

Լ.Ե. ՄԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Թ.Ռ. ԱՎԱԳՅԱՆ

**ԱԶՆԻՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ
ԽՏԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ԶՈՒՏ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՑԻՆԿԻ
ԿՈՐԶՄԱՆ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ**

Փորձ է արված ճշգրիտ թերմոդինամիկայի տեսանկյունից հիմնավորել արծաթի և ոսկու բարձր պարունակությամբ բազմամետաղական սուլֆիդային խտանյութերից ցինկի ուղղակի հիդրոմետալուրգիական կորզման գործընթացը (շրջանցելով ավանդական բովման օպերացիան): Ցույց է տրված, որ ծծմբական թթվի թույլ ջրային լուծույթում թթվածնի ցածր ճնշման պայմաններում կարելի է օքսիդացումով տարրալուծել ցինկի և նրան ուղեկցող մետաղների սուլֆիդները: Արծաթը և ոսկին դատարկ ապարների հետ ամբողջությամբ մնում են սորախցուկում: Տարրալուծված մետաղների կորզումը լուծույթից իրականացվում է ընտրողական նստեցման և էլեկտրավերականգնման եղանակներով:

Առանցքային բառեր. բազմամետաղային խտանյութ, ցինկ, կորզում, սորախցուկ, թերմոդինամիկա:

Ցինկի ավանդական հիդրոմետալուրգիայում, նախքան տարրալուծման օպերացիան, ցինկատար սուլֆիդային խտանյութերը (45...60% Zn) ենթարկվում են օքսիդարար բովման 920...980°C ջերմաստիճանում («եռացող շերտում»), որի արգասիքները (հիմնականում ZnO) լավ լուծելի են ծծմբական թթվի նոսր ջրային լուծույթներում [1]: Այս տեխնոլոգիայի ակնհայտ թերությունն այն է, որ անխուսափելի են վնասակար գազային արտանետումները, որոնցում SO₂ գազի պարունակությունը էլեկտրաֆիլտրումից հետո կազմում է 6,0...7,5%: Իսկ օքսիդարար բովման օպերացիայի պարզ բացառումը ավանդական տեխնոլոգիական ցիկլից գրեթե անհնար է, քանի որ առանց լրացուցիչ օքսիդիչի ZnS-ը գործնականորեն անլուծելի է նոսր թթվային լուծույթներում: Դրա տարրալուծումը կոնցենտրիկ ծծմբական թթվով (60...65% H₂SO₄) հնարավոր է միայն 150...170 °C ջերմաստիճաններում, բայց ձեռնառու չէ՝ սարքավորումների բարդության և տնտեսապես անարդյունավետ լինելու տեսակետից:

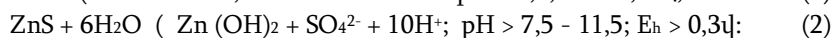
Օքսիդարար բովման օպերացիան չի շրջանցվում նաև վերջերս «Օուրոկուպու» ֆիրմայի (Ֆինլանդիա) Կոկկոլա գործարանի հետազոտողների կողմից առաջարկված նոր տեխնոլոգիայով, ըստ որի ցինկային բովվածքի սովորական չեզոք տարրալուծումը միավորված է սուլֆիդային խտանյութի ուղղակի տարրալուծման գործընթացի հետ [2]:

Սակայն առաջին հայացքից հրապուրիչ թվացող այդ տեխնոլոգիական մեթոդը, որի դեպքում խտանյութի միայն մի մասն է ենթարկվում օքսիդարար բովման, ընդունելի չէ ցինկի առավելագույն բաղադրությամբ տեղական բազմամետաղային խտանյութերի վերամշակման համար՝ թեկուզ միայն այն պատճառով, որ վերջիններս, ի տարբերություն Կոկկոլա գործարանում օգտագործվող խտանյութերի, մեծ քանակությամբ ոսկի և արծաթ են պարունակում (մինչև 20 g/un Au,

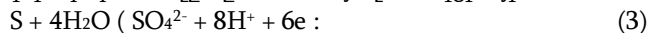
320...370 q/un Ag [3]) և սկզբունքորեն կարող են դիտվել որպես ազնիվ մետաղներով հարուստ ելանյութեր՝ լիազումար հիդրոմետալուրգիական ցիկլով արժեքավոր մետաղների համալիր կորզման համար:

Մյուս կողմից՝ հայտնի է [4], որ սուլֆիդների մեծամասնությունը մթնոլորտային ճնշման տակ ջրային լուծույթներում թթվայնության ցուցանիշի (pH) լայն սահմաններում կարող են քայքայվել առանց որևէ օքսիդիչ ազդանյութի մասնակցության: Այդ պրոցեսը կարելի է արագացնել՝ մեծացնելով լուծույթի օքսիդարար պոտենցիալը (E_h), ինչը, սովորաբար, կատարվում է լուծույթի մեջ հավելելով հարմար օքսիդիչ (օրինակ O_2 և Cl_2 զազեր կամ HNO_3) և, անհրաժեշտության դեպքում, բարձրացնելով լուծույթի ջերմաստիճանը և ճնշումը: Օրինակ, օպտիմալ E_h -pH պայմաններում 45 - 75 մկմ տրամաչափի սուլֆիդային միներալը կարող է ամբողջապես տարրալուծվել մեկ ժամվա և, նույնիսկ, բույներին ընթացքում: Որոշ դեպքերում օքսիդացման արագության մեծացման համար լուծույթում հավելվում են կատալիզատորներ, ինչպիսիք են՝ պղնձի իոնները, ակտիվացած ածուխը կամ մանրէները: Ընդ որում, սուլֆիդային միներալների զգայունությունը ջրային օքսիդացման նկատմամբ կախված է նրանց էլեկտրական և քիմիական հատկություններից, այդ թվում՝ էլեկտրահաղորդականություն, ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալ և լուծելիություն օքսիդարար միջավայրում: Օքսիդացման արագության վրա զգալի ազդեցություն կարող են ունենալ նաև միջֆազային գալվանական փոխազդեցությունները և ռեակցիայի արգասիքների մորֆոլոգիան [4]: Բացի դրանից, պետք է նկատի ունենալ, որ էլեմենտար ծծումբ անջատող օքսիդացման ռեակցիաները միներալի ծավալի որոշակի փոփոխություն են առաջ բերում (տվյալ դեպքում ZnS - ի մոլեկուլյար ծավալը 35% - ով փոքրանում է [5]), անջատված ծծումբը կիպ պատում է սուլֆիդային միներալի մակերևույթը՝ մեկուսացնելով լուծիչի ներգործությունից, ուրեմն՝ սուլֆիդի տարրալուծումից գոյացող էլեմենտար ծծումբը պետք է հեռացվի ռեակցիայի գոտուց՝ փոխազդեցության ընթացքին չխոչընդոտելու նպատակով:

Ինչպես երևում է $Zn-S-H_2O$ համակարգի E_h -pH դիագրամից [6] (նկ.1), սֆալերիտը (ZnS) թթվային լուծույթներում կարող է օքսիդանալ մինչև Zn^{2+} , իսկ ալկալիական լուծույթներում գոյացնել $Zn(OH)_2$ հիդրօքսիդ, ինչպես նաև $Zn(OH)_4^{2-}$ և $Zn(OH)_3^-$ իոններ: Դիագրամին համապատասխանող պայմաններում հավանական են ցինկի օքսիդացման հետևյալ ռեակցիաները [4]՝

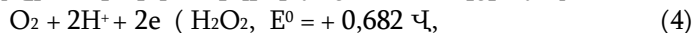


Քանի որ հիդրօքսիդը նստվածք է տալիս, ապա ցինկը լուծույթում պահելու տեսակետից նախընտրելի է (1) ռեակցիան, որը կարող է հաջողությամբ ընթանալ լուծույթի pH-ի արժեքների բավականին լայն տիրույթում: Հետևաբար, տարրալուծման գործընթացում կա'մ պետք է կանխվի էլեմենտար ծծմբի գոյացումը, կա'մ էլ անջատված ծծումբը օքսիդանալ՝ մինչև ջրում լուծելի սուլֆատային տարրամասնիկներ դառնալը՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝

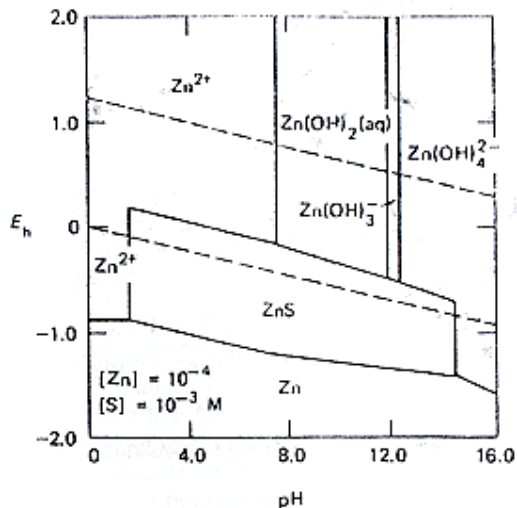


Նկար 2-ում բերված $S-H_2O$ համակարգի E_h -pH դիագրամից [5] երևում է, որ այդպիսի թերմոդինամիկական պայմաններն առկա են լուծույթի pH արժեքների լայն սահմաններում: Ուստի վերոհիշյալ նկատառումները հիմք են տալիս տեղական ցինկային խտանյութերի ուղղակի տարրալուծման համար ընտրել թթվածնի ցածր ճնշումով թթվային օքսիդացում (սովորական մթնոլորտային ճնշման տակ): Այդպիսի պայմաններում թթվածինը, ուղղակիորեն մղվելով ջրային խլուսի մեջ, ի վիճակի է օքսիդացնելու թթվային միջավայրում ոչ միայն ZnS -ը, այլ նաև նրան

ուղեկցող մյուս սուլֆիդները, որոնց փոխակերպությունների հետևանքով գոյացող համապատասխան իոնային տարրամասնիկները (օրինակ, Fe^{3+}) որպես ուժեղ օքսիդիչներ ավելի են օգնում ցինկի օքսիդացմանը: Ընդ որում՝ մոլեկուլար թթվածինը ջրում վերականգնվելով ջրածնի գերօքսիդի գոյացման ռեակցիայով՝

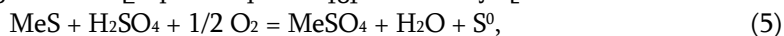


ավելի է նպաստում լուծույթի օքսիդարար ընդունակության մեծացմանը, ինչը իր հերթին նպաստում է սուլֆիդների օքսիդացմանը:



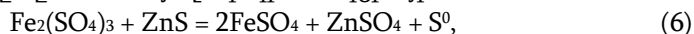
Նկ. 1. Zn-S-H₂O համակարգի
E_h – pH վիճակի դիագրամը (25°C)

Սուլֆիդների օքսիդացման համընդհանուր ռեակցիան հետևյալն է՝



որտեղ Me = Zn, Cu, Fe, Pb, Cd և այլն:

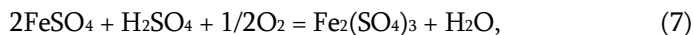
Ոսկին և արծաթը, որպես կանոն, մնում են անլուծելի նստվածքում (սորախցուկում): Երկաթի եռավալենտ սուլֆատը, փոխազդելով ցինկի և մյուս գունավոր մետաղների սուլֆիդների հետ, ինքը փոխակերպվում է երկվալենտ սուլֆատի, օքսիդացնելով նաև ռեակցիայի մեջ մտնող սուլֆիդները՝ ըստ հետևյալ տիպի ռեակցիայի՝



որի համար ազատ էներգիայի փոփոխության ջերմաստիճանային ֆունկցիան կլինի՝

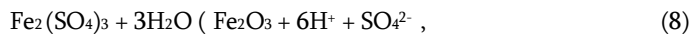
$$(\Delta G_r^0 = (H - (S(T = -249 \text{ կՋ/մոլ})))$$

Երկաթի սուլֆատը այնուհետև վերաօքսիդանում է՝ նորից փոխակերպվելով Fe(III) տարրատեսակի՝

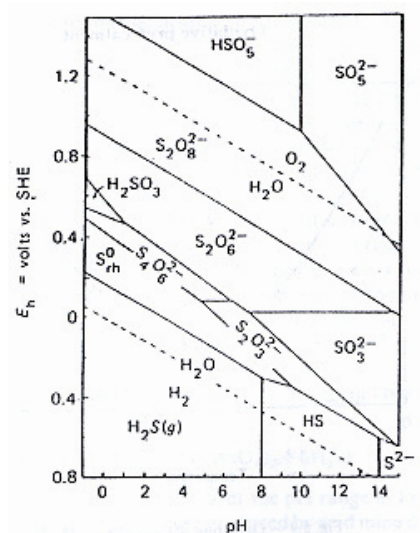


որի համար $\Delta G_r^0 = -207 \text{ կՋ/մոլ}$:

Ծծմբական թթվի 30...50 գ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում եռավալենտ սուլֆատը փոխակերպվում է հեմատիտի՝



որը նախընտրելի արգասիք է՝ երկաթի կորզման հնարավորության տեսակետից: Երկաթը կարող է հեշտությամբ կորզվել սորախցուկից, ոսկու և արծաթի ցիանիդային տարրալուծումից հետո:



Նկ. 2. S-H₂O համակարգի E_h - pH դիագրամը այն դեպքի համար, երբ SO₄²⁻ իոնների գոյացումը բացառված է

Հիդրօքսիդացման փուլում գոյացող ազատ ծծմբական թթուն կարող է օգտագործվել օքսիդացած հանքանյութերի տարրալուծման գործընթացներում: Յինկի կորզումը հարստացած և մաքրված լուծույթից կատարվում է էլեկտրանստեցման եղանակով, օգտագործելով Pb-1%Ag չլուծվող անոդներ [7]:

Լաբորատոր հետազոտություններով բազմամետաղական սուլֆիդային խտանյութից (50% Zn, 0,5% Cu, 1,1% Pb, 0,31% Cd, 2% Fe, 31,5% S) ստացված էլեկտրոլիտիկ ցինկի փոշին իր մաքրությամբ չի զիջում II2 և II3 մակնիշների ցինկին ըստ ԳՕՍՍ 3640-65 (աղյուսակ):

Աղյուսակ

Փորձարարական ցինկի փոշու բաղադրությունը (ԳՕՍՍ 3640-65-ի համեմատ)

Մակնիշը	Zn, ոչ պակաս	Խառնուրդներ, ոչ ավելի, %					
		Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Ընդամենը
II2	98,7	1,0	0,05	0,2	0,005	0,002	1,3
II3	97,5	2,0	0,1	0,2	0,05	0,005	2,5
Փորձարարական Zn փոշի	98,63	0,02	0,018	0,18	1,152	-	1,37

(Էմիսիոն սպեկտրալ վերլուծությունը կատարված է ՀՀ ԳԱԱ ԵԳԻ լաբորատորիայում:

Պղնձի համեմատաբար բարձր պարունակությունը փորձարարական նմուշում արդյունք է լուծույթի թերի մաքրման էլեկտրակորզումից առաջ, ինչից կարելի է խուսափել՝ էլեկտրոլիզի ենթարկելով բավարար մակարդակով մաքրված լուծույթ, կիրառելով նաև համապատասխան էլեկտրոլիտային հավելանյութեր:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Шиврин Г.Н.** Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1982. - 352 с.
2. **Такала Х.** Выщелачивание цинковых концентратов на заводе в Коккола // Цветные металлы. - 2001. Июнь. Специальный выпуск. - С.65 - 68.
3. **Certificate** of Zinc Concentrate at Kapanian Mountain Enrich Plant: - 18.05.2001.
4. **Mardsen, J., Hause, I.** The Chemistry of Gold Extraction. Chichester (England), Ellis Horward, 1992.- 597 p.
5. **Peters, E.** Leaching of sulphides // In: Advances in Mineral Processing, Ed. Somasundaran, P., SME-AIME. - 1986. - P. 445-462.
6. **Osseo-Asare, K., Xue, T. and Ciminelly, V.S.T.** Splution chemistry of cyanide leaching systems // In: Precious Metals: Min. Extr. and Proc. Ed. Kudryc, V., Corrigan, D.A. and Liang, W., Metall. Soc. AIME.-1984.- P. 173-197.
7. **Sargsyan L.Ye., Martirosyan M.V., Hovhannisyan A.M., Safaryan A.B.** Development of Cost Effective Anodic Materials for Electrowinning of Metals // Information Technologies and Management. 3-2. - Yerevan, 2003.- P. 161-166.

ՀՊՀՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն՝ 21.03.2005:

Л.Е. САРГСЯН, А.М. ОГАНЕСЯН, М.В. МАРТИРОСЯН, Т.Р. АВАГЯН

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЧИСТО ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сделана попытка с точки зрения точной термодинамики обосновать процесс прямого гидрометаллургического извлечения цинка (обходя традиционную операцию обжига) из полиметаллических сульфидных концентратов с высоким содержанием серебра и золота. Показано, что в слабых водных растворах серной кислоты при низком давлении кислорода можно выщелачивать окислением как сульфид цинка, так и сульфиды сопутствующих ценных металлов. Серебро и золото вместе с пустыми породами полностью остаются в кек. Извлечение выщелоченных металлов из очищенного раствора осуществляется методами избирательного осаждения и электровосстановления.

Ключевые слова: полиметаллический, концентрат, цинк, извлечение, кек, термодинамика.

L.Ye. SARGSYAN, A.M. HOVHANNISYAN, M.V. MARTIROSYAN, T.R. AVAGYAN

THERMODYNAMICS OF ZINC RECOVERY BY CLEAR HYDROMETALLURGICAL METHOD FROM SULPHIDE CONCENTRATES WITH HIGH CONTENTS OF NOBLE METALS

From the point of view of exact thermodynamics an experiment to substantiate the direct recovery process of zinc from polymetallic sulphide concentrates with high contents of silver and gold (without traditional roasting) is given. It is shown that both zinc and other metal sulphides can be leached in dilute acidic solutions by the oxidation under ambient oxygen-low pressure conditions. Silver and gold remain in solid residue with the gangue minerals. The recovery of leached metals from leach solutions can be fulfilled by the separate precipitation and electrodeposition methods.

Keywords: polymetallic, concentrate, zink, thermodynamics, recovery, thermodynamics.