

**ISPITIVANJE PROCESA OKSIDACIJE
BAKAR(I)-SULFIDA KISEONIKOM**

**INVESTIGATION ON THE OXIDATION PROCESS
OF COPPER(I)-SULPHIDE BY OXYGEN**

NATAŠA VUČKOVIĆ, MIROSLAV SOKIĆ,
BRANISLAV MARKOVIĆ

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Primljeno: 19. 04. 2005.

IZVOD

U ovom radu prikazani su eksperimentalni rezultati ispitivanja procesa oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom u temperaturnom intervalu 473-773 K i vremenu 5-120 min. Određen je stepen oksidacije bakar(I)-sulfida do bakar(I)-oksida i bakar(II)-sulfata u zavisnosti od temperature i vremena. Termodinamička analiza obuhvatila je proračun Gibsove enrgije za izabrane hemijske reakcije i analizu dijagrama stabilnosti $\log p_{\text{SO}_2} - \log p_{\text{O}_2}$ sistema Cu-S-O, na osnovu čega je definisan hemizam procesa oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom.

Ključne reči: bakar(I)-sulfid, oksidacija, bakar(I)-oksid, bakar(II)-sulfat

ABSTRACT

This paper presents experimental results of the investigation on the oxidation process of copper(I)-sulphide by oxygen in the temperature range of 473-773K and during various time intervals 5-120 min. The quantities of copper(I)-sulphide oxidised to copper(I)-oxide and copper(II)-sulphate at different temperatures were determined. Thermodynamic analysis included calculation of standard Gibbs energy change for supposed chemical reactions and analysis of isothermal $\log p_{\text{SO}_2} - \log p_{\text{O}_2}$ stability diagrams in system Cu-S-O. On the basis of experimental data and thermodynamic calculations, the chemistry of copper(I)-sulphide oxidation by oxygen was defined.

Key words: copper(I)-sulphide, oxidation, copper(I)-oxide, copper(II)-sulphate

UVOD

Oksidaciono prženje sulfidnih koncentrata je važna tehnološka faza piro-metalurškog postupka dobijanja mnogih obojenih metala. Zavisno od uslova izvođenja procesa (temperatura, vreme trajanja procesa, sastav gasne faze, itd.),

proizvod prženja može biti oksid ili sulfat odgovarajućeg metala. Mehanizam procesa oksidacionog prženja sulfidnih koncentrata bio je predmet brojnih istraživanja i izučavan je oksidacijom čistih sintetičkih ili prirodnih sulfida ili njihovih smeša.

Kellog [1] je ranih šezdesetih započeo proučavanje termodinamičke ravnoteže u sistemu M-S-O i predložio trodimenzionalne dijagrame stabilnosti [p_{SO_2} , p_{O_2} , $1/T$] koji su vrlo korisni za razumevanje ravnoteže faza tokom oksidacije sulfida metala. Ispitivanjem oksidacije hlkozina [2] utvrđeno je da obrazovanje sulfata počinje na 593K i nastavlja se sve do 733K, da bi iznad ove temperature došlo do pojave tečne faze. Jedno drugo istraživanje [3] pokazalo je da tokom oksidacije Cu_2S sa kiseonikom najpre nastaju Cu_2O i SO_2 . Obrazovani SO_2 zatim difunduje kroz pore Cu_2O , pri čemu mešavina SO_2 , SO_3 i O_2 reaguje sa Cu_2O i nastaje $CuSO_4$. Fine i ostali [4] proučavali su proces oksidacionog prženja halkozina i pokazali da je moguće postići potpunu desulfuraciju izvođenjem procesa na 1173K u fluo-solid reaktoru. Khalafalla [5] je ispitivao oksidaciono prženje kovelina u prisustvu železnog praha i došao do zaključka da se maksimalni stepen oksidacije bakra do bakar(II)-sulfata postiže u temperaturnom intervalu 643-653K. DTA/TG ispitivanja [6, 7] potvrdila su obrazovanje $CuSO_4$ na temperaturama ispod 733K, dok na temperaturama višim od 773K dolazi do razlaganja sulfata i obrazovanja oksida. Iako temperatura transformacije CuS u $CuSO_4$ varira u određenom temperaturnom intervalu, zavisno od ostalih radnih parametara, sledeći redosled faznih promena tokom procesa oksidacije CuS je široko prihvaćen [8]:

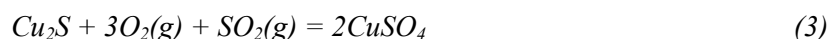
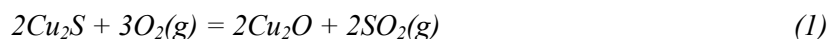


U ovom radu ispitivan je proces oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom, sa ciljem da se odredi vrsta i količina produkata oksidacije bakar(I)-sulfida u ispitivanom temperaturnom intervalu i na osnovu toga definiše hemizam procesa.

HEMIZAM I TERMODINAMIKA PROCESA OKSIDACIJE

Odabir hemijskih reakcija za termodinamičku analizu procesa oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom izvršen je na osnovu literaturnog pregleda ponašanja sulfida bakra pri oksidacionom prženju.

Oksidacija Cu_2S kiseonikom iz gasovite faze može da započne jednom od sledećih reakcija:



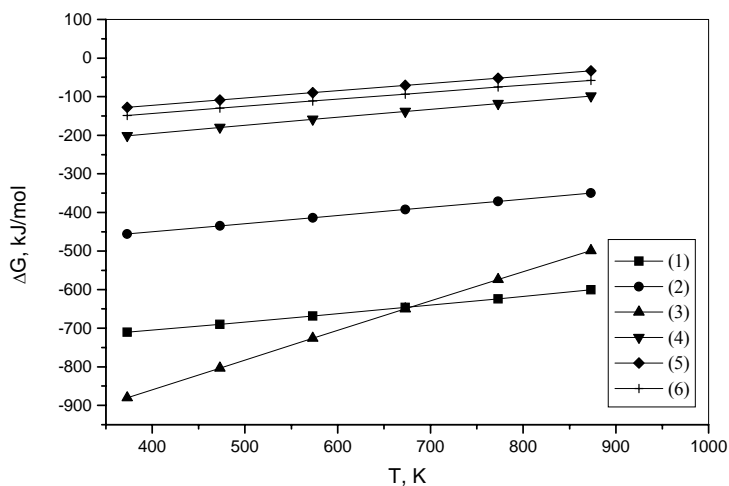
Obrazovani Cu_2O i SO_2 mogu dalje da se oksiduju:



Promena standardne Gibsove energije reakcija (1)-(6) u temperaturnom intervalu 273-773K izračunata je korišćenjem baze podataka programa HSC Chemistry za vrednosti termodinamičkih veličina reaktanata i produkata i dobijeni rezultati prikazani su na slici 1.

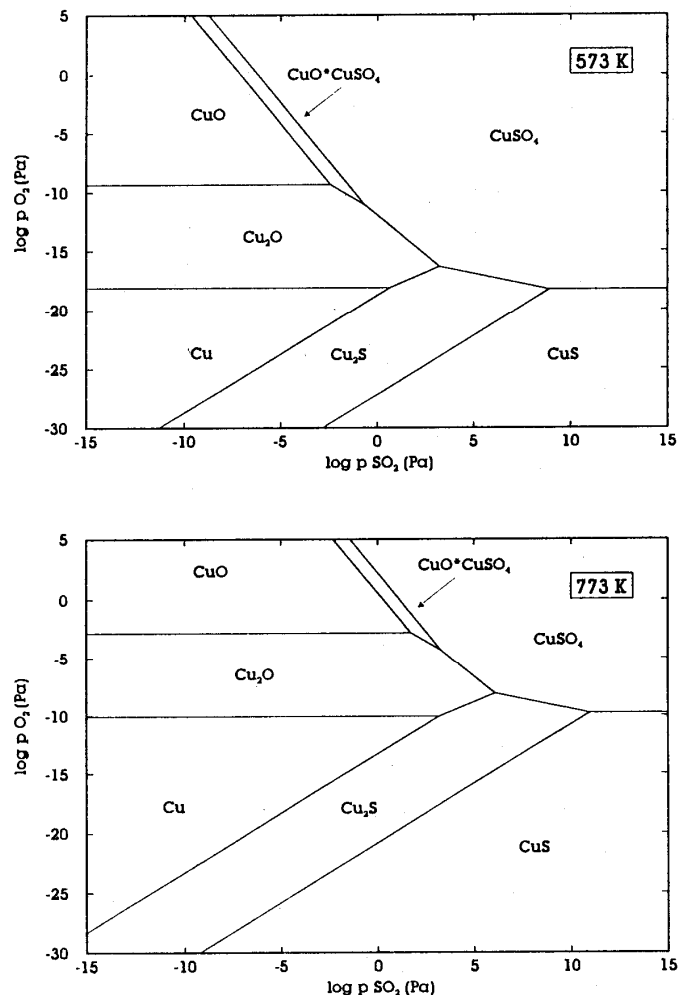
Na osnovu dijagrama prikazanog na slici 1 može se zaključiti da su sve pretpostavljene hemijske reakcije termodinamički moguće jer imaju negativne vrednosti ΔG^0 , ali da se reakcije (1) i (3) odvijaju sa najvećom verovatnoćom jer imaju najnegativnije vrednosti ΔG^0 u ispitivanom temperaturnom intervalu.

Na slici 2 prikazani su izotermalni dijagrami stabilnosti $\log p\text{SO}_2 - \log p\text{O}_2$ sistema Cu-S-O na temperaturama 573 i 773K, na osnovu kojih mogu da se odrede uslovi stabilnosti pojedinih faza. Sa ovih dijagrama se vidi da ravnoteža između Cu_2S i CuO nije moguća, tako da se Cu_2S prvo oksiduje do Cu_2O , a CuO nastaje oksidacijom Cu_2O ili disocijacijom CuSO_4 .



Slika 1 - Zavisnost promene Gibsove energije za analizirane hemijske reakcije u sistemu $\text{Cu}_2\text{S} - \text{O}_2$

Figure 1 - Temperature dependence ΔG for analysed reaction in $\text{Cu}_2\text{S} - \text{O}_2$ system



Slika 2 - Dijagrami stabilnosti faza u sistemu Cu-S-O na 573 i 773K
 Figure 2 - Phase stability diagram for Cu-S-O system at 573 and 773K

EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Za eksperimentalno ispitivanje korišćen je bakar(I)-sulfid ("beli mat" iz RTB Bor) koji je sadržao 80,42% Cu i 18,64% S i srednjeg prečnika čestica 8,02 μm .

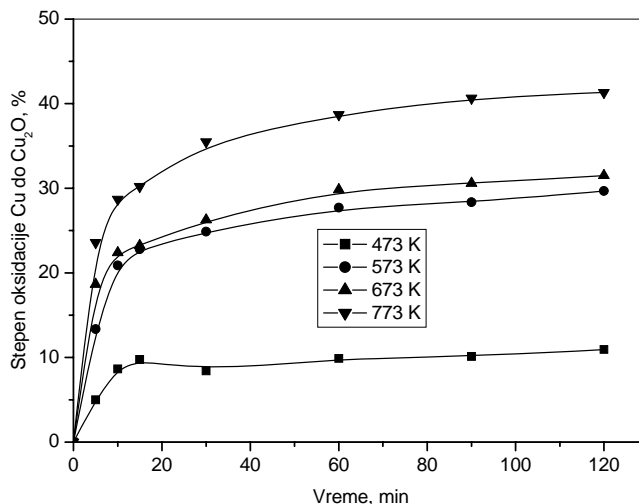
Aparatura za ispitivanje procesa oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom sastojala se od preklapne elektrootporne cevaste peći sa automatskom termoregulacijom, kvarcne cevi, kvarcne ladice, boce sa komprimovanim kiseonikom, sistema kondenzatora i ispiralice.

Eksperimenti su izvođeni tako što je uzorak od 10 g bakar(I)-sulfida ravnomerno raspoređenog u kvarcnoj ladici, unošen u kvarcnu cev koja je prethodno zagrejana do temperature ispitivanja. Zatim je u reakcionom prostoru uveden kiseonik sa konstantnim protokom i od tog trenutka mereno vreme oksidacije. Po završetku procesa oksidacije uzorak je vađen iz peći, hlađen do sobne temperature i analiziran u cilju određivanja faznog sastava.

Rentgenska analiza je pokazala da oksidisani uzorci u najvećoj meri sadrže bakar(I)-oksid, a da je u manjim količinama prisutan bakar(II)-sulfat.

REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalno dobijene vrednosti stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom do bakar(I)-oksida u zavisnosti od temperature i vremena prikazane su na slici 3.



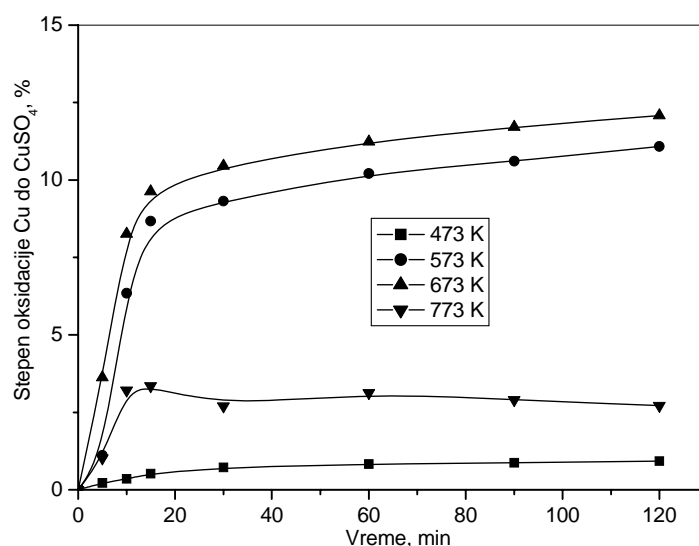
Slika 3 - Zavisnost stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom do bakar(I)-oksida od temperature i vremena

Figure 3 - Effect of temperature and time on oxidation degree Cu_2S to Cu_2O by oxygen

Sa krivih na slici 3 zapaža se da na svim ispitivanim temperaturama indukcioni period izostaje, što ukazuje na vrlo brzo stvaranje centara kristalizacije nove faze, tj. bakar(I)-oksida. Na sve četiri krive uočava se autokatalitički period, tj. period u kome vrlo brzo raste procenat izdvojenog bakar(I)-oksida. Procenat izdvojenog bakar(I)-oksida utoliko brže raste ukoliko je temperatura viša, tako da je taj deo krive najstrmiji na najvišoj temperaturi (773K), a najmanje strm na najnižoj temperaturi (473K). Po završetku autokatalitičkog perioda, procenat izdvojenog bakar(I)-oksida neznatno raste, ali je ipak taj porast utoliko

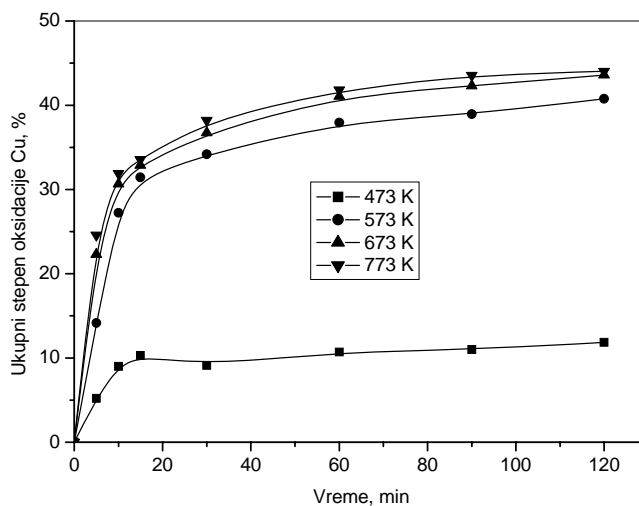
niži ukoliko je temperatura niža. Maksimalan stepen oksidacije bakar(I)-sulfida do bakar(I)-oksida postignut je na 773K, posle 120min i iznosi 41,32 %.

Slika 4 prikazuje eksperimentalno dobijene vrednosti stepena oksidacije bakar(I)-sulfida do bakar(II)-sulfata u zavisnosti od temperature i vremena. Krive na slici 4 pokazuju da je stepen oksidacije bakra do bakar(II)-sulfata relativno mali u odnosu na stepen oksidacije bakra do bakar(I)-oksida i ima maksimalnu vrednost od 12,08% na 673K i vremenu oksidacije od 120 min. U temperaturnom intervalu 573-673 K, za veoma kratko vreme (oko 15 min) dostižu se visoke vrednosti stepena oksidacije bakar(I)-sulfida do bakar(II)-sulfata: 8,67 i 9,63% za 573 i 673K, respektivno. Sa daljim produženjem vremena ove vrednosti neznatno rastu zbog prisustva kompaktnog produkta oksidacije (CuSO_4), koji otežava difuziju kiseonika do reakcione površine. Na 773K zapaža se niži sadržaj CuSO_4 u odnosu na sadržaj CuSO_4 na 573 i 673K. Ovakvo ponašanje se može objasniti bržim razlaganjem obrazovanog CuSO_4 od njegovog stvaranja.



Slika 4 - Zavisnost stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom do bakar(II)-sulfata od temperature i vremena
Figure 4 - Effect of temperature and time on oxidation degree Cu_2S to CuSO_4 by oxygen

Na slici 5 prikazane su vrednosti stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom za ukupno oksidovani bakar (Cu_2O i CuSO_4). Maksimalni ukupni stepen oksidacije bakra do bakar(I)-oksida i bakar(II)-sulfata postignut je na 773K, posle 120 min i iznosi 44,04 %.



Slika 5 - Zavisnost stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom za ukupno oksidovani bakar (Cu_2O i CuSO_4) od temperature i vremena
Figure 5 - Effect of temperature and time on oxidation degree Cu_2S for total oxidized copper (Cu_2O and CuSO_4) by oxygen

ZAKLJUČAK

Kao produkti oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom u temperaturnom intervalu 473-773K nastaju bakar(I)-oksid i bakar(II)-sulfat, što je potvrdilo pretpostavke termodinamičke analize da se proces oksidacije Cu_2S odvija po reakcijama (1) i (3).

Eksperimentalno dobijene vrednosti stepena oksidacije bakar(I)-sulfida kiseonikom u zavisnosti od temperature i vremena pokazuju da je stepen oksidacije bakra do bakar(II)-sulfata relativno mali u odnosu na stepen oksidacije bakra do bakar(I)-oksida i ima maksimalnu vrednost od 12,08% na 673K i vremenu oksidacije od 120 min. Maksimalan stepen oksidacije bakar(I)-sulfida do bakar(I)-oksida postignut je na 773K, posle 120min i iznosi 41,32 %.

Napomena:

Rad obuhvata deo istraživanja sa projekta 006714 "Razvoj tehnologija i procesnih rešenja prerade nestandardnih materijala i polimetalnih sirovina obojenih metala" finansiranog od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] H. H. Kellog, Trans. AIME., 230, (1964), 1622.
- [2] I. Kushima, Y. Moriomto, J. Moriyama, Suiyakwai-Shi., 11, (1950), 522.
- [3] C. L. McCabe, J. A. Morgan, J. Metals, 8, (1956), 800.
- [4] M. M. Fine, A. B. Landstorm, U. S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 7339, (1970), 1.
- [5] S. E. Khalafalla, I. D. Shah, Metall. Trans., 1, (1970), 2151.
- [6] B. H. Hoon, T. R. Cho, Kumsok Hakhoe Chi., 13(2), (1975), 126.
- [7] V.V.V.N.S. Ramakrishna Rao, K. P. Abraham, Metall. Trans., 2, (1971), 2463.
- [8] F. Opera, F., Min. Metall.Quart., 3, (1963), 193.