

Б.Д. АЙТКУЛОВ, В.М. ШЕВКО, Д.К. АЙТКУЛОВ

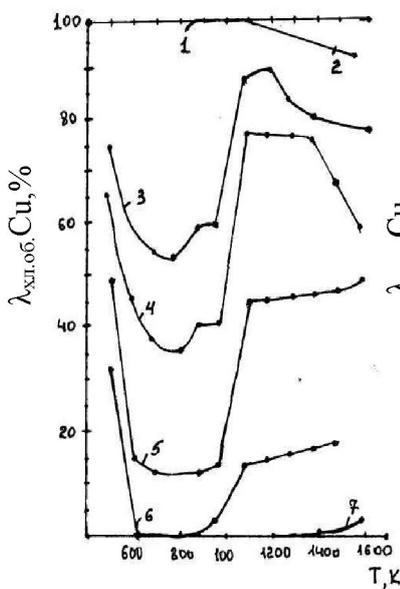
**ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ
В СИСТЕМЕ $\text{CuO} - \text{CuS} - \text{FeS}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$
В ПРИСУТСТВИИ O_2 И H_2O**

В статье приведены результаты физико-химического анализа хлоридовозгонки в оксидно-сульфатной системе с применением метода термодинамического моделирования.

Для определения оптимальных параметров переработки смешанных медь-содержащих руд хлоридовозгоночным методом необходима информация о влиянии температуры и вида окислителя на хлоридовозгонку меди из Cu-Fe смешанных систем. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния темпе-

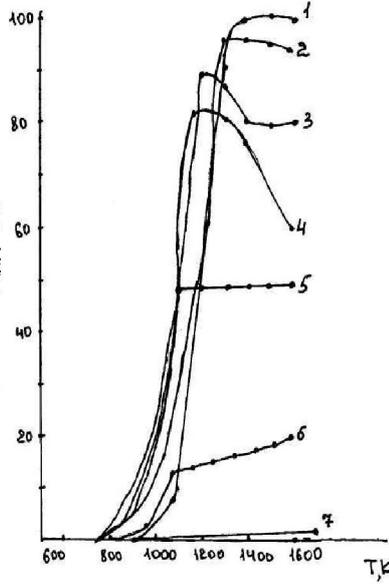
ратуры (от 500 до 1600K), давления (от 0,001 до 0,1 МПа), степени замены кислорода на воду на поведение меди и хлоридовозгонку Fe из оксидно-сульфатной системы.

Исследование влияния температуры (Т), кислорода и воды на хлоридовозгонку меди проведено методом термодинамического моделирова-



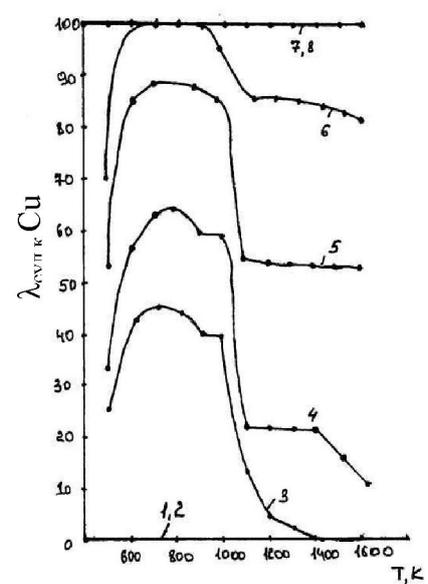
Значение λ : 1-0%; 2-10%; 3-25%; 4-30%; 5-40%; 6-50%; 7-75%;

Рис. 1. Влияние температуры (Т) и степени замены атомов кислорода на атомы кислорода H_2O (λ) в системе $CuS-CuO-FeS_2-SiO_2-O_2-H_2O$ на общую степень хлорирования меди ($\alpha_{об} Cu$)
Цифры линий – степень замены



Значение λ : 1-0%; 2-10%; 3-25%; 4-30%; 5-40%; 6-50%; 7-75%;

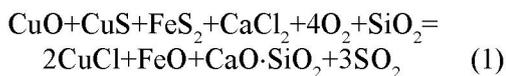
Рис. 2. Влияние температуры (Т) и степени замены атомов кислорода O_2 на атомы кислорода H_2O (λ) в системе $CuS-CuO-FeS_2-SiO_2-O_2-H_2O$ на степень перехода меди в газообразные хлориды ($\alpha_{г.г} Cu$)



Значение λ : 1-0%; 2-10%; 3-25%; 4-30%; 5-40%; 6-50%; 7-75%; 8-100%

Рис. 3. Влияние температуры (Т) и степени замены атомов кислорода O_2 на атомы кислорода H_2O (λ) в системе $CuS-CuO-FeS_2-SiO_2-O_2-H_2O$ на степень перехода меди в конденсированные сульфиды ($\alpha_{сул.к} Cu$)

ния с использованием программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии и имеющего базу данных из 5547 индивидуальных веществ 79 элементов [1-3]. В качестве прогнозируемых реакций рассматривалась реакция:



Влияние H_2O на хлоридовозгонку Cu определялось последовательной заменой атомов кислорода O_2 на атомы кислорода H_2O (от 0 до 100%).

На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры (Т) и степени замены атомов кислорода O_2 на атомы кислорода H_2O (λ) на общую степень хлорирования меди ($\alpha_{об} Cu$), с образованием конденсированного ($CuCl_K$) и газообразных ($CuCl$, Cu_2Cl_2 , Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 и Cu_5Cl_5) хлоридов. Из рисунка 1 следует, что влияние Т и λ на перевод Cu в хлориды носит не однозначный характер. В области λ 25-50% зависимости $\alpha_{от} Cu = f(T)$ носят экстремальный характер. При λ 25-30% экстремум имеет температурные мак-

симумы и минимумы, а при λ 40-50% минимум в температурной области 600-900 К. Подобные характеры линий, связаны со степенью развития перехода меди в хлориды, оксиды, сульфиды и элементную медь при изменении α и Т. Из рисунка 1 следует, что увеличение λ приводит к ухудшению перехода меди в хлориды. Причем в наибольшей степени увеличение λ ухудшает хлоридовозгонку Cu в интервале 75-100%. Так, при λ степень хлоридовозгонки Cu ($\lambda_{хл} Cu$) при 1600К составило 1,04%, а при $\lambda = 100\%$ - 0,95%.

Для выяснения причины уменьшения $\alpha_{хл} Cu$ при увеличении λ необходим анализ поведения оксидов, сульфидов и элементной меди. На рисунках 2, 3 приводится информация о распределении меди в оксиды ($Cu_2O + CuO$), сульфиды ($Cu_2S + CuS$) и элементную медь, которые обозначены $\alpha_{ок} Cu$, $\alpha_{сул} Cu$, α_{Cu} . Из сопоставления рисунков 2-3 следует, что при λ от 40 до 100% основная масса меди (>50%) остается в сульфидах (при $\lambda=100\%$ $T=500K$ до 51,3% при $T \frac{\lambda}{\lambda} = 1600$ и $\lambda=40\%$), т.е. в этом случае происходит сульфидирование CuO и хлоридовозгонка Cu сдержива-

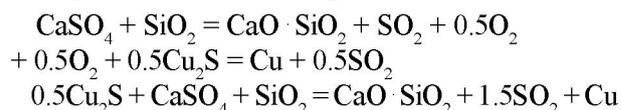
Таблица. Влияние температуры и степени замены атомов кислорода O₂ на атомы кислорода H₂O на степень перехода меди в элементное состояние

λ, %	Температура, К						
	200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
1							
25	5,35	12,67	19,61	19,50	19,40	19,26	19,38
30	-	-	2,11	14,94	21,76	42,59	53,58
40	-	-	-	-	-	4,57	16,01

ется хлорированием сульфида меди (Cu₂S). По мере уменьшения λ от 40 до 10% α_{сул} Cu уменьшается, причем увеличение T способствует уменьшению α_{сул} Cu. При λ=25% и T>1400K сульфид меди в системе исчезает и появляется Cu₂O. При этом α_{ок} Cu при T=1600K и λ=10% составляет 6,59%, а при λ=0% степень перехода Cu в Cu₂O

составляет 0,31%. Поэтому при 0% $\frac{O}{\lambda}$ $\frac{24}{12}$ 10% хлоридовозгонка меди определяется хлорированием Cu₂O. Хлоридовозгонка меди из рассматриваемой системы осложняется при λ >25%. Из таблицы следует, что при 40% $\frac{O}{\lambda}$ $\frac{24}{12}$ 25%. Данное явление связано с образованием элементной меди. Если при λ=25% при T=1400-1600K α_{Cu} колеблется на уровне 20% то при λ=30% степень перехода меди в элементное состояние при увеличении T от 1400 до 1600 К возрастает от 2,1% до 28,76%.

При λ=40% этот процесс становится заметным при T>1600K. Выделение элементной меди в системах хлоридовозгонки металлов из оксидно-сульфидных систем ранее нами не наблюдалось. Подобный процесс может протекать при сегрегационном обжиге, однако для этого необходим восстановитель. В нашем случае восстановитель в системе отсутствовал [4]. Возникновение элементной меди в системе требует дополнительного изучения, однако одной из причин ее образования является реакция:



В задачу настоящей работы не входило использование поведения железа. Тем не менее при выборе благоприятного режима максимальной хлоридовозгонки Cu необходимо соблюдать условие минимума хлоридовозгонки Fe. На рисунке 4 приведена информация о влиянии λ на хлоридовозгонку Fe и Cu в технологическом интервале температур (1400-1600 К), из которого следует, что условию максимальной хлоридовозгонки меди и минимальной железа соответствует температурная область 1400-1500К и 20% $\frac{O}{\lambda}$ >0. Другие значения λ ухудшают хлоридовозгонку Cu и увеличивают (с максимумом при λ=75%) хлоридовозгонку Fe.

На основании проведенных исследований хлорирования и хлоридовозгонки Cu в системе

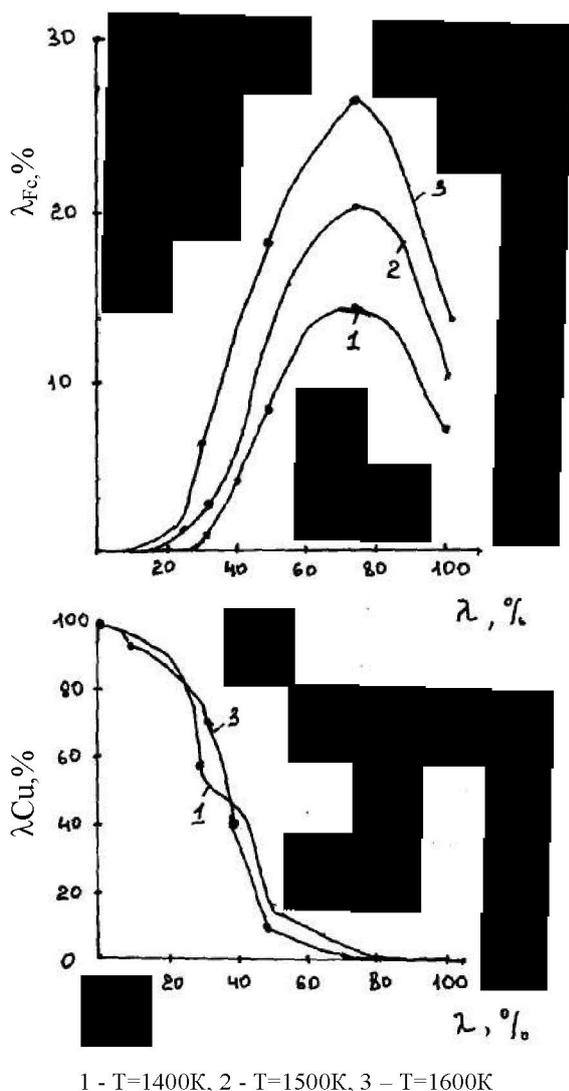


Рис. 4. Влияние температуры (T) и степени замены атомов кислорода O₂ на атомы кислорода H₂O (λ) на степень хлоридовозгонки (α) Cu и Fe

$\text{CuS-CuO-FeS}_2\text{-SiO}_2\text{-CaCl}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ можно сделать следующие выводы:

- увеличение степени замены атома O_2 на кислород H_2O уменьшает хлоридовозгонку Cu ;
- замена 50% кислорода O_2 на кислород H_2O (в температурной области 600-900K) и 75-100% (температурной области 500-1600K) приводит к переходу всей меди в сульфидное состояние;
- при замене кислорода O_2 на кислород H_2O от 25 до 40% в системе наблюдается выделение до 28,76% элементной меди;
- максимальная степень хлоридовозгонки Cu и минимальная Fe наблюдается в температурной области 1400-1500K и степени замены кислорода O_2 на кислород H_2O от 0 до 20%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сияров Г.Б., Ватолин Н.А., Моисеев Г.М. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука. 1982. 236 с.

2. JANAF Thermochemical tables: 2-nd edition. NSROS-NBS 37. Washington: US.Gov. Print. Offis. 1971. 1141p.

3. Гурвич Л.В., Венц И.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // Справочные издания в 4-х томах. М.: Наука. 1982.

4. Шевко В.М., Айткулов Д.К., Усербаев М.Т. Физико-химические закономерности хлоридовозгонки меди, цинка и свинца из поликомпонентных оксидных, сульфидных и оксидно-сульфидных систем. Алматы, 2007. 173 с.

Резюме

«Астра-4» термодинамикалық модельдеу кешенді бағдарламасы қолданылып көп компонентті жүйедегі хлорлау үрдісі механизмінің жобасы анықталынған.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова,
г.Шымкент;
Балхашский гуманитарно-технический университет,
г.Балхаш

Поступила 21.09.2007 г.