

УДК 669.162.266.44 + 66.046.46

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ И СВИНЦА КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ

© 2013 г. Е.М. Харченко, К.Ж. Жумашев

РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет» (КГИУ),
Казахстан, г. Темиртау

ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» (ХМИ), Казахстан, г. Караганда

Проблема переработки отвальных медных шлаков является одной из актуальных задач, решение которой может служить дополнительным источником цветных и черных металлов, а также позволит улучшить состояние окружающей среды в районах действия предприятий. В настоящей работе изучен химизм реакций твердофазного восстановления меди и свинца из состава синтезированных соединений – ферритов, сульфидов, ортоарсенатов меди и свинца – с использованием карбида кальция. Свойства материалов исследованы методами химического, рентгенофазового, физико-химического анализов. Также проведен термодинамический анализ ряда химических реакций.

Ключевые слова: карбид кальция, твердофазное восстановление, медь, свинец, отвальный медный шлак, термодинамический анализ, дериватографический анализ.

The problem of dump copper slag processing is one of the actual problems, which solution can be an additional source color and ferrous metals as well as will allow improving the environmental condition in the regions of acting enterprises. The present work studies the chemistry of copper and lead solid-phase reduction reactions from synthesized compounds – ferrites, sulfides, copper and lead ortho-arsenates – with the use of calcium carbide. The properties of materials have been investigated by chemical, X-ray-phase, and physical-chemical methods. The thermodynamic analysis of some chemical reactions has been carried out.

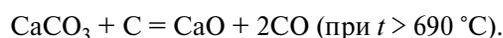
Key words: calcium carbide, solid-phase reduction, copper, lead, dump copper slag, thermodynamic analysis, derivatographic analysis.

В настоящее время в металлургии меди явно выражена тенденция вовлечения в переработку все более бедного типа полиметаллического природного сырья с высоким содержанием свинца, цинка и мышьяка. Его повышенные объемы предопределяют увеличение количества не только образующихся отходов, но и содержащихся в них вредных примесей. Сложность селективного извлечения цветных металлов является сдерживающим фактором использования отвальных шлаков цветной металлургии. Поэтому актуальным является вопрос создания научной основы для последующей разработки технологии их переработки.

Цель настоящей работы — изучение химизма реакций восстановления меди и свинца из состава синтезированных соединений — ферритов, сульфидов, ортоарсенатов меди и свинца — с применением карбида кальция, так как он является сильным восстановителем.

По результатам фазового анализа медь в шлаках на 80 % содержится в виде сульфидов в восстановленной и окисленной формах [1–4].

Взаимодействие компонентов шлака с карбидом кальция на кривой ДТА совпадает с полиморфным превращением реагента, которое сопровождается эндозффектом и выделением газообразного продукта (см. кр. ТГ на рис. 1) по вероятным уравнениям реакций:



Такое предположение основано на том, что кальций имеет высокое сродство к кислороду (большее, чем углерод при этих температурах) и может вытеснить даже железо, что должно сопровождаться образованием железа и углерода. При этом выделение газа должно отсутствовать. Однако факты говорят

Харченко Е.М. – ассистент кафедры металлургии и материаловедения КГИУ (101400, Казахстан, Карагандинская обл., г. Темиртау, ул. Республики, 30). E-mail: harchenko271279@mail.ru.

Жумашев К.Ж. – докт. техн. наук, доцент, зав. лабораторией физикохимии комплексного использования конденсированных отходов ХМИ (100009, Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова, 63). E-mail: innovaciya-zh@mail.ru.

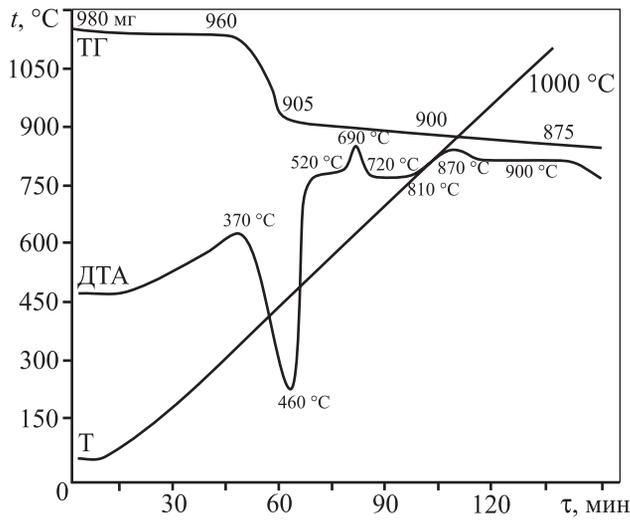
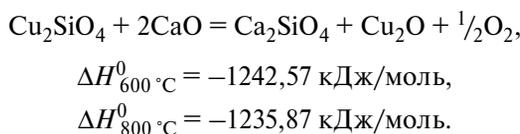
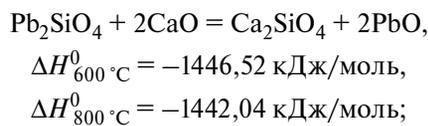
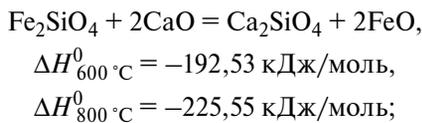


Рис. 1. Дериватограмма смеси медного шлака и CaC_2 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона
 Т – температура, ДТА – скорость ее изменения, ТГ – убыль массы образца

о том, что при недостатке кальция дополнительно работает восстановитель — углерод. Эффект при $t = 690\text{ }^\circ\text{C}$, видимо, относится к взаимодействию вновь образованного оксида кальция из силикатной фазы. Такая версия подтверждена опытом с добавлением к шлаку CaO .

Взаимодействие оксида кальция с компонентами шлака при $t = 720\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается экзоэффектом без потери массы реакционной смеси, что дает основание говорить о наличии кислотно-основного взаимодействия с замещением более слабых основных оксидов из силикатной фазы по предполагаемым уравнениям реакций:



Рентгенофазовый анализ (РФА) огарка после пиковых температур показывает наличие оксида железа. А линии оксидов меди и свинца уловить не удается,

что связано с их низким содержанием в шлаке. Однако между этими оксидами возможно образование ферритов (данные РФА). Поэтому для повышения чувствительности и достоверности анализа эксперименты выполняли с синтезированными составляющими шлака (оксидный сплав, ортоарсенаты меди и свинца).

Синтез $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-2\text{FeO}$ проводили путем сплавления соответствующих оксидов (марки ЧДА) в трубчатой электропечи в среде инертного газа при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Рентгенофазовым анализом оксидного сплава установлено образование ферритов CuFe_2O_4 , CuFeO_2 и PbFe_2O_4 .

Синтез ортоарсенатов меди и свинца осуществляли гидрохимическим методом [5] с последующей прокалкой при $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ и идентификацией (методами ДТА и РФА) с известными высокотемпературными формами, существующими в условиях шлакообразования.

Процесс взаимодействия синтезированных соединений с карбидом кальция контролировали по выявленным термическим эффектам (ДТА) в сочетании с рентгенофазовым анализом.

Восстановление меди из сульфидов карбидом кальция предполагалось по уравнениям (1)—(12) (см. таблицу) при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Из них наиболее вероятными являются реакции, протекающие с выделением моносulfида углерода, чем его дисulfида. Результаты термодинамического анализа также показывают трудность восстановления меди из состава сульфидных соединений по сравнению с оксидными (13)—(31).

Взаимодействие сульфиды меди с CaC_2 на кривой ДТА в интервале температур $395-470-540\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется эндоэффектом в области полиморфного превращения карбида кальция (тетрагональная \rightarrow кубическая). При этих же условиях происходит потеря реакционной массы на кривой ТГ. Предполагаемые газообразные продукты — сульфиды углерода. Последовательность изменения состава продуктов взаимодействия Cu_2S и CaC_2 наглядно видна на рис. 2.

Моноксид меди восстанавливается карбидом кальция по реакциям (13)—(17) (см. таблицу). Газообразными продуктами взаимодействия при этих температурах могут быть только оксиды углерода.

При изучении процессов твердофазного восстановления свинца и меди из ортоарсенатов карбидом кальция проведен термодинамический анализ при различных соотношениях исходных продуктов

Термодинамические характеристики восстановления меди и свинца карбидом кальция [5, 6]

№ п/п	Уравнения реакций	ΔG , кДж/моль					ΔG кДж/г реакц. смеси при 400 °С
		200 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С	
(1)	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CaC}_2 = \text{CaS} + 2\text{C} + 2\text{Cu}$	-315,05	-302,84	-289,10	-273,53	-255,95	-1,352
(2)	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{CaC}_2 = \text{CaS} + \text{CS} + \text{C} + 4\text{Cu}$	-149,59	-154,39	-155,72	-153,46	-147,55	-0,402
(3)	$3\text{Cu}_2\text{S} + \text{CaC}_2 = \text{CaS} + 2\text{CS} + 6\text{Cu}$	-94,432	-104,91	-111,263	-113,434	-111,42	-0,430
(4)	$4\text{Cu}_2\text{S} + \text{CaC}_2 = \text{CaS} + \text{CS}_2 + \text{CS} + 8\text{Cu}$	-20,7063	-27,3807	-30,6642	-30,342	-26,2918	-0,039
(5)	$\text{CuFeS}_2 + \text{CaC}_2 = \text{Cu} + \text{CaS} + \text{CS} + \text{C} + \text{Fe}$	-274,74	-300,17	-328,95	-360,70	-395,25	-1,210
(6)	$2\text{CuFeS}_2 + \text{CaC}_2 = 2\text{Cu} + \text{CaS} + \text{CS} + \text{CS}_2 + 2\text{Fe}$	-32,04	-70,54	-114,60	-163,43	-216,60	-0,163
(7)	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{CaC}_2 = \text{Cu} + \text{Fe} + 2\text{CaS} + 4\text{C}$	-620,72	-621,45	-631,47	-649,79	-675,92	-1,992
(8)	$5\text{CuFeS}_2 + 2\text{CaC}_2 = 5\text{Cu} + 2\text{CaS} + 4\text{CS}_2 + 5\text{Fe}$	56,43	22,50	-17,88	-63,72	-114,45	0,021
(9)	$3\text{CuFeS}_2 + 6\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{C} + 6\text{CaS} + 11\text{C}$	-616,08	-618,34	-629,49	-648,41	-674,49	-0,661
(10)	$3\text{CuFeS}_2 + 2\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{CaS} + 4\text{CS}$	-176,01	-224,67	-277,38	-333,46	-392,59	-0,991
(11)	$3\text{CuFeS}_2 + 2\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + 2\text{CaS} + 2\text{CS}_2 + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$	-51,78	-81,71	-118,17	-160,01	-206,59	-0,360
(12)	$3\text{CuFeS}_2 + 2\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + 2\text{CaS} + \text{CS}_2 + 2\text{CS} + \text{Fe}_3\text{C}$	-113,31	-152,09	-195,99	-244,12	-296,01	-0,671
(13)	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = 2\text{Cu} + \text{CaO} + 2\text{C}$	-375,62	-360,02	-342,34	-323,04	-302,14	-1,731
(14)	$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = 4\text{Cu} + \text{CaO} + \text{CO} + \text{C}$	-196,65	-202,66	-206,40	-208,22	-208,20	-0,576
(15)	$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CaC}_2 = 6\text{Cu} + 2\text{CaO} + \text{CO} + 3\text{C}$	-256,31	-255,11	-251,71	-246,49	-239,51	-0,456
(16)	$4\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = 8\text{Cu} + \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2$	-128,21	-136,13	-141,74	-145,38	-147,13	-0,213
(17)	$5\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = 10\text{Cu} + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$	-122,94	-127,68	-130,14	-130,65	-129,28	-0,163
(18)	$2\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = 2\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{Pb} + \text{CaO} + \text{CO} + \text{C}$	-421,55	-458,88	-498,86	-541,28	-586,11	-0,49
(19)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$	-433,61	-519,29	-609,38	-704,92	-806,41	-0,539
(20)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + \text{Ca}(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{CO}$	-137,43	-170,61	-196,15	-213,89	-223,98	-0,177
(21)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = \text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7 + \text{Pb} + \text{CaO} + 2\text{C}$	-251,75	-246,55	-241,35	-236,15	-230,95	-0,256
(22)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = \text{Pb}(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{Pb} + \text{CaO} + \text{C} + \text{CO}$	-228,13	-260,55	-292,97	-325,40	-357,82	-0,270
(23)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 2\text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CO} + 2\text{As}$	-933,00	-1019,22	-1106,99	-1196,41	-1287,41	-0,992
(24)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 3\text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + 3\text{CaO} + 5\text{CO} + 2\text{As} + \text{C}$	-3872,72	-4071,09	-4268,15	-4464,19	-4659,50	-3,729
(25)	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 8\text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + 8\text{CaO} + 16\text{C} + 2\text{As}$	-2413,03	-2973,37	-3530,40	-4085,55	-4639,24	-0,926
(26)	$2\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = 2\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{Cu} + \text{CaO} + \text{CO} + \text{C}$	-170,765	-185,82	-200,89	-215,95	-231,02	-0,371
(27)	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 + \text{CaO} + 2\text{C}$	-350,075	-343,917	-337,759	-331,601	-325,443	-0,646
(28)	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$	-179,86	-210,57	-241,27	-271,98	-302,68	-0,395
(29)	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 3\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + 3\text{CaO} + 5\text{CO} + 2\text{As} + \text{C}$	-493,49	-675,21	-856,93	-1038,64	-1220,36	-1,022
(30)	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 2\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CO} + 2\text{As}$	-1179,13	-1253,78	-1328,43	-1403,08	-1477,73	-2,101
(31)	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 8\text{CaC}_2 = 3\text{Cu} + 8\text{CaO} + 16\text{C} + 2\text{As}$	-2965,21	-2919,48	-2873,76	-2828,03	-2782,31	-2,976

(см. реакции (18)–(31)). Полученные результаты указывают на вероятность протекания указанных реакций в температурной области полиморфного превращения CaC_2 , о чем также свидетельствуют дериватографические исследования смесей (рис. 3).

На кривой ДТА ортоарсената свинца с карбидом кальция (1:1) взаимодействие компонентов совпа-

дает с полиморфным превращением CaC_2 , которое сопровождается эндоэффектом и выделением газообразного продукта реакции (20) (см. рис. 3). Следует отметить, что взаимодействие протекает в области полиморфного превращения карбида ($t = 390 \div 530$ °С) независимо от их соотношения в исходной шихте (см. кривые ТГ на рис. 3).

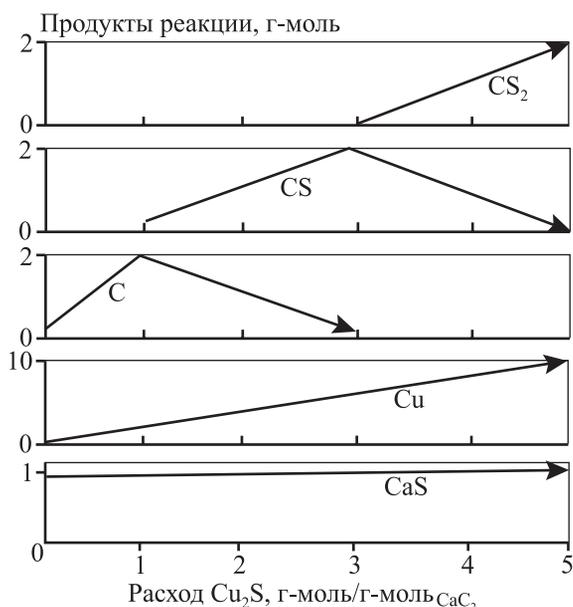


Рис. 2. Диаграмма изменения состава продуктов неравновесного взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaC}_2$

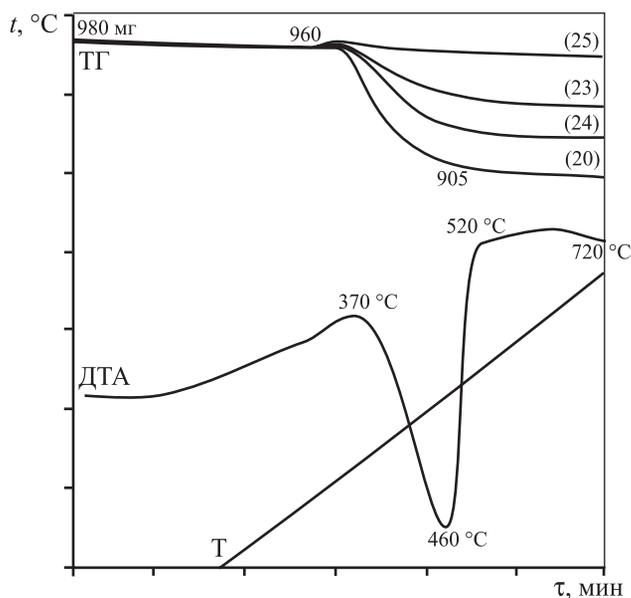


Рис. 3. Дериватограмма смеси ортоарсената свинца и карбида кальция при различных соотношениях до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона

T – температура, $^\circ\text{C}$, ДТА – скорость изменения температуры, ТГ – убыль массы образца, мг, по реакциям (20), (23), (24) и (25)

В результате экспериментов получены спеки, на поверхности которых обнаружен свинец.

Карбид кальция является сильным восстановителем. При его избытке в реакцию вступает в основном кальций, так как он имеет большее сродство к кислороду при низкой температуре, и убыль массы на кривой ТГ не наблюдается (см. кр. (25) на рис. 3). При нехватке CaC_2 в реакцию вступает также углерод, что сопровождается выделением газообразных продуктов реакции CO и CO_2 (при еще большем дефиците CaC_2), о чем свидетельствуют соответствующие потери массы на кривых ТГ.

Кривые ДТА смеси ортоарсената меди с карбидом кальция идентичны таковым ортоарсената свинца и CaC_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термодинамической оценке величин ΔG реакций (см. таблицу) показана высокая вероятность их протекания в области температур выше $400\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты исследований с отдельными компонентами шлака подтверждают возможность селективного восстановления меди и свинца, а также мышьяка из их соединений с использованием карбида кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.
2. Оспанов Е.А. // Цв. металлы. 2008. № 3. С. 31–32.
3. Медиханов Д.Г. // Сб. науч. работ по проблемам БГМК. Балхаш: БГМК, 2001. С. 137–142.
4. Квятковский А.Н., Бобров В.М., Ситько Е.А. и др. // Там же. С. 19–23.
5. Махметов М.Ж., Горохова Л.Г. Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1988.
6. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. и др. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. Караганда: Глаسير, 2008.