

Н. В. Олейникова, В. С Чекушин

ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛОРОДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Приведены результаты термодинамического анализа восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений с использованием в качестве восстановителя (электронодонора) углеродных, углеводородных веществ, водорода, а также сульфидной серы.

В пиromеталлургическом производстве меди традиционными направлениями считаются восстановление меди из кислородных соединений с использованием углеродсодержащих восстановителей и восстановление с использованием электронодонорной способности сульфидной серы. Исторически сложилось таким образом, что первоначально медь добывали из окисленных руд, восстанавливая ее из кислородных соединений углеродом древесного угля. Это обусловило дальнейшее использование приема переработки сульфидных материалов по схеме «окислительный обжиг намертво – восстановление». Параллельно с указанным шло использование процессов восстановления меди из окисленных и сульфидных соединений с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы.

В данной статье сделана попытка обобщения результатов термодинамических и кинетических исследований различных авторов, а также собственных расчетов по восстановлению меди из ее соединений с использованием как общеизвестных, так и нетрадиционных восстановителей. Выполненные авторами расчеты базируются на методике, обеспечивающей определение изменения свободной энергии в широком температурном интервале, по специально созданной программе с привлечением банка данных [1–4].

К основным природным кислородным соединениям меди, имеющим промышленное значение, в первую очередь относят ее оксиды CuO (тенорит) и Cu₂O (куприт), а также карбонаты типа Cu₂(CO₃)(OH)₂ (малахит) и Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ (азурит) и силикаты CuSiO₃ · H₂O [5]. Помимо природных кислородных соединений, с точки зрения возможности восстановления из них металла интерес представляют сульфат CuSO₄, а также феррит окиси меди CuO · Fe₂O₃, которые присутствуют в огарках окислительного обжига медных концентратов [6]. Что касается сульфидных соединений, то к ним в первую очередь относятся халькозин Cu₂S, халькопирит CuFeS₂, борнит CuFeS₄, ковеллин CuS [5].

Данные о стандартных значениях изменения энергии Гиббса (ΔG) образования кислородных и сульфидных соединений меди (табл. 1) свидетельствуют о том, что устойчивость соединений увеличивается при переходе от сложных соединений к простым, а простые соединения по возрастанию

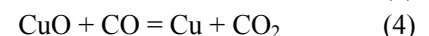
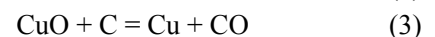
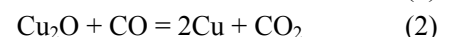
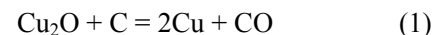
их устойчивости можно расположить в последовательности Cu₂O → CuO → Cu₂S → CuS.

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса образования кислородных и сульфидных соединений меди при температуре 25 °С

Соединение	ΔG ⁰ _{298,15} , кДж/моль
CuO	-128,2
Cu ₂ O	-148,2
Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	-902,5
Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	-1 432,98
CuSiO ₃ · H ₂ O	-1 209,2
CuSO ₄	-662,6
CuO · Fe ₂ O ₃	-858,5
Cu ₂ S	-86,3
CuFeS ₂	-178,9
CuS	-53,6

Авторами проанализирована термодинамическая вероятность процессов восстановления меди из некоторых кислородных соединений углеродсодержащими восстановителями. В ходе расчетов установлено, что вероятность процессов восстановления меди из оксидов достаточно высока. Расчетные данные для реакций представлены в табл. 2.



Высокая вероятность восстановления меди окисью углерода подтверждается в работах различных авторов. При этом отмечается, что этот процесс идет практически до конца даже при низкой (в сотые доли процента) концентрации CO в равновесной газовой фазе [7]. Данное обстоятельство объясняется относительно трудной окисляемостью металлической меди углекислыми и дымовыми газами.

Теоретически, восстановление меди твердым углеродом из кислородных соединений реализуется при таких температурах, когда скорости реакции Будуара имеют измеримую величину. Но экспериментальные данные о начале реакций восстановления показывают различные результаты – от 160 до 790 °С [7].

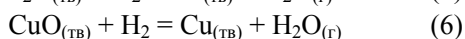
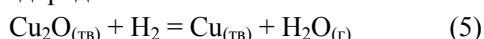
¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Изменение энергии Гиббса реакций восстановления меди из оксидов в зависимости от температуры, кДж/моль

Реакция	Температура, К								
	298,15	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1 073,15	1 173,15	1 273,15
Реакция (1)	10,8	10,8	-34,8	-67,1	-82,9	-98,6	-114,0	-129,2	-144,2
Реакция (2)	-109,3	-109,3	-106,6	-104,6	-103,7	-102,8	-101,9	-101,0	-100,2
Реакция (3)	-9,2	-19,1	-80,4	-126,1	-149,1	-172,2	-195,3	-218,5	-241,8
Реакция (4)	-138,5	-130,3	-172,3	-200,3	-213,8	-226,8	-239,6	-252,2	-264,4

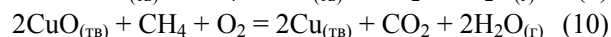
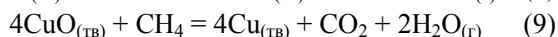
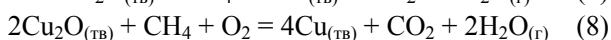
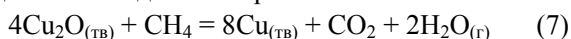
В последнее время наблюдается все больший отказ производства от схемы получения меди из кислородных соединений с использованием углеродсодержащих восстановителей, но, тем не менее, ряд исследователей придерживается мнения о целесообразности возврата к этому процессу, особенно при переработке смешанных рудных материалов [8; 9]. При этом, наряду с углеродсодержащими восстановителями, в качестве не менее, а в некоторых случаях и более эффективных восстановителей упоминаются водород и метан.

Например, в [7] начало реакций восстановления меди водородом



было отмечено уже при температурах 232...248 °С.

Реакции восстановления меди из оксидов природным газом должны протекать по схемам



Авторами сделаны расчеты вероятности протекания реакций (5)...(10) (табл. 3), которое показывает, что природный газ является лучшим по сравнению с водородом восстановителем меди и его восстановительная способность увеличивается с ростом температуры (рис. 1, 2).

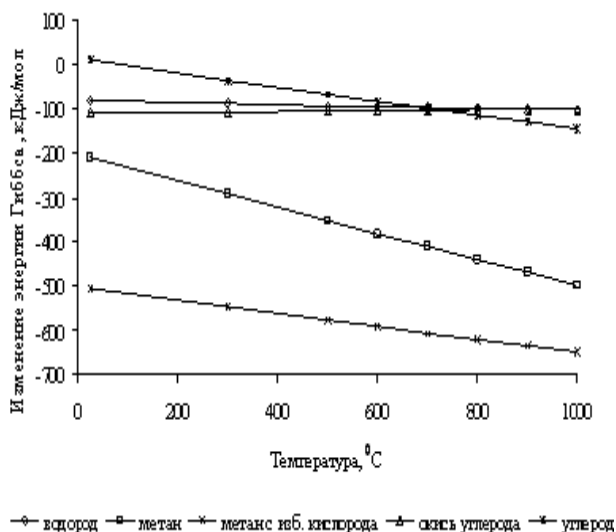


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления меди из закиси различными восстановителями от температуры

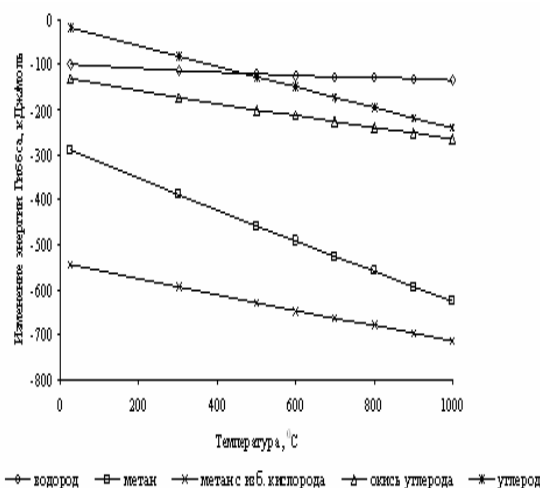
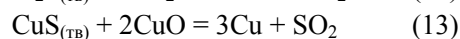
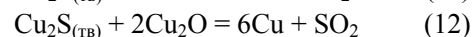
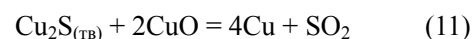


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления меди из окиси различными восстановителями от температуры

В условиях автогенных процессов восстановления меди при переработке сульфидного сырья доминирующими являются реакции взаимодействия сульфидов меди с кислородом воздуха с образованием кислородных соединений – оксидов и сульфатов, с последующим восстановлением из них меди. При этом восстановителем меди из кислородных соединений в данной системе является сульфидная сера (S²⁻), связанная с медью [6].

Условия образования тех или других веществ в сложной трехкомпонентной системе Cu–S–O до сих пор до конца еще не изучены. Исследователи получили согласующиеся результаты только для некоторых реакций, в частности для реакции взаимодействия полусернистой меди с ее закисью.

Авторами сделаны расчеты вероятностей протекания реакций взаимодействия в рассматриваемой системе:



Результаты этих расчетов свидетельствуют о том, что в интервале температур 600...1 200 °С образование металлической меди из ее кислородных соединений возможно в том случае, когда в качестве восстановителя выступает сульфидная сера (табл. 4). При этом наиболее вероятными в плане осуществления являются реакции (11) и (13) (рис. 3).

Изменение энергии Гиббса реакций восстановления меди водородом и метаном в зависимости от температуры, кДж/моль

Реакция	Температура, К							
	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1073,15	1173,15	1273,15
Реакция (5)	-80,72	-88,56	-93,14	-95,16	-97,00	-98,69	-100,23	-101,63
Реакция (6)	-100,68	-112,55	-119,64	-122,83	-125,83	-128,65	-131,33	-133,88
Реакция (7)	-209,23	-292,88	-353,11	-382,79	-412,12	-441,06	-469,60	-497,69
Реакция (8)	-505,28	-546,79	-576,91	-591,76	-606,42	-620,86	-635,06	-649,00
Реакция (9)	-289,10	-388,85	-459,09	-493,49	-527,44	-560,94	-594,01	-626,68
Реакция (10)	-545,22	-594,77	-629,90	-647,11	-664,08	-680,80	-697,27	-713,49

Таблица 4

Изменение энергии Гиббса реакций восстановления меди в системе Cu-S-O в зависимости от температуры, кДж/моль

Реакция	Температура, К								
	298,15	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1 073,15-	1173,15	1273,15
Реакция (11)	42,00	41,97	-3,33	-33,64	-48,23	-62,53	-76,59	-90,44	-104,11
Реакция (12)	81,94	81,90	44,66	19,36	7,12	-4,87	-16,65	-28,23	-39,62
Реакция (13)	9,34	9,31	-42,58	-78,16	-95,44	-112,41	-129,12	-145,58	-161,82
Реакция (14)	49,29	49,24	5,41	-25,17	-40,08	-54,75	-69,18	-83,37	-97,33

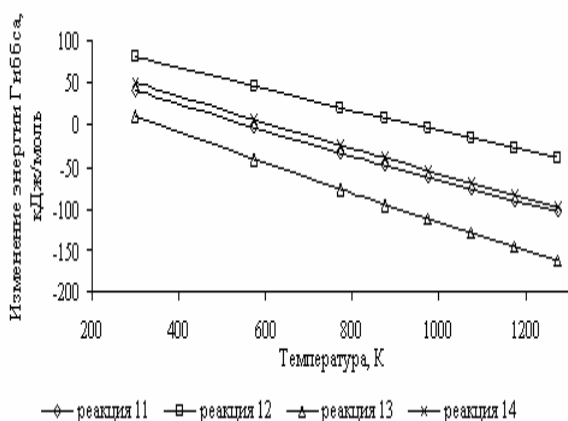
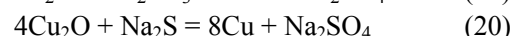
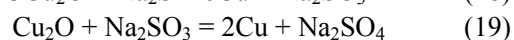
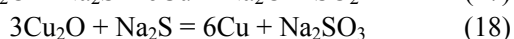
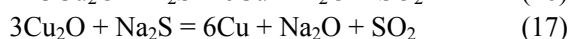
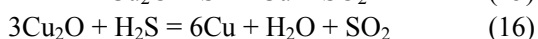
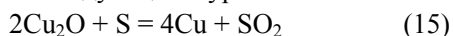


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления меди в системе Cu-S-O от температуры

Учитывая достаточно высокую восстановительную способность сульфидной серы по отношению к меди, присутствующей в кислородных соединениях, авторы изучили возможность восстановления ее элементарной серой, сероводородом, а также сульфидом и сульфитом натрия в соответствии со следующими уравнениями:



Расчетами подтверждено, что все указанные реагенты могут восстанавливать медь даже в условиях сравнительно низких температур (табл. 5). При этом наиболее эффективными восстановите-

лями являются сульфид и сульфит натрия в тех реакциях, где сера окисляется до шестивалентной (рис. 4).

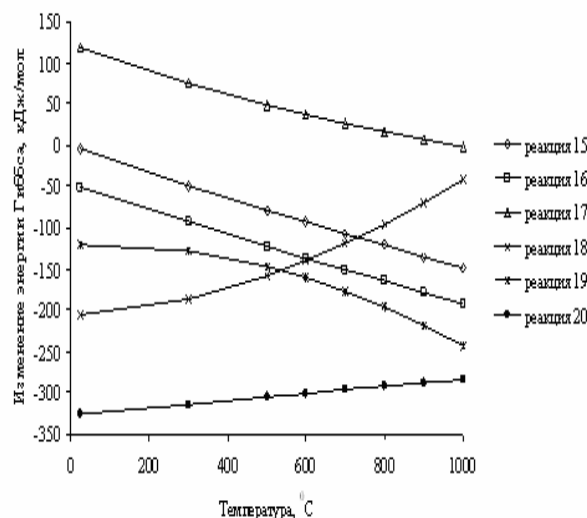
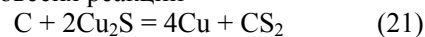


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления меди серосодержащими восстановителями от температуры

Значительный интерес представляет возможность организации процесса прямого восстановления меди непосредственно из сульфидных соединений углеродом, природным газом, водородом, парами воды, карбидом кальция, а также металлами. При этом было установлено, что углеродом восстанавливается ничтожное количество меди из сульфида (в отсутствие кислорода) [7]: константа равновесия реакции



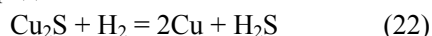
при температуре 1 383 К составляет $8,48 \cdot 10^{-8}$.

Изменение энергии Гиббса реакций восстановления меди серосодержащими восстановителями в зависимости от температуры, кДж/моль

Реакция	Температура, К							
	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1 073,15	1 173,15	1 273,15
Реакция (15)	-4,34	-48,42	-78,77	-93,38	-107,62	-121,46	-134,92	-147,99
Реакция (16)	-51,49	-93,27	-122,59	-136,86	-150,87	-164,61	-178,08	-191,27
Реакция (17)	117,75	75,19	48,78	36,92	25,94	15,83	6,57	-1,85
Реакция (18)	-204,75	-186,82	-158,03	-139,57	-118,66	-95,43	-70,00	-42,47
Реакция (19)	-120,58	-127,51	-147,02	-160,93	-177,49	-196,67	-218,39	-242,63
Реакция (20)	-325,33	-314,34	-305,05	-300,50	-296,15	-292,09	-288,39	-285,10

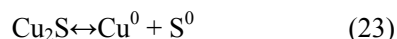
Большое количество исследований посвящено изучению восстановления тяжелых цветных металлов, в частности меди, из сульфидных соединений природным газом и продуктами его термической диссоциации [10], особенно изучению термодинамики и кинетики восстановления меди из чистых сульфидов. В результате было выяснено, что наиболее активным восстановителем меди является водород, входящий в состав углеводородов, а углеродная часть топлива при восстановлении сульфидов в процессах практически не участвует.

Согласно данным [11], реакция восстановления меди водородом



идет при температуре 600 °С и протекает до конца при температуре 720...750 °С. Однако расчет зависимости ΔG^0 реакции от температуры показывает невозможность ее осуществления в этом интервале. Авторы работы [10] предполагают, что несоответствие между расчетными и экспериментальными данными следует относить к изменению физико-химических свойств сульфидов в связи с изменением их стехиометрического состава [12; 13]. Например, уменьшение стехиометрии на 0,1 ($\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ вместо Cu_2S) приводит к резкому возрастанию (в 9,5 раз) способности сульфида к восстановлению.

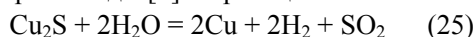
Авторы предполагают, что в данном случае восстановителем меди выступает связанная с ней сульфидная сера и при указанных условиях протекает реакция



а водород выступает в качестве реагента для связывания элементарной серы, взаимодействуя с ней с образованием сероводорода:



Имеются данные по восстановлению меди из сульфида парама воды [7] по реакции



Указаны величины констант равновесия реакции, изменяющиеся от $3,14 \cdot 10^{14}$ до $4,37 \cdot 10^{10}$ при температурах от 700 до 1 100 °С.

По расчетам авторов, термодинамической вероятности протекания реакции (25) не существует ($\Delta G^0_{973} = 189,1$ кДж/моль), и экспериментально полученные результаты металлизации меди мож-

но отнести к высказанному авторами предположению о первоначальном протекании реакции (23) с последующим взаимодействием элементарной серы с водяным паром с образованием водородной и SO_2 , т. е. вода является реагентом для связывания серы, что обеспечивает протекание реакции (23) в прямом направлении.

В США запатентован способ восстановления металлов (в том числе и меди) из сульфидных расплавов с использованием набора металлических восстановителей (алюминия, титана, циркония, бария, кремния и пр.), которые, восстанавливая металл, переходят в штейновую фазу в виде соответствующих сульфидов [14]. Но данных о промышленной реализации указанного способа авторами не найдено.

В нашей стране проводились исследования по использованию в качестве восстановителя меди из сульфидов металлических железа и цинка [15], а также карбида кальция [16], который является более активным восстановителем, чем железо и цинк. В интервале температур 900...1200 °С в течение 30 мин карбид кальция способен восстановить от 45 до 58 % меди из халькозина. В этих же условиях металлическое железо восстанавливает не более 37 % меди, а цинк – не более 17 %. И в обоих случаях выход металлической меди уменьшается при температуре выше 1 000 °С. При восстановлении железом это объясняется образованием борнита и борнит-халькозинового раствора, а при восстановлении цинком – активным испарением восстановителя.

Анализ данных о возможности осуществления процесса прямого восстановления меди из ее сульфидных соединений дает основание полагать, что такой процесс может быть осуществлен только в присутствии среды, обеспечивающей эффективную утилизацию серы в виде устойчивых соединений.

С позиций современных ионно-ковалентных представлений о природе вещества, сульфиды металлов можно рассматривать как соединение противозаряженных частиц, образующихся за счет совокупности электростатического и координационного связывания в системе $\text{Me}^{z+}-\text{S}^{2-}$. Процесс восстановления металла из соединения электрохимический, и, по-видимому, ионы Me^{z+} и S^{2-}

являются замкнутыми элементами электрохимической системы, выполняющими функции катода и анода соответственно, погруженными в определенную среду, содержащую вещества, которые обеспечивают химические взаимодействия с продуктами электролиза. Таким образом, у электрохимической пары $Me^{z+}-S^{2-}$, находящейся в конкретной химической среде, могут возникнуть условия для реального внутреннего электролиза, обусловленного в данном случае перераспределением электронов с сульфидной серы на ион металла. Результатом этого процесса будет деполяризация катода и анода с образованием незаряженных частиц Me^0 и S^0 . Разрушение электрохимической системы, очевидно, связано с трансформацией элементарной серы, обусловленной ее взаимодействием со средой, и появлением качественно новых соединений, например по-разному заряженных ионов S^n , где $n = -2...+6$ с соответствующей координацией положительно заряженных частиц серы, например, с кислородными анионами. Последнее согласуется с качественной моделью процесса химического разрушения сульфидов, предложенной А. Н. Вольским и Е. М. Сергиевской, когда в качестве среды выступает молекулярный кислород [17].

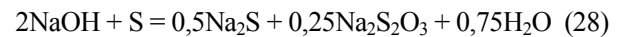
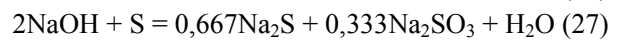
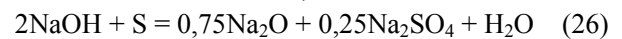
Известный процесс восстановления меди из сульфидных и оксидных соединений, описываемый уравнениями (11)...(14) подтверждает восстановительную функцию собственной сульфидной серы одного из реагирующих веществ, когда на катоде накапливается восстановленный металл и при этом анод деполяризуется с образованием S^{4+} . В результате деполяризации электродов высвобождаются кислородные анионы, выполняющие функцию реакционной среды по отношению к S^{4+} . И возможность их химического взаимодействия между собой с образованием вполне устойчивого летучего диоксида серы возникает лишь в определенных температурных условиях.

Термодинамические расчеты показывают, что автономное протекание реакций восстановления меди непосредственно из сульфидов с использованием электронодонорных свойств собственной сульфидной серы не является вероятным. Величина изменения энергии Гиббса для реакции (23) составляет 86,6 кДж/моль (298,15 К) и с ростом температуры сдвигается в положительную область.

Завершенность термодинамического анализа восстановления меди из сульфидных соединений дости-

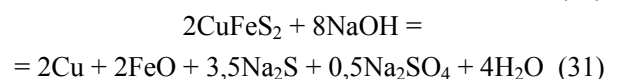
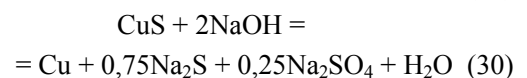
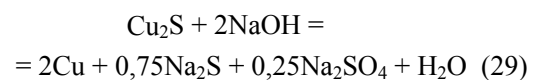
гается при учете возможных превращений с участием образовавшейся элементарной серы. В качестве реакционной среды для таких превращений предложен едкий натр, обладающий как реакционной, так и сольватационной способностью по отношению к ряду серосодержащих соединений. Он характеризует температурой плавления 330 °С и индифферентен по отношению ко вновь образующейся металлической фазе. Щелочь способна спровоцировать диспропорционирование S^0 с накоплением соответствующих продуктов, содержащих сульфидную, тиосульфатную, сульфитную и сульфатную серу, а также их сольватацию.

Величины изменений энергии Гиббса для трех возможных реакций диспропорционирования S^0 , отличающихся накоплением в системе серы в состояниях окисления 4^+ , 2^+ и 6^+ :



приведены в табл. 6. Наиболее термодинамически вероятным является осуществление процесса с образованием сульфидной и сульфатной серы (реакция (26)). При этом ΔG существенно зависит от температуры.

Непосредственное восстановление металлов из сульфидных соединений в щелочной среде осуществляется в соответствии со следующими уравнениями:



Суммарные данные об изменении энергии Гиббса протекания восстановительных процессов с учетом реакции утилизации элементарной серы, обеспечивающей необратимость накопления в системе металлической фазы, приведены в табл. 7. Для всех указанных выше соединений характерна вероятность восстановительных процессов для стехиометрических и нестехиометрических (природных) сульфидов меди с образованием в конечном счете металлической фазы в интервале температур 298...973 К.

Таблица 6

Изменение энергии Гиббса реакций диспропорционирования элементарной серы в щелочной среде, кДж/моль

Реакция	Температура, К							
	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1 073,15	1 173,15	1 273,15
Реакция (26)	-58,41	-80,42	-92,88	-98,84	-104,86	-111,05	-117,54	-124,39
Реакция (27)	-45,09	-63,87	-69,05	-69,99	-70,13	-69,60	-68,53	-67,04
Реакция (28)	-27,63	-28,33	-21,67	-16,91	-11,44	-5,38	1,17	8,12

Изменение энергии Гиббса реакций непосредственного восстановления металлов из сульфидных соединений в щелочной среде, кДж/моль

Реакция	Температура, К							
	298,15	573,15	773,15	873,15	973,15	1 073,15	1 173,15	1 273,15
Реакция (29)	28,18	10,87	1,22	-3,53	-8,46	-13,70	-19,36	-25,51
Реакция (30)	-4,48	-28,37	-43,31	-50,74	-58,34	-66,23	-74,50	-83,22
Реакция (31)	43,84	-10,99	-46,86	-64,91	-86,39	-102,5	-122,4	-143,20

Таким, образом на основании анализа результатов исследований термодинамических закономерностей восстановления меди из различного типа синтетических и природных соединений (кислородных и сульфидных) в температурном интервале 25...1 200 °С с применением углеродных и углеводородных восстановителей, водорода, металлов и др., высказано предположение о пригодности сульфидных соединений меди для их непосредственного участия в восстановительных процессах.

Концепция восстановления меди из сульфидных соединений с использованием электронодонорных свойств сульфидной серы, предложенная авторами данной статьи, основана на возникновении электродной пары Me^{z+} и S^{2-} , взаимодействующей в условиях внутреннего электролиза, реализуемого в расплаве щелочи. В данной среде протекают реакции диспропорционирования элементарной серы с накоплением S^{2-} и S^{6+} , которые обеспечивают необратимость восстановительного процесса.

Библиографический список

1. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1974.
2. Карапетьянц, М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. М. : Химия, 1968.
3. Наумов, Г. Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. М. : Атомиздат, 1971.
4. Справочник химика: в 5 т. / под общ. ред. Б. П. Никольского. Л. ; М. : ГХИ, 1963. Т. 1.
5. Гудима, Н. В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н. В. Гудима, Я. П. Шейн. М. : Металлургия, 1975. 536 с.
6. Автогенные процессы в металлургии / В. В. Мечев, В. П. Быстров, А. В. Тарасов и др. М. : Металлургия, 1991. 413 с.

7. Герасимов, Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. II / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. М. : Металлургиздат, 1961

8. Клушин, Д. Н. О бесштейновой технологии переработки медных и медно-цинковых концентратов / Д. Н. Клушин // Цветные металлы. 1984, № 4. С. 12

9. Бектурганов, Н. С. Бесштейновая переработка высококремнистых медных концентратов / Н. С. Бектурганов, В. Г. Шкодин // Цветные металлы. 1984. № 12. С. 14.

10. Онаев, И. А. Восстановление сульфидов / И. А. Онаев, В. С. Спитченко. Алма-Ата : Наука КазССР, 1988. 144 с.

11. Чижиков, Л. М. О кинетике взаимодействия сульфидов железа, меди, свинца и цинка с газамивосстановителями / Л. М. Чижиков, Ю. В. Румянцев, Т. Б. Гольштейн // Докл. АН СССР. 1974. № 2. С. 406–407 ; 1974. № 7. С. 926.

12. Ванюков, А. В. Фазовые равновесия в системе медь–сера / А. В. Ванюков, В. П. Быстров, В. А. Снурникова // Цветные металлы. № 11. С. 11–17.

13. Ванюков, А. В. Термическая диссоциация сульфидов металлов / А. В. Ванюков, Р. Я. Исакова, В. П. Быстров. Алма-Ата : Наука КазССР, 1978. 272 с.

14. Патент США, № 38382

15. Панфилов, П. Ф. Восстановление сульфидов цветных металлов металлургическими железом и цинком / П. Ф. Панфилов, Ш. А. Болгожин, В. В. Шумаков // Окисление и восстановление сульфидов металлов. Алма-Ата : Наука КазССР, 1972. С. 52.

16. Восстановление сульфидов металлов карбидом кальция / П. Ф. Панфилов, Ш. А. Болгожин, В. В. Шумаков, В. Д. Пономарев // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1969. № 4.

17. Вольский А. Н. Теория металлургических процессов / А. Н. Вольский, Е. М. Сергиевская. М. : Металлургия, 1968.

N. V. Oleynikova, V. S. Chekushin

THERMODYNAMICS OF CUPPER RECOVERING FROM OXYGEN AND SULPHIDE COMPOUNDS

It is shown the results of thermodynamic analysis of cupper recovering from oxygen and sulphide compounds with using as a restorer the electric-donor carbonic, hydrocarbon substances, hydrogen and also sulfide sulfur.