

УДК 622.765

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМАТ-ИОНОВ С МИНЕРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ХАЛЬКОПИРИТ

© 2013 г. А.А. Николаев, Б.Е. Горячев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Приведены результаты термодинамических расчетов и анализа системы $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$, характеризующей состояние поверхности халькопирита в условиях селективной флотации свинцово-медных концентратов по хромпиковой технологии в щелочной среде. Экспериментально измерены электродные потенциалы халькопирита в растворах бихромата калия и бутилового ксантогената калия щелочного pH. В результате исследований рассмотрен механизм формирования сорбционного слоя собирателя на халькопирите в условиях депрессии галенита хромат-ионами. Теоретически показано, что степень окисления сульфидной серы не должна влиять на протекание конкурентных реакций образования бутилового ксантогената на поверхности халькопирита. По результатам измерений потенциала халькопиритового электрода установлено, что хромат-ионы в широком диапазоне значений их концентраций не являются потенциалопределяющими для халькопирита. Его поверхность в щелочных растворах бутилового ксантогената и бихромата калия должна преимущественно гидрофобизироваться за счет формирования бутилового ксантогената меди, и только в узком диапазоне значений окислительно-восстановительного потенциала и pH может образовываться сорбционный слой собирателя смешанного состава в виде бутилового ксантогената меди (I) и диксантогената.

Ключевые слова: термодинамическая система, термодинамические расчеты, халькопирит, ксантогенат-ионы, хромат-ионы, окисление, минеральный электрод, потенциал минерального электрода, селективная флотация, свинцово-медные концентраты.

The article presents the results of thermodynamic calculations and analysis of the $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$ system characterizing chalcopyrite surface condition under the conditions of selective floatation of copper-lead concentrates according to potassium dichromate technics in alkaline medium. Electrolytic potentials of chalcopyrite are measured experimentally in the solutions of potassium bichromate and potassium butyl xanthate of alkaline pH. As a result of the investigations, the mechanism of formation of sorption collecting agent layer under the conditions of galena depression by chromates-ions is considered. It is shown theoretically that sulfide sulfur oxidation degree should not affect the process of competitive reactions of butyl xanthate formation over chalcopyrite surfaces. It is established from the results of chalcopyrite electrode potential measurement that chromates-ions in a wide range of their concentrations are not potential-determining ones for chalcopyrite. Its surface in alkali solutions of butyl xanthate and potassium bichromate should mainly be hydrophobized at the expense of copper butyl xanthate formation, and a sorption collecting agent layer of mixed composition as copper (I) butyl xanthate and dixantogen can be formed only in a narrow range of redox potential and pH.

Key words: thermodynamic system, thermodynamic calculations, chalcopyrite, xanthate ions, chromate ions, oxidation, mineral electrode, mineral electrode potential, selective floatation, copper-lead concentrates.

Для повышения эффективности селективной флотации коллективных свинцово-медных концентратов по хромпиковой технологии в щелочных пульпах необходимо создать условия, при которых флотация галенита подавляется, а минералы меди остаются флотоактивными. Это может быть достигнуто в результате комплексного анализа химических и физико-химических процессов, протекающих в конкретной флотационной системе, и

состава продуктов, образующихся на границе раздела фаз жидкость–твердое, жидкость–газ, твердое–газ [1–13].

В работе [11] с позиций термодинамического и потенциометрического методов анализа изучено взаимодействие ксантогенат- и хромат-ионов с галенитом в щелочной среде на примере системы $\text{PbS-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$.

Цель данной статьи – исследование взаимодей-

Николаев А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения руд цветных и редких металлов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 236-50-57. E-mail: nikolaevopr@misis.ru.

Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (495) 236-50-57. E-mail: beg@misis.ru.

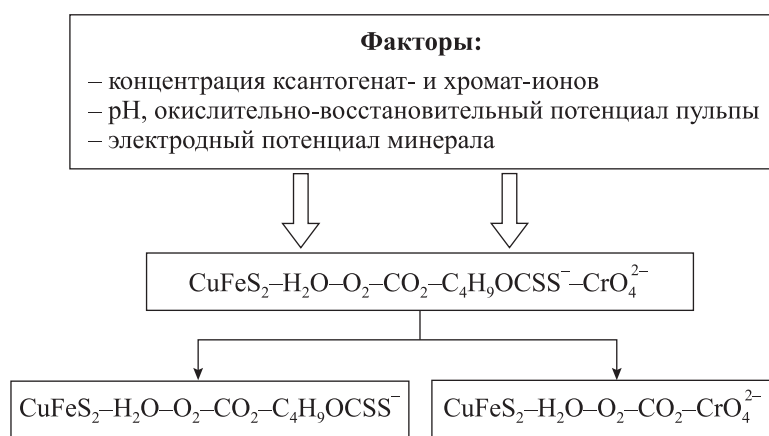


Рис. 1. Термодинамическая система $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$

твия хромат- и ксантогенат-ионов с основным промышленным минералом меди – халькопиритом.

В качестве объекта термодинамического анализа выбрана термодинамическая система $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$. Она описывает состояние поверхности халькопирита в щелочных растворах сульфидрильного собирателя (бутиловый ксантогенат калия) и депрессора флотации галенита (бихромат калия). Структуру такой системы можно представить так, как показано на рис. 1.

Как следует из рис. 1, система $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$ является комплексной, а ее устойчивость зависит от многих факторов (концентрации ксантогенат- и хромат-ионов, pH и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) жидкой фазы пульпы, электродный потенциал халькопирита и др.). Именно поэтому ее можно разделить на две подсистемы: $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ (халькопирит в растворах ксантогенатов) и $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ (халькопирит в хроматсодержащих растворах). В работе для оценки состояния поверхности халькопирита в пульпах при заданном постоянном значении pH и переменных концентрациях ксантогенат- и хромат-ионов для этих подсистем были выполнены термодинамические расчеты [1, 7–9, 11].

Известно, что сульфиды меди обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ксантогенатам щелочных металлов и хорошо флотируются в широком диапазоне значений pH [1–4]. Основной продукт, образующийся на халькопирите после его взаимодействия с ксантогенат-ионами, — это ксантогенат меди (I), возможен также и ксантогенат меди (II), который неустойчив и разлагается на ксан-

тогенат одновалентной меди и диксантогенид [1, 3, 8, 9].

Другой формой сорбции собирателя на поверхности сульфидов меди является физическая сорбция диксантогенида, что подтверждено данными [1–4], в которых наблюдали смешанный состав сорбционного слоя собирателя.

С другой стороны, в циклах коллективной и селективной флотаций свинцово-медных концентратов в щелочных средах расход собирателя и депрессора может варьироваться, что на практике приводит к закономерному изменению концентраций хромат- и ксантогенат-ионов в жидкой фазе пульпы. Следствием этого могут

быть гидрофобизация поверхности галенита или гидрофилизация поверхности халькопирита (например, за счет образования гидроксидных соединений) и снижение показателя селективности.

Поэтому в качестве термодинамически стабильных продуктов взаимодействия халькопирита с бутиловым ксантогенатом калия в расчетах использовали ксантогенат одновалентной меди $\text{CuC}_4\text{H}_9\text{OCSS}$ и диксантогенид $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2$ [1]. С учетом анализа ионного состава жидкой фазы пульпы в цикле селективной флотации свинцово-медных концентратов для термодинамических расчетов было рассмотрено окисление сульфидной серы до SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и приняты следующие значения концентраций анионов, г-ион/л: $[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-4}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3}$.

Результаты термодинамических расчетов в виде отдельных полуреакций, характеризующих состояние термодинамической системы $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-\text{-CrO}_4^{2-}$, приведены в таблице.

По аналогии с галенитом [11] механизм взаимодействия ксантогенат- и хромат-ионов с халькопиритом можно рассматривать как совокупность последовательных процессов окисления минерала и его взаимодействия с этими ионами (см. табл.).

Как известно, селективная флотация свинцово-медных концентратов происходит в достаточно узком диапазоне pH, именно поэтому в работе [11] для галенита подробно проанализированы результаты термодинамических расчетов и потенциометрических измерений при pH = 10.

В настоящей работе для халькопирита при pH = 10 для двух случаев окисления сульфидной серы халькопирита (до SO_3^{2-} и SO_4^{2-}) выполнены термо-

**Отдельные полуреакции, характеризующие состояние
термодинамической системы $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- \text{-CrO}_4^{2-}$**

№	Полуреакции и уравнения	E^0 , В	$ dE/dpH $	$ dE/dpC $
$\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$				
1 Окисление сульфидной серы халькопирита до SO_3^{2-}				
1.1	$2\text{CuFeS}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeCO}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} + 18\text{H}^+ + 16e$	0,426	0,0664	—
1.2	$2\text{CuFeS}_2 + 13\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_2 + 3\text{SO}_3^{2-} + 22\text{H}^+ + 16e$	0,603	0,0811	—
1.3	$2\text{CuFeS}_2 + 15\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} + 24\text{H}^+ + 18e$	0,566	0,0787	—
1.4	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e$	0,696	0,0787	—
1.5	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCrO}_4 + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e$	0,492	0,0443	0,0148
1.6	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_3^{2-} + 15\text{H}^+ + 13e$	0,543	0,0681	0,0045
1.7	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{SO}_3^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e$	0,566	0,0688	0,0049
1.8	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{FeCO}_3 + 2\text{SO}_3^{2-} + 12\text{H}^+ + 12e$	0,448	0,059	0,0049
2 Окисление сульфидной серы халькопирита до SO_4^{2-}				
2.1	$2\text{CuFeS}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeCO}_3 + 3\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ + 22e$	0,283	0,0644	—
2.2	$2\text{CuFeS}_2 + 16\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}^+ + 22e$	0,411	0,0751	—
2.3	$2\text{CuFeS}_2 + 18\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{SO}_4^{2-} + 30\text{H}^+ + 24e$	0,400	0,0738	—
2.4	$\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e$	0,497	0,0738	—
2.5	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCrO}_4 + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 10e$	0,374	0,0472	0,0118
2.6	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}^+ + 17e$	0,392	0,0659	0,0035
2.7	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 16e$	0,400	0,0664	0,0037
2.8	$\text{CuFeS}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuCrO}_4 + \text{FeCO}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 16e$	0,311	0,059	0,0037
2.9	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_3 + e$	0,271	0,059	—
2.10	$\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,696	0,0787	—
2.11	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCrO}_4 + 2\text{OH}^- + 2e$	0,709	0,059	0,059
$\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$				
3 Окисление сульфидной серы халькопирита до SO_3^{2-}				
3.1	$2\text{CuFeS}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeCO}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} + 18\text{H}^+ + 16e$	0,426	0,0664	—
3.2	$2\text{CuFeS}_2 + 13\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_2 + 3\text{SO}_3^{2-} + 22\text{H}^+ + 16e$	0,603	0,0811	—
3.3	$2\text{CuFeS}_2 + 15\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} + 24\text{H}^+ + 18e$	0,566	0,0787	—
3.4	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e$	0,696	0,0787	—
3.5	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_4\text{H}_9\text{OCSS} + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e$	0,331	0,0590	0,0197
3.6	$\text{CuFeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- + \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_4\text{H}_9\text{OCSS} + \text{FeCO}_3 + 2\text{SO}_3^{2-} + 12\text{H}^+ + 11e$	0,400	0,0644	0,0054
3.7	$\text{CuFeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_4\text{H}_9\text{OCSS} + \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{SO}_3^{2-} + 14\text{H}^+ + 11e$	0,528	0,0751	0,0054
3.8	$\text{CuFeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- + 9\text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_4\text{H}_9\text{OCSS} + \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_3^{2-} + 15\text{H}^+ + 12e$	0,507	0,0738	0,0049

Окончание таблицы

№	Полуреакции и уравнения	E^0 , В	$ dE/dpH $	$ dE/dpC $
4	Окисление сульфидной серы халькопирита до SO_4^{2-}			
4.1	$2CuFeS_2 + 2CO_3^{2-} + 12H_2O = Cu_2S + 2FeCO_3 + 3SO_4^{2-} + 24H^+ + 22e$	0,283	0,0644	—
4.2	$2CuFeS_2 + 16H_2O = Cu_2S + 2Fe(OH)_2 + 3SO_4^{2-} + 28H^+ + 22e$	0,411	0,0751	—
4.3	$2CuFeS_2 + 18H_2O = Cu_2S + 2Fe(OH)_3 + 3SO_4^{2-} + 30H^+ + 24e$	0,400	0,0738	—
4.4	$Cu_2S + 5H_2O = Cu_2O + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0,497	0,0738	—
4.5	$Cu_2S + 2C_4H_9OCSS^- + 4H_2O = 2CuC_4H_9OCSS + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	0,223	0,0590	0,0148
4.6	$CuFeS_2 + C_4H_9OCSS^- + CO_3^{2-} + 8H_2O = CuC_4H_9OCSS + FeCO_3 + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e$	0,267	0,0629	0,0039
4.7	$CuFeS_2 + C_4H_9OCSS^- + 10H_2O = CuC_4H_9OCSS + Fe(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 18H^+ + 15e$	0,391	0,0708	0,0039
4.8	$CuFeS_2 + C_4H_9OCSS^- + 11H_2O = CuC_4H_9OCSS + Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 19H^+ + 16e$	0,356	0,0701	0,0037
5	$2C_4H_9OCSS^- = (C_4H_9OCSS)_2 + 2e$	0,100	—	0,0590
5.1	$2CuC_4H_9OCSS + CO_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 2C_4H_9OCSS^- + 2H^+ + 2e$	0,613	0,0295	0,0148
5.2	$2CuC_4H_9OCSS + CO_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + (C_4H_9OCSS)_2 + 2H^+ + 4e$	1,127	0,059	0,059
6	$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$	0,271	0,059	—

динамические расчеты, приведенные на рис. 2. Их результаты свидетельствуют, что при окислении сульфидной серы халькопирита до SO_3^{2-} в присутствии ионов бутилового ксантогената начальными продуктами окисления халькопирита являются халькозин Cu_2S и гидроксид железа $Fe(OH)_3$. На диаграмме (см. рис. 2, а) область существования этих соединений ограничена значениями $pC_4H_9OCSS = 2\div 6$ и $E = -0,260$ В и линиями межфазных переходов $CuFeS_2-Cu_2S$ и $Cu_2S-CuC_4H_9OCSS$ (см. табл. реакции 3.3 и 3.5).

Образование ксантогената меди CuC_4H_9OCSS должно происходить при концентрациях ксантогенат-ионов $pC_4H_9OCSS = 2\div 6$ ($E = -0,260\div -0,181$ В). При аномально высоких концентрациях собирателя (когда $pC_4H_9OCSS < 2$) на поверхности халькопирита возможен межфазный переход $CuFeS_2-CuC_4H_9OCSS$ (4.8). Последнее, однако, маловероятно, так как практика селективной флотации свинцово-медных концентратов исключает применение высоких концентраций ксантогенат-ионов.

На поверхности халькопирита может быть образован смешанный состав сорбционного слоя собирателя, область существования которого на диаграмме ограничена линиями межфазных переходов $C_4H_9OCSS^-(C_4H_9OCSS)_2$ (5) и $CuC_4H_9OCSS-Cu_2(OH)_2CO_3$ (5.1). Однако в отличие от галенита при данной степени окисления сульфидной серы (SO_3^{2-})

на поверхности халькопирита может образовываться гидроксид трехвалентного железа $Fe(OH)_3$ (см. в табл. реакции (1.3), (3.3)).

Анализ состояния поверхности $CuFeS_2$ в растворах хроматов щелочных металлов показал, что формирование хромата меди при указанной степени окисления и pH термодинамически менее вероятно, чем окисленных соединений меди. Из диаграммы (см. рис. 2, а) следует, что окисление халькопирита до конечных медь- и железосодержащих продуктов протекает стадийно: сначала до халькозина и гидроксида железа (III) ($E = -0,260$ В), затем до куприта ($E = -0,130$ В) и, наконец, до гидроксида меди $Cu(OH)_2$ ($E = +0,157$ В) (см. в табл. реакции (1.3), (1.4), (2.10)).

Протекание указанных реакций термодинамически более вероятно, чем реакций, приводящих к образованию хромата меди: взаимодействие халькопирита с хромат-ионами ($E = -0,147\div -0,174$ В), халькозина с хромат-ионами ($E = +0,109\div +0,020$ В) и куприта с хромат-ионами ($E = +0,827\div +0,473$ В) (см. в табл. реакции (1.6), (1.5), (2.11)).

Отличительная особенность при окислении сульфидной серы халькопирита до сульфатной — это то, что на его поверхности возможно образование $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ (см. рис. 2, б), а формирование халькозина и ксантогената меди должно протекать при более низких значениях ОВП.

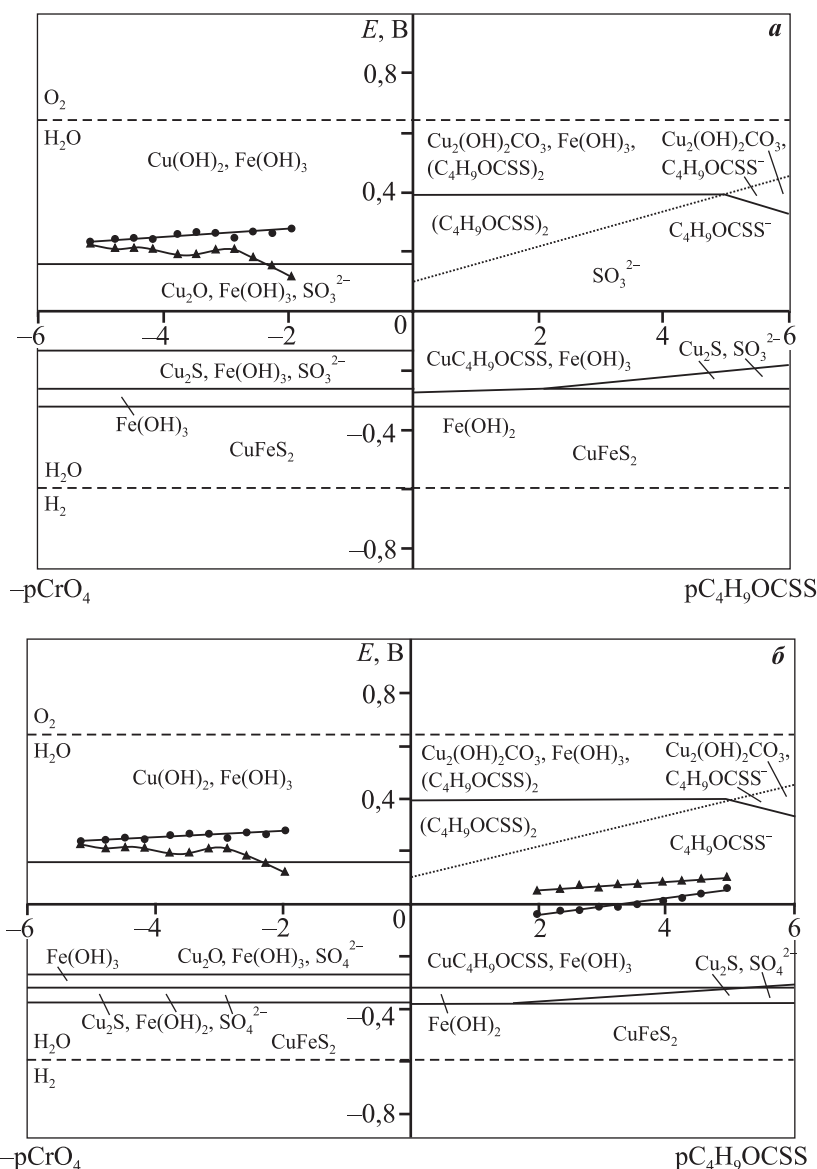


Рис. 2. Совмещенные диаграммы термодинамической стабильности для систем $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ и $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-CrO}_4^{2-}$ ($\text{pH} = 10$)

а – окисление сульфидной серы до SO_3^{2-} ; **б** – окисление сульфидной серы до SO_4^{2-}
 $\text{pC}_4\text{H}_9\text{OCSS}$ и pCrO_4 – отрицательные десятичные логарифмы концентраций ионов бутилового ксантогената и хромат-ионов

▲ – потенциал халькопиритового электрода; ● – окислительно-восстановительный потенциал раствора

Другим отличием является расширение на диаграмме области гидрофобизации халькопирита.

В целом, межфазный переход ксантогената меди в окисленные соединения меди не зависит от степени окисления сульфидной серы минерала, а определяется концентрацией ксантогенат-ионов и диксантогената.

Результаты расчетов состояния поверхности халькопирита в растворах хроматов щелочных метал-

лов при окислении сульфидной серы до сульфитной и сульфатной схожи: в обоих случаях образование хромата меди менее вероятно, чем окисленных соединений меди и железа. В последнем случае (SO_4^{2-}) окисление халькопирита происходит стадийно: халькозин и гидроксид железа (II) ($E = -0,372$ В), куприт ($E = -0,270$ В) и гидроксид железа (III), гидроксид меди ($E = +0,157$ В). Протекание реакций взаимодействия халькопирита и медьсодержащих соединений с хромат-ионами менее вероятно, чем образование окисленных соединений меди. Так, реакция взаимодействия халькопирита с хромат-ионами гипотетически должна протекать при $E = -0,274 \div -0,295$ В, халькозина с хромат-ионами – при $E = -0,051 \div -0,122$ В, куприта с хромат-ионами – при $E = +0,827 \div +0,473$ В.

Подобные зависимости проявились и при экспериментальном измерении электродных потенциалов халькопиритового электрода в щелочных растворах хромата калия: в широком диапазоне концентраций хромат-ионов потенциал минерального электрода оставался практически неизменным, и только при высоких концентрациях ($\text{pCrO}_4 < 2,57$) происходило его снижение (см. рис. 2). Это позволило предположить, что хромат-ионы не являются потенциалопределяющими для халькопирита в широкой области значений их концентраций.

Анализ результатов термодинамических расчетов системы $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- \text{-CrO}_4^{2-}$

свидетельствует, что при одновременном наличии в растворах ионов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ и CrO_4^{2-} на поверхности халькопирита термодинамически вероятно протекание реакций образования ксантогената меди, в результате которых поверхность халькопирита должна гидрофобизироваться.

Термодинамически вероятные полуреакции, приводящие к гидрофобизации халькопирита при окислении сульфидной серы до SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , име-

ют вид (1.3), (3.5) и (2.2), (4.5) соответственно, обуславливающие гидрофилизацию халькопирита — (1.4) и (2.4).

То есть конкурентными реакциями в растворах хроматов и ксантогенатов щелочных металлов на поверхности халькопирита будут реакции, приводящие либо к гидрофобизации поверхности халькопирита за счет образования ксантогената меди (I), либо к гидрофилизации минеральной поверхности вследствие образования куприта и гидроксидов железа.

Теоретически в растворах бутилового ксантогената калия при $\text{pH} = 10$ выражение для электродного потенциала халькопирита при окислении сульфидной серы до сульфитной и сульфатной примет вид

$$E = 0,0197 \lg[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-] - 0,2985 \quad (7)$$

и

$$E = 0,0148 \lg[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-] - 0,3961. \quad (8)$$

Экспериментально полученная электродная функция халькопирита, рассчитанная по результатам фактически измеренных потенциалов халькопиритового электрода в растворах бутилового ксантогената калия переменных концентраций при $\text{pH} \sim 10$, имеет вид

$$\varphi = 0,0159 \lg[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-] + 0,0181. \quad (9)$$

Сравнение угловых коэффициентов выражений (7)–(9) показало, что их значения достаточно близки, т.е. ксантогенат-ионы являются потенциалопределяющими для халькопирита, а их концентрация контролирует формирование сорбционного слоя собирателя на поверхности минерала.

Результаты термодинамических расчетов позволили сделать вывод о том, что в растворах хроматов щелочных металлов на поверхности халькопирита не должно образовываться хромата меди, а при одновременном наличии в растворах ионов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ и CrO_4^{2-} на халькопирите будет протекать реакция образования ксантогената меди, в результате которой его поверхность должна гидрофобизироваться.

Хромат-ионы в широком диапазоне концентраций ($\text{pCrO}_4 = 5,5 \div 3,0$) не являются потенциалопределяющими для халькопирита. Об этом свидетельствуют угловые коэффициенты выражений для теоретически рассчитанного электродного потенциала (10) и эмпирического выражения электродной функции халькопиритового электрода (11) в хроматсодержащих растворах:

$$E = 0,157 \text{ В}, \quad (10)$$

$$\varphi = 0,002 \lg[\text{CrO}_4^{2-}] + 0,1965. \quad (11)$$

Совместное решение выражений для электродных потенциалов конкурентных полуреакций (3.5) и (1.4), (4.5) и (2.4) позволило получить выражения, приводящие к термодинамически равновероятному их протеканию на поверхности халькопирита при двух случаях окисления сульфидной серы:

$$\lg[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-] = -18,559 + \text{pH}, \quad (12)$$

$$\lg[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-] = -18,576 + \text{pH}. \quad (13)$$

Так как выражения (12) и (13) практически совпадают, то протекание этих полуреакций не зависит от степени окисления серы минерала, а зависит от pH жидкой фазы пульпы.

ВЫВОДЫ

1. Термодинамически изучено влияние концентраций хромат- и ксантогенат-ионов, значения окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы на состав сорбционного слоя собирателя на халькопирите в условиях применения хромпика для депрессии галенита в щелочной среде и исследован механизм формирования сорбционного слоя собирателя на халькопирите.

2. Термодинамически показано, что степень окисления сульфидной серы не должна оказывать влияние на протекание конкурентных реакций образования бутилового ксантогената меди.

3. Экспериментально установлено, что хромат-ионы в щелочной среде не являются потенциалопределяющими для халькопирита в широком диапазоне значений их концентраций, и только при высоких их значениях становятся потенциалопределяющими.

4. Поверхность халькопирита в щелочных растворах бутилового ксантогената и бихромата калия должна преимущественно гидрофобизироваться за счет образования бутилового ксантогената меди, и только в узком диапазоне ОВП и pH может формироваться сорбционный слой собирателя смешанного состава в виде бутилового ксантогената меди (I) и диксантогената.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978.

2. Авдохин В.М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989.
3. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990.
4. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
5. Chander S. // Int. J. Miner. Process. 2003. Vol. 72, № 1–4. P. 141.
6. Fairthorne G., Fornasiero D., Ralston J. // Ibid. 1997. Vol. 49, № 1–2. P. 31.
7. Woods R., Yoon R.H., Young C.A. // Ibid. 1987. Vol. 20, № 1–2. P. 109.
8. Woods R., Young C.A., Yoon R.H. // Ibid. 1990. Vol. 30, № 1–2. P. 17.
9. Young C.A., Basilio C.I., Yoon R.H. // Ibid. 1991. Vol. 31, № 3–4. P. 265.
10. Горячев Б.Е., Николаев А.А., Лякишева Л.Н. // Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых. 2011. № 3. С. 97.
11. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. №4. С. 11.
12. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых. 2012. № 6. С. 140.
13. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Там же. № 2. С. 150.

УДК 66.021, 546

ВСКРЫТИЕ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

© 2013 г. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Е.Б. Порывай, С.Н. Чегринцев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Предложен гидрометаллургический метод переработки медеплавильных шлаков с помощью хлорида аммония. Разработана принципиальная технологическая схема передела. Проведены исследования вскрытия шлака с помощью хлорида аммония и даны рекомендации по аппаратурному оформлению процесса. Минералами, образующими медеплавильный шлак, являются Fe_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , CuFe_2O_4 и Ca_2SiO_4 . Вскрытие необходимо проводить при температуре 280 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании и соотношении шлак : хлорид аммония = 1 : 2.

Ключевые слова: хлорид аммония, медеплавильный шлак, хлорометаллаты аммония, фаялит, гидрометаллургия, цементация.

A hydrometallurgical method of copper-smelting slag processing by means of ammonium chloride is proposed. A basic processing diagram has been developed. Investigations of slag decomposition by ammonium chloride are conducted and the recommendations concerning the process implementation are given. Minerals, which form copper-smelting slag, are Fe_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , CuFe_2O_4 and Ca_2SiO_4 . The decomposition should be carried out at temperature of 280 °C for 4 hours with continuous agitation and at slag/ammonium chloride ratio of 1 : 2.

Key words: ammonium chloride, copper-smelting slag, ammonium chlorometallates, fayalite, hydrometallurgy, carbonization.

Проблема накопления твердых отходов металлургических производств широко описана в литературе [1, 2].

Шлаки на основе фаялита труднообогатимы фи-

зическими методами, необходимо разрабатывать химические способы переработки данного вида сырья. Цель данной работы — вскрыть медеплавильные шлаки хлоридом аммония.

Дьяченко А.Н. – докт. техн. наук, зав. кафедрой химической технологии редких элементов Национального исследовательского политехнического университета (634034, г. Томск, пр-т Ленина, 30). E-mail: atom@tpu.ru.

Крайденко Р.И. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: kraydenko@tpu.ru.

Чегринцев С.Н. – аспирант той же кафедры. E-mail: chesen@sibmail.ru.

Порывай Е.Б. – на время проведения работ – гл. обогатитель ОАО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1), в настоящее время – пенсионер. E-mail: isfarii@gmail.com.