

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ МИНЕРАЛОВ СЕРОЙ

А.В. Авагян

Национальный политехнический университет Армении

Исследование методов переработки труднообогатимой окисленной и смешанной руды на данный момент является основной научно-технической задачей в цветной металлургии. Высокотемпературное сульфидирование медных окисленных минералов на практике представляет собой довольно сложный, невыгодный с экономической точки зрения процесс, поэтому применяется только низкотемпературное сульфидирование (293...413 К).

В Техутском руднике выделяется зона окисленных медных пород со сравнительно богатой минерализацией. В окисленных зонах имеются минералы меди: тенорит - CuO , куприт - Cu_2O , азурит - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$, малахит - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$, а также в ограниченных количествах бирюза - $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8[\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При обогащении таких медных минералов более приемлемым видом активации поверхности является процесс механоактивации в сочетании с дополнительными реагентами.

Метод глубокого сульфидирования поверхности окисленных минералов руды с данными физико-химическими свойствами основан на искажении кристаллической структуры руды. Воздействие механической энергии на кристаллическую структуру увеличивает количество дефектов. В серной среде протекает процесс сульфидирования, который, влияя на процесс структурного и химического преобразования, способствует снижению степени дефектности и внутренней энергии. Степень дефектности минералов влияет на флотацию.

Для выяснения вероятности протекания реакций взаимодействия медных окисленных минералов с серой изначально были проведены термодинамические расчеты. В качестве критерия протекания реакции в условиях постоянного давления и температуры принята теория понижения энергии Гиббса - ΔG . Энергия Гиббса была рассчитана методом Темкина-Шварцмана окислительно-восстановительных реакций при температурах, К: 308, 318, 328, 338, 348. Для того, чтобы получить сравнительные данные, расчеты проводились для 1 моль сульфидизатора.

Впервые термодинамическим расчетом был обоснован технологический процесс глубокого сульфидирования техутских окисленных минералов меди на поверхности, который осуществляется при измельчении и дроблении азурита, малахита, куприта и тенорита при наличии серы. Показано, что взаимодействие происходит с большим отрицательным значением энергии Гиббса, которая необходима для получения сульфидов меди с целью дальнейшей флотации.

Ключевые слова: медь, оксид, минерал, дробление, сера, сульфидирование, термодинамика, флотация, исходный материал, продукт.

Введение. Флотация является основным и определяющим процессом обогащения минералов цветных и редких металлов. Совершенствование процесса флотации без существенных капитальных затрат и с минимальными эксплуатационными затратами и его оптимизация являются основным резервом для извлечения металла и повышения комплексного использования сырья [1-3].

В Государственном институте цветных металлов РФ разработана и апробирована технология обогащения окисленных и смешанных медных минералов, которая основана на сульфидировании поверхности окисленных минералов элементарной серой при температуре 343 K в слабой кислой среде $\text{pH}=4...6,9$ и последовательной обработке щелочной среды сульфидом натрия – $\text{pH}=8,5...9,5$ [4].

В работах [5, 6] описаны процессы низко- и высокотемпературного сульфидирования, которые протекают соответственно при температурах 293...413 K и 1073...1773 K. Однако при больших количествах медных минералов, имеющих разнообразные формы оксидации, осуществление высокотемпературного сульфидирования представляет собой достаточно сложный и невыгодный с экономической точки зрения процесс. Поэтому получили применение низкотемпературное сульфидирование, особенно сульфидирование окисленных медных минералов водными растворами полисульфида натрия при температурах 358...368 K [7, 8], метод сульфидирования серной кислотой [9, 10], непосредственная флотация, схема Мостовича, схема сорбционной флотации, гидротермическое сульфидирование, сегрегационный обжиг, биотехнологическая и комбинированная схемы.

Наиболее распространенным методом является метод разложения серной кислотой [11-13].

Метод глубокого сульфидирования поверхности окисленных минералов руды с данными физико-химическими свойствами основан на изменении кристаллической структуры руды.

Воздействие механической энергии с целью целенаправленного изменения технологического свойства минерала основано на процессах структурного и химического дефектообразовательного преобразований.

Воздействие степени дефектности минералов на флотацию, которая определяет метод обогащения, детально описано в работе [14].

При обогащении медных минералов более приемлемым видом активации поверхности является процесс механоактивации в сочетании с дополнительными реагентами.

Как показано в [15], механическим воздействием на твердые тела при измельчении являются удар и трение, которые приводят к следующим явлениям: порождение электромагнитных волн широкого диапазона, в том числе звукового и светового; повышение температуры при нагревании измельченного материала; стимулирование эмиссии электронов и создание разницы потенциалов; нарушение целостности материала и увеличение свободной поверхности

материала; образование жесткой и упругой деформации. Авторами работ [16, 17] показано, что методы измельчения и свойство упругости измельченных тел воздействуют на физические свойства компонентов руды, а остальные режимы – на показатели флотации.

Исследования методов переработки труднообогатимых окисленных и смешанных руд на данный момент являются основной научно-технической проблемой в цветной металлургии. Следует отметить, что применение традиционных методов не обеспечивает требуемые технологические и экономические показатели. Анализ существующих методов обогащения окисленного сырья показывает, что наиболее перспективным решением задачи в целях эффективной переработки является процесс сульфидирования руды в мельнице. Большой интерес представляют гидролизуемые и сульфидируемые вещества, которые во время механоактивации в мельнице производят стабильные сульфиды меди как в кислотной, так и в нейтральной средах.

Техутские медно-молибденовые минеральные вещества включают в себя разные виды руд: окисленные, вторичного сульфидного обогащения и первичного сульфидного оруденения [18]. На этих месторождениях особо выделяется зона окисленных горных пород со сравнительно богатым оруденением. Зона расположена в верхней части месторождения, средняя глубина которой составляет около 70 м. Под этой зоной расположена зона вторичного сульфидного обогащения. В окисленных слоях всегда присутствуют неокисленные минералы. Минералами меди в зоне окисления являются тенорит - CuO , куприт - Cu_2O , азурит - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$, малахит - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$, в ограниченных количествах бирюза - $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8[\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Исходя из вышесказанного, возникла необходимость разработать новую, нетрадиционную, простую и эффективную технологию обработки окисленных руд Техутского месторождения, которая, обходя образование SO_2 , позволит с наименьшими теплоэнергетическими и экономическими затратами комплексно извлечь не только медь, но и железо, вплоть до металлического состояния в виде легирующих дополнительных веществ.

Проблемы и обоснование методологии. Целью исследования является обоснование процесса сульфидирования окисленных минералов меди на Техутском месторождении с помощью термодинамических расчетов.

Для выяснения вероятности протекания окислительно-восстановительных реакций изначально были проведены термодинамические расчеты. В качестве критерия протекания реакции в условиях постоянного давления принята теория понижения энергии Гиббса ΔG .

Расчеты ΔG производились методом Темкина-Шварцмана (необходимые данные приведены в табл. 1) [19-23].

Таблица 1

Теплосодержание (энтальпия), энтропия и теплоустойчивость исходных материалов при стандартной температуре (298 К)

Элементы, соединения	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль-град)	ΔC_{298}° Дж/(моль-град)
Тенорит CuO	-165,30	42,64	44,78
Куприт Cu ₂ O	-167,36	93,93	63,64
Cu ₂ S	-82,00	119,24	76,24
CuS	-48,50	66,52	47,82
Азурит Cu ₃ (OH) ₂ [CO ₃] ₂	-1632,17	402,5	120,00
Малахит Cu ₂ (OH) ₂ [CO ₃]	-1051,43	186,18	115,00
H ₂ O	-285,82	69,95	75,31
CO ₂	-393,50	213,67	37,13
SO ₂	-296,89	248,06	39,87
S	0,30	32,55	23,64
H ₂ SO ₄	-811,30	156,90	137,57
H ₂ CO ₃	-1029,30	138,09	97,80
H ₂ SO ₃	-611,30	81,88	67,35

Для получения сравнительных данных произведены расчеты для 1 моль сульфидирующего вещества. Сравнение ΔG° исследуемых реакций предоставляет возможность выявить превосходство одной реакции над другой. Расчеты ΔG° проводились с использованием формулы Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}.$$

Здесь ΔG_T° - изменение энергии Гиббса, кДж/моль, а ΔH_T° - суммарная разница между теплосодержанием продуктов и исходных материалов:

$$\Delta H_T^{\circ} = (\sum m \cdot \Delta H_{T}^{\circ}) - (\sum m \cdot \Delta H_{T}^{\circ}),$$

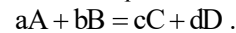
где T – абсолютная температура (К), а ΔS_T° - суммарная разница между теплосодержанием продуктов и исходных материалов:

$$\Delta S_T^{\circ} = (\sum m \cdot \Delta S_T^{\circ}) - (\sum m \cdot \Delta S_T^{\circ}).$$

Для реакций ΔH_{298}° были использованы данные табл. 1. Для остальных температур (308, 318, 328, 338, 348°C) расчет ΔH_T° производили по формуле

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_{p298} \cdot$$

Если подвергающиеся воздействию химические реакции протекают до уравнивания, то с молекулярно-статистической точки зрения, это означает, что скорости прямых и обратных реакций равны [19]. С точки зрения термодинамики, это означает, что компоненты химического потенциала в правой и левой частях реакции становятся равными:



Используем следующую формулу:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D .$$

Учитывая, что $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$, получим

$$a\mu_A + RT \ln(a_A)^a + b\mu_B + RT \ln(a_B)^b = c\mu_C + RT \ln(a_C)^c + d\mu_D + RT \ln(a_D)^d ,$$

где $\Delta G_T^{\circ} = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = -RT \ln K_a$; K_a - термодинамическая константа равновесного баланса.

Продвижение реальной химической реакции справа налево можно определить с помощью следующей формулы:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln K_T ,$$

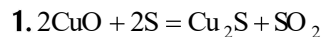
где K_T - начальные отношения между компонентами, отличающиеся от K_a тем, что в ней содержится не активность баланса продуктов, а изначальная или существующая на данный момент активность. Реакция стремится к следующим равновесиям:

$$K_T \rightarrow K_a, \Delta G_T^{\circ} \rightarrow 0, \Delta G_T \rightarrow -RT \ln K .$$

Результаты исследования. В фазе измельчения анализу было подвергнуто взаимодействие минералов меди окисленной зоны Техутского месторождения – тенорита - CuO, куприта - Cu₂O, азурита - Cu₃(OH)₂[CO₃]₂, малахита - Cu₂(OH)₂[CO₃] с серой.

Ниже приведены основные реакции и результаты термодинамических расчетов:

1. $2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2 .$
2. $2CuO + 3S = 2CuS + SO_2 .$
3. $2Cu_2O + 7S + H_2O = 6CuS + H_2SO_4 .$
4. $Cu_2(OH)_2[CO_3] + 2S + H_2O = Cu_2S + H_2CO_3 + H_2SO_3 .$
5. $\frac{2}{3}Cu_3(OH)_2[CO_3]_2 + 3S + \frac{2}{3}H_2O = 2CuS + SO_2 + \frac{4}{3}H_2CO_3 .$



$$\Delta G_{298} = -78,89 - 298 \cdot 0,21692 = -143,53 , \text{ кДж/моль},$$

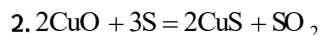
$$\Delta G_{308} = -79,07 - 308 \cdot 0,21692 = -145,88 , \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{318} = -79,3 - 318 \cdot 0,21692 = -148,28 , \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{328} = -79,52 - 328 \cdot 0,21692 = -150,67 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{338} = -79,72 - 338 \cdot 0,21692 = -153,04 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{348} = -79,93 - 348 \cdot 0,21692 = -155,42 \text{ , кДж/моль.}$$



$$\Delta G_{298} = -64,19 - 298 \cdot 0,19817 = -123,46 \text{ , кДж/моль,}$$

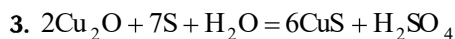
$$\Delta G_{308} = -64,44 - 308 \cdot 0,19817 = -125,48 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{318} = -64,69 - 318 \cdot 0,19817 = -127,71 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{328} = -64,94 - 328 \cdot 0,19817 = -129,94 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{338} = -65,12 - 338 \cdot 0,19817 = -132,1 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{348} = -65,44 - 348 \cdot 0,19817 = -134,4 \text{ , кДж/моль.}$$



$$\Delta G_{298} = -316,5 - 298 \cdot 0,10663 = -348,3 \text{ , кДж/моль,}$$

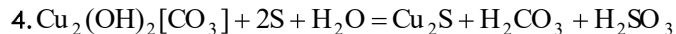
$$\Delta G_{308} = -316,57 - 308 \cdot 0,10663 = -349,41 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{318} = -316,64 - 318 \cdot 0,10663 = -350,55 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{328} = -316,72 - 328 \cdot 0,10663 = -351,7 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{338} = -316,79 - 338 \cdot 0,10663 = -352,8 \text{ , кДж/моль}$$

$$\Delta G_{348} = -316,86 - 348 \cdot 0,10663 = -354 \text{ , кДж/моль.}$$



$$\Delta G_{298} = -385,95 - 298 \cdot 0,01798 = -391,3 \text{ , кДж/моль,}$$

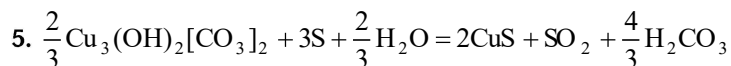
$$\Delta G_{308} = -385,9 - 308 \cdot 0,01798 = -391,45 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{318} = -385,87 - 318 \cdot 0,01798 = -391,59 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{328} = -385,84 - 328 \cdot 0,01798 = -391,45 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{338} = -385,8 - 338 \cdot 0,01798 = -391,88 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{348} = -385,76 - 348 \cdot 0,01798 = -392,02 \text{ , кДж/мол.}$$



$$\Delta G_{298} = -488,5 - 298 \cdot 0,1526 = -533,97 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{308} = -487,85 - 308 \cdot 0,1526 = -534,85 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{318} = -487,2 - 318 \cdot 0,1526 = -535,73 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{328} = -486,56 - 328 \cdot 0,1526 = -536,6 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{338} = -485,9 - 338 \cdot 0,1526 = -537,48 \text{ , кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{348} = -485,3 - 348 \cdot 0,1526 = -538,4 \text{ , кДж/мол.}$$

В табл. 2 и на рисунке приведена зависимость значений изменения энергии Гиббса от температуры.

Таблица 2
Зависимость значений изменения энергии Гиббса от температуры

Номер реакции	Температура, °C					
	298	308	318	328	338	348
1	-143,53	-145,88	-148,28	-150,67	-153,04	-155,42
2	-123,46	-125,48	-127,71	-129,94	-132,10	-134,40
3	-348,30	-349,41	-350,55	-351,70	-352,80	-354,00
4	-391,30	-391,45	-391,59	-391,74	-391,88	-392,02
5	-533,97	-534,85	-535,73	-536,60	-537,48	-538,40

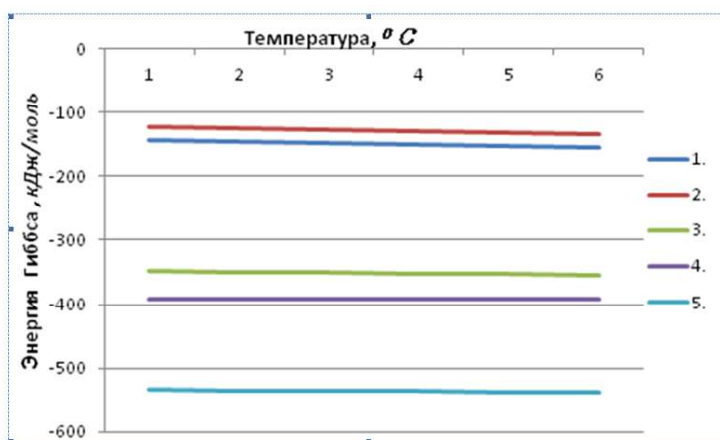


Рис. Зависимость значений изменения энергии Гиббса от температуры

Выводы. Впервые посредством термодинамических расчетов обоснован технологический процесс глубокого сульфидирования поверхности окисленных минералов меди Техутского месторождения, который происходит при измельчении и дроблении азурита, малахита, куприта и тенорита при наличии серы. Показано, что взаимодействие происходит с большим отрицательным значением энергии Гиббса, что необходимо для получения сульфидов меди.

Литература

1. **Абрамов А.А.** Флотационные методы обогащения.- 3-е изд.- М.: МГГУ, 2008.- 710с.
2. **Абрамов А.А.** Технология переработки и обогащения руд цветных металлов.- Кн. 1.- М.: Горная книга, 2005.- 575с.
3. **Загайнов В.Г.** Объективная необходимость конверсий технологии первичного обогащения минерального сырья // Горный журнал Казахстана.- 2012.- №4.- С. 48-52.
4. Комбинированная технология переработки сульфидно-окисленных комплексных медьсодержащих руд / **Г.С. Агафонова, И.И. Херсонская, М.Я. Рыскин и др.** // Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых цветных металлов // Сб. научн. трудов Гинцветмета.- М., 1990.- С. 171-181.
5. **Клушин Д.Н.** Сульфидирование цветных металлов.- М.: Metallurgy, 1968.- 212с.
6. **Литвин Б.Н., Поколитов В.И.** Гидротермальный синтез неорганических соединений.- М.: Наука, 1984.- 185 с.
7. К вопросу о сульфидизации и флотации хризоколлы / **В.М. Угорец, Э.Б. Сагиндыкова, М.З. Угорец и др.** // Цветные металлы.- 1988.- № 12.- С. 83-86.
8. Применение модифицированных полисульфидных растворов в процессе обогащения окисленных медных руд / **М.З. Угорец, З.Б. Сагиндыкова, В.М. Угорец и др.** // Тез. докл. Всесоюз. совещ.- В кн.: Применение химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых.-Караганда, 1987.- С. 33-34.
9. **Митрофанов С.И., Мещанникова В.И., Курочкина А.В.** Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов.- М.: Недра, 1984.- 218 с.
10. **Полькин С.И., Адамов Э.В.** Обогащение руд цветных металлов.- М.: Недра, 1983.- 400 с.
11. Гидрометаллургия меди на зарубежных предприятиях (Обзор).- М.: БТИ Гипроцветмет, 1964.-78 с.
12. Новое в технике обогащения руд цветных металлов в капиталистических странах.- М.: Цветметинформация, 1966.- 101 с.
13. **Щавелева Л.Д., Пирмагомтов Д.А.** Уроки испытаний кучного выщелачивания меди // Горный журнал РФ.- 1999.- №4.- С. 12.
14. **Соложенкин П.М.** Стабильные неорганические радикалы в минералах и их роль в процессе флотации // В кн.: Материалы коллоквиума по теории флотации.- Алма-Ата, 1970.- С.12-19.
15. **Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жернов Е.Н.** Активация минералов при измельчении.- М.: Недра, 1986.- 207 с.
16. Изменение технологических свойств минералов как фактор эффективного обогащения руд / **Б.И. Пирогов, В.В. Пирогова и др.** // В кн.: Проблемы направленных изменений технологических и технических свойств минералов.- Л., 1985.- С. 34-43.
17. Влияние рудоподготовки на окислительно-восстановительные свойства жидкой фазы сульфидных минеральных суспензий / **О.Н. Белькова, И.К. Скобаев и др.** // В кн.: Обогащение руд.- Иркутск, 1979.- С. 79-92.

18. Минералого-петрографическая характеристика руд и рудовмещающих пород Техутского медно-молибденового месторождения: Отчет НИГМИ.- Ереван, 2007.- 204 с.
19. **Дорогокунец П.И., Карпов И.К.** Термодинамика минералов и минеральных равновесий.— Новосибирск: Наука, 1984.- 184 с.
20. **Рузинов П.П., Гуляницкий Б.С.** Равновесные превращения металлургических реакций.- М.: Металлургия, 1975.- 416 с.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / **В.П. Глушко, Л.В. Гурвич и др.**- М., 1978.- Т. 1-4.
22. **Карпов И.К., Конник С.А., Лашкевич Т.М.** Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии.- М.: Наука, 1986.- 143 с.
23. **Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.** Справочник неорганической химии. Константы неорганических веществ.- М.: Химия, 1987.- 320 с.

*Поступила в редакцию 28. 06. 2018.
Принята к опубликованию 26.12.2018.*

ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՑԱԾ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ՝ ԾՄՄՐՈՎ ՍՈՒԼՖԻԴԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾՆԹԱՑԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԻՄՆԱՎՈՐՈՒՄԸ

Հ.Վ. Ավագյան

Պղնձի դժվար հարստացվող օքսիդացած և խառը հանքաքարերի վերամշակման մեթոդների ուսումնասիրությունները գունավոր մետալուրգիայի կարևոր գիտատեխնիկական հիմնախնդիրներից են: Պղնձային օքսիդացած հանքանյութերի սուլֆիդացման բարձր ջերմաստիճանային գործընթացի իրականացումը գործնականում բավականին դժվար է և տնտեսապես ոչ շահավետ, դրա համար կիրառություն են գտել միայն սուլֆիդացման ցածր ջերմաստիճանային (293...413Կ) գործընթացները:

Թեղուտի հանքավայրում առանձնացվում է ապարների օքսիդացած գոտին, որը հարուստ է այնպիսի պղնձի օքսիդային միներալներով, ինչպիսիք են տենորիտը՝ CuO , կուպրիտը՝ Cu_2O , ազուրիտը՝ $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$, մալախիտը՝ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$, սահմանափակ տեղամասերում փիրուզը՝ $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8[\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Պղնձային այսպիսի միներալների հարստացման դեպքում մակերևույթների ակտիվացման համար ավելի ընդունելի են ավելացվող ռեագենտների համակցությամբ մեխանաակտիվացման գործընթացները:

Օքսիդացած միներալների մակերևույթի խոր սուլֆիդացմամբ սուլֆիդային հանքանյութերի ստացման մեթոդը հիմնված է հանքանյութերի բյուրեղային կառուցվածքի աղավաղման վրա: Հանքանյութի վրա մեխանիկական էներգիայի ազդեցությունը բյուրեղային ցանցում մեծացնում է արատների քանակը, և կառուցվածքաքիմիական փոխակերպումների գործընթացի վրա ազդելիս ծծմբի միջավայրում տեղի է ունենում սուլֆիդացում, որը

նպաստում է արատավորության աստիճանի և ներքին էներգիայի նվազմանը: Միներալների արատավորության աստիճանն էլ ազդում է ֆլոտացման գործընթացի վրա:

Պղնձի օքսիդային միներալների և ծծմբի հետ փոխազդեցության ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը պարզելու համար կատարվել են նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկներ: Ռեակցիաների ընթանալու չափանիշն է հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում Գիբսի էներգիայի նվազումը: Գիբսի էներգիան հաշվարկվել է Տեմկին-Շվարցմանի մեթոդով՝ 308°C, 318°C, 328°C, 338°C, 348°C ջերմաստիճաններում ընթացող օքսիդավերականգնման ռեակցիաների դեպքում: Որպեսզի տվյալները համեմատելի լինեն, հաշվարկները կատարվել են 1 մոլ սուլֆիդարարի համար:

Առաջին անգամ թերմոդինամիկական հաշվարկներով հիմնավորվել է Թեղուտի պղնձի օսիդացած միներալների մակերևութային խոր սուլֆիդացման տեխնոլոգիական գործընթացը, որը կատարվում է ծծմբի (S) առկայությամբ ազուրիտի, մալախիտի, կուպրիտի և տենորիտի աղացման ու մանրացման գործընթացներում: Ցույց է տրված, որ փոխազդեցությունն ընթանում է Գիպսի էներգիայի մեծ բացասական արժեքով, որը և անհրաժեշտ է պղնձի սուլֆիդների ստացման համար՝ հետագա ֆլոտացման նպատակով:

Առանցքային բաներ. պղնձ, օքսիդ, միներալ, մանրացում, ծծումբ, սուլֆիդացում, թերմոդինամիկա, ֆլոտացում, ելանյութ, արգասիք:

THERMODYNAMIC JUSTIFICATION OF COPPER-OXIDATED MINERAL SULPHIDATION PROCESS WITH SULPHUR

H.V. Avagyan

Investigation of the methods for hard-to-beneficiate and mixed ore processing is currently the main scientific and technical challenge in non-ferrous metallurgy. High-temperature sulphidation of oxidized copper minerals in practice is rather complicated, economically is not profitable, therefore only low-temperature sulphidation is used (293 ... 413K).

In the Teghut mine, a zone of oxidized copper rocks with a relatively rich mineralization is distinguished. In the oxidized zones, there are copper minerals: tenorite - CuO, cuprite - Cu₂O, azurite - Cu₃(OH)₂[CO₃]₂, malachite-Cu₂(OH)₂[CO₃], and also, in limited quantities, turquoise - CuAl₆(OH)₈[PO₄]₄·4H₂O.

When beneficiating such copper minerals, a more acceptable type of surface activation is the process of mechanical activation in combination with adding reagents.

The method of the deep sulphidation of the surface of oxidized ore minerals with the given physical and chemical properties is based on the distortion of the crystal structure of the ore. The influence of the mechanical energy on the crystal structure increases the number of defects and, affecting the process of structural and chemical transformations, the process of sulphidation takes place in the sulphuric environment, which reduces the degree of defectiveness and internal energy. The degree of imperfection of minerals affects flotation.

To determine the probability of the interaction reactions of oxidized copper minerals with sulphur, thermodynamic calculations were initially carried out.

As a criterion for the reaction under conditions of constant pressure and temperature, the Gibbs energy lowering theory G was adopted. The Gibbs energy was calculated by the Temkin-Schwartzman method of redox reactions at temperatures K : 308, 318, 328, 338, 348. In order to obtain comparative data, calculations were performed for 1 mole of sulfidization.

A thermodynamic calculation was first used to substantiate the technological process of deep sulphidation of Teghut oxidized copper minerals on the surface, which is carried out in the processes of grinding and crushing azurite, malachite, cuprite and tenorite in the presence of sulphur. It was shown that the interaction occurs with a large negative value of the energy of Gibbs, which is necessary to obtain copper sulphides for further flotation.

Keywords: copper, oxide, mineral, crushing, sulphur, sulphitation, thermodynamics, flotation, starting (raw) material, product.