

М.М. ДОСПАЕВ, Б.К. КАСЕНОВ, Т.В. КРЯЖЕВА, Д.М. ДОСПАЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КИСЛОРОД-СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;
Карагандинский Государственный технический университет

В статье приведены теплоемкости малахита и халькопирита, измеренные калориметрическим путем.

$$C_P^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^3 T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^2, \text{ (малахит)}$$

$$C_P^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^3 T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^2, \text{ (халькопирит)}$$

По результатам полученных данных температурную зависимость их теплоемкости показывают следующие термодинамические функции: $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$, $C_P^0(T)$.

Вовлечение в производство руд, содержащих минеральные агрегаты, которые невозможно разделить на минеральные фазы, ввиду близости их физико-химических характеристик и тонкого взаимного срастания, требует предварительного направленного изменения технологических свойств разделяемых минералов с целью повышения их контрастности. Направленное селективное превращение минералов основано на изменении физико-химических свойств под действием механических, термических, радиационных, биологических и электрохимических воздействий. Решение данной проблемы открывает широкие возможности получения сырья и материалов с заданным составом и свойствами

Основное количество природных медных руд содержат сульфидные минералы: CuFeS₂, CuS, Cu₂S. Халькопирит – наиболее распространенный минерал меди, поэтому экспериментальное изучение особенностей температурных зависимостей термодинамических характеристик по результатам калориметрических измерений при температуре 298,15-573К является актуальной задачей [1].

В настоящее время основной прирост производства меди планируется за счет вовлечения в переработку более бедных, тонковрапленных, окисленных, труднообогатимых руд Актогайского, Бощекульского и других месторождений. Окисленные формы меди в рудах составляют 8-10% общих запасов меди. К одним из распространенных окисленных минералов относится малахит. Возможности гидрометаллургии при переработке окисленного медного сырья приобретает востребованный характер, поэтому для термодинамического моделирования процессов выплавления имеют практическое значение экспериментальные данные по термодинамическим свойствам малахита. Для исследования выбраны мономинеральные фракции указанных минералов, которые затем были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Рентгенофазовый анализ проведен при установке ДРОН-2,0 на FeK_α-излучении. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале.

Рентгенограммы исследованного малахита и халькопирита полностью согласуются со справочными данными [2].

Теплоемкость малахита и халькопирита исследовали на серийном калориметре ИТ-С-400. В связи с термической нестабильностью минералов, для малахита выбран температурный интервал 298,15-423К, а для халькопирита – 198,15-573К. Продолжительность измерений на калориметре во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 ч. Предел допускаемой погрешности по паспортным данным прибора – 10,0%. Градуировка прибора определялась на основании определения тепловой проводимости теплометра Кт по [3,4]. Для этого проведены несколько опытов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость теплометра определялась по формуле

$$K_T = \frac{C_{\text{обр.}M}}{\tau_{TM} - \tau_T^0}, \quad (1)$$

где $C_{\text{обр.м}}$ – полная теплоемкость медного образца Дж/К; $\tau_{\text{тм}}$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\tau_{\text{тм}}^0$ – среднее значение времени запаздывания на экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле $C_{\text{обр.м}} = C_m \cdot m_{\text{обр}}$, где C_m – табличные значения удельной теплоемкости меди, Дж/К·кг; $m_{\text{обр}}$ – масса медного образца. Значение удельной теплоемкости исследуемых веществ рассчитывали по формуле

$$C_p = (\tau_t - \tau_t^0) \cdot \frac{K_t}{m_0} \quad (2)$$

где K_t – тепловая проводимость тепломера; m_0 – масса исследуемого вещества; τ_t – время запаздывания температуры на тепломере, с; τ_t^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости вычисляли молярные теплоемкости. При каждой температуре проводились пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения $/\delta/$, а для мольных значений теплоемкостей – случайную погрешность $/\Delta/$.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей малахита /I/ и халькопирита /II/.

T, K	$C_p \pm \delta$, Дж/Г·К	$C^0 \pm \Delta^0$, Дж/(моль·К)
I		
298,15	$0,695 \pm 0,035$	$153,7 \pm 7,7$
323	$0,855 \pm 0,045$	$189,0 \pm 10,0$
348	$0,945 \pm 0,067$	$209,0 \pm 15,0$
373	$0,998 \pm 0,070$	$220,7 \pm 15,5$
398	$1,071 \pm 0,065$	$136,8 \pm 15,0$
423	$1,118 \pm 0,081$	$247,2 \pm 18,0$
II		
298,15	$0,598 \pm 0,015$	$109,6 \pm 2,7$
323	$0,640 \pm 0,025$	$117,5 \pm 4,6$
348	$0,692 \pm 0,035$	$127,1 \pm 6,4$
373	$0,734 \pm 0,040$	$134,6 \pm 7,3$
398	$0,752 \pm 0,045$	$138,0 \pm 8,3$
423	$0,783 \pm 0,043$	$143,8 \pm 7,9$
448	$0,805 \pm 0,041$	$147,7 \pm 7,5$
473	$0,825 \pm 0,039$	$151,4 \pm 7,1$
498	$0,852 \pm 0,027$	$156,3 \pm 5,0$
523	$0,879 \pm 0,031$	$161,2 \pm 5,7$
548	$0,902 \pm 0,039$	$165,4 \pm 7,0$
573	$0,928 \pm 0,042$	$170,3 \pm 7,7$

Систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они в нашем случае по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибки и погрешности в таком случае точность измерений будет определяться случайной ошибкой [5]. Ниже в табл. 1 приведены результаты калориметрических измерений.

О достоверности полученных значений теплоемкостей и работы калориметра может служить тот факт, что опытное значение $C_p^0(298,15)$ Na_3AsO_4 , определенное на этом же калориметре [6] и равное 169,1 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 170,3 Дж/(моль·К), приведенной в справочнике [7]. Кроме того, на корректность полученных нами результатов указывает также факт, что наши данные по $C_p^0(298,15)$ малахита [153,7±7,7 Дж/(моль·К)] [1] с высокой точностью согласуются с данными [154,4±0,9 Дж/(моль·К)].

На основании приведенных в табл. 1 данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости малахита (I) и халькопирита (II), которые описываются следующими полиномами [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0(I) = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^2, \quad (3)$$

$$C_p^0(II) = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^2 \quad (4)$$

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях (3,4) использовали случайные средние погрешности для рассматриваемых интервалов температур.

В связи с тем, что технические характеристики прибора не позволяют вычислить S^0 298,15 минералов непосредственно из опытных данных по $C_p^0(T)$, их оценили с помощью системы энтропийных инкрементов ионов [8]. Вычисленные таким образом значения S^0 (298,15) малахита и халькопи-рита приведены в таблице 2. С использованием известных соотношений на основании опытных данных по $C_p^0(T)$ и расчетных значений S^0 298,15 вычислены температурные зависимости функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (табл.2).

Таблица 2. Температурные зависимости термодинамических функций малахита /I/ и халькопирита /II/ [$C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $\Phi^{xx}(T)$ Дж/(моль·К), $H^0(T)-H^0(298,15)$ Дж/моль]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$H^0(T)-H^0(298,15)$	$\Phi^{xx}(T)$
I				
298,15	154±10	176±5	-	176±5
300	156±10	177±17	310±20	176±17
325	183±12	191±18	4560±290	177±17
350	205±13	205±19	9410±600	179±17
375	222±14	220±21	14750±940	181±17
400	236±15	235±22	20480±1300	184±17
425	148±16	250±23	26530±1680	187±17
II				
298,15	110±3	167±5	-	167±5
300	110±5	168±13	220±10	167±5
325	118±5	177±13	3070±140	168±13
350	125±6	186±14	6120±275	169±13
375	131±6	195±15	9320±420	170±13
400	137±6	204±15	12680±570	172±13
425	143±6	212±16	16200±730	174±13
450	148±7	221±17	19800±890	177±13
475	153±7	229±17	23550±1060	179±13
500	157±7	237±18	27400±1230	182±14
525	161±7	244±18	31410±1410	185±14
550	166±8	252±19	35510±1600	188±14
575	171±8	260±20	39720±1790	190±14

Погрешности температурной зависимости термодинамических функций рассчитаны с учетом средней погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии ($\approx 3\%$).

Таким образом, калориметрическим путем в интервале 298,15-423K у малахита, а в интервале 298,15-573K у халькопирита исследованы теплоемкости и рассчитаны температурные зависимости их термодинамических функций.

ЛИТЕРАТУРА

- Бисенгалиева М.Р., Бектурганов Н.С., Моисеев Н.Б., Басалаева И.В.-Деп. в ВИНТИ № 1842-Б89 от 22,0389г.
- Index (inorganic) to the Powder Diffraction File. 1972 (ASTM). Printed in Boston Md. (1972).
- Пластунов Е.С. Термофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973,223с.
- Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
- Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.:МГУ,1970,221с.
- Шарипова З.М., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Журн. физ. химии. 1991 Т.65.№ 5. С.1408-1410.
- Термические константы веществ (Под ред. В.П.Глушко. М.:Наука, Вып.10.Ч.1,300
- Кумок В.Н./В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987.с.108-123.

Доспаев М.М., Қасенов Б.К., Кряжева Т.В., Доспаев Д.М.

**ОТТЕК-КҮКІРТҚҰРАМДАС МЫС МИНЕРАЛДАРЫНЫҢ КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ НӘТИЖЕЛЕРІ
БОЙЫНША ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІ**

Малахит және халькопириттің калориметрия әдісімен өлшемген жылу сыйымдылықтары келтірілген.

$$C_p^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (малахит)}$$

$$C_p^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2}. \text{ (халькопирит).}$$

Алынған нәтижелер бойынша олардың жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділіктерін келесі термодинамикалық теңдеулер көрсетеді $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$, $C_p^0(T)$.

Dospaev M.M., Kasenov B.K., Kryazheva T.V., Dospaev D.M.

**THERMODYNAMIC PARAMETERS OF OXYGEN,SULPHUR-CONTAINING MINERALS
OF COPPER ON CALORIMETRIC DATA**

In article results of calorimetric measurements of specific heat of malachite and yellow copper ore are resulted. Results of experimental researches on specific heat are approximated in the form of following polynomials [J/mol·K]:

$$C_p^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (malachite)}$$

$$C_p^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2}. \text{ (yellow copper ore)}$$

On the basis temperature dependence of polynomials heat capacity temperature dependences of thermodynamic functions of malachite and yellow copper ore $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$, $C_p^0(T)$ are obtained.