

УДК 669.3.094.2:546.41'226

Н. С. ОМАРОВА

## ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОКСИДА МЕДИ СУЛЬФАТОМ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

(Представлена академиком НАН РК С. М. Кожжахметовым)

Проведены эксперименты по изучению сульфидирования оксида меди на термогравиметрической установке с автоматическим регулированием температуры в реакционной зоне печи, регистрацией убыли массы исследуемых образцов и выделения окисленной серы в газовую фазу при медленном подъеме температуры от 20 до 1350 °С. Изучение поведения компонентов исследуемых систем позволило сделать вывод о последовательности взаимодействия в системе  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{C}$ : образование оксида углерода; восстановление сульфата кальция до его сульфида (восстановление оксида меди до металлической); взаимодействие сульфида кальция с оксидом меди с образованием сульфида меди; взаимодействие сульфида меди с ее оксидом с образованием металлической меди.

В связи с изменением состава и вовлечением в переработку все более бедного рудного сырья потери цветных металлов значительно возрастают, что делает проблему обеднения текущих шлаков медного производства актуальной не только с экономической, но и экологической точки зрения. В данной работе представлены результаты исследований по взаимодействию оксида меди с сульфатом кальция в присутствии углерода, необходимые для практической реализации обеднения шлаков медного производства.

Вероятность направления реакций в системе  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{C}$  оценивали путем расчета изобарно-изотермических потенциалов в интервале

температур 1000-1400°С, представленных на рис. 1. Отмечена наибольшая вероятность взаимодействия реагирующих веществ с образованием сульфидов меди и кальция по реакциям 1, 6, 7.

Экспериментальное изучение влияния температуры и количества сульфата кальция и углерода на скорость взаимодействия реагентов проводили на комплексной автоматизированной установке с непрерывным взвешиванием массы смесей и одновременной регистрацией количества выделившейся окисленной серы и контролем температуры в реакционном сосуде, подробно описанной\*. Определение количества серы в газовой фазе проводилось с помощью кондукто-

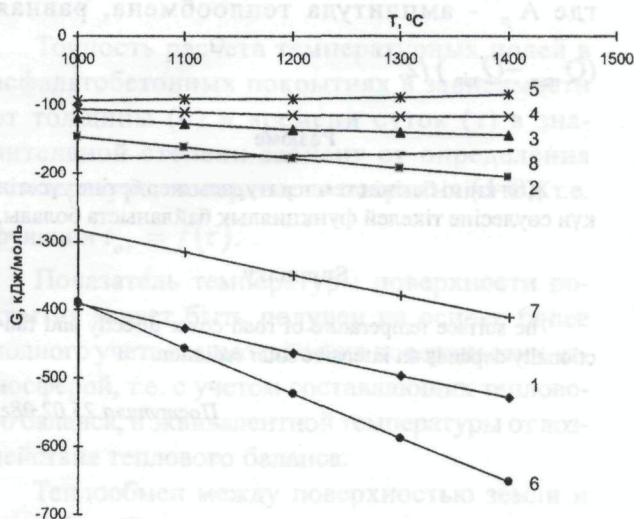
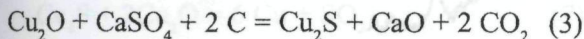
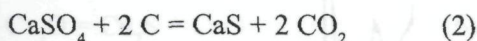
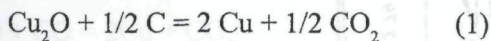


Рис. 1. Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов для реакций 1-8 от температуры:  
 1 -  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 + 2\text{C} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$ ;  
 2 -  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}$ ;  
 3 -  $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{C} = 2\text{Cu} + 1/2\text{CO}_2$ ;  
 4 -  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{CaO}$ ;  
 5 -  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$ ;  
 6 -  $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$ ;  
 7 -  $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$ ;  
 8 -  $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2$

\*Бажанов А.А., Ниталина В.А., Стенькина М.П. Автоматизированный комплекс для исследования кинетики высокотемпературных процессов // Комплексное использование минерального сырья. 1991. №9. С. 46-49.

метрического анализа, основанного на изменении электропроводности раствора перекиси водорода при прохождении через него окисленных соединений серы.

Из исходных материалов: оксида меди (х.ч.), сульфата кальция (х.ч.) и углерода были подготовлены смеси в соответствии со стехиометрическими количествами реагентов по реакциям:



Характер зависимости изменения массы исследуемых смесей 1 – 3 и количества выделившейся серы при непрерывном подъеме температуры от 100 до 1300°C со скоростью 10 °C/мин представлены на рис. 2.

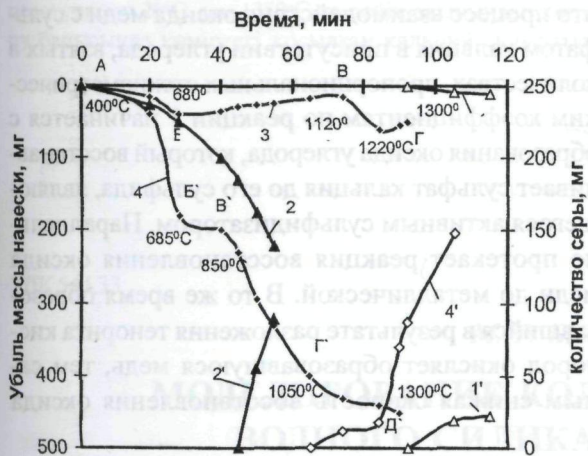


Рис. 2. Изменение массы смесей и количества выделившейся окисленной серы при медленном подъеме температуры: 1 - CaSO<sub>4</sub>; 2 - CaSO<sub>4</sub> + C; 3 - Cu<sub>2</sub>O + C; 4 - Cu<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub> + C

Изучение поведения сульфата кальция при медленном его нагреве от 20 до 1350 °C показало, что уменьшения массы сульфата кальция и выделения окисленной серы не наблюдалось. Только при дальнейшей выдержке сульфата кальция в течение 20 мин при 1350 °C было отмечено незначительное уменьшение массы навески на 2,1% со скоростью 1,2 мг/мин с выделением 9 мг окисленной серы или 3,4% от общего ее количества в исходной навеске (рис. 2, кривые 1, 1'). Следовательно, сульфат кальция при 1350 °C разлагается незначительно.

Уменьшение массы смеси сульфата кальция с углеродом отмечено в интервале температур 390-950 °C со скоростью 11,9 мг/мин. Степень выделения окисленной серы в интервале температур 840-950 °C составляет 21,1%. При дальнейшем нагревании образца до 1350°C уменьшения массы навески и выделения окисленной серы не наблюдалось (рис. 2, кривые 2, 2'). Результаты рентгеноструктурного анализа остатка исследуемой смеси сульфата кальция с углеродом показали, что его основой является сульфат кальция с незначительным количеством сульфида и оксида кальция. Следовательно, при медленном нагреве смеси сульфата кальция с углеродом при их стехиометрическом соотношении происходит неполное восстановление сульфата кальция с образованием сульфида кальция. Последний окисляется сульфатом кальция с выделением диоксида серы в газовую фазу.

Известно, что примерно при 350 °C уголь размягчается, переходя в пластичное состояние, происходит интенсивное разложение угля с выделением газообразных продуктов - оксидов углерода. Для смеси оксида меди с углеродом (рис. 2, кривая 3) на первом участке (А-Б) в интервале температур 400-680°C характерно незначительное уменьшение массы навески на 3,2% со скоростью 1,3 мг/мин, связанное с разложением угля и началом восстановления оксида меди. Кроме того, возможна реакция диспропорционирования куприта с образованием тенорита. На втором участке (Б-В) при 680-1120°C отмечено увеличение массы исходной смеси на 2% со скоростью 0,57 мг/мин. Видимо, происходит окисление образовавшейся меди до ее оксида кислородом, выделившемся при диспропорционировании тенорита. На третьем участке (В-Г) в интервале температур 1120-1220°C увеличение скорости до 4,5 мг/мин при уменьшении массы навески на 3,6%, вероятно, объясняется улучшением контакта между реагирующими веществами. Таким образом, установлено, что процесс восстановления оксида меди более эффективно протекает при температурах выше 1120 °C. Рентгеноструктурным анализом в полученных расплавах установлено, что основой пробы являются куприт и тенорит, в незначительном количестве обнаружена металлическая медь (рис. 3).

Для смеси оксида меди с сульфатом кальция и углеродом (рис. 2, кривая 4) на первом участке

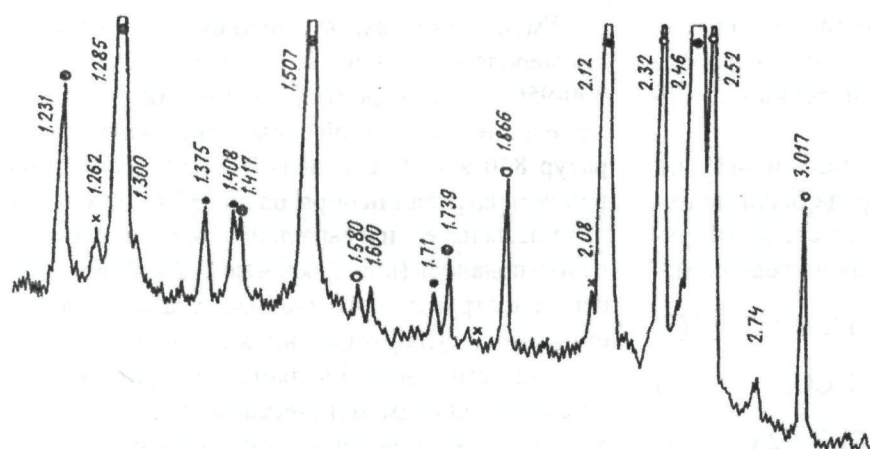


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов взаимодействия оксида меди с углеродом:  
x - Cu; □ - Cu<sub>2</sub>O; • - CuO

(А'-В') в интервале температур 400-685°C также характерно незначительное уменьшение массы навески на 1,7% со скоростью 2,1 мг/мин. На втором участке (В'-В') в интервале температур 685-850°C отмечено значительное уменьшение массы исходной смеси на 7,5% со скоростью 7,6 мг/мин, которое, очевидно, связано с процессом восстановления сульфата кальция. На третьем участке (В'-Г') при 850-1050°C уменьшение массы навески составляет 6,7% при скорости 8,5 мг/мин. На четвертом участке (Г'-Д') в интервале температур 1050-1300°C при скорости взаимодействия реагирующих веществ 2,5 мг/мин убыль массы составляет 2%. Начало выделения окисленной серы (рис. 2, кривая 4') отмечено при температуре 1000°C. Количество выделенной серы за 40 мин составляет 148 мг или 55,6% от общего ее количества.

В продуктах взаимодействия оксида меди с сульфатом кальция и углеродом выявлены более интенсивные спектры металлической меди, обнаружено также незначительно количество сульфида меди (рис. 4).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс взаимодействия оксида меди с сульфатом кальция в присутствии углерода, взятых в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам по реакции 1 начинается с образования оксида углерода, который восстанавливает сульфат кальция до его сульфида, являющегося активным сульфидизатором. Параллельно протекает реакция восстановления оксида меди до металлической. В то же время образовавшийся в результате разложения тенорита кислород окисляет образовавшуюся медь, тем самым снижая скорость восстановления оксида

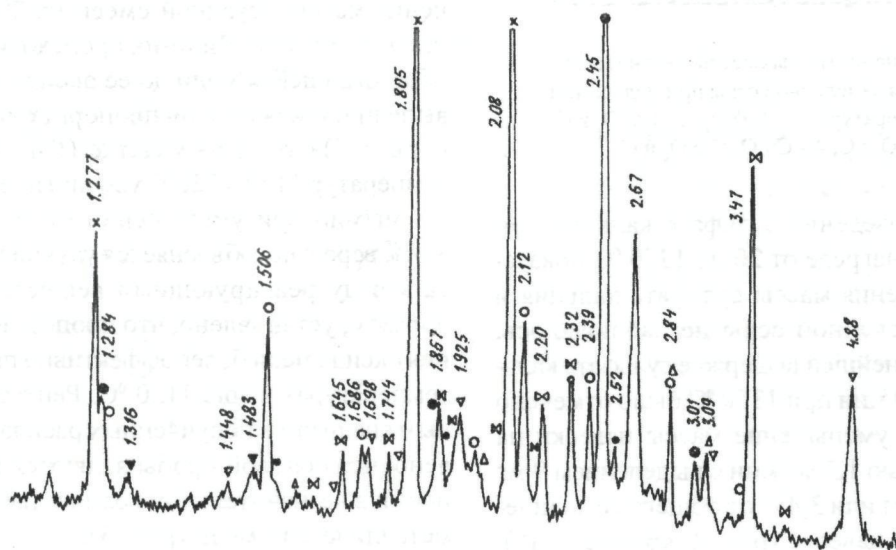
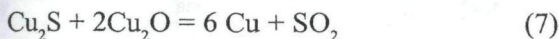
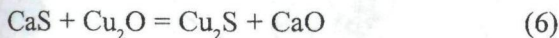
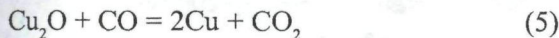
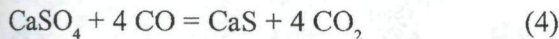


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов взаимодействия оксида меди с сульфатом кальция и углеродом:  
x - Cu; o - Cu<sub>2</sub>S; Δ - CaS; ▽ - CaO; □ - Cu<sub>2</sub>O; • - CuO

меди. При 1000 °С начинается процесс взаимодействия образовавшегося сульфида меди с ее оксидом с выделением диоксида серы, скорость которого возрастает с расплавлением образца.

Таким образом, процесс взаимодействия оксида меди с сульфатом кальция в присутствии углерода протекает согласно реакций:



### Резюме

Пештің реакциялық аймағындағы температураны автоматты түрде реттейтін, зерттелетін үлгілер массасының кемуін және газды фазадағы тотыққан күкірттің бөлінуін тіркейтін термогравиметриялық қондырғыда температурасын 20°С-дан 1350°С-ға дейін ақырындап көтеру барысында көміртегі қосылған кальций сульфаты-

мен мыс тотығын сульфидтеуді зерделеу жөнінде тәжірибелер жүргізілді. Зерттелетін жүйенің  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaSO}_4-\text{C}$  құрауыштарының іс-әрекеттерін зерделеу өзара әрекеттесудің тізбектілігі бойынша қорытынды жасауға мүмкіндік берді: көміртегі тотығының түзілуі; кальций сульфатының оның сульфидіне дейін тотықсыздануы (мыс тотығының металға дейін тотықсыздануы); кальций сульфидінің мыс тотығымен мыс сульфидін түзе отыра өзара әрекеттесуі; мыс сульфидінің оның тотығымен металдық мыс түзе отыра өзара әрекеттесуі.

### Summary

Experiments on calcium sulfate-assisted copper oxide sulfidizing were carried out at the thermogravimetric plant equipped with automatic temperature control in furnace reaction zone and facilities recording sample mass losses and oxidized sulfur separation into gaseous phase, the process temperature slowly raising from 20 °C to 1350 °C in presence of carbon. Study data on  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaSO}_4-\text{C}$  system components behavior performance proved the interactions progression as follows: carbon oxide formation; calcium sulfate reduction into its sulfide (copper oxide reduction into copper metal); calcium sulfide-copper oxide reaction resulting in copper sulfide production; copper sulfide-copper oxide reaction with copper metal formation.

*АО «Центр наук о земле,  
металлургии и обогащения»*

*Поступила 10.02.08г.*