

Լ.Ե. ՄԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ.Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

ՄԻՋՖԱԶՍԻՆՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԸ ՍՈՒԼՖԻԴԻ
ՊՂԱՋԱՑԻՆՏԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆԻ ԼՖԱՏԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸ ՆԹԱՑՈՒՄ

Պարզաբանված են արդյունաբերական պղնձային խտանյութի սուլֆատացնող բովման գործընթացում տեղի ունեցող միջֆազային փոխազդեցությունները և փոխակերպումները: Հաստատագրված են գերազանցապես սուլֆատային արգասիքի ստացման օպտիմալ տեխնոլոգիական պարամետրերը:

Առանցքային բառեր. սուլֆիդային խտանյութ, պիրիտ, խալկոպիրիտ, բովում, սուլֆատներ, ֆերիտային միացություններ, օքսիդներ, սուլֆատացված բովվածք:

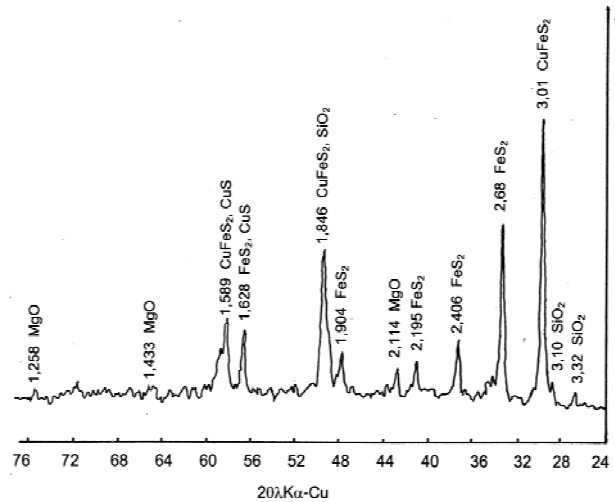
Աշխատանքի նպատակը սուլֆիդապղնձային խտանյութի սուլֆատացնող բովման գործընթացի տեխնոլոգիական օրինաչափությունների ուսումնասիրումն է:

Հետազոտվող պղնձային խտանյութը (%: 27,8 Cu, 0,7 Zn, 0,45 Pb, 30,2 Fe, 35,2 S) ենթարկվել է ռենտգենաֆազային վերլուծության՝ ДРОН-2,0 դիֆրակտագրով, K_{α} -Cu ճառագայթամբ: Ֆազերի վերծանումն իրականացվել է՝ նմանարկելով ստանդարտ նյութերի տվյալների դիֆրակտագիրը [1]: Նկ.1-ում բերված ռենտգենագրից հստակ երևում է, որ խտանյութի հիմնական սուլֆիդային բաղադրիչը խալկոպիրիտն է (CuFeS_2)՝ իրեն բնորոշ դիֆրակցիոն արտացոլումներով (0,301 նմ; 0,1846 նմ; 0,1589 նմ): Երկրորդը, ըստ քանակի, պիրիտն է (FeS_2), որը մշտապես ուղեկցում է խալկոպիրիտին: Օքսիդային բաղադրիչներից երևակված են SiO_2 -ը և MgO -ն, մնացած միներալները, այդ թվում՝ ոսկին ու արծաթը, ռենտգենագրի վրա չեն երևակված՝ իրենց փոքր քանակների պատճառով:

Խտանյութի տաքացման գործընթացը, նրանից գերազանցապես սուլֆատային բովվածքի ստացման տեխնոլոգիական պարամետրերի (ջերմաստիճան, տևողություն) հաստատագրման համար, ենթարկվել է ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության, որի արդյունքները բերված են նկ.2-ում: Հետազոտության նպատակն է պարզել, թե ինչպիսի ֆազային փոխազդեցությունների արդյունքում են սուլֆիդները վերածվում սուլֆատների, երբ պղնձային խտանյութը տաքացվում է օդում: Իսկ սուլֆատային բաղադրությամբ բովվածքը, ինչպես հայտնի է, ամենահարմար ելանյութն է տարրալուծման եղանակի կիրառմամբ՝ նրանում առկա արժեքավոր մետաղների համալիր կորզման համար, քանի որ սուլֆատները, ի տարբերություն սուլֆիդների, հիմնականում լուծվում են ջրում (օրինակ՝ CuSO_4 -ը, ZnSO_4 -ը, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ը և այլն):

Ելային խտանյութի միներալային կազմը զանգվածային բաժիններով հետևյալն է (%)՝ 76,33 CuFeS_2 , 1,8 Cu_2S , 1,01 ZnS , 14,4 FeS_2 , 0,5 PbS , 5,5 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$):

Խտանյութում առկա են նաև ոսկի և արծաթ ($2,6 \text{ g/տ Au}$, 46 g/տ Ag): Երկաթի բավականին մեծ պարունակությունը կարևորվում է կորզման նպատակահարմարության տեսանկյունից:



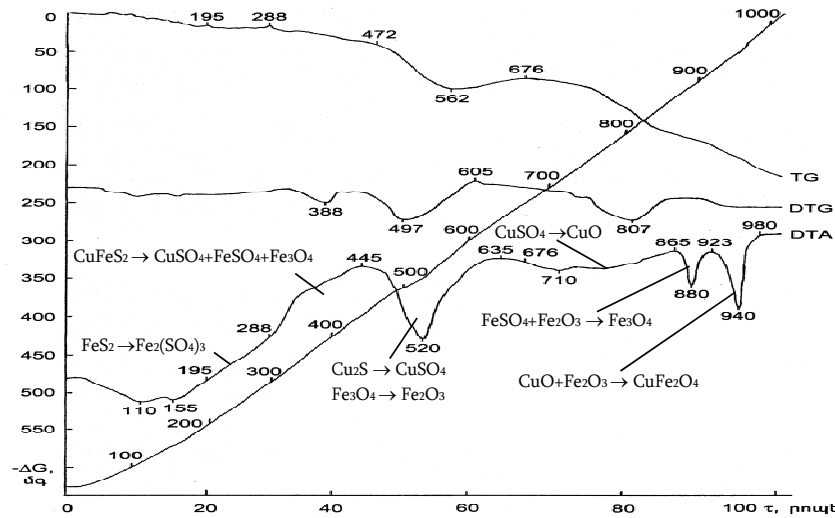
Նկ.1. Հետազոտվող պղնձային խտանյութի ռենտգենագիրը

Ջերմածանրաչափական հետազոտությունն իրականացվել է Q-1500 D մակնիշի սարքով (Հունգարիա): Նմուշում տեղի ունեցող գործընթացի կինետիկան ուսումնասիրվել է $20 \dots 1000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում՝ 10°C/րոպե տաքացման արագությամբ: Որպես համեմատական էտալոն ծառայել է 1250°C -ում թրծված ալյումինի օքսիդը: Բովված նմուշները նույնպես ենթարկվել են ռենտգենաֆազային վերլուծության: Ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության տվյալները համեմատվել են որոշակի ջերմաստիճաններում բովված արգասիքների ֆազային բաղադրությունների հետ (աղ.1):

Նկ.2-ում և աղ.1-ում բերված տվյալների վերլուծությունը թույլ է տալիս հաստատել, որ խտանյութի բովումն ընթանում է երկու փուլով:

Առաջին փուլում (ընդհուպ մինչև 676°C) ընթանում են սուլֆիդների օքսիդացման ռեակցիաները, որոնք բնութագրվում են ջերմանջատիչ էֆեկտներով: Համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում ($195 \dots 288^\circ\text{C}$) պիրիտն օքսիդանում է՝ գոյացնելով իր եռավալենտ սուլֆատը, որը, ինչպես հայտնի է, օժտված է բարձր օքսիդացնող ունակությամբ: Դրա շնորհիվ է, որ այդ նույն ջերմաստիճանային տիրույթում առավել կայուն խալկոպիրիտը օդամղված թթվածնի առկայությամբ քայքայվում է՝ գոյացնելով պղնձի և երկաթի երկվալենտ սուլֆատներ: Միաժամանակ, կարող է ընթանալ նաև խալկոպիրիտի աստիճանական փոխակերպումը Cu_2S և Fe_3O_4 սուլֆիդա-

օքսիդային խառնուրդի [2]: 480°C -ում ստացված բովվածքում մագնեթիտի առկայությունը հաստատագրված է մագնիսական վերլուծության մեթոդով [3]:



Նկ. 2. Սուլֆիդապրոծային խտանյութի բովվածքի ջերմաքիմիա. T - ջերմաստիճանը; TG - նմուշի զանգվածի փոփոխության կորը; DTG - զանգվածի փոփոխության դիֆերենցիալը; DTA - դիֆերենցիալ ջերմային վերլուծության կորը

Աղյուսակ 1

Որոշակի ջերմաստիճաններում մեկ ժամ տևողությամբ խալկոպիրիտային խտանյութի բովվածքից ստացված նմուշների ռենտգենաֆազային վերլուծության տվյալները

Նմուշի համարը	Բզոթերմային տաքացման ջերմաստիճանը, $^{\circ}\text{C}$	Հիմնական ֆազերը՝ ստացված բովվածքում (ըստ ռենտգենաֆազային վերլուծության տվյալների)
1	180	CuFeS_2 , FeS_2 , SiO_2 (քվարց)
2	280	CuFeS_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 (քվարց)
3	480	CuSO_4 , Cu_2S , FeSO_4 , Fe_3O_4 , SiO_2 (քվարց)
4	680	CuSO_4 , FeSO_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 (քվարց)
5	980	CuO , CuFe_2O_4 , Fe_3O_4 , SiO_2 (քվարց)

Երկրորդ փուլը (բարձր 676°C -ից) ընթանում է սուլֆատների քայքայման և ֆերիտագոյացման ռեակցիաներով, որոնք ջերմակլանիչ բնույթի են:

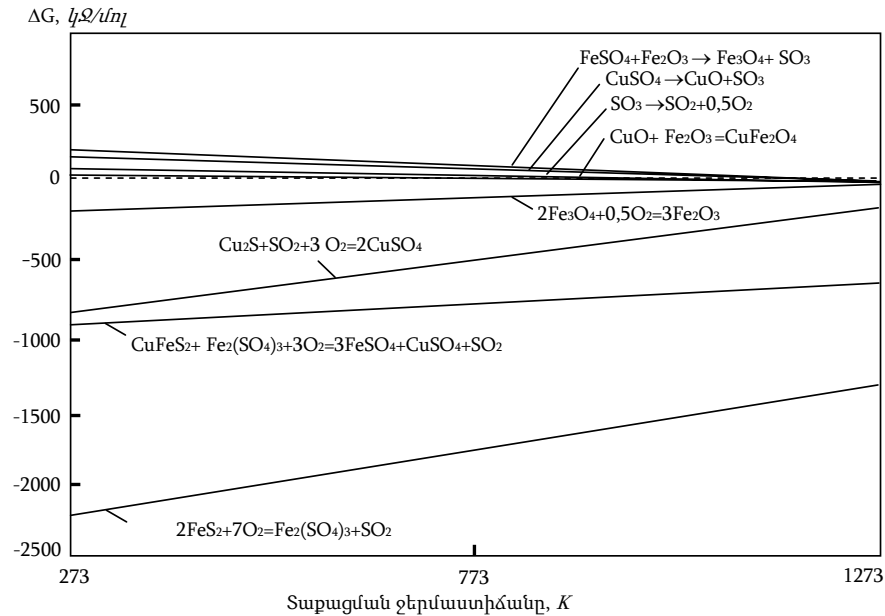
Աղ.2-ում բերված թերմոդինամիկական բնութագրերով գործընթացի ռեակցիաների համար կառուցված Գիբսի ազատ էներգիաների փոփոխության ջերմաստիճանային կախվածության գրաֆիկներից (նկ.3) հստակորեն հետևում է դրանց բոլորի ընթանալու թերմոդինամիկական հավանականությունը $273 \dots 1273 \text{ K}$ ջերմաստիճանային տիրույթում, ինչը հաստատագրվում է համապատասխան նմուշների ռենտգենաֆազային վերլուծության տվյալներով: Առավել մեծ հավանականությամբ է

օժտված պիրիտի օքսիդացման ռեակցիան, որի պինդ արգասիքը երկաթի եռավալենտ սուլֆատն է:

Աղյուսակ 2

Պղնձային խտանյութի ոչ հզոթերմային տաքացման ընթացքում տեղի ունեցող առավել հավանական ռեակցիաների թերմոդինամիկական բնութագրերը (հաշվարկումն ըստ [4-7]-ի)

Ջերմաստի- ճանային տիրույթը, °C	Հավանական ռեակցիաները	ΔG_T^0 -ի հավասար – րումները (կՋ/մոլ), $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$
<u>1-ին փուլ</u>		
195-288	$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$ (1)	$-2554,5 + 0,97 \cdot T$
195-520	$\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2 = 3\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2$ (2) $\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ [6]	$-1083,43 + 0,343 \cdot T$
520-676	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CuSO}_4$ (3) $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (4)	$-1162,48 + 0,75 \cdot T$ $-232,6 + 0,13 \cdot T$
<u>2-րդ փուլ</u>		
676-865	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$ (5)	$218,68 - 0,19 \cdot T$
865-923	$\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_3$ (6) $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$ (7)	$231,68 - 0,21 \cdot T$ $99,95 - 0,09 \cdot T$
923-980	$\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CuFe}_2\text{O}_4$ (8)	$20,23 - 0,011 \cdot T$



Նկ. 3. Պղնձային խտանյութի թրմական գործընթացի ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիայի փոփոխության ջերմաստիճանային կախվածության գրաֆիկները

Այս արգասիքի շնորհիվ խալկոպիրիտի՝ որպես առավել կայուն սուլֆիդի օքսիդացման ռեակցիան՝ պղնձի և երկաթի երկվալենտ սուլֆատների գոյացմամբ, սկսվում է բավականին ցածր ջերմաստիճաններում՝ 195°C -ից: Մինչդեռ առանց $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ի խալկոպիրիտի աստիճանական օքսիդացումը հնարավոր կլիներ միայն շատ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում [2]: Փորձերի հետագա ընթացքը ցույց է տալիս, որ ցածր ջերմաստիճանային փուլում գոյացած համեմատաբար անկայուն սուլֆատները ավելի բարձր ջերմաստիճաններում փոխակերպվում են պղնձի և երկաթի համապատասխան օքսիդների, որոնք պինդ ֆազային փոխազդեցությամբ գոյացնում են թույլ ձմբական թթվի լուծույթներում ամեննին չքայքայվող ֆերիտային միացություն:

Սակայն, ելնելով խնդրի նախապայմանից, խտանյութի բովման ջերմաստիճանը չպետք է բարձր լինի 676°C -ից, որպեսզի չքայքայվեն գոյացած հեշտ լուծվող սուլֆատները և չառաջանան դժվարլուծելի ֆերիտային միացություններ:

Որպես պղնձային խտանյութի սուլֆատացնող բովման օպտիմալ ջերմաստիճան ընտրվել է 650°C -ը: Բովման գործընթացի տևողությունը կախված է կիրառվող վառարանի տեսակից: Տվյալ դեպքում հարմար է ընտրել ելանյութի հետ միասին խոնավություն մատուցող <<եռացող շերտով>> վառարան [8], որում հնարավոր է մոտ 30 րոպեի ընթացքում ստանալ ամբողջովին սուլֆատացված բովվածք:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. ASTM Card File, ASTM.- Philadelphia, 1969.
2. **Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С.** Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии.- М.: Металлургия, 1984.- 160 с.
3. **Апаев Б.А.** Фазовый магнитный анализ сплавов.- М.: Металлургия, 1976.- 280 с.
4. **Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.** Справочник термодинамических веществ.- М.: Атомиздат, 1971.- 238 с.
5. **Кубашевски О., Олкокс С.Б.** Металлургическая термохимия.- М.: Металлургия, 1982.- 390 с.
6. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1991.- 432 с.
7. **Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции.-М.: Химия, 1978.- 360 с.
8. **Gosman G.I.** Pyrometallurgy of Gold// In: Extractive Metallurgy of Gold in South Africa/ Edited by G.G. Stanley.- V.1.- Johannesburg, 1978.-614 p.

ՀՊՃՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ). Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 19.03.2012:

Л.Е. САРГСЯН, А.М. ОГАНЕСЯН, Л.С. АВETИСЯН

**МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ
СУЛЬФАТАЦИИ СУЛЬФИДНО-МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА**

Выявлены межфазные взаимодействия и превращения, происходящие в сульфатирующем обжиге промышленного сульфидно-медного концентрата. Установлены оптимальные технологические параметры для получения преимущественного сульфатного продукта.

Ключевые слова: сульфидный концентрат, пирит, халькопирит, обжиг, сульфаты, ферритные соединения, оксиды, сульфатный огарок.

L.YE. SARGSYAN, A.M. HOVHANNISYAN, L.S. AVETISYAN

**THE PHASE INTERACTIONS AND CONVERSIONS THE SULPHATIZING
PROCESS OF SULPHIDE COPPER CONCENTRATE**

The phase interactions and conversions which take place in sulphatizing roasting process of commercial sulphide copper concentrate are revealed. The optimum technological parameters for obtaining the predominant sulphate product are established.

Keywords: sulphide concentrate, pyrite, chalcopyrite, roasting, sulphates, ferric compounds, oxides, sulphate roast calcine.