

Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Տ.Ս. ԱՂԱՄՅԱՆ, Մ.Է. ՄԱՍՈՒՆՅԱՆ,
Մ.Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՊԻՐԻՏ-ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՋԵՐՄԱՅԻՆ
ՄՇԱԿՄԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔՈՎ**

Ուսումնասիրվում են պղինձ պարունակող խտանյութերի փոխարկումները մեխանիկական և ջերմային մշակման հետևանքով: Ցույց է տրված, որ պլանետար թրթռադաշտում չոր և թաց մանրացումից հետո երկայթի և պղնձի սուլֆիդները ենթարկվում են խորը քիմիական փոխարկումների՝ առաջացնելով սուլֆատներ և հիդրոսուլֆատներ, իսկ երկայթի դեպքում նաև օքսիդներ: Ռենտգենաֆազ վերլուծության եղանակով հաստատվել են կատարված հետազոտությունների արդյունքները:

Առանցքային բառեր. մեխանաքիմիա, սուլֆիդ, փոխարկումներ, երկայթ, պղինձ, խտանյութ:

Հայաստանի տարածքում գտնվող տարբեր հանքավայրեր հարուստ են գունավոր մետաղներ պարունակող զանազան սուլֆիդային հանքանյութերով: Բացի դրանից՝ հայտնաբերվում և շահագործվում են նոր հանքավայրեր: Այդ հանքավայրերն ունեն բարդ միներալոգիական կազմ և տարբերվում են իրենց կազմով ինչպես իրարից, այնպես էլ այլ տարածքների բավական տարածված նմանատիպ հանքանյութերից: Այսօր Հայաստանի զանազան հարստացման ֆաբրիկաներ արտադրում են պղնձային տարբեր խտանյութեր, որոնց համար ավանդական մշակման եղանակները հաճախ դառնում են անկիրառելի: Մեծ մետալուրգիայով պղնձի արտադրության կազմակերպումը հանրապետությունում դժվարանում է, քանի որ չկան ջրային, էներգետիկական և տնտեսական անհրաժեշտ պայմաններ: Դեռևս չլուծված են մնում SO_2 -ի կորզման հարցերը, որոնք կապված են բնապահպանական դժվարությունների հետ, բացի դրանից, նման եղանակով կորզվում է միայն պղինձը, մինչդեռ երկայթը, որի պարունակությունն այդ խտանյութերում կազմում է 40...45%, դեռ է շարունակում թափոնների տեսքով:

Աշխատանքի նպատակն է՝ մշակել սուլֆիդային խտանյութերի նոր, ավելի պարզ և արդյունավետ տեխնոլոգիա, որը կհանգեցնի հետագա տեխնոլոգիական գործընթացների ինտենսիվացման և, շրջանցելով SO_2 -ի ստացումը, թույլ կտա համալիր ձևով կորզել ոչ միայն պղինձը, այլ նաև երկայթը, ընդհուպ մինչև մետաղական վիճակը՝ լեգիրող հավելանյութերի տեսքով:

Վերջին տարիներին արդյունավետ տեխնոլոգիա է համարվում սուլֆիդային հանքանյութերի նախնական մեխանաքիմիական ակտիվացումը նուրբ մանրացման եղանակով [1-4]: Տեղական սուլֆիդային պղնձային խտանյութերի մեխանաքիմիական մշակման արդյունքները կարևոր գործնական նշանակություն կարող են ունենալ ինչպես պիրոմետալուրգիական, այնպես էլ հիդրոմետալուրգիական մշակման հետագա գործընթացներում: Մեխանաքիմիական ակտիվացման շնորհիվ բավականին կհեշտանան այդպիսի հանքանյութերի ինչպես օքսիդացման, այնպես էլ վերականգնման հարցերը:

Պինդ նյութերի մեխանիկական ակտիվացման պատճառը ոչ միայն նյութի մանրացման աստիճանի, հետևաբար նաև մակերևութային էներգիայի մեծացումն է,

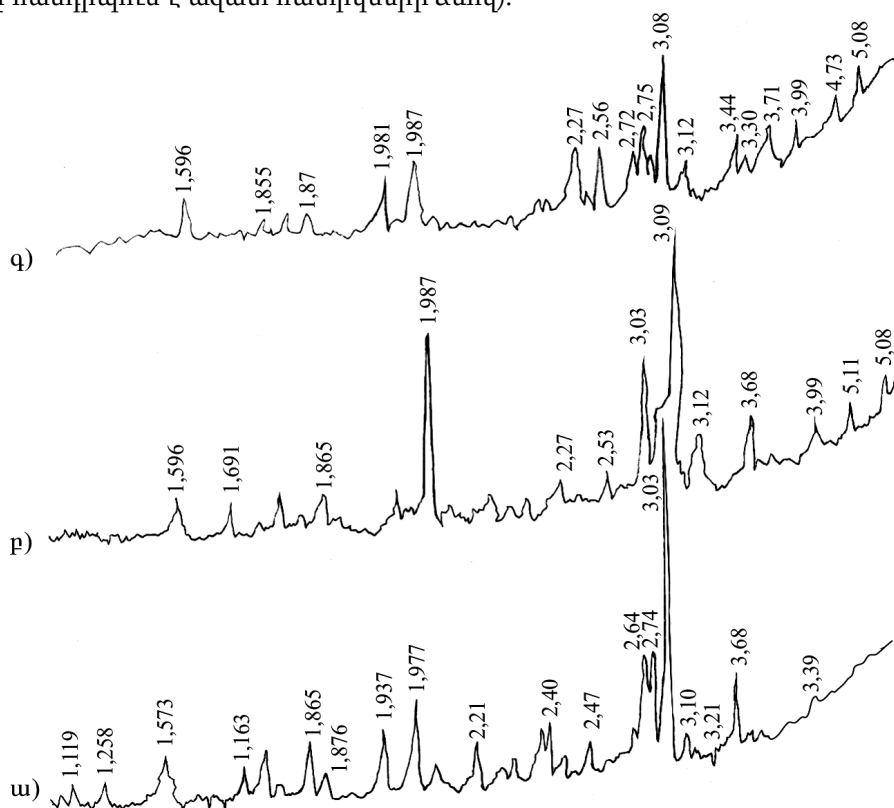
այլ նաև բյուրեղային ցանցում առաջացած զանազան խաթարումները, որոնք հանգեցնում են քիմիական կապերի խզման, նոր կապերի առաջացման և զանազան խոր ֆիզիկաքիմիական փոխարկումների:

Աշխատանքի նպատակն է՝ ուսումնասիրել տեղական պղնձային խտանյութերի փոխարկումները նախնական մեխանաքիմիական ակտիվացման գործընթացներում:

Ուսումնասիրությունները կատարվել են Կապանի Շահումյանի հանքավայրի պղնձային խտանյութերի վրա, որոնց քիմիական վերլուծության տվյալները հետևյալներն են՝ Cu-27,2%; Fe-24,1%; S-29,1%; (80,4%, մնացածը SiO_2 և ոչ հանքային միներալներ:

Միներալոգիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ Կապանի պղնձային խտանյութն ունի հետևյալ կազմը՝ խալկոպիրիտ (CuFeS_2)-60%, խալկոզին (Cu_2S)- 8%, պիրիտ (FeS_2)- 5%, տենորիտ (CuO)-4%, բորնիտ (Cu_5FeS_4)- 3%:

Ակնհայտ է, որ խտանյութում գերակշռում են խալկոպիրիտը և պիրիտը, այդ պատճառով այս խտանյութերը կոչվում են խալկոպիրիտ-պիրիտային խտանյութեր (պիրիտը հանդիպում է ազատ հատիկների ձևով):



Նկ. 1. Կապանի պղնձային խտանյութի մեխանիկական մշակման ռենտգենագրերը՝ ա- ելանյութ- խտանյութ, բ- օդում մանրացված, գ- ջրում մանրացված (մանրացման տևողությունը 60 ր)

Խալկոպիրիտային խտանյութի մանրացումը (-0,1...+0,074 մմ չափսերի) տարվել է լաբորատոր թրթռաղացում, 2474 պտ/րոպե արագության, 380 Վ լարման և 350 Վտ հզորության պայմաններում: Մանրացվել է 50 գ փորձանմուշ: Մանրացվող գնդիկների տրամագիծը կազմել է 0,8 մմ, իսկ կշիռը՝ 35 անգամ մեծ էր նմուշի զանգվածից (1750 գ): Մանրացումը կատարվել է ինչպես չոր օդում, այնպես էլ ջրային միջավայրում (պ:h=1:1,5) հարաբերությամբ, փորձերի 30, 60, 90, 120 րոպե տևողության պայմաններում:

Նկ. 1-ում պատկերված են ինչպես ելանյութ փորձանմուշի, այնպես էլ չոր օդում և ջրային միջավայրում ակտիվացված փորձանմուշների ռենտգենագրերը:

Ռենտգենագրերում ֆիքսվում է 3,12, 3,03, 1,85 θ ռեֆլեքսները (նկ. 1 ա), որոնք բնորոշ են խալկոպիրիտին: Երևում են նաև պիրիտին բնորոշ ռեֆլեքսները՝ $d=3,14, 2,71, 2,21, 1,637$ θ :

$d=3,39, 2,40, 1,969, 1,87, 1,695$ θ ռեֆլեքսները բնորոշ են խալկոզինին, իսկ 2,72, 1,937, 1,876, 1,258 θ ռեֆլեքսները՝ բորնիտին:

Աղյուսակում ներկայացված են նշված միներալների էտալոնային նմուշների ռենտգենագրային տվյալները: Ելանյութ ֆրակցիայից ռենտգենագրերում կան նաև 3,31, 3,10 θ ռեֆլեքսներ, որոնց քանակներն ըստ ինտենսիվության շատ չեն: Հիմնական գծերը համընկնում են էտալոնային նմուշների հետ:

Աղյուսակ

Խալկոպիրիտի ռենտգենագրերը

N	Փորձնական նմուշ		Էտալոն, ASTM									
	1		9-423		6-0710		9-328		23-961		5-0661	
			խալկոպիրիտ		պիրիտ		խալկոզին		բորնիտ		տենորիտ	
	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l
1	3,39	15	-	-	3,128	2,6	3,39	30	3,31	25	-	-
2	3,04	100	3,03	100	-	-	-	-	3,15	30	-	-
3	2,71	25	-	-	2,709	84	-	-	2,72	55	-	-
4	2,64	14	2,63	5	-	-	-	-	-	-	-	-
5	2,47	20	-	-	2,423	66	2,4	70	2,47	45	2,523	100
6	2,21	10	-	-	2,2118	52	-	-	-	-	2,323	96
7	1,937	20	-	-	1,9155	40	1,969	80	1,937	100	-	-
8	1,862	79	1,865	40	-	-	1,87	100	1,876	90	-	-
9	1,854	20	1,854	80	-	-	-	-	-	-	1,866	25
10	1,63	20	-	-	1,6332	100	1,695	40	-	-	-	-
11	1,591	35	1,591	60	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1,573	20	1,573	20	-	-	-	-	-	-	-	-
13	1,501	-	-	-	1,5025	20	-	-	-	-	1,51	27
14	1,317	9	1,820	7	-	-	-	-	-	-	-	-
15	1,258	10	-	-	-	-	1,278	30	1,258	50	-	-
16	1,119	10	-	-	-	-	1,278	30	1,119	50	-	-
17	1,077	10	1,077	6	-	-	-	-	1,069	50	-	-

Այսպիսով, ռենտգենաֆազային և միներալոգիական վերլուծության տվյալները համընկնում են:

Մեխանիկական մշակումից հետո զգալիորեն փոփոխվում են խալկոպիրիտ-պիրիտային խտանյութի բնութագրերը: Մեկ ժամ օդում ակտիվացումից հետո (նկ. 1 բ) նկատվում են մագնետիտին բնորոշ նոր ռեֆլեքսներ՝ $d=2,53, 1,596, 1,696$, ռեֆլեքսներ՝ բնորոշ FeSO_4 4,85, 3,44, 3,12, 2,52 θ և ռեֆլեքսներ՝ բնորոշ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 5,11, 3,68,

5,11, 3,68, 3,13, 3,09, 2,84, 1,985, 1,897 ժ. Որոշ դեպքերում այդ ռեֆլեքսները համընկնում են մաև երկաթի օքսիդների ռեֆլեքսների հետ:

Ջրում մշակելիս ռենտգենագրերում երևում են մաև սուլֆատների բյուրեղա-
հիդրատներին բնորոշ ռեֆլեքսներ

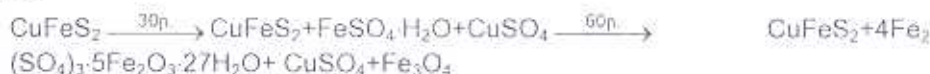
$4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, ($d=5,11, 3,13, 3,09, 2,55, 1,987, 1,838$ ժ);

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=3,99, 3,44, 3,12$ ժ) և $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d=5,48, 4,73, 3,99, 3,71, 2,75$ ժ):

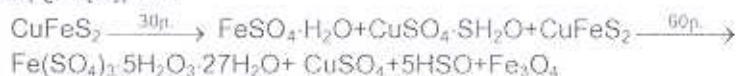
Դրան զուգընթաց, խալկոպիրիտի և մյուս միներալների բնորոշ գծերն աստիճանաբար նվազում են: Հատկապես նվազել է 3,03 ժ բնորոշ գիծը վերածվելով $d=3,08$ ժ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ գծի: Ակտիվացված նմուշներում նկատվում է SO_4^{2-} իոնների բավականին մեծ պարունակություն (որոշված BaCl_2 -ի 10% լուծույթով):

Նշենք խալկոպիրիտի փուլային փոխարկումները մեխանիկական ակտիվաց-
ման հետևանքով.

Չոր օդում



Ջրային միջավայրում



Համակցված մշակում (60 օր)



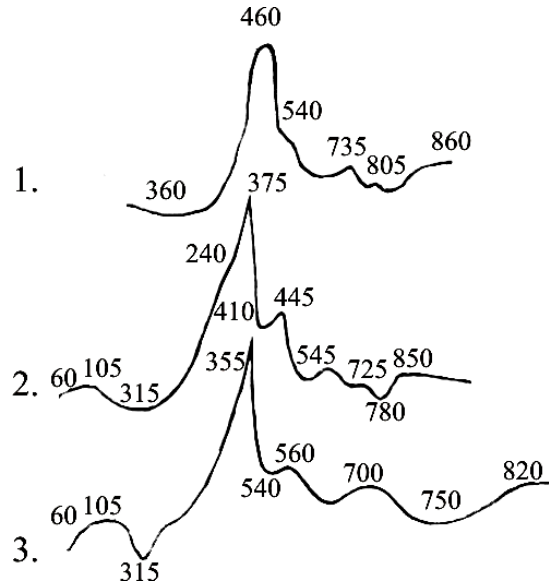
Ջրային միջավայրում 30 ր ակտիվացնելիս խալկոպիրիտի և խալկոզինի կառուցվածքները քայքայվում են, ինչն ակնհայտ է CuFeS_2 -ի $d=1,870$ և $1,855$ ժ գծերի ինտենսիվության նվազումից: Բացի $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ֆազից, որի քանակը բավականին շատ է, առաջանում է նոր ֆազ $4\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, որի լավ բյուրեղացման արդյունք է $d=3,12$ և $5,08$ ժ գծերի սուր ձևը: Այսինքն ակտիվացման հենց սկզբնական փուլում տեղի ունի արդյունավետ մեխանիկական ակտիվացում: Հետագա մանրացումից $4\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ֆազը դառնում է ավելի բյուրեղացած, որը հաստատվում է $3,08$ գծի սուր ռեֆլեքսով և $d=4,73$ ռեֆլեքսով, որը բնորոշ է $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ին: $4\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ի և խալկոպիրիտի միջհարթությունների միջև եղած հեռավորությունները համընկնում են և ընկած են $3,08$ ժ-ի վրա: Սա թույլ է տալիս եզրակացնել, որ մեխանիկական մշակման հետևանքով CuFeS_2 -ը վեր է ածվում $\text{Cu}_9\text{Fe}_5\text{S}_{16}$ ձևի:

Վերջինս հիմնավորվում է նրանով, որ խալկոպիրիտը մեխանիկական մշակման ժամանակ կորցնում է իր S-ի մեծ մասը:

Այսպիսով, մեկ ժամ չոր օդում և ջրային միջավայրում մեխանաքիմիական ակտիվացումը հանգեցնում է ֆիզիկաքիմիական փոփոխությունների, զգալի փոխվում է խալկոպիրիտ-պիրիտային խտանյութի դիֆրակցիոն նկարագիրը: Չոր օդում մանրացումը հանգեցնում է խալկոպիրիտային միներալի բյուրեղային վիճակի ամորֆացման և վերաբյուրեղացման խորանարդային կառույցից հեքսագո-
նալային կամ տրիգոնալային ձևերի CuFeS_2 (2,04 ժ) օքսիդացման մինչև CuSO_4 , FeSO_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2,68 ժ) և Fe_3O_4 (2,74, 2,53, 1,691):

Ուսումնասիրվել են մաև ակտիվացված և ոչ ակտիվացված խալկոպիրիտ-պիրիտային խտանյութի օքսիդացման գործընթացները ջերմածանրաչափական եղանակով:

Ակտիվացված խտանյութի DTA կորերի սուրճայր և սիմետրիկ ձևը 375 և 355°C-ում վկայում է նրանց ավելի ինտենսիվ օքսիդացման մասին՝ համեմատած չակտիվացված խակոպիրիտի (460°C) հետ:



Նկ. 2. Խակոպիրիտ-պիրիտ խտանյութի DTA կորերը՝
1) էլանյութ խտանյութ; 2) ակտիվացված օդում; 3) ակտիվացված ջրում
(ակտիվացման տևողությունը՝ 60 ր)

Հստ որում՝ օդում և ջրում ակտիվացված նմուշների օքսիդացման համեմատությունը ցույց է տալիս դրանց տարբերությունն իրարից, որը խոսում է տաքացման ընթացքում տարբեր ֆազերի առաջացման մասին:

Տաքացման ընթացքում տեղի է ունենում ոչ միայն CuFeS_2 -ի օքսիդացում, այլև քայքայում, որը հաստատվում է TG կորերի բնույթով: Եթե տաքացումից էլանյութ խակոպիրիտի կշիռն ավելանում է 15...17%-ով, ապա ակտիվացված նմուշներում կշիռը աճում է 30%-ով:

Կշռի այդպիսի կտրուկ կորուստը բացատրվում է ծծմբի օքսիդացմամբ մինչև SO_2 և օքսիդացման գործընթացի ավելի խորը ընթացքով: Եթե ակտիվացված նմուշներում 60...105°C տիրույթում տեղի են ունենում ջերմակլանիչ երևույթներ՝ մինչև օքսիդացումը, ապա էլանյութ խտանյութն այդ տիրույթում կայուն է և չի փոփոխվում: Դա բացատրվում է ակտիվացված նմուշներում հիդրատների քայքայման հետ:

CuSO_4 -ի օքսիդացումը տեղի է ունենում 360...540°C-ում, որի արդյունքում առաջանում է բարձր ջերմաստիճանային խակոզին (Cu_2S): Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումից բացի CuSO_4 -ից, առաջանում է նաև $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 735 մինչև 805°C-ում CuSO_4 քայքայվում է առաջացնելով CuO , Cu_2O , և $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_4\text{O}$: Միաժամանակ

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, վերածվում է $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ի, որը դառնում է հիմնական ֆազ: 860° -ում CuSO_4 -ի թերմիկ քայքայումը խիստ արագանում է՝ առաջացնելով պղնձի օքսիդներ:

Ակտիվացված նմուշների օքսիդացման գործընթացները նման են չակտիվացված նմուշներին, միայն այս դեպքերում մաքսիմալ կետերը կորի վրա տեղաշարժվում են դեպի ցածր ջերմաստիճանների կազմի մոտ 100° -ով:

Կատարված ուսումնասիրություններն ունեն գործնական մեծ կիրառություն: Մանրացման հետևանքով խիստ մեծանում է սուլֆիդների քիմիական ակտիվացումը, որը հանգեցնում է օքսիդացման գործընթացների խթանման և ջերմաստիճանի զգալի իջեցման: Տեղի են ունենում ավելի խորը ֆիզիկաքիմիական փոխարկումներ: Հետևաբար՝ մեխանաքիմիական ակտիվացումը կարելի է համարել պիրո և հիդրոմետալուրգիական գործընթացների ինտենսիվացման լավագույն եղանակներից մեկը, որն այսօր չի մտել գունավոր մետաղների մետալուրգիա՝ հզոր աղացների բացակայության պատճառով: Սակայն մոտ տարիներին այդպիսի աղացների ստեղծումը ռեալ է և սուլֆիդների մեխանաքիմիական ակտիվացումը կունենա մեծ առաջընթաց, հատկապես դժվար մշակվող սուլֆիդների մշակման տեխնոլոգիայում:

Բացի դրանից, ստացված սուլֆիդները հեշտ լուծելի են, ինչը նույնպես սուլֆիդային հանքանյութերի հարստացման աշխատանքներում կունենա տեխնոլոգիական նշանակություն:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Колебакин В.Г.** Превращения сульфидов при активации. – Новосибирск: Наука, 1983. – 208 с.
2. **Колебакин В.Г., Юсупов Т.С.** Некоторые физико-химические особенности тонкодисперсного халькопирита // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск, 1986. – Т. 10, вып. 305. – С. 219-223.
3. **Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособутский И.И.** Механохимическая активация твердых реакций. Сообщение 1 // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. – Вып. 4. – С. 45-50.
4. **Голосов С.И., Молчанов В.И.** Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований // В кн.: Физ.- хим. изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. –Новосибирск: Изд. ИГ и Г, 1966. – С. 5-25.

ՀՊ&Հ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն՝ 7.11.2005:

В. А. МАРТИРОСЯН, Т.С. АГАМЯН, М. Э. САСУНЦЯН, М.В. ПОГОСЯН

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИТ- ХАЛЬКОПИРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА АРМЕНИИ ВСЛЕДСТВИЕ
МЕХАНИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

Исследуются вопросы превращения медьсодержащих сульфидных концентратов вследствие механической и химической активации. Показано, что при сухом и мокром измельчении в планетарной гидромельнице сульфиды железа и меди подвергаются глубокому химическому превращению, образуя растворимые в воде сульфаты и гидросульфаты, а в случае железа также оксиды. Результаты эксперимента подтверждены методом рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: механохимическая активация, сульфат, превращения, железо, медь, концентрат.

V.H. MARTIROSYAN, T.S. AGHAMYAN, M.E. SASUNTSYAN,
M.V. POGHOSYAN

**ARTICLE I. PIRIT-CHALCOPIRITE CONCENTRATE INTERACTIONS UNDER MECHANICAL
AND THERMAL IMPACT**

Chemical interactions holding in the sulfide-containing concentrate during fine grinding are discussed. As it was shown, sulfides turn into sulphate, hydro-sulphate, and sometimes even into oxides during fine grinding in the planetary mill in air, water and combined environments. Obtained products are active; they participate in RedOx processes in relatively lower temperatures.

Keywords: mechanochemical, sulphate, interaction, iron, copper, concentrate.