

4. *L. Lunazzi, F. Taddel*, Spectrochim. Acta, 24A, 1479 (1968).
5. *Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян*, ЖСХ, 25, 155 (1984).
6. *Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим. ж., 37, 343 (1984).
7. *Ю. Л. Фролов, Л. М. Синеговская, Н. К. Гусарова, В. В. Кейко, Г. Г. Ефремова, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов*, в сб. «Реакционная способность орг. соединений», т. 13, вып. 2 (46), 1976, стр. 257.
8. *У. Н. Shaw, N. C. Li*, Canad. J. Chem., 48, 2090 (1970).
9. *R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence*, J. Chem. Soc. Far. Trans., 78, 1595 (1982).
10. *T. Cairns, G. Eglington, D. T. Gibson*, Spectrochim. Acta, 20, 31 (1964).
11. *G. Fini, P. Mirone*, Spectrochim. Acta, 32A, 625 (1976).
12. *M. T. Forel, M. Tranquille*, Spectrochim. Acta, 26A, 1023 (1970).
13. *A. Bertoluzza, S. Bonora, M. A. Battaglia, P. Monti*, J. Raman. Spectr., 8, 231 (1979).
14. *Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский*, Опт. и спектр., 32, 509 (1972).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 355—360 (1985 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546 : 72 : 66.021.97546.881 : 661.888

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМ. ССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

#### I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Поступило 12 I 1984

Проведены ориентировочные термодинамические расчеты для взаимодействия сложных оксидов (магнетит, титаномгнетит и оливин), входящих в состав концентрата магнетит-оливинитовой руды с минеральными кислотами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, в температурном интервале 298—373 К. Расчеты показали принципиальную возможность отделения магнетита от породообразующих минералов (оливин) путем разложения концентрата серной и разбавленной азотной кислотами.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Сваранцское месторождение магнетит-оливинитовой руды является одним из перспективных месторождений железных руд Арм.ССР [1]. Однако содержание железа в среднем составляет ~20% [1—3], что является основным его недостатком. Руда физическими способами обогащается с трудом—трехстадийной мокрой магнитной сепарацией удалось получить концентрат с содержанием 55% железа [2]. Это содержание не является кондиционным, и концентрат нуждается в дальнейшем обогащении.

В этих рудах содержится также ванадий (V ≈ 0,13%), который при обогащении в основном переходит в концентрат и таким образом концентрат становится сырьем для получения соединения ванадия.

Целью настоящей работы является исследование принципиальной возможности переработки концентрата магнетит-оливинитовой руды путем химического обогащения для дальнейшего повышения в нем содержания железа и ванадия.

Концентрат подвергался спектральному исследованию (табл.).

*Таблица\**

Результаты спектрального анализа концентрата  
(55% Fe) Сваранцской руды

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
Si	> 5,000	V	> 0,100
Al	> 1,000	Zr	< 0,001
Mg	> 1,000	Zn	0,100
Ca	> 0,100	Pb	< 0,001
Fe	> 5,000	Ba	0,010
Mn	0,300	Ga	< 0,001
Ni	0,010	Cr	0,020
Ti	0,030		

Минералогические исследования показали, что исходная руда в основном состоит из магнетита ( $Fe_3O_4$ ), титаномагнетита ( $FeTiO_3$ ) и оливина [ $(Fe, Mg)_2SiO_4$ ] [2].

После мокрой магнитной сепарации основная часть оливина переходит в хвосты, т. е. меняется количественное соотношение минералов. Полученный концентрат содержит: магнетита  $\sim 60 \div 70\%$ , титанооливина [ $(Fe, Mg)_2SiO_4$ ] [2].

Однако в полученном концентрате несущей породой остается оливин, в котором мелко вкраплен магнетит. Концентрат трудно обогащается физическими методами и требует более активных химических методов.

Ванадий сконцентрирован в рудных минералах, главным образом, титаномагнетите и магнетите, где он изоморфно замещает основное трехвалентное железо ( $r_{Fe^{+++}} = r_{V^{+++}} = 0,67 \text{ \AA}$  [4]). Следовательно, при уменьшении содержания пустой породы в концентрате содержание ванадия увеличится.

Предварительные опыты показали, что при химической переработке концентрата магнетит-оливинитовой руды Сваранцкого месторождения минеральными кислотами в раствор переходят соответствующие соли магния и железа, при этом растворяется также магнетит. Однако плотность магнетита (5,2) значительно больше плотности оливина (3,0), что вместе с другими факторами и приводит к разности скорости растворения этих двух минералов.

Для выяснения возможности дальнейшего повышения содержания магнетита в концентрате с удалением пустой породы (оливина) путем

\* Прimesи кобальта, олова, бериллия, меди не обнаружены в пределах чувствительности спектрографического метода анализа.

разложения кислотами проведены предварительные термодинамические расчеты. Расчеты проводились для реакций  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  соответственно с минеральными кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  в температурном интервале от 298 до 373 К для водных растворов.

Сравнение значений энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ) для этих реакций позволяет определить предпочтительность протекания одной реакции перед другими. Расчет значений  $\Delta G_T^0$  можно провести при помощи уравнения:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

Имея в виду, что изменение энтропии и энтальпии в температурном интервале 298—373К незначительно,  $\int_0^T \Delta C_p dT$  и  $T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$ , можно пренебречь и выразить  $\Delta G_T^0$  в виде простого уравнения;

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (2)$$

Расчетные значения теплоемкостей  $\Delta C_p$  для рассмотренных реакций в исследуемом температурном интервале оказались очень маленькими. Поэтому вклад температурных составляющих энтальпии и энтропии незначителен, что дает основание применять уравнение 2.

Для наглядности сравнения относительного сродства минералов с минеральными кислотами расчеты проведены для 1 моля реагента. Так как процесс протекает в водном растворе, расчеты проведены для ионно-молекулярных уравнений.

В принятом температурном интервале фазовых изменений в энтропии и теплосодержании не наблюдается.

В расчетах использованы термодинамические константы, опубликованные за последнее время в отечественной и зарубежной литературе [5, 6]\*\*.

На рисунке приводится график зависимости  $\Delta G_T^0$  от температуры.

Сопоставление значений  $\Delta G_T^0$  для реакций  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  с кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (рис. а, в, с) показывает принципиальную возможность отделения магнетита от силикатов железа и магнезия. В исследуемом температурном интервале почти все реакции термодинамически возможны, но  $\Delta G_T^0$  для реакций разложения  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  указанными кислотами имеют более отрицательные значения по сравнению с  $\Delta G_T^0$  для реакции разложения магнетита. Сравнение хода кривых (а, в, с) показывает возможность выщелачивания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$ , т. к. при разложении силикатов магнезия и железа этими кислотами получают более отрицательные значения  $\Delta G_T^0$  по сравнению с  $\Delta G_T^0$  для реакции разложения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

\* Так как в литературе отсутствуют термодинамические значения  $[(\text{Fe Mg})_2\text{SiO}_4]$ , расчеты проведены в отдельности для  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

\*\* Для  $\text{NO}_3^-$  отсутствует значение  $\Delta S_{298}^0$ , оно определено из уравнения реакции  $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ .

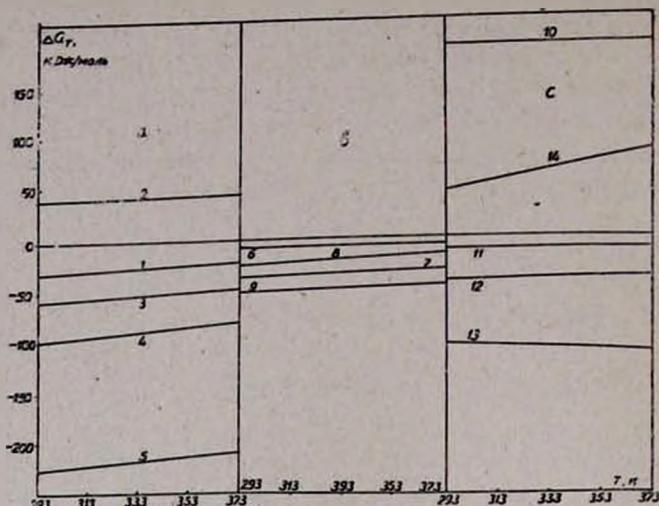
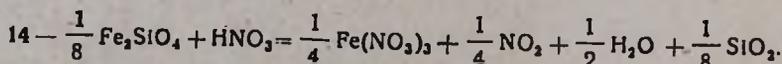
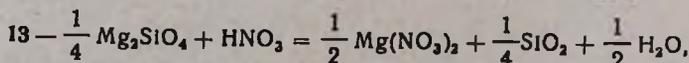
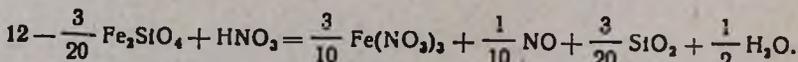
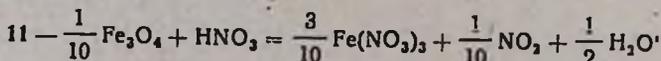
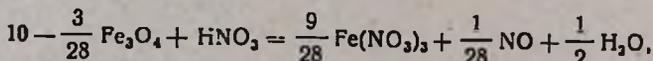
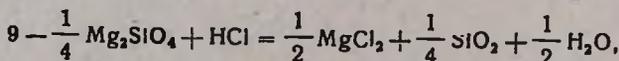
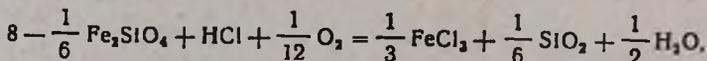
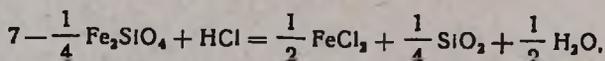
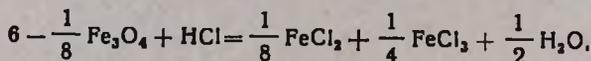
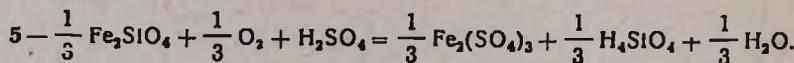
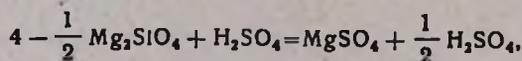
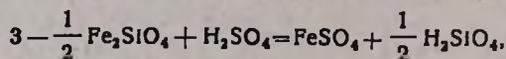
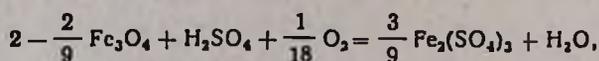
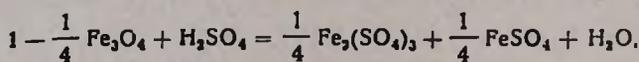


Рис. График зависимости изменения значения  $\Delta G_T^0$  от температуры.



В случае  $\text{HNO}_3$  менее вероятны реакции с образованием  $\text{NO}_2$ , чем  $\text{NO}$ , что подтверждает целесообразность использования для лучшего отделения магнетита от пустой породы разбавленной азотной кислоты, при котором выделяется  $\text{NO}$ .

В случае же соляной кислоты все реакции одинакового порядка (по значению  $\Delta G_T^0$ ), т. е. все они термодинамически вероятны.

Таким образом, термодинамический анализ подтверждает возможность отделения магнетита от пустой породы путем разложения серной и разбавленной азотной кислотами.

**ՄԱՐԱՆՑԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ (ՀԱՅԿ. ՍՍՀ.) ՄԱԳՆԵՏԻՏ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ  
ՀԱՆՔԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՄԻՆԵՐԱԼԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ  
ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**1. ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԻՄՈՒՆԵՆԵՐԸ**

**Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴԻԱՆ Ե Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ**

*Կատարված են նախնական հաշվարկներ մագնետիտ-օլիվինիտային հանքավայրի բաղադրության մեջ մտնող բարդ օքսիդների և միներալային թթուների ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) փոխազդեցության համար 298—373K ջերմաստիճանային միջակայքում: Հաշվարկներով ցույց են տրված մագնետիտի կտման հնարավորությունները սին ապառներից կոնցենտրատը ծծմբական և նոսր ազոտական թթուներով մշակելով:*

**INVESTIGATION OF THE LEACHING PROCESS OF  
THE MAGNETITE-OLIVINITE ORE CONCENTRATE OF  
THE SVARANTS DEPOSITS (ARM. SSR) WITH MINERAL ACIDS**

**I. THERMODYNAMIC GROUNDS OF THE PROCESS**

**A. A. GYULZADIAN and V. H. MARTIROSIAN**

Approximate thermodynamic calculations have been performed for the interaction of complex oxides (magnetite, titanomagnetite and olivine) involved in the composition of the magnetite-olivine concentrate with mineral acids, such as:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , within a temperature range of 293—373 K. The calculations demonstrate a principle possibility of separating the magnetite from rock-forming minerals (olivine) by means of decomposing the concentrate with sulphuric and dilute nitric acids.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. Л. Саградян, Обогащение руд Армении, Изд. «Айастан», Ереван, 1973.
2. А. А. Алчуджян, Б. О. Будагян, А. А. Гюльзадян, Научно-техн. сб. Госкомитета по координации научно-исслед. работ при АН Арм.ССР (серия геология, горное дело и металлургия), 1, 29 (1962).
3. А. А. Алчуджян, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Аишкян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 17, 5 (1964).

4. Н. Г. Слотвинский-Сидак, В. К. Андреев. Вападий в природе и технике, Изд. «Зна-  
ние», М., 1979.
5. А. Г. Булах, Методы термодинамики и минералогии, Изд. «Недра», Л., 1974.
6. М. Х. Каралетянц, Химическая термодинамика, Изд. «Химия» М., 1975.

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 360—363 (1985 г.)

УДК 546 : 72 : 66.021.97546.881 : 661.888

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМ. ССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

### II. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Н. А. КИРАКОСЯН,  
Р. Г. АЛИХАНИЯН и М. А. АШИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 I 1984

Исследован процесс выщелачивания концентрата, полученного после 3-кратной мокрой магнитной сепарации магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (55% Fe, 0,35%  $V_2O_5$ ) минеральными кислотами HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  в температурном интервале 298—373 К, с целью дальнейшего повышения в нем содержания железа и ванадия. Показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата основной массы оливина и увеличением содержания железа и ванадия ( $V_2O_5$ ) соответственно до 61—65% и 0,45%.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

Предварительные термодинамические расчеты, проведенные для реакций входящих в состав концентрата сложных оксидов  $Fe_3O_4$  (магнетит),  $FeTiO_3$  (титаномагнетит) и  $[(Fe, Mg)_2SiO_4]$  (оливин) с минеральными кислотами в температурном интервале 298—373 К, показали принципиальную возможность отделения магнетита от оливина [1].

Исследован процесс выщелачивания оливина минеральными кислотами с выяснением разности скоростей химического растворения составных частей концентрата.

Ввиду того, что природный магнетит труднее растворяется в серной кислоте, чем в других, [2], в первую очередь опыты проведены с этой кислотой.

Состав концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав концентрата руды Сваранцского месторождения

Оксиды	FeO	$Fe_2O_3$	MgO	$Al_2O_3$	CaO	$TiO_2$	$SiO_2$	MnO	$V_2O_5$	вл.	п. п. п.	Всего
Колич. %	28,50	46,13	7,56	4,03	0,35	3,09	7,76	1,00	0,35	0,08	—	98,85

Как видно из данных таблицы 1, содержание ванадия больше кларкового ( $K_V = 0,015$ ) и при обогащении он полностью переходит в кон-