УДК 669.764.34

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХАЛЬКОПИРИТА С ХЛОРИДОМ ВОДОРОДА

Шевко В.М., Бадикова А.Д.

РГП на ПХВ «Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова», Шымкент, e-mail:sunstroke_91@mail.ru

Проведено термодинамическое моделирование взаимодействия CuFeS2 с хлоридом водорода с использованием программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компанией «Outokumpu», основанного на минимизации энергии Гиббса. Определялось влияние температуры (от 573 до 1773 К), давления (от 0,01 до 0,1 МПа) и количества кислорода в системе $2CuFeS_2$ - 4HCl –mO_2 (m=6,5, 7,0 и 8,0). Установлено что хлорирование $CuFeS_2$ хлоридом водорода (в зависимости от условий) происходит с образованием конденсированных и газообразных хлоридов меди ($CuCl_2$, CuCl, Cu_3Cl_3, Cu_4Cl_4) и железа ($FeCl_2$, $FeCl_3$). При давлении 0,1 МПа в системе $2CuFeS_2$ - 4HCl -$7O_2$ медь на 98,9-99,89% переходит в газообразные хлориды при T≥1173К, а железо хлорируется менее 2% при 1173К. Снижение давления от 0,1 до 0,01 МПа приводит к уменьшению температуры начала хлоридовозгонки меди, уменьшению практически полной хлоридовозгонки меди от 1173 до 973 К и уменьшению степени хлоридовозгонки железа до 0,15%. При недостатке кислорода хлоридовозгонка меди пассивируется и не превышает 30% даже при высокой температуре (1773 К) и низком давлении (0,01МПа).

Ключевые слова: халькопирит, термодинамическое моделирование, хлоридовозгонка, медь, железо

THERMODYNAMIC MODELLING OF THE CHEMICAL INTERACTION OF CHALCOPYRITE WITH HYDROGEN CHLORIDE

Shevko V.M., Badikova A.D.

Republican state enterprise operating on the basis of management rights «South Kazakhstan State University named after M. Auezov», Shymkent, e-mail: sunstroke_91@mail.ru

This article contains the research results of the thermodynamic modelling of chemical interaction of $CuFeS_2$ with hydrogen chloride using the program HSC-5.1 developed by the Finnish metallurgical company «Outokumpu», based on the Gibbs energy minimization. Influence of temperature (from 573 to 1773K), pressure (from 0,01 to 0,1 MPa) and oxygen amount in a system $2CuFeS_2$ – 4HCl – mO_2 (m = 6,5; 7,0; and 8,0) was determined. It is established that the chlorination of $CuFeS_2$ by hydrogen chloride (depending on the conditions) occurs to the formation of condensed and gaseous copper chlorides ($CuCl_2$, CuCl, Cu_3Cl_3, Cu_4Cl_4) and iron chlorides ($FeCl_2$, $FeCl_3$). At pressure 0,1 MPa in the system $2CuFeS_2$ – 4HCl – $7O_2$ copper on 98,9-99,89% turns into gaseous chlorides at T≥1173K, and iron is chlorinated less than 2% at 1173K. The pressure decrease from 0,1 to 0,01 MPa leads to reduction of the initial temperature of chloridosublimation of copper, decrease of the practically full chloridosublimation of copper from 1173 to 973K and reduction of the chloridosublimation degree of iron to 0,15%. At the oxygen deficiency the chloridosublimation of copper is passivated and doesn't exceed 30% even at a high temperature (1773K) and a low pressure (0,01MPa).

Keywords: chalcopyrite, thermodynamic modelling, chloridosublimation, copper, iron

При обогащении медных руд, на каждую тонну концентрата образуется до 25-30 т флотоотходов [1]. Вследствие этого на обогатительных фабриках сформировались хвостохранилища, содержащие миллионы тонн отходов. Например в Казахстане только на Балхашской и Джезказганской обогатительных фабриках скопилось ≈1 млрд.т флотоотходов, содержащих не менее 3 млн. т. меди. Для извлечения меди из хвостов обычно используется преимущественно вторичная флотация [2-5]. Однако при этом доизвлекается не более 5% меди, а нерудная составляющая флотоотходов не рассматривается в качестве сырья для производства товарной продукции. По нашему мнению одним из перспективных методов переработки флотоотходов может стать двухстадийный хлоридно- электротермический метод, предусматривающий на первом этапе извлечение меди в хлоридные возгоны и получение ферросплава из обезмеженного огарка- на втором. Такой метод был применен нами при переработке труднообогатимых руд [6,7].

В статье приводятся результаты исследований по хлорированию находящегося во флотоотходах $CuFeS_2$ хлоридом водорода. Исследования проведены при помощи программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компании Outokumpu [8]. Благодаря сотрудничеству создателей этого комплекса с европейским консорциумом SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), который занимается созданием, поддержкой и распространением высококачественных баз данных, он постоянно совершенствуется и расширяет свою базу данных [9].

Предварительный анализ возможности рассматриваемых реакций (по величине ΔG_T^0) проводился с использованием под-

программы комплекса HSC-5.1 – «Reaction Eguations», а полный термодинамический анализ, основанный на принципе минимума энергии Гиббса- по подпрограмме «Eguilibrium Compositions».

Цель работы – определение условий максимальной хлоридовозгонки из $CuFeS_2$ меди и минимальной железа.

В табл. 1 приведена информация о влиянии температури кислорода на хлорирование $CuFeS_2$ по реакциям:

$$2CuFeS_2+4HCl+6,5O_2=2CuCl_2+Fe_2O_3+2H_2O+4SO_2; \quad (1)$$

$$2CuFeS_2+4HCl+8,5O_2=2CuCl_2+Fe_2O_3+2H_2O+4SO_3; \quad (2)$$

$$2CuFeS_2+4HCl+7O_2=2CuCl_2+Fe_2O_3+H_2O+3SO_2+SO_3. \quad (3)$$

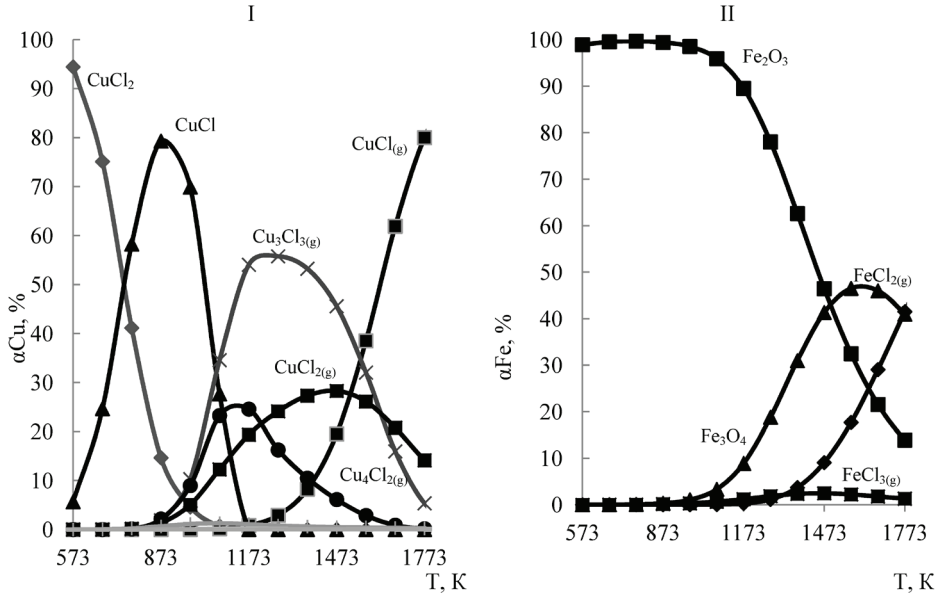
Таблица 1

Влияние температуры и кислорода на ΔG_T^0 хлорирования $CuFeS_2$

Номер реакции	ΔG_T^0, кДж/г·моль Cl_2 при температуре							
	773	973	1073	1173	1273	1373	1573	1773
1	-835,3	-769,7	-736,9	-704,0	-670,9	-637,5	-572,5	-502,4
2	-887,5	-784,7	-733,5	-682,1	-630,7	-579,0	-475,5	-321,6
3	-848,3	-779,4	-717,4	-698,6	-660,8	-622,9	-546,0	-420,0

Из табл. 1 следует, что с термодинамической точки зрения, равновесие трех реакций сдвинуто слева направо. Причем в температурном интервале 573-1058К наиболее вероятна реакция 2 (с образованием SO_3), а затем, при T≥1058К наиболее вероятная реакция 1 (с образованием SO_2). В связи с этим интересна реакция 3, в которой присутствуют SO_2 и SO_3.

На рис. 1 приведена информация о влиянии температуры на степень распределения меди и железа в системе $2CuFeS_2$ - 4HCl -$7O_2$, из которого следует, что в рассматриваемой системе основными медьсодержащими продуктами (в зависимости от температуры) являются конденсированные $CuCl_2$, CuCl, и газообразные CuCl, Cu_3Cl_3, $CuCl_2$, Cu_4Cl_4. Кроме того медь в небольшом количестве находится в виде CuO, Cu_2O и Cu_5Cl_2. Из таблицы 2 следует, что медь из $CuFeS_2$ переходит в газообразные хлориды довольно полно (на 98,9-99,9%) в температурном интервале 1173-1773К.



I – медь, II – железо

Рис. 1. Влияние температуры на степень распределения меди и железа в системе $2CuFeS_2$ – 4HCl – $7O_2$ при давлении 0,1 МПа

Таблица 2

Влияние температуры на степень хлоридовозгонки меди в виде Σ CuCl, $CuCl_2$, Cu_3Cl_3, Cu_4Cl_4, и Cu_5Cl_5 (α ΣCu)

T, K	773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1673	1773
α ΣCu, %	0,39	5,47	15,16	70,37	98,9	99,11	99,31	99,56	99,68	99,90

Из рис. 1 видно, что основными продуктами взаимодействия в рассматриваемой системе по железу являются Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO и газообразные $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Причем заметной хлоридовозгонка железа становиться при температуре более 1173 К (табл. 3).

Таблица 3

Влияние температуры на степень хлоридовозгонки железа в виде $FeCl_2$ и $FeCl_3$ (α ΣFe)

T, K	773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773
α ΣFe, %	0,05	0,14	0,31	0,69	1,45	2,98	6,03	11,53	19,68	30,81	54,22

Из сопоставления табл. 2 и табл. 3 следует, что при давлении 0,1 МПа для соблюдения условий хлоридовозгонки αΣCu >> α ΣFe процесс необходимо проводить при 1173 К.

О влиянии давления на хлоридовозгонку меди и железа в рассматриваемой системе можно судить из рисунка 2, из которого следует, что уменьшение давления от 0,1 до 0,01 МПа позволит проводить хлоридовозгонку меди при более низких температурах. Уменьшение давления позволяет снизить хлоридовозгонку железа, причем заметно при температуре более 1273 К. Влияние давления на температуру 1% степени хлоридовозгонки металлов ($T_н$) показано в табл. 4, из которой следует, что уменьшение давления понижает $T_н$ для меди на 108,7 градусов и увеличивает для железа на 41,1 градус. При этом зависимости $T_н Cu=f(P)$ и $T_н Fe=f(P)$ имеет вид:

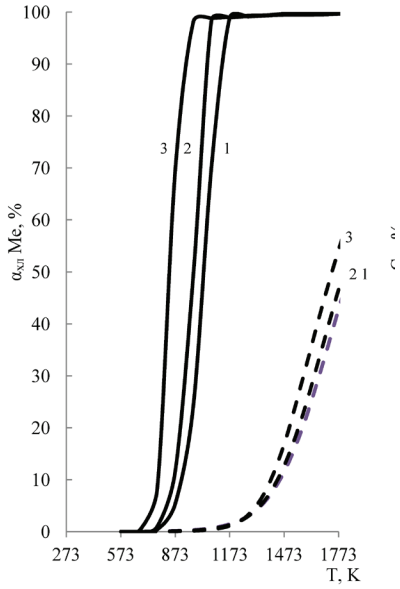
$$T_н Cu= 650,73+3561,2P–2134P^2; \quad (4)$$

$$T_н Fe= 1162,2–761,0P+2766P^2. \quad (5)$$

Таблица 4

Влияние давления на $T_н$ хлоридовозгонки меди и железа

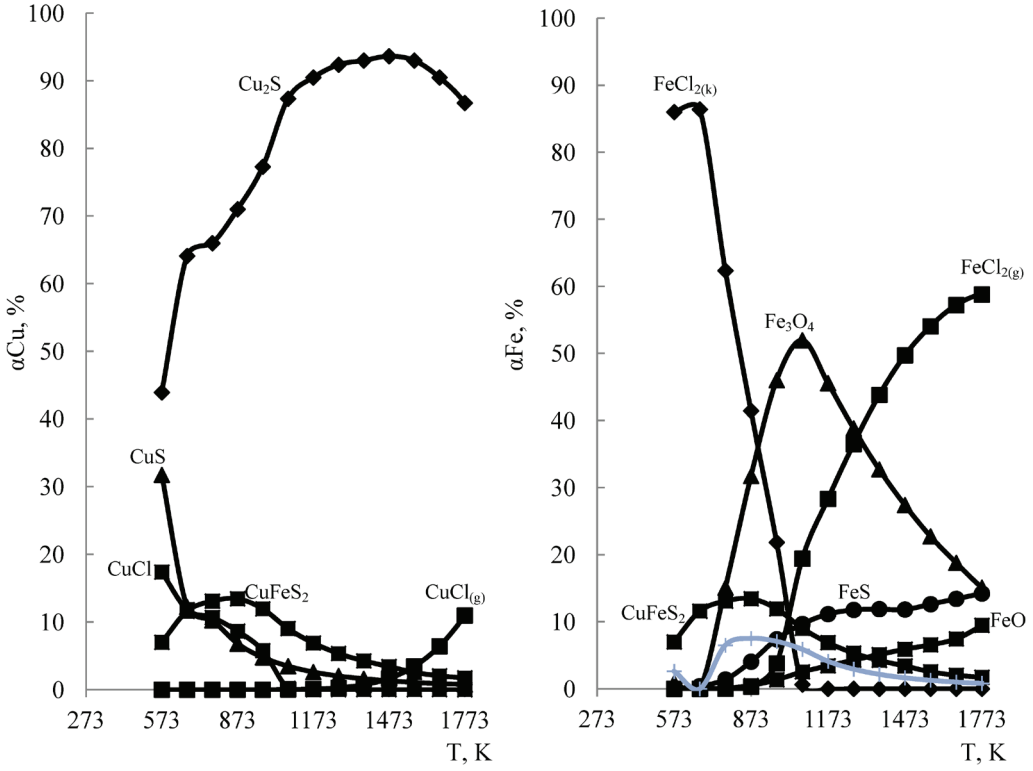
Давление, МПа	0,01	0,05	0,1
ТнCu, К	684,2	775,3	792,9
ТнFe, К	1154,9	1131,1	1113,8



(¾) – медь, (- – -) – железо

1-0, 1 МПа, 2-0,05 МПа, 3-0,01 МПа

Рис. 2. Влияние температуры и давления на степень хлоридовозгонки меди и железа в системе $2CuFeS_2 – 4HCl – 7O_2$

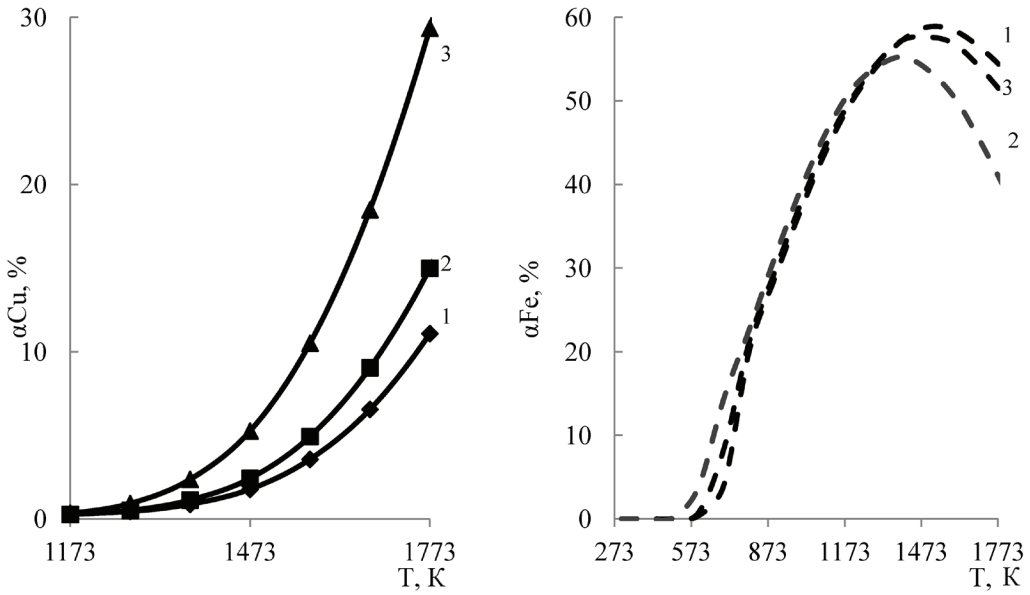


I – медь, II – железо

Рис. 3. Влияние температуры на степень распределения меди и железа в системе $2CuFeS_2 – 4HCl – 3,5O_2$ при давлении 0,1 МПа

Из рис. 2 видно, что минимальная температура высокой (не менее 98%) степени хлоридовозгонки меди при снижении давления от 0,1 до 0,01 МПа уменьшается от 1173К до 700°С. Полная хлоридовозгонка меди при 0,01МПа не возможна из за образования CuO. Степень хлоридовозгонки железа при этом уменьшается от 1,45 до 0,15%.

При уменьшении количества кислорода от 7 до 3,5 до кмолей заметная хлоридовозгонка меди отмечается при температуре более 1373-1473 К (0,7-1,2%). Однако, даже при 1773 К, степень хлоридовозгонки меди не превышает 12% (рис. 3). Большая часть железа (86,4%) при уменьшении кислорода уже при 673 К переходит в конденсированный хлорид -$FeCl_2$ (рис. 3). С увеличением температуры более 873 К становиться заметна хлоридовозгонка железа, максимум которой (58,8%) наблюдается при 1773К. На рисунке 4 приведено влияние давления в системе $2CuFeS_2 – 4HCl – 3,5O_2$ на степень хлоридовозгонки меди, из которого следует, что уменьшение давления от 0,1 до 0,01 МПа позволяет увеличить хлоридовозгонку меди до 29,3% (1500°С), однако хлоридовозгонка железа при этом остается довольно заметной (53-55% при 1573-1773 К).



(¾) – медь, (- – -) – железо
1-0,1 МПа, 2-0,05 МПа, 3-0,01 МПа

Рис. 4. Влияние давления на степень хлоридовозгонки металлов в системе $2CuFeS_2$ – 4HCl –3,5O_2

Из сопоставления рис. 2 и 4 следует, что для выполнения условия $\alpha_{хл}Cu >> \alpha_{хл}Fe$ процесс хлоридовозгонки $CuFeS_2$ хлоридом водорода необходимо проводить с избытком кислорода. Применительно к переработке хвостов обогащения, содержащих халькопирит хлоридовозгонку необходимо проводить при атмосферном давлении и температуре 1173 К.

Полученные результаты по хлоридовозгонке меди из $CuFeS_2$ позволяют сделать следующие выводы:

В системе $2CuFeS_2$–4HCl-7O_2 хлоридовозгонка меди происходит при более низких температурах, в сравнении с железом; температура начала хлоридовозгонки меди уменьшается от 792,9 до 684,9 К при снижении давления от 0,1 до 0,01 МПа; а температура хлоридовозгонки меди не менее 98% уменьшается от 1173 до 973 К (при этом степень хлоридовозгонки железа уменьшается от 1,45 до 0,15%)

В системе $2CuFeS_2$ -4HCl–3,5O_2 при 0,1 МПа хлоридовозгонка меди начинается при температуре более 1373-1473 К; при увеличении не приводит к значительному увеличению хлоридовозгонки меди (она не превышает 12% даже при 1773 К), однако железо при этом хлорируется более полно (до 58,8%); уменьшение давления до 0,01 МПа способствует увеличению степени хлоридовозгонки меди из $CuFeS_2$, однако она при 1773 К не превышает 30%.

Список литературы

1. Самыгин В.А., Филипов Л.О., Шехирев Д.В. Основы обогащения руд. М.: Альтекс, – 2003. – 304 с.

2. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1986 – 384 с.

3. Руднев Б.П. Обоснование и разработка эффективных методов обогащения текущих и лежалых хвостов обогащения руд цветных, благородных и редких металлов: автореф. … д-ра техн. наук. – М., 2004. – 24 с.

4. Муталова М.А. Разработка и усовершенствование технологии разделения свинцово-цинковых концентратов и доизвлечения ценных, компонентов из отвальных хвостов фабрик: автореф. … канд.техн.наук. – Навои, 2004. – 23 с.

5. Голик А. Научные основы инновационных технологий извлечения металлов из хвостов обогащения и цветная металлургия. 2010, №5. С.55-58.

6. Шевко В.М., Айткулов Б.Д. Комбинированная хлоридно-электротермическая переработка труднообогатимых медьсодержащих руд // Электрометаллургия, 2012, №4. С. 23-26.

7. Шевко В.М., Айткулов Б.Д., Айткулов Д.К. Способ переработки оксидного Cu-Si-Fe содержащего сырья. Инновационный патент РК №23315. Бюлл. 2011, №12.

8. Roine A.Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Eguilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.

9. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. СПб.: СПбГТИ (ТУ). – 2012. – 187 с.