

Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Դ.Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

ՑԻՆԿԻ ԵՎ ԿԱԴՄԱՐԻ ԲԱՐՁՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ՊԴՆԱՅԻՆ
ԽՏԱՆՑՈՒԹԻ ԲՈՎՈՒՄԸ ՏԱՐԿԱԼՈՒԾՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Բերված են ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ պղնձային խտանյութի բովման գործընթացում տեղի ունեցող միջֆազային փոխազդեցությունների և փոխակերպումների հետազոտման արդյունքները: Որոշված են գերազանցապես պղնձ-ցինկ-կապար-սուլֆատային բովվածքի ստացման օպտիմալ տեխնոլոգիական ռեժիմները:

Առանցքային բառեր. մետաղ-սուլֆիդային խտանյութ, պիրիտ, խալկոպիրիտ, սֆալերիտ, գալենիտ, բովում, սուլֆատային բովվածք:

Ներածություն: Հանրապետության Շահումյանի հանքավայրում [1, 2] արդյունահանվող հանքանյութերը, ըստ էության, պղնձ-բազմամետաղային են: Դրանցից ստացվող պղնձի խտանյութերը, բացի պղնձից, պարունակում են նաև զգալի քանակությամբ ցինկ և կապար, որոնք գործնականում անտեսվում են ինչպես առևտրային գործարքներում, այնպես էլ պղնձի պիրոմետալուրգիայում: Նկատի ունենալով խտանյութերի արտադրության բազմատոննաժայռային, կարելի է հավաստել, որ նշված երկու օգտակար հանածոների անվերադարձ կորուստները տարեկան կտրվածքով նշանակալի են (մոտավոր հաշվարկներով՝ հազարավոր տոննաներ), ինչի պատճառը բազմամետաղային խտանյութերի համալիր վերամշակման տեխնոլոգիաների բացակայությունն է:

Աշխատանքը նվիրված է Կապանի հանքահարստացուցիչ ֆաբրիկայում արտադրվող ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ պղնձային խտանյութի ցածր-ջերմաստիճանային բովմամբ գերազանցապես սուլֆատային բովվածքի ստացման թերմոդինամիկական և տեխնոլոգիական պարամետրերի հետազոտմանը, նպատակ ունենալով դրա հետագա տարրալուծմամբ հնարավոր դարձնել ընտրողական ձևով լուծույթից ինչպես պղնձի, այնպես էլ ուղեկից մետաղների կորզումը (Zn, Pb, Fe և այլն): Ընդ որում, փորձարկվող խտանյութում ոսկու և արծաթի բարձր պարունակությամբ է հիմնավորվում նաև հիդրոմետալուրգիական եղանակով սուլֆատացված բովվածքից բազային գունավոր մետաղների և երկաթի ընտրողական կորզման հնարավորությունը:

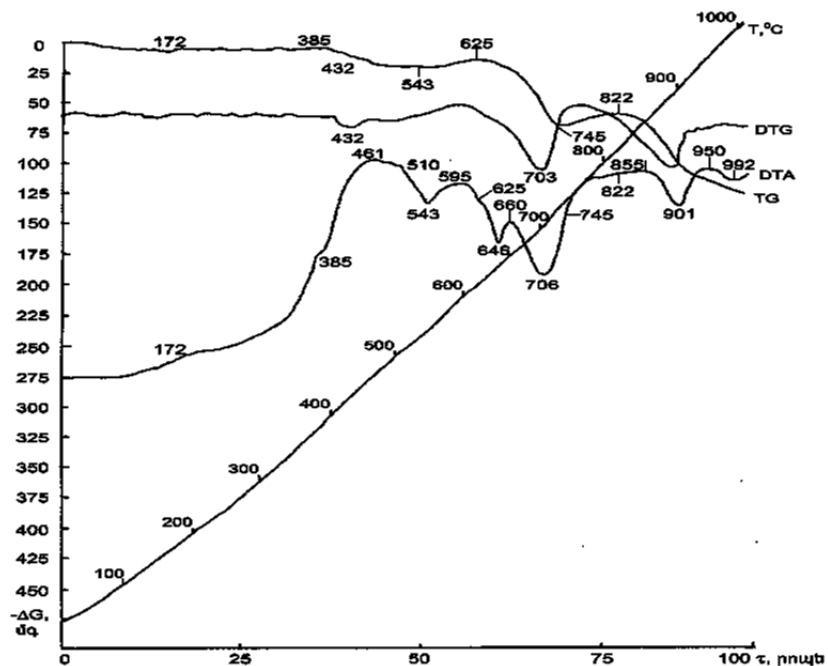
Հետազոտության մեթոդները: Խտանյութի բովման գործընթացի ջերմագրային հետազոտությունը 20-ից մինչև 1000 °C ջերմաստիճանային տիրույթում կատարվել է Q-1500 D մակնիշի դերիվատոգրաֆի (Հունգարիա) միջոցով: Բովված արգասիքների հիմնական ֆազային բաղադրությունը հետազոտվել է ստանդարտ ռենտգենաֆա-

գային վերլուծության եղանակով (դիֆրակտագրերի հանույթը և վերծանումը կատարվել են ՀՊՃՀ-ին կից ռենտգենաչափական լաբորատորիայում DPOH-2,0 դիֆրակտոմետրի միջոցով, $\text{Cu-K}\alpha$ ճառագայթամբ (ֆազերի վերծանումն ըստ [1] տվյալների): Մագնեթիտի առկայությունը բովված արգասիքներում ստուգվել է նաև մագնիսական վերլուծության մեթոդով [2]:

Հետազոտության արդյունքների քննարկումը: Փորձարկվող խտանյութի (56,1 % CuFeS_2 , 23,8 % FeS_2 , 6,1 % ZnS , 5,4 % PbS , 4,8 % SiO_2 , 1,5 % Al_2O_3 , 2,3 % $\text{CaO}+\text{MgO}$, 7,1 q/m Au և 102,5 q/m Ag) բովման գործընթացի ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծությունն իրականացվել է ոչ իզոթերմիկական տաքացման պայմաններում, նպատակ ունենալով պարզաբանելու էլանյութում պարունակվող հիմնական սուլֆիդային միներալների, այդ թվում՝ խալկոպիրիտի (CuFeS_2), սֆալերիտի (ZnS), գալենիտի (PbS), ինչպես նաև պիրիտի (FeS_2) ֆազային փոխակերպությունների և փոխազդեցությունների մեխանիզմը, ինչպես նաև հաստատագրելու գերազանցապես սուլֆատային բովվածք ստանալու օպտիմալ տեխնոլոգիական պարամետրերը: Ազատ լիցքի վիճակում 1,5 g զանգվածով փորձարկվող խտանյութի նմուշով բեռնված կորունդե բաց հալքանոթը, տեղադրված դերիվատագրի կշռող հարմարանքի լծակներից մեկի վրա ամրացված պլատին-պլատինառողիումե ջերմագույգի ծայրին, տաքացվել է վառարանային հանգույցում 10 $^{\circ}\text{C}/\text{րոպե}$ արագությամբ մինչև 1000 $^{\circ}\text{C}$: Այդ ընթացքում գրանցվել են ինչպես նմուշի զանգվածի փոփոխության (TG) ու դրա դիֆերենցիալի (DTG), այնպես էլ դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության (DTA) ջերմաստիճանային ֆունկցիաները: Որպես հաշվեկշռային էտալոն է ծառայել կշռքի մյուս լծակին ամրացված համեմատական ջերմագույգի ծայրին տեղադրված հալքանոթում բեռնված նույն զանգվածով 1250 $^{\circ}\text{C}$ - ում թրծված ալյումինի օքսիդը (Al_2O_3): Բովման գործընթացում տեղի ունեցող ռեակցիաների թերմոդինամիկական վերլուծությունը կատարվել է [3-5] տվյալներով:

Նկ.1-ում բերված ջերմագրերից երևում է, որ ռեակցիայի գոտում ջերմաստիճանի հաստատուն արագությամբ աճի պայմաններում խտանյութի բովման պրոցեսը, ընդհանուր առմամբ, բաղկացած է երեք հիմնական փուլերից:

Առաջին փուլն (ընդհուպ մինչև $\sim 625^{\circ}\text{C}$) ուղեկցվում է բացառապես ջերմանջատիչ էֆեկտներով, որոնք, ինչպես հայտնի է, բնորոշ են օքսիդացման ռեակցիաներին: Տվյալ դեպքում դրանք սուլֆիդային միներալների սուլֆատային փոխազդեցություններն են օդի թթվածնի, ինչպես նաև դրանց միջանկյալ արգասիքների (մասնավորապես, երկաթի եռավալենտ սուլֆատի) հետ: Երկրորդ փուլում ($\sim 625^{\circ}\text{C}$ - ից մինչև 820 $^{\circ}\text{C}$) գերիշխող են ջերմակլանիչ էֆեկտները, որոնք ակնհայտորեն պայմանավորված են առաջին փուլում գոյացած սուլֆատների ջերմային դիսոցման ռեակցիաներով: Իսկ երրորդ փուլում (820 $^{\circ}\text{C}$ – ից բարձր) առաջ եկած տարաբնույթ ջերմային էֆեկտները պայմանավորված են հիմնականում նախորդող փուլերում ընթացող ռեակցիաների արգասիքների (Fe_2O_3 , CuO , ZnO , PbO) փոխազդեցությամբ միմյանց միջև, ինչպես նաև դատարկ ապարների (հատկապես, SiO_2 -ի) հետ:

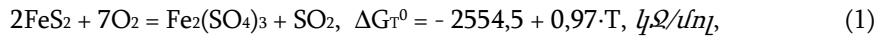


Նկ.1.1. Խտանյութի 1,5 գ զանգվածով նմուշի ոչ իզոթերմիկ պայմաններում տաքացման պրոցեսի ջերմագրերը. T – ջերմաստիճան, TG– նմուշի զանգվածի փոփոխություն, DTG– զանգվածի փոփոխության դիֆերենցիալ, DTA – դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության կորը

Պրոցեսի տարբեր ջերմաստիճանային տիրույթներում DTA, TG և DTG ջերմագրերի վրա ի հայտ եկած ջերմանջատիչ ու ջերմակլանիչ էֆեկտների, ինչպես նաև կախված ջերմաստիճանից՝ նմուշի զանգվածի նվազման կամ աճի ու դրանց դիֆերենցիալի (արագության) փոփոխման տվյալների համադրումը Cu-Zn-Pb-Fe-S-O համակարգի վերաբերյալ սուլֆիդների, սուլֆատների, օքսիդների, գազային արգասիքների ու դրանց միջև հավանական փոխազդեցությունների թերմոդինամիկական բնութագրերի հետ թույլ է տալիս առաջին (որոշիչ), երկրորդ ու երրորդ փուլերում տեղի ունեցող ֆիզիկաքիմիական փոխակերպությունների առավել հավանական մեխանիզմը մեկնաբանել հետևյալ կերպ:

Նմուշի զանգվածի նվազումը ~1,5 % - ի չափով 20...172 °C տիրույթում (տե՛ս TG ջերմագրի վրա), ակնհայտորեն, արդյունք է ադսորբված խոնավության, ինչպես նաև հիդրատացված ջրի հեռացմանը ելանյութից: Գոլորշիացումը, ինչպես հայտնի է, ջերմակլանիչ պրոցես է, ինչը արտահայտված է DTA ջերմագրի վրա համապատասխան գոգավորությամբ:

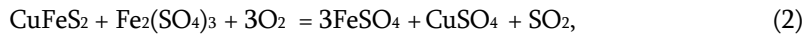
Առաջին խոշոր ջերմանջատիչ էֆեկտը 172...543 °C տիրույթում (461 °C էքսոթերմումով), ակնհայտորեն, պայմանավորված է երկաթի եռավալենտ սուլֆատի գոյացմամբ պիրիտի օքսիդացման ռեակցիայով՝



որը, ինչպես երևում է DTA ջերմագրի ցածրջերմաստիճանային տեղամասից, առավել ինտենսիվորեն է ընթանում՝ սկսած 385 °C-ից, և ուղեկցվում է նմուշի զանգվածի զգալի նվազմամբ (SO₂ գազի հեռացման պատճառով):

Այս ռեակցիան, թերևս, ամենակարևորն է այն առումով, որ ընթանում է շատ մեծ ջերմանջատիչ էֆեկտով, իսկ դա նշանակում է, որ բովման պրոցեսը կարող է շարունակվել ավտոգեն ռեժիմում, առանց արտաքին ջերմության ծախսի:

Մյուս կողմից, պիրիտի օքսիդացման (1) ռեակցիայի հետևանքով գոյացած երկաթի եռավալենտ սուլֆատը շատ ուժեղ օքսիդիչ է, որի շնորհիվ այն, թթվածնի հետ միասին, ինտենսիվորեն օքսիդացնում է բովախառնուրդում առկա առավել կայուն միներալ հանդիսացող խալկոպիրիտը՝ ըստ [6]-ում հիմնավորված հետևյալ ռեակցիայի.

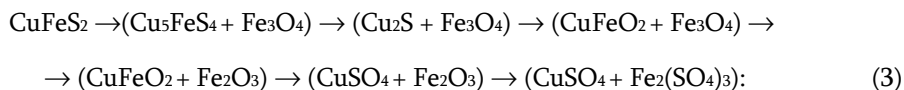


$$\Delta G_T^0 = -1083,43 + 0,343 \cdot T, \text{ կՋ/մոլ},$$

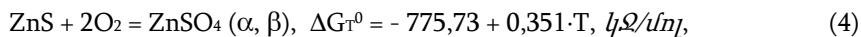
որի պինդ ֆազային արգասիքները ջրում լուծելի սուլֆատներ են:

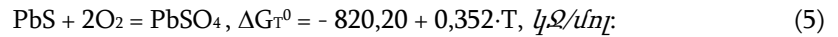
Ընդ որում, (2) ռեակցիայի շնորհիվ զգալիորեն ակտիվանում է պրոցեսը, ինչի ապացույցը 209 նմուշի զանգվածի նվազման արագության կտրուկ մեծացումն է 432 °C-ի շրջակայքում (տե՛ս TG և DTG կորերի համապատասխան հատվածները): Ակնհայտ է, որ (2) փոխազդեցությունը (1)-ի հետ համատեղ կարող է գործել այնքան ժամանակ, քանի դեռ բովախառնուրդում առկա է պիրիտի օքսիդացման հետևանքով գոյացող Fe₂(SO₄)₃-ը, որն ըստ հաշվարկի ավելի քիչ է, քան ամբողջ խալկոպիրիտի սուլֆատացման համար անհրաժեշտ քանակությունը: Ուստի DTA կորի վրա ի հայտ եկած բեկվածքը 510 °C-ում, իրավացիորեն, վերագրվում է նշված ռեակցիաների միաժամանակ ավարտին:

Դժվար չէ հաստատել, որ այս փուլում խալկոպիրիտի մնացած մասի սուլֆատացումը զուգահեռաբար տեղի է ունենում նրա աստիճանական քայքայման սխեմայով (ի համապատասխան Cu-Fe-S-O համակարգի բաժնեճնշումային դիագրամի [7])՝

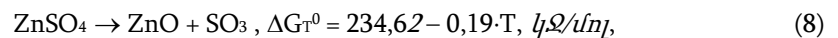
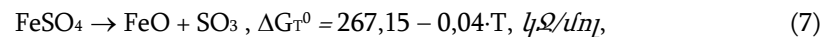
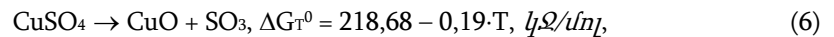


543...625 °C տիրույթում նկատվում է նմուշի զանգվածի ավելացում (տե՛ս TG կորի համապատասխան հատվածը), և միաժամանակ DTA ջերմագրի վրա ի հայտ է գալիս նոր ջերմանջատիչ էֆեկտ, որը, ակնհայտորեն, պայմանավորված պետք է լինի սֆալերիտի ու գալենիտի համատեղ սուլֆատային փոխակերպմամբ ըստ հետևյալ թերմոդինամիկորեն հավանական ռեակցիաների.

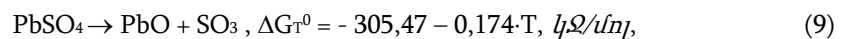




Երկրորդ փուլի 625...745 °C ջերմաստիճանային տիրույթում DTA ջերմագրի վրա ի հայտ եկած երկու ջերմակլանիչ էֆեկտները՝ 646 °C և 706 °C էքսոտրեմալ արժեքներով, ակնհայտորեն, արդյունք են առաջին փուլում գոյացած պղնձի, երկաթի և ցինկի սուլֆատների ջերմային քայքայման (որն առաջ է բերում նմուշի զանգվածի բավականին մեծ չափով նվազում) ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝

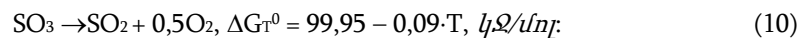


Իսկ միջանկյալ ջերմանջատիչ էֆեկտը 660 °C մաքսիմումով կարելի է բացատրել (5) ռեակցիայով գոյացած կապարի սուլֆատի ջերմային դիսոցմամբ՝

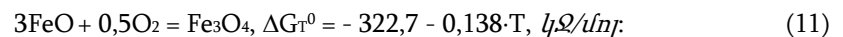


որը նույնպես ուղեկցվում է զանգվածի համապատասխան նվազմամբ:

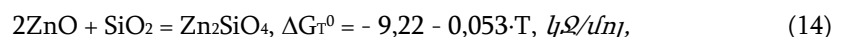
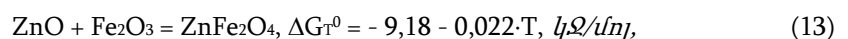
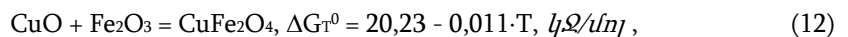
Սուլֆատների ջերմային դիսոցման ռեակցիաների հետևանքով անջատված ծծմբական գազն իր հերթին քայքայվում է ըստ հետևյալ ջերմակլանիչ ռեակցիայի՝



Երրորդ փուլի 745...822 °C տիրույթում նկատվող նմուշի զանգվածի ավելացումը (տե՛ս TG կորը), համապատասխան ջերմանջատիչ էֆեկտով, DTA ջերմագրի վրա կարելի է բացատրել երկաթի երկվալենտ օքսիդի վերաօքսիդացմամբ մինչև մագնեթիտի ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝



Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում պինդ ֆազային դիֆուզիայի հետևանքով գոյանում են դժվարլուծելի ֆերիտներ ու սիլիկատներ՝ ըստ հետևյալ հայտնի ռեակցիաների.



որոնց արդյունքում բացառվում է նմուշի զանգվածի որևէ չափի փոփոխություն:

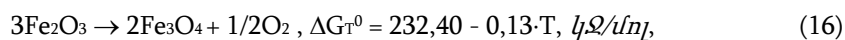
Ջերմակլանիչ էֆեկտը DTA ջերմագրի վրա 855...950 °C տիրույթում և դրան համապատասխան TG կորի վրա արձանագրված շարունակական զանգվածանվազումը բարձր ջերմաստիճաններում կարող են վերագրվել (9) ռեակցիայի

հետևանքով գոյացած կապարի երկվալենտ օքսիդի ($T_{\text{հալմ.}} = 886^{\circ}\text{C}$ [8]) հալման և դանդաղ գոլորշիացման պրոցեսներին՝



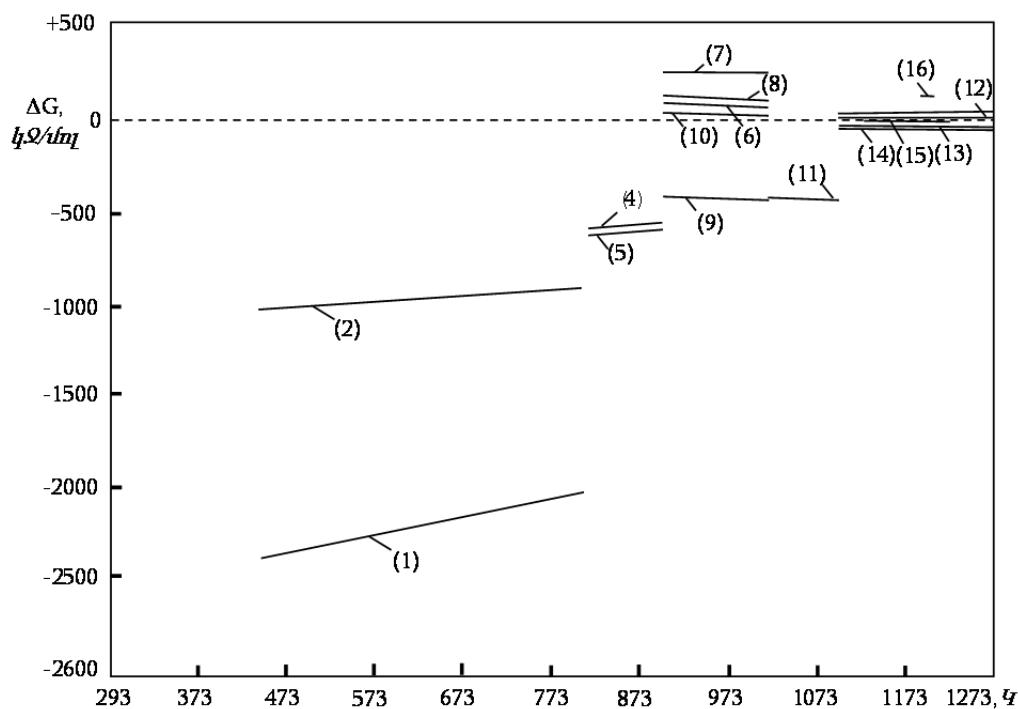
Այդ բաղադրիչի հալումը նպաստում է նաև բովված արգասիքի եռակալմանը հեղուկ ֆազի մասնակցությամբ [9]:

Վերջին ոչ շատ խորը ջերմականիչ էֆեկտը 992°C – ի շրջակայքում բացատրվում է մնացորդային հեմաթիտի փոխակերպումով մագնեթիտի՝



ինչը հաստատված է մագնիսական վերլուծության եղանակով [2]:

Վերը քննարկված բոլոր ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն հավանական են (նկ. 2): Դա հատկապես նշանակալի է սուլֆատագոյացման (1)-(5) ռեակցիաների համար, քանի որ դրանց ազատ էներգիայի արժեքները հետազոտված ջերմաստիճանային տիրույթում մնում են կայուն բացասական:

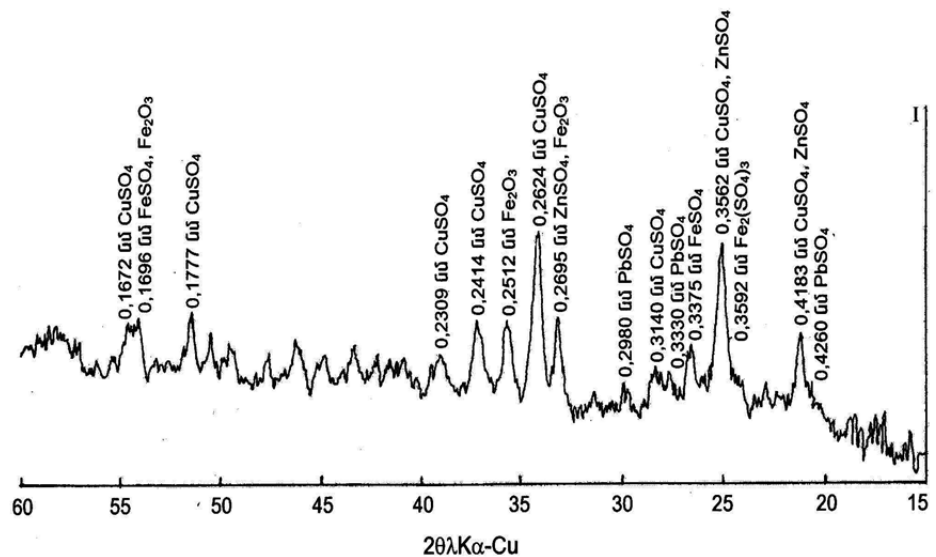


Նկ. 2. Ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ պղնձային խտանյութի բովման գործընթացի ռեակցիաների ազատ էներգիայի ջերմաստիճանային կախվածության գրաֆիկները $20 \dots 1000^{\circ}\text{C}$ տիրույթում

Այսպիսով, բովման պրոցեսի առաջին փուլում գոյացած պղնձի, ցինկի ու կապարի, ինչպես նաև երկաթի սուլֆատները երկրորդ փուլում ենթարկվում են ջերմային դիսոլյուցիայի, առաջ բերելով համապատասխան օքսիդներ, որոնք, ավելի բարձր ջերմաստիճաններում (երրորդ փուլում) փոխազդելով միմյանց հետ պինդ ֆազային ռեակցիաներով (բացառությամբ կապարի օքսիդի), գոյացնում են ֆերիտային ու սիլիկատային միացություններ, իսկ փոխազդեցության մեջ չմտած ավելցուկային արգասիքները պահպանվում են պարզ օքսիդների տեսքով: Այս փուլում կապարի երկվալենտ օքսիդը հալվում է, գոլորշիանում ու հեռանում ռեակցիայի գոտուց:

Սակայն, ելնելով խնդրի նախապայմանից, այսինքն՝ ելանյութի բաղադրության մեջ մտնող պղնձի, ինչպես նաև ուղեկից ցինկի ու կապարի հարմարավետ կորզման համար հիդրոմետալուրգիական եղանակի կիրառման նպատակահարմարության ապահովման տեսակետից, բովման պրոցեսի արգասիքը պետք է պարունակի առավելապես սուլֆատային արգասիքներ, որի համար խտանյութի բովման ջերմաստիճանը չպետք է բարձր լինի 625°C -ից, որպեսզի չքայքայվեն գոյացած հեշտ լուծվող սուլֆատները, ինչպես նաև չառաջանան դժվարլուծելի ֆերիտներ ու սիլիկատներ:

Որպես պղնձային խտանյութի սուլֆատացնող բովման օպտիմալ ջերմաստիճան է ընտրվել 570°C -ը: Այդ ջերմաստիճանում 30 րոպե տևողությամբ իզոթերմիկ պայմաններում ստացված վերստուգիչ բովվածքի ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքները (նկ. 3) ցույց են տալիս, որ այն իր բաղադրությամբ հիմնականում սուլֆատային է (ջրում լուծելի CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 սուլֆատներ են, բացառությամբ PbSO_4 -ի, որը լուծելի է NaCl -ի լուծույթում):



Նկ. 3. $570 \pm 10^{\circ}\text{C}$ – ում 30 րոպե տևողությամբ իզոթերմիկ պայմաններում ստացված բովվածքի դիֆրակտագիրը

Բովվածքում որոշ քանակի հեմաթիտի առկայությունն առանձնակի բարդություն չի ներկայացնում, քանի որ հիդրոմետալուրգիական եղանակով սուլֆատային բաղադրիչների կորզումից հետո մնացած սորախցուկից դրան համապատասխանող երկաթաբաժինը կարող է կորզվել ավանդական փոշեմետալուրգիական եղանակով:

Եզրակացություններ

1. Հիդրոմետալուրգիական վերամշակման նպատակով ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ պղնձային խտանյութի բովման ցածրջերմաստիճանային փուլում գոյացող ջրում լուծելի սուլֆատներն ավելի բարձր ջերմաստիճաններում հակված են դիսոցվելու՝ առաջ բերելով օքսիդներ, ֆերիտային և սիլիկատային միացություններ, որոնք դժվարլուծելի են նույնիսկ քիմիական ազդանյութերով:

2. Առավելապես սուլֆատային բովվածք ստանալու համար խտանյութի բովման ջերմաստիճանը չպետք է գերազանցի սուլֆատ $\rightarrow$ օքսիդ փոխակերպման ջերմաստիճանը: Պրոցեսի օպտիմալ ջերմաստիճան է ընտրված 570°C -ը: Որպես բովման ազդեգատ է երաշխավորված խոնավացված խտանյութի մատուցմամբ զործող <<եռացող շերտով>> վառարանը [10], որի դեպքում պրոցեսի տևողությունը հնարավոր է հասցնել մինչև 15...30 րոպեի:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. ASTM Card File, ASTM.- Philadelphia, 1969.
2. **Апаев Б.А.** Фазовый магнитный анализ сплавов.- М.: Металлургия, 1976.- 280 с.
3. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник.- Л.: Химия, 1991.- 432 с.
4. **Кубашевски О., Олкокк С.Б.** Металлургическая термехимия.- М.: Металлургия, 1982.- 390 с.
5. **Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции.- М.: Химия, 1978.- 360 с.
6. **Sargsyan L.Ye., Hovhannisyan A.M., Antashyan G.G.** The phase conversions and interactions in a sulphide polymetallic concentrate during non-isothermal roasting process //Research Journal of the ooi Junior Academy, Transactions on Material Science (USA).- 2009.- V.9, № 1.- P. 37-43.
7. **Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С.** Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии.- М.: Металлургия, 1984.-160 с.
8. Справочник термодинамических веществ / **Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский.**- М.: Атомиздат, 1971.- 238 с.
9. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия.- М.: Металлургия, 1980.- 495 с.
10. **Gosman G.I.** Pyrometallurgy of Gold // Extractive Metallurgy of Gold in South Africa / Edited by G.G. Stanley.- V.1.- Johannesburg, 1978.- 614 p.

ՀՊՀՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ): Նյութը ներկայացված է խմբագրություն 10.03.2013:

А.М. ОГАНЕСЯН, Д.Г. ВАРДАНЯН

**ОБЖИГ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ЦИНКА И СВИНЦА ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

Приведены результаты изучения межфазных взаимодействий и превращений, происходящих в процессе обжига медного концентрата с повышенным содержанием цинка и свинца. Определены оптимальные технологические режимы получения преимущественно медь-цинк-свинец-сульфатного огарка.

Ключевые слова: металл-сульфидный концентрат, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, обжиг, сульфатный огарок.

A.M. HOVHANNISYAN, D.G. VARDANYAN

**ROASTING THE COPPER CONCENTRATE WITH HIGH CONTENT OF ZINC AND
LEAD FOR LEACHING**

The results of the study of interphase interactions and conversions taking place in the roasting process of copper concentrate with high content of zinc and lead are introduced. Optimal technological regimes for obtaining mainly copper-zinc-lead- sulphate roast calcine are determined.

Keywords: metal-sulphide concentrate, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galenite, roasting, sulphate roast calcine.