

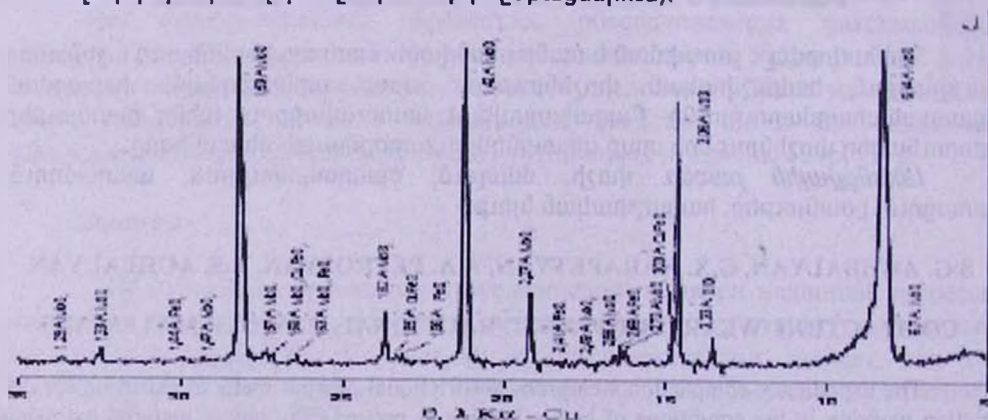
Լ.Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Ս. ՆԱՎԱՍՏՐԴՅԱՆ, Ա.Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Վ.Ա. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԿՈՐԶՈՒՄԸ Mo/Fe/Cu/S ԽՏԱՆՅՈՒԹԻՑ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐԱՅԻՆ ՏԱՐԻԱԼՈՒԾՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Հետազոտվել է Mo/Fe/Cu/S միասնական խտանյութից հիդրոքլորային տարրալուծման եղանակով պղնձի ու երկաթի համատեղ կորզման գործընթացը: Ցույց է տրվել պիրիտի կատալիտիկ ազդեցությունը պղնձի հիդրոքլորիդացման գործընթացի ինտենսիվացման վրա, ինչպես նաև մոլիբդենիտի անզգայնությունը հիդրոքլորային տարրալուծման պրոցեսի նկատմամբ:

Առանցքային բառեր. սուլֆիդային խտանյութ, մոլիբդենիտ, խալկոպիրիտ, պիրիտ, հիդրոքլորային տարրալուծում:

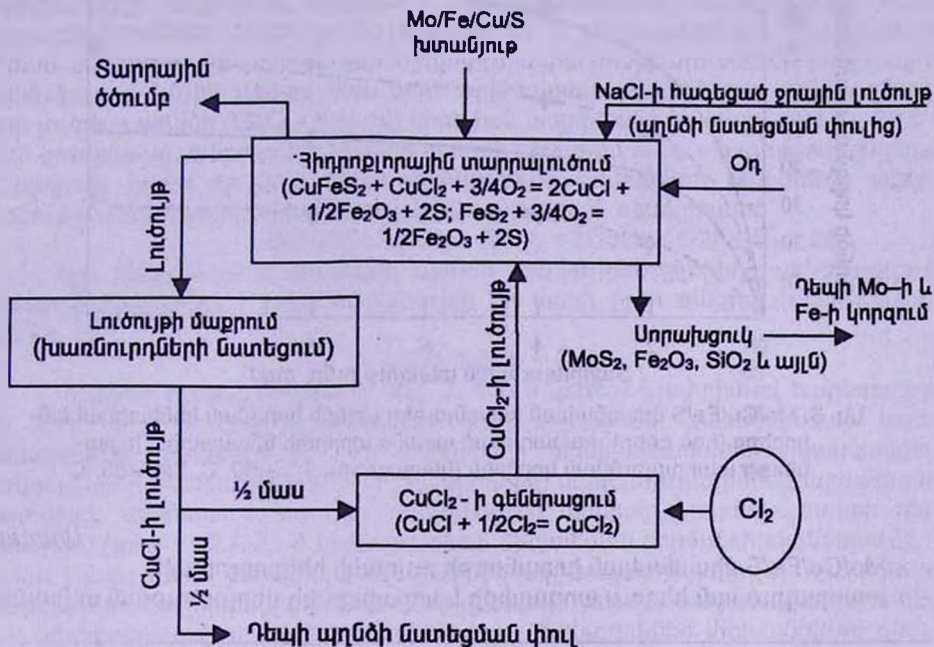
Հետազոտվող սուլֆիդային խտանյութի (39,14% Mo, 8,417% Fe, 3,84% Cu) հիմնական միներալային կազմը, ըստ ռենտգենական ուղծվածքային վերլուծության (ДРОН-2.0, CuK α -ճառագայթում, դիֆրակցիոն արտացոլումների վերծանումը [1]-ով) տվյալների (նկ. 1), բաղկացած է մոլիբդենիտից (65,27% MoS₂), պիրիտից (10,83% FeS₂), խալկոպիրիտից (11,20% CuFeS₂) և քվարցից (5,4% SiO₂): Մնացած միներալները (Cu₂S, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, Au, Ag), իրենց փոքր քանակության պատճառով ռենտգենագրի վրա չեն երևակվել: Խտանյութում առկա է նաև 3,8% խոնավություն: Այստեղ մոլիբդենը հանդես է գալիս միայն մոլիբդենիտի տեսքով, երկաթը բաշխված է պիրիտում և խալկոպիրիտում, իսկ պղինձը՝ հիմնականում խալկոպիրիտում: Վերջինս առավել կայուն միներալն է, ու դրանից պղնձի կորզումը կապված է որոշակի դժվարությունների հետ (ինչպես պիրո-, այնպես էլ հիդրո-մետալուրգիական վերամշակման գործընթացներում):



Նկ. 1. Mo/Fe/Cu/S միասնական խտանյութի ռենտգենագիրը

Աշխատանքի նպատակը խտանյութում պարունակվող պիրիտի (FeS_2) և խալկոպիրիտի (CuFeS_2) համատեղ հիդրոքլորային տարրալուծմամբ պղնձի և երկաթի ընտրողական կորզումն է (միներալներից դեպի լուծույթ), մոլիբդենը թողնելով անլուծելի սորախցուկում (MoS_2 տեսքով), դրանով իսկ ապահովելով նրա հետագա կորզումը ելանյութից համեմատաբար ավելի պարզ տեխնոլոգիայով և նվազագույն կորուստներով:

Խտանյութի տարրալուծման գործընթացը հետազոտվել է N 2351 A արտոնագրում [2] մշակված մեթոդիկայով: Գործընթացի տեխնոլոգիական սխեման ընդգրկում է խտանյութի ուղղակի տարրալուծման, մայրակ-լուծույթի մաքրման և օքսիդիչ ազդանյութի գեներացման փուլեր (նկ. 2):

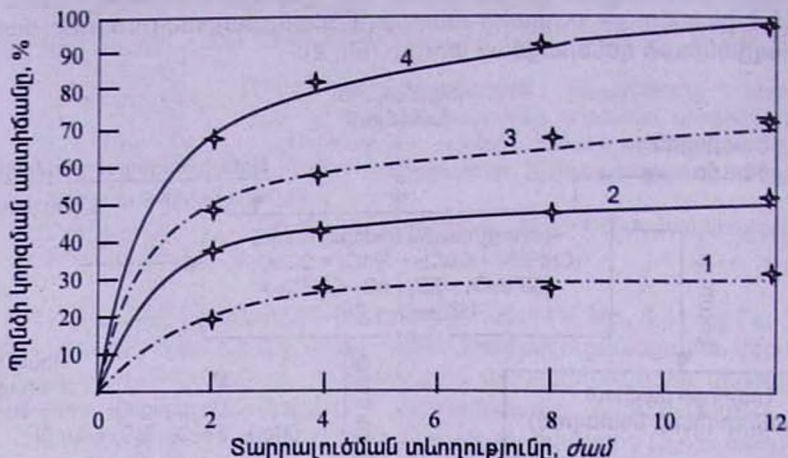


Նկ. 2. Mo/Fe/Cu/S միասնական խտանյութի հիդրոքլորային տարրալուծման տեխնոլոգիական սխեման

Վերամշակվող խտանյութը բեռնվում է նատրիումի քլորիդի հազեցած ջրային լուծույթով լցված ($\text{Պ:Հ}=1:8$) տարրալուծման չան, որում խլուսն անընդհատ խառնվում է ներմղվող օդի հոսանքով՝ ջերմաստիճանը պահելով 85°C : Լուծույթում մղվում է նաև առանձին անոթում քլոր գազի օգնությամբ պատրաստված տարրալուծման պրոցեսի հիմնական ազդանյութի՝ պղնձի երկվալենտ քլորիդի (CuCl_2) լուծույթ: Պրոցեսը շարունակվում է մինչև խալկոպիրիտի լիով տարրալուծումը, որի հետևանքով պղինձն ամբողջությամբ անցնում է լուծույթ:

Պարբերաբար չափված (AAS մեթոդով) պղնձի իոնային կոնցենտրացիայով որոշվել է դեպի լուծույթ դրա կորզման (խալկոպիրիտի տարրալուծման) աստիճանը: Միաժամանակ չափվել է նաև լուծույթի թթվայնության ցուցիչը (pH -

340 սարքի օգնությամբ): երկաթի, մոլիբդենի, ոսկու և արծաթի կոնցենտրացիաները չափվել են պղնձի ամբողջական տարրալուծման լուծույթում: Չլուծված MoS_2 - ի, CuFeS_2 - ի, FeS_2 - ի, ինչպես նաև երկաթի տարրալուծման արգասիքների (հիմնականում Fe_2O_3), SiO_2 - ի, Al_2O_3 - ի, CaO - ի և MgO - ի բաղադրությունները որոշվել են վերջնական սորախցուկում: Ձուգահեռաբար տարրալուծման է ենթարկվել նաև մոլիբդենիտ-խալկոպիրիտ խտանյութը, առանց պիրիտային բաղադրիչի: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ. 3 - ում և աղյուսակում:



Նկ. 3. Mo/Cu/Fe/S միասնական խտանյութից պղնձի կորզման կինետիկական կորերը (հոծ գծեր)՝ համադրված առանց պիրիտի նմանատիպ խտանյութի տարրալուծման կորերին (կետագծեր). 1;2 - 60°C , 3;4 - 85°C

Աղյուսակ

Mo/Cu/Fe/S միասնական խտանյութի ուղղակի հիդրոքլորային տարրալուծման հեղուկ արգասիքի և սորախցուկի վերլուծության տվյալները՝

Ելային Mo/Cu/Fe/S խտանյութ	Հիմնական միներալային կազմը (բացի Au , Ag), %								
	MoS_2	CuFeS_2	FeS_2	Cu_2S	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	$\text{CaO} + \text{MgO}$	H_2O
	65,27	11,20	10,83	0,2	0,3	0,9	5,6	1,8	3,8
Հեղուկ արգասիք (լուծույթ)	Հիմնական իոնային կոնցենտրացիան (100 գրամ խտանյութից, ֆիլտրված հեղուկ արգասիքում) $3,77 \text{ գ/լ Cu}^+$, $0,1 \text{ գ/լ Cu}^{2+}$, $0,51 \text{ գ/լ Fe}^{3+}$, $0,01 \text{ մգ/լ Au}^{3+}$, $0,18 \text{ մգ/լ Ag}^{2+}$, Fe^{3+} չի հայտնաբերված, Mo^{n+} չի հայտնաբերված								
Տարրա- լուծման սորա- խցուկ	Հիմնական միներալային կազմը (Au , Ag չեն հայտնաբերված), %								
	MoS_2	CuFeS_2	FeS_2	Cu_2S	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	$\text{CaO} + \text{MgO}$	H_2O
	76,26	հետք	հետք	չ.հ.	14,04	1,05	6,54	2,1	մն.

*Սիլիկատային վերլուծությունը կատարված է ՀՀ ԳԱԱ ԵԳ ինստիտուտում:

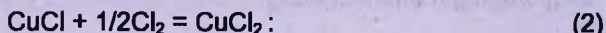
Ատոմա - արտոբքցիոն սպեկտրոսկոպիկ վերլուծությունը կատարված է «ԼՄԻ» ՓԲԸ-ում:

Բերված տվյալներից երևում է, որ խալկոպիրիտային պղնձի կորզման ֆունկցիան պարաբոլային բնույթ ունի: Գործընթացն սկսվում է միանգամից բարձր արագությամբ, այնուհետև տարրալուծվող նյութի զանգվածի և տեսակարար մակերևութի նվազմանը զուգընթաց կորզման արագությունն աստիճանաբար իջնում է՝ վերջում մոտենալով զրոյի: Ջերմաստիճանի բարձրացումը 60°C – ից մինչև 85°C հանգեցնում է պղնձի կորզման աստիճանի կտրուկ ավելացման:

Պրոցեսի ընթացքում լուծույթի pH – ի արժեքները շատ քիչ են փոփոխվում: Այսպես, 60°C - ում մեկնարկային pH – ը 2,874 – ից 6 ժամ հետո դառնում է 2,814, 12 ժամվա տարրալուծումից հետո՝ 2,702, իսկ 85°C – ում՝ 2,545, 2,297 և 2,236, համապատասխանաբար: Դա նշանակում է, որ բոլոր դեպքերում լուծույթը մնում է թթվային, ինչը լավագույն պայման է համապատասխան ռեակցիաների կայուն զարգացման համար: Արդյունքում, լուծույթի 85°C ջերմաստիճանի պայմաններում 12 ժամ տևողությամբ խտանյութի հիդրոքլորային տարրալուծմամբ խալկոպիրիտային ֆազից (չնչին չափով նաև մյուս պղնձատար սուլֆիդային միներալներից) դեպի լուծույթ պղնձի (CuCl – ի ձևով) կորզման աստիճանը հասնում է 98,5...99,5 %: Դրան զուգընթաց, ամբողջ խալկոպիրիտային երկաթը Fe_2O_3 – ի տեսքով անցնում է սորախցուկ, քանի որ նրա հիդրոօքսիդացումը օդամղման թթվածնով տեղի է ունենում պղնձի հիդրոքլորիդացման միևնույն հայտնի ռեակցիայով՝



Այս ռեակցիայում ծախսվող պղնձի երկվալենտ քլորիդը զենեքացվում է ստացված միավալենտ քլորիդի լուծույթի մի մասի քլոր գազով վերամշակմամբ (տես նկ. 1)՝



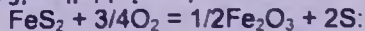
Պիրիտի բացակայությամբ (նկ. 3, 1 և 3 կորեր) և պիրիտով հարստացված (նկ. 3, 2 և 4 կորեր) խտանյութերի տարրալուծման կինետիկական կորերի համադրումից հետևում է, որ պիրիտը, անմիջականորեն չմասնակցելով խալկոպիրիտի տարրալուծման (1) ռեակցիային, սակայն զգալիորեն արագացնում է պրոցեսը: Ակնհայտ է, որ այդ ռեակցիայում պիրիտը կատալիզատորի դեր է կատարում (տես 1 - 2 և 3 - 4 կորագույգերը, միատեսակ ջերմաստիճաններում): Դա կարելի է բացատրել նաև զավթանական էֆեկտի առկայությամբ [3], երբ խլուսում գտնվող երկու հաղորդակից միներալներից ավելի էլեկտրաբացասական պոտենցիալով օժտվածը (տվյալ դեպքում CuFeS_2 – ը), էլեկտրոններ փոխանցելով մյուսին (այսինքն FeS_2 – ին), ինքը քայքայվում է մեծ արագությամբ, իսկ մյուսը՝ ոչ:

Տարրալուծման արդյունքում պիրիտային ֆազի ամբողջովին անհետացումը համակարգից, երկաթի իոնների բացակայությունը հեղուկ արգասիքում, ինչպես նաև սորախցուկում Fe_2O_3 – ի քանակի համապատասխանությունը երկաթի ելային բաղադրությանը խտանյութում, թույլ են տալիս հետևյալ կերպ բացատրել պիրիտի տարրալուծման և դեպի սորախցուկ եռավալենտ երկաթի անցման գործընթացը:

Ակնհայտ է, որ երկաթի կատիոնները երկվալենտ են պիրիտի բյուրեղային վանդակում, իսկ նրա իոնային կառուցվածքը $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$ տեսքի է, այսինքն ճիշտ այնպես, ինչպես մանգանի երկսուլֆիդին է ($\text{Mn}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$) [4]: Իսկ համաձայն $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ համակարգի E_h - pH դիագրամի [5], բավականին բարձր թթվայնության լուծույթներում (ինչպիսին տվյալ դեպքում խտանյութի տարրալուծման լուծույթն է) Fe(II) տարրամասնիկներն օքսիդանում են մինչև Fe(III) , պարզ կատիոնների տեսքով (տես նաև [3])՝



Ուստի, քանի որ տվյալ դեպքում պիրիտի տարրալուծումը տեղի է ունենում ինտենսիվ օդանդման պայմաններում, օքսիդացման ռեակցիայում երկվալենտ երկաթը էլեկտրոն կփոխանցի օդի թթվածնին՝

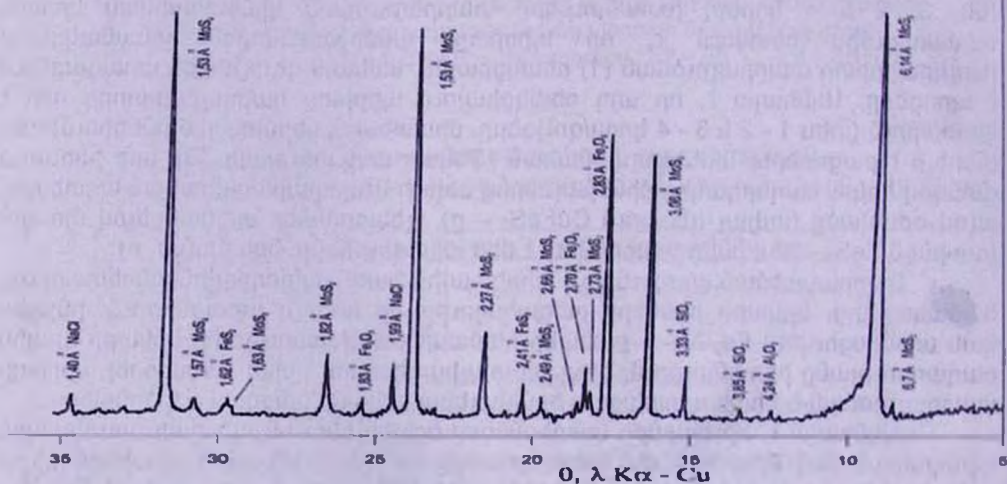


Գոյացած Fe_2O_3 -ը, խալկոպիրիտային երկաթի հիդրոօքսիդացումից անջատված հեմաթիտի հետ միասին անցնում է նստվածք (սորախցուկ)։

Ընդ որում, պիրիտի հիդրոօքսիդացման (4) ռեակցիան, հավանաբար, ընթանում է (1) - ի հետ զուգահեռաբար, որովհետև այն, ինչպես հայտնի է [6], կարող է կատալիզվել Cu^{2+} իոններով (լուծույթում առկա CuCl_2 - ի ներգործությամբ)։

Պրոցեսի հեղուկ արգասիքի հիմնական իոնային բաղադրությունից պարզ երևում է, որ հիդրոքլորիդային օքսիդացմանը հակազդում են միայն պղինձ պարունակող միներալները (CuFeS_2 և Cu_2S) և պիրիտը (FeS_2), ինչպես նաև ոսկին ու արծաթը (վերջիններս գոյացնելով համապատասխան ջրում լուծելի քլորիդներ)։

Տարրալուծման մայրակ-լուծույթը, խառնուկներից մաքրվելուց հետո, ենթակա է NaOH - ի միջոցով պղնձի միավալենտ օքսիդի ցեմենտացման ($2\text{CuCl} + 2\text{NaOH} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), որը ծառայում է որպես ելանյութ ջրածնային վերականգնումով մետաղական պղնձի ստացման համար։ Պղնձօքսիդի ցեմենտացումից հետո, մատրիումի քլորիդի ջրային լուծույթն օգտագործվում է խալկոպիրիտի և պիրիտի համատեղ տարրալուծման ցիկլերում։ Գործընթացում անջատվող տարրային ծծումբը կարող է օգտագործվել որպես ինքնուրույն ապարնեյին արտադրանք։



Նկ. 4. Mo/Fe/Cu/S միասնական խտանյութի հիդրոքլորային տարրալուծման սորախցուկի (պինդ մնացորդի) ռենտգենագիրը

Սորախցուկը, որն ըստ ռենտգենաֆազային վերլուծության տվյալների (Նկ. 4) պարունակում է հիմնականում մոլիբդենիտ (MoS_2) և հեմաթիտ (Fe_2O_3), ենթակա է հետագա երկփուլ վերամշակման՝ մոլիբդենի և երկաթի կորզման համար։

Մշակված տեխնոլոգիայի հիմնական առավելություններն են՝ պղնձից բացի, երկաթի կորզման հնարավորությունը, մետաղների բարձր կորզման աստիճանը, բացարձակապես տեղական նյութերի (ելանյութ-խտանյութ, կերակրի աղ, քլոր գազ) օգտագործումը և շրջակա միջավայրի պաշտպանության ժամանակակից պահանջների առավելագույնս բավարարումը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱԿ

1. ASTM Card File.- ASTM, Philadelphia, 1969.
2. Արտոնագիր N 2351 A . Պղնձի ստացման եղանակ / Լ.Ե. Սարգսյան, Ա.Ս. Հովհաննիսյան, Վ.Ա. Շահնազարյան. - 25.02.2010.
3. Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. - Chichester, England: Ellis Horward Limited, 1992.- 597 p.
4. Реми Г. Курс неорганической химии.- М.: МИР , 1966.-Т. 2.- 836 с.
5. Osseo-Asare K., Xue T., Ciminelli V.S.T. Solution chemistry of cyanide leaching Systems // In: Precious Metals: Min. Extr. and Proc. / Ed. by V. Kudryk, D.A. Corrigan, W. Liang. Metall. Soc. AIME.- 1984.- P. 173-197.
6. Peters E. Direct leaching of sulphides // In: Advances in Mineral Processing / Ed. by P. Somasundaran. - SME-AIME, 1976.- P. 445-462.

Հղեց(Պ): Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 10.09.2010:

Լ.Ե. ՏԱՐԳՏՅԱՆ, Վ.Տ. ՆԱՎԱՏԱՐԴՅԱՆ, Ա.Մ. ՕԳԱՆԵՏՅԱՆ, Վ.Ա. ՏԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

СОВМЕСТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ИЗ Mo/Fe/Cu/S КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ ГИДРОХЛОРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Исследован процесс совместного извлечения меди и железа из коллективного Mo/Fe/Cu/S концентрата методом гидрохлорного выщелачивания. Показано каталитическое влияние пирита на интенсификацию процесса гидрохлорирования меди, а также нечувствительность молибденита к процессу гидрохлорного выщелачивания.

Ключевые слова: сульфидный концентрат, молибденит, халькопирит, пирит, гидрохлорное выщелачивание.

Լ.Ե. ՏԱՐԳՏՅԱՆ, Վ.Տ. ՆԱՎԱՏԱՐԴՅԱՆ, Ա.Մ. ՈՎԽԱՆՆԻՏՅԱՆ,
Վ.Ա. ՏԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

THE JOINT RECOVERY OF COPPER AND IRON FROM Mo/Fe/Cu/S CONCENTRATE BY THE METHOD OF HYDROCHLORIDE LEACHING

The joint recovery of copper and iron from a collective Mo/Fe/Cu/S concentrate by the method of hydrochloride leaching is investigated. The catalytic influence of pyrite on the process of copper hydrochloridation and insensitivity of molybdenite to the hydrochloride leaching process are shown.

Keywords: sulphide concentrate, molybdenite, chalcopyrite, pyrite, hydrochloride leaching.