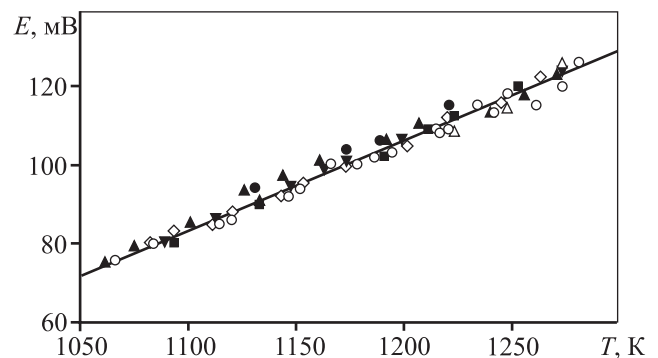


Рис. 2. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры в области трехфазного равновесия

▲ $y = 1,16$; $c = 0,05$ ● $y = 1,26$; $c = 0,1$
▼ $y = 1,18$; $c = 0,05$ △ $y = 1,3$; $c = 0,15$
○ $y = 1,20$; $c = 0,08$ ◇ $y = 1,3$; $c = 0,2$
■ $y = 1,22$; $c = 0,1$

ющие вюститной и шпинельной фазам. Рентгенофазовый анализ образцов не позволяет однозначно идентифицировать наличие двух шпинельных фаз из-за близости параметров их рентгеновского спектра. Это, по нашему мнению, является причиной ошибки в оценке взаимной растворимости Fe_3O_4 и Fe_2GeO_4 , приведенной в работах [1, 2].

Для образцов, которые по результатам электрохимических исследований являются трехфазными, проведен электронно-зондовый микроанализ. На их поверхности были обнаружены три фазы. Спектры характеристического излучения для каждой фазы образца состава $y = 1,2$, $c = 0,08$ показаны на рис. 3. Шпинельная фаза с меньшим содержанием германия обозначена $Sp1$ (рис. 3, б) — это раствор Fe_2GeO_4 в Fe_3O_4 , фаза с большим содержанием германия — $Sp2$ (рис. 3, в) — раствор Fe_3O_4 в Fe_2GeO_4 , на рис. 3, а приведен спектр вюститной фазы.

По результатам измерения ЭДС элемента (1) с использованием результатов рентгенофазового и

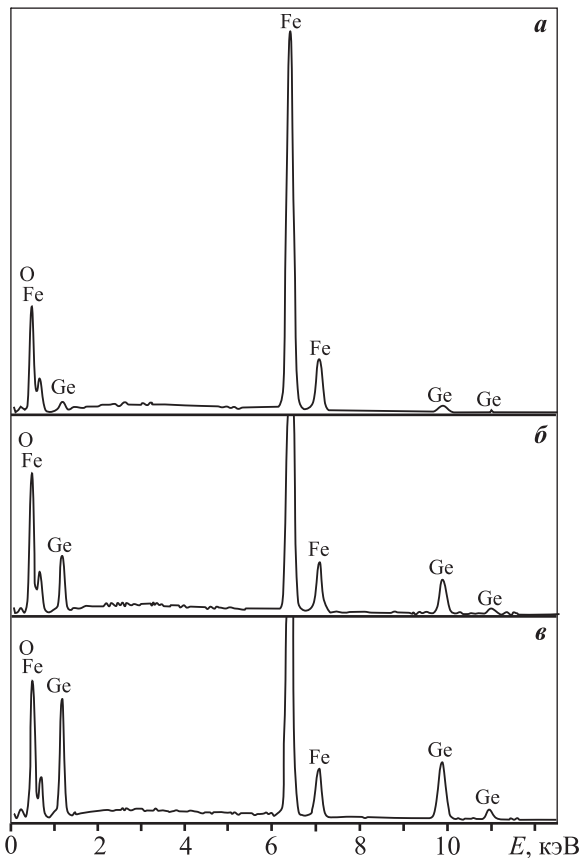


Рис. 3. Результаты электронно-зондового микроанализа для образца состава $y = 1,2$, $c = 0,08$

a – спектр излучения вюститной фазы;
б – шпинельной фазы $Sp1$; **в** – шпинельной фазы $Sp2$

электронно-зондового микроанализа построены изотермические зависимости ЭДС от состава образцов для каждой серии, одна из которых — для серии $\langle c = 0,15 \rangle$ — приведена на рис. 4. Координаты горизонтальной линии в интервале $0,8 < y < 1,2$ определены по данным на рис. 2 и отвечают условиям трехфазного равновесия двух шпинельных фаз, обозначенных как $Sp1$ и $Sp2$, и вюститного раствора (W). Горизонтальная линия при $y > 1,25$ соответствует трехфазному равновесию вюститного раствора (W) с металлической фазой (β) и шпинельным раствором на основе Fe_2GeO_4 ($Sp2$) [4]. По пересечению зависимостей ЭДС от состава для двух- и трехфазных областей были определены координаты границ, разделяющих двухфазную область $Sp1 + W$ и трехфазную область $Sp1 + Sp2 + W$, трехфазную область $Sp1 + Sp2 + W$ и двухфазную область $Sp2 + W$, а также двухфазную область $Sp2 + W$ и область трехфазного равновесия $W + \beta + Sp2$.

По результатам исследований построены изо-

термические сечения фазовой диаграммы системы $Fe-Fe_3O_4-Fe_2GeO_4$. На рис. 5 показаны сечения фазовой диаграммы в области равновесия вюститной и шпинельных фаз при температурах 1273 и 1173 К соответственно. Штриховыми линиями в двухфазных областях проведены коноды. Соответ-

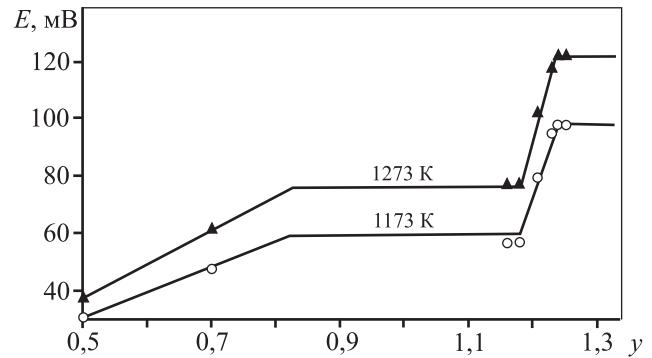


Рис. 4. Зависимость ЭДС элемента (1) от степени окисленности (y) для образцов серии $\langle c = 0,15 \rangle$

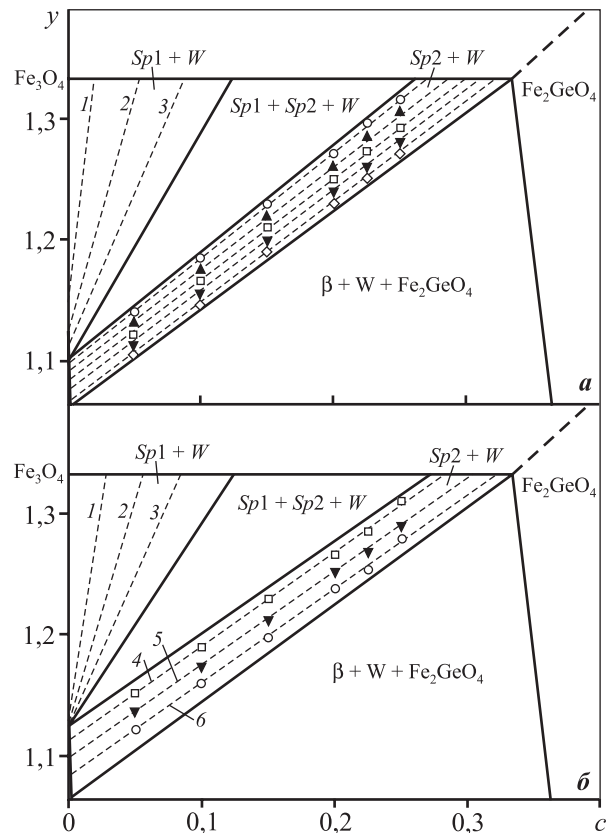


Рис. 5. Фрагмент фазовой диаграммы в области равновесия шпинельных растворов при $T = 1273$ К (**a**) и 1173 К (**б**)

a – $\lg P_{O_2}$, [атм]: –12,750 (1); –12,797 (2); –12,845 (3); –12,940 (○); –13,098 (▲); –13,256 (□); –13,415 (▼); –13,573 (◇)
б – $\lg P_{O_2}$, [атм]: –14,998 (1); –15,015 (2); –15,032 (3); –15,204 (4); –15,376 (5); –15,548 (6)

твующие им давления кислорода даны в подрисуночной подписи.

Как видно из рис. 5, значительную часть фазового пространства диаграммы занимает область равновесия трех фаз — шпинельного раствора на основе Fe_3O_4 (*Sp1*), шпинельного раствора на основе Fe_2GeO_4 (*Sp2*) и практически чистого вюститита (содержание GeO_2 в вюстите не превышает 0,29 мол.% [4]).

Растворимость Fe_2GeO_4 в магнетите равна 37,2 мол.% при $T = 1273$ и 1173 К. Равновесное этой фазе давление кислорода слабо меняется с увеличением содержания Fe_2GeO_4 : при $T = 1273$ К от $p_{\text{O}_2} = 16,87 \cdot 10^{-14}$ атм для чистого Fe_3O_4 , равновесного вюститита, до $p_{\text{O}_2} = 11,17 \cdot 10^{-14}$ атм для трехфазного равновесия $Sp1 + Sp2 + W$; при $T = 1173$ К — в пределах $10,45 \cdot 10^{-15}$ – $8,78 \cdot 10^{-16}$ атм.

Растворимость Fe_3O_4 в германате железа составляет 18,25 мол.% при $T = 1173$ К и 21,4 мол.% — при 1273 К. С уменьшением содержания Fe_3O_4 в растворе величина p_{O_2} существенно понижается от значения для трехфазного равновесия $Sp1 + Sp2 + W$, равного $11,17 \cdot 10^{-14}$ атм, до парциального давления над равновесной смесью $W + \beta + Sp2$, равного $2,06 \cdot 10^{-14}$ атм при 1273 К и $1,91 \cdot 10^{-16}$ атм — при 1173 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородпроводящим электродом в температурном интервале 1100 – 1300 К определены условия существования вюстититного и шпинельных растворов. Методом ЭДС и микрорентгеноспектральным анализом установлено, что магнетит и германат железа ограниченно растворяются друг в друге. Построены изотермические сечения диаграммы состояния Fe – Fe_3O_4 – Fe_2GeO_4 при $T = 1273$ и 1173 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бич Г.В., Мень А.Н., Петров Ю.А. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30, № 10. С. 2924.
2. Бич Г.В. Влияние германия на структуру и свойства шпинелей в системе Fe – Ge – O : Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Свердловск: ИМЕТ УрО АН СССР, 1988.
3. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
4. Штин С.В., Лыкасов А.А. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2007. Вып. 9, № 19(91). С. 118.

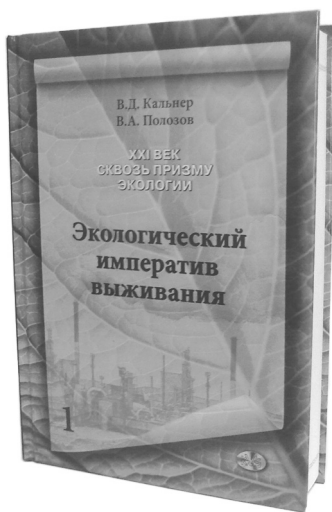
Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.