

Լ.Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Դ.Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ԿՈՐՁՈՒՄԸ ՊՂԻՆՁ-ՑԻՆԿ-ԿԱՊԱՐԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԱՏԱՑՎԱԾ ԲՈՎՎԱԾՔԻ ՏԱՐԲԱԼՈՒԾՄԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ

Ներկայացված են ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ սուլֆիդապղնձային խտանյութի սուլֆատացված բովվածքի տարրալուծման լուծույթից պղնձի կորզման տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված Cu^{2+} - Zn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O սուլֆատ-թթվային լուծույթից պղնձի ընտրողական կորզման գործընթացում ցեմենտացիայի եղանակի գերակայության նպատակահարմարությունը:

Առանցքային բառեր. սուլֆիդապղնձային խտանյութ, տարրալուծման սուլֆատ-թթվային լուծույթ, ցեմենտացիա, ընտրողական կորզում:

Ներածություն. Հետազոտության համար որպես ելանյութ հանդիսացող՝ ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ տեղական պղնձային խտանյութի սուլֆատացված բովվածքի 2 %-անոց ծծմբաթթվային տարրալուծման լուծույթում պղինձը, երկաթը և ցինկը առկա են բացարձակապես իրենց սուլֆատների տեսքով (CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4), որը, ինչպես հայտնի է, բարենպաստ պայման է՝ հիդրոմետալուրգիական եղանակներով այդ մետաղների արդյունավետ կորզման համար:

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել նշված լուծույթից անկորուստ ձևով դրանում պարունակվող արժեքավոր մետաղներից պղնձի ընտրողական կորզման գործընթացը և հաստատագրել դրա օպտիմալ տեխնոլոգիական պարամետրերը՝ ստանդարտ որակի մետաղարտադրանքի ստացման համար:

Փորձարկման մեթոդները. Մետաղական իոնների կոնցենտրացիաները լուծույթներում չափվել են ատոմա - աբսորբցիոն սպեկտրասկոպիայի մեթոդով (AAS): Հիմնական և օժանդակ բաղադրիչների պարունակությունները պինդ արգասիքներում որոշվել են քիմիական և էմիսիոն-սպեկտրալ վերլուծության եղանակներով: Պինդ նյութերի ֆազային բաղադրություններն ուսումնասիրվել են ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության մեթոդով:

Հետազոտության արդյունքների քննարկումը. Հաշվի առնելով հետազոտվող լուծույթի բավականին բարդ կազմությունը (աղ.1 [1]), ինչպես նաև դրանում պարունակվող որոշ մետաղ-իոնների վերականգնման ռեակցիաների ստանդարտ պոտենցիալների զգալի մոտիկությունը (օրինակ, $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}} = 0,340$ Վ, իսկ $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}^{2+}} = 0,771$ Վ [2])՝ որպես վերականգնիչ կողմից ռեակցիայի լիարժեք ընտրողականությանը խանգարող գործոն՝ լուծույթից առաջին հերթին պղնձի ընտրողական կորզման գործընթացը հետազոտվել է երկու տեխնոլոգիական տարբերակների՝ <<էքստրակցիա-ռեէքստրակցիա>> և <<ցեմենտացիա>> մեթոդների հա-

մադրամբ՝ դրանց արդյունքների հիման վրա արտադրական պայմանների համար առավել օպտիմալ գործընթացի երաշխավորման նպատակով:

Աղյուսակ 1

Տարրալուծման հեղուկ արգասիքի (մայրակ-լուծույթի) իոնային բաղադրությունը

Իոնների կոնցենտրացիաները սուլֆատացված բովվածքի տարրալուծման լուծույթում (գ/լ)				
Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺ և այլ Pb-իոն
19,38	4,08	20,90	0,98	չեն հայտնաբ.*

* Ելանյութ-խտանյութի երրորդ (ըստ արժեքի) բաղադրիչը՝ կապարը, նախապես կորզվել է բովվածքի թթվային տարրալուծման սորախցուկից հատուկ տեխնոլոգիայով (տե՛ս [1]):

Գիտափորձի առաջին փուլում, էքստրակցիայի-ռեէքստրակցիայի եղանակով [3] լուծույթում առկա Cu²⁺ իոնների կորզման փորձերում, ժամանակակից պրակտիկայում հայտնի <<aldoximes-ketoximes>> դասի օրգանական էքստրագենտների [4, 5] դժվարամատչելիության պատճառով, դրանց փոխարեն օգտագործվել են զտված բուսական յուղեր (ձիթապտղի, եգիպտացորենի, սոյայի, արևածաղկի), որոնք ըստ [6] արտոնագրի հեղինակների, պղնձի երկվալենտ իոնների նկատմամբ նույնպես օժտված են բարձր կատիոնափոխանակիչ ընտրողականությամբ այլ մետաղների (հատկապես երկաթի) իոններ պարունակող ջրային միջավայրերում: Այդ նպատակով սկզբում պղինձը կորզվել է 8 գ/լ Cu²⁺, 8 գ/լ Fe²⁺, 0,5 գ/լ Fe³⁺ և 4 գ/լ Zn²⁺ բաղադրությամբ մոդելային ջրային լուծույթից, որի պատրաստման համար օգտագործվել են ռեակտիվային CuSO₄·5H₂O, ZnSO₄·7H₂O և FeSO₄·7H₂O, ինչպես նաև տեխնիկական մաքրությամբ Fe₂(SO₄)₃ սուլֆատներ: 200-ական մլ ծավալով լուծույթի փորձանմուշներին ավելացվել է 80-ական մլ ծավալով էքստրագենտ (բուսական յուղ) և խառնվել 4,5 ժամ տևողությամբ մթնոլորտային ճնշման և սենյակային ջերմաստիճանի պայմաններում, խառնուրդի pH–ը պահելով 10,5...11,0 սահմաններում (NaOH-ի պարբերաբար ներմուծմամբ): Էքստրակցիայից հետո խառնուրդները թողնվել են հանգստանալու 24 ժամ/վա ընթացքում, որպեսզի օրգանական և ջրային ֆազերը առանձնանան միմյանցից: Հանգստից հետո փորձանոթների վերին մակարդակներում կուտակված օրգանական ֆազերը (Cu²⁺ իոններով հագեցած էքստրագենտները) խնամքով անջատվել են ջրային ֆազերից: AAS մեթոդով չափվել են Cu²⁺-իոնների մնացորդային կոնցենտրացիաները ջրային ֆազերում, և յուրաքանչյուր փորձի համար որոշվել է էքստրակցիայի ժամանակ Cu²⁺ իոնների բաշխման գործակիցը՝

$$D_{բաշխ} = C_{օրգ} / C_{ջր}, \quad (1)$$

որտեղ C_{օրգ.}–ն օրգանական ֆազ անցած պղնձի կոնցենտրացիան է, C_{ջր.} –ը՝ ջրային ֆազում մնացած պղնձի կոնցենտրացիան:

Պղնձի ռեէքստրակցիան Cu²⁺ իոններով հագեցած օրգանական մասից իրակացվել է թորած ջրով պատրաստված ուժեղ ծծմբաթթվային լուծույթով (230 գ/լ H₂SO₄)

միատեսակ ջերմաստիճանային և ժամանակային պայմաններում: Ընդ որում, ռե-
էքստրակցիայի լուծույթի ծավալը վերցվել է 2 անգամ ավելի պակաս (100 մլ), քան
էքստրակցիայի լուծույթինը, որպեսզի ապահովված լինի նրանում պղնձի հարմար
կոնցենտրացիա՝ հետագա էլեկտրակորզման համար: Պղնձի իոններից բեռնաթափ-
ված էքստրագենտների հեռացումից հետո ստացված ջրային ֆազերում (ռեէքս-
տրակտներում) AAS վերլուծության մեթոդով չափվել են Cu^{2+} իոնների կոնցենտրա-
ցիաները: Երկաթի ու ցինկի իոնների առկայությունը նրանցում պարզաբանվել է
որակական քիմիական վերլուծության միջոցով:

Ցեմենտացիայի (քիմիական նստեցման) եղանակով [7] ելային լուծույթից (տե՛ս
աղ.1) պղնձի անմիջական կորզումը՝



ռեակցիայով կատարվել է երկաթի տաշեղների միջոցով (սենյակային ջերմաստի-
ճանում, լուծույթի անընդհատ խառնումով 30 րոպեի ընթացքում): Ցեմենտատը
(պղնձափոշին) առանձնացվել է երկաթյա տաշեղներից ու լուծույթից՝ տղմաթափ-
ման և ֆիլտրման միջոցով, լվացվել է 0,5%-անոց ծծմբաթթվային լուծույթով (տեսքի
պայծառացման համար), այնուհետև մաքրվել է 2% - անոց սոդայի (Na_2CO_3) լուծույ-
թով և չորացվել 110 °C-ում 2 ժամվա ընթացքում: Ստացված պղնձափոշին ենթարկ-
վել է ռենտգենակառուցվածքային և էմիսիոն-սպեկտրալ վերլուծության: Պղնձի
կորզումից հետո ֆիլտրված լուծույթում որոշվել է Cu^{2+} իոնների մնացորդային կոն-
ցենտրացիան, և հաշվվել է պղնձի ցեմենտացիայի (կորզման) գործակիցը.

$$K_{\text{Cu-ցեմ.}} = M_{\text{Cu-ցեմ.}} / M_{\text{Cu-զր.}}, \quad (3)$$

որտեղ $M_{\text{Cu-ցեմ.}}$ -ը մաքուր պղնձափոշու զանգվածն է ցեմենտատում, $M_{\text{Cu-զր.}}$ -ը՝
պղնձի ընդհանուր զանգվածը ելային ջրային լուծույթում: Վերլուծությունների և
հաշվարկների արդյունքները բերված են աղ.2-ում:

Էքստրակցիայի և ցեմենտացիայի եղանակներով ստացված փորձնական արդ-
յունքների համադրությունը ցույց է տալիս, որ սկզբունքորեն այդ երկուսն էլ կիրա-
ռելի են սուլֆատ-թթվային լուծույթներից պղնձի կորզման համար: Ընդ որում, կա-
րելի է հաստատագրել, որ այդ գործընթացի համար լավագույն էքստրագենտ է
եզիպտացորենի յուղը՝ $D_{\text{բաշխ.}} = 1599$ ցուցանիշով (վատագույն էքստրագենտը սոյայի
յուղն է, որի դեպքում $D_{\text{բաշխ.}} = 65$), ինչը համեմատելի է գրականության մեջ առկա
սովյալների հետ [6]: Երկաթով ցեմենտացիայի դեպքում պղնձի կորզման գործակիցը
հասնում է 99,1% -ի, որը նույնպես լիովին ընդունելի ցուցանիշ է մետաղի նվա-
զագույն կորստի ապահովման տեսակետից:

Էքստրակցիայի և ցեմենտացիայի մեթոդներով Cu^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O լուծույթներից պղնձի կորզման տվյալների համադրությունը

Էքստրակցիայի կամ ցեմենտա- տորի տեսակը	Էքստրակցիա կամ ցեմենտացիա		Ռեէքստրակցիա կամ ֆագերի բաժանում		Cu^{2+} իոն. մնացորդ. կոնցենտ. լուծույթում (q/l)*	Երկաթի առկայությ. էքստրակ- տում	Ցինկի առկայությ. էքստրակ- տում	D _{բաշխ.} կամ K _{ցեմ.}
	Լուծույթի pH	Տոկոս, ժամ	Լուծույթի pH	Տոկոս, ժամ				
Արևածաղկի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,070	Շատ	Շատ	113
Սոյայի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,120	Շատ	Շատ	65
Ձիթապտղի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,020	Շատ	Քիչ	399
Եգիպտացորենի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,005	Շատ	Քիչ	1599
Ցեմենտացիա երկաթի տաշեղ- ներով	5,5...6,5	0,5	Պղնձի առանձ- նացում, լվացում, չորաց.		0,180	-	-	0,991

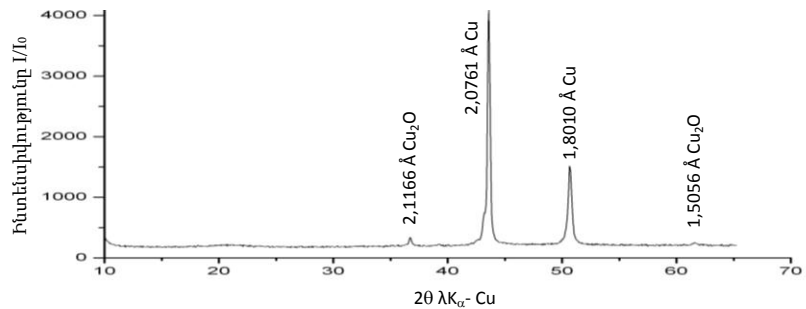
*Վերլուծությունները կատարվել են ԼՄԻ ՓԲԸ-ում:

Սակայն էքստրակտների բաղադրությունների վերլուծությունից պարզվում է, որ նրանցում առկա է շատ կամ քիչ քանակությամբ երկաթ, ինչպես նաև ցինկ, որոնք, անշուշտ, կարող են հետագա էլեկտրոլիզի ժամանակ աղտոտել պղնձի կաթոդային նստվածքը: Դրանից հետևում է, որ էքստրակցիայի մեթոդով (համենայնդեպս՝ եգիպտացորենի յուղով) հնարավոր է Cu^{2+} - Zn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O համակարգի լուծույթներից պղինձը կորզել գրեթե ամբողջությամբ, բայց ոչ լիարժեք մաքուր վիճակում: Ակնհայտ է, որ առաջին հերթին դրան խանգարում են լուծույթում առկա Fe^{3+} իոնները, որոնք, փոխազդելով լուծույթի pH-ը կարգավորող NaOH -ի հետ, ընդունակ են $\text{Fe}(\text{OH})_3$ թաղանթներ գոյացնելու օրգանական մասի մակերեսին, իսկ Zn^{2+} իոնները, իրենց հերթին, հավանաբար, լուծված օդի թթվածնի շնորհիվ մասնակիորեն օքսիդանում են՝ գոյացնելով $\text{Zn}(\text{OH})_2$ թաղանթներ:

Մինչդեռ արդյունքներից երևում է, որ ցեմենտացիայի պրոցեսը գերծ է նշված թերություններից, ինչը, ակնհայտորեն, պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ այս դեպքում ցինկը չի կարող խանգարել պղնձի քիմիական վերականգնմանը երկաթով, քանի որ շատ մեծ է Cu^{2+} և Zn^{2+} իոնների վերականգնման ռեակցիաների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությունը (համապատասխանաբար -0,763 Վ և 0,340 Վ), առավել ևս երկաթը խանգարիչ չէ, քանի որ ինքն է պղնձի նստեցնողը (ցեմենտատորը):

Փորձի տվյալներով, երկաթի տաշեղներով պղնձի ցեմենտացման (կորզման) գործակիցը հասնում է 99,1 %, ինչը լիովին ընդունելի ցուցանիշ է:

Ռեէքստրակցիայի և ցեմենտացիայի վերլուծության (DPOH-2,0 , CuK_α -ճառագայթում) տվյալներով (նկ.)՝ ելային լուծույթից ցեմենտացիայի եղանակով կորզված պղինձն ունի միաֆազ կատարյալ կենտրոնանիստ խորանարդային ցանցով բյուրեղային կառուցվածք (ռենտգենագրի վրա Cu_2O -ի փոքր ինտենսիվությամբ դիֆրակցիոն զոնների առկայությունը պղնձափոշու ոչ բավարար մաքրման պատճառով է):



Նկ. Ցեմենտացիայի եղանակով ստացված պղնձափոշու ռենտգենագիրը (դիֆրակտոգրամի հանույթը և ֆազերի բնորոշ զծերի նմանարկումն ըստ [8] տվյալների կատարված է ՀՊՀՀ ռենտգենաչափական լաբորատորիայում)

Էմիսիոն-սպեկտրալ վերլուծության տվյալներով (աղ.3) ստացված պղնձափոշին իր մաքրությամբ չի զիջում նմանատիպ ստանդարտ նմուշներին [9]:

Աղյուսակ 3

Ստացված պղնձափոշու էմիսիոն-սպեկտրալ վերլուծության արդյունքները *

Պղնձափոշու տեսակը	Cu ընդհ., %	Խառնուրդների պարունակությունը, %						
		Sb	As	Fe	Pb	S	O	Zn
Փորձարարական	99,5	-	0,001	0,018	0,03	0,01 (SO ₄ ²⁻)	0,005	հետքեր
ПМС-В ГОСТ 4960-75	99,5	0,005	0,003	0,018	0,05	0,01 (SO ₄ ²⁻)	0,005	-
ПМС-Н ГОСТ 4960-75	99,5	0,005	0,003	0,060	0,05	0,01 (SO ₄ ²⁻)	0,50	-

*Վերլուծությունները կատարվել են ՀՀ ԳԱԱ ԵԳԻ լաբորատորիայում:

Հետազոտված Cu²⁺-Zn²⁺-Fe²⁺-Fe³⁺-SO₄²⁻-H₂O տարրալուծման լուծույթից պղնձի արդյունավետ կորզումից հետո մնացած սուլֆատ-թթվային լուծույթն իր կազմով ավելի հարմար է հետազայում երկաթի և ցինկի ընտրողական կորզման համար:

Եզրակացություններ.

1. Ցինկի և կապարի բարձր պարունակությամբ սուլֆիդապղնձային խտանյութի սուլֆատացված բովվածքի տարրալուծման Cu²⁺ - Zn²⁺ - Fe²⁺ - Fe³⁺ - SO₄²⁻ - H₂O լուծույթից պղինձը ընտրողական ձևով առավել արդյունավետ է կորզել երկաթով ցեմենտացիայի եղանակով:

2. Ցեմենտացված պղնձափոշին իր մաքրությամբ չի զիջում համապատասխան ստանդարտ մակնիշներին:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Вардanian Д.Г.** Выщелачивание огарка медного концентрата с повышенным содержанием цинка и свинца //Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии.- Ереван, 2013. – С. 249-251.
2. **Մարգարյան Լ.Ե.** Մետալուրգիական հեռանկարային տեխնոլոգիական գործընթացներ: Մաս 2. -Ե.: Ճարտարագետ, 2005.- 210 с.
3. **Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G. Davenport.** Extractive Metallurgy of Copper. Fifth Edition.- Elsevier Ltd, 2011.- 456 p.

4. **Hurtado-Guzma'n, C., & Menacho, J.M.** Oxime degradation chemistry in copper solvent extraction plants / P. A. Rivieros, D. G. Dixon, D. B. Dreisinger & J. H. Menacho (Eds.) // Copper-Cobre. 2003.- Vol. VI, Book 2: Hydrometallurgy of copper: Modelling, impurity control and solvent extraction.-Montreal, 2003.- P. 719-734.
5. **Tinkler, O. S., Cronje, I., Soto, A., Delvallee, F., & Hangoma, M.** The ACORGA OPT-series: industrial performance vs. aldoxime:ketoimine reagents. In ALTA copper 2009.- Melbourne, Australia: ALTA Metallurgical Services, 2009.
6. **Патент RU 2155818.** Способ экстракции меди из водных растворов. -10.06. 1999.
7. **Смирнов И.И.** Физико-химические основы и технология получения порошков тяжелых цветных металлов.- Красноярск: Изд-во Красноярск.ун-та, 1984.-128 с.
8. ASTM Card File.- ASTM, Philadelphia.- 1969.
9. ГОСТ– 4960-75. Порошок медный. Технические условия.-М.: ИПК, Изд-во стандартов, 1998.- 12 с.

ՀղձՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ): Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 26.03.2014:

Л.Е. САРГСЯН, А.М. ОГАНЕСЯН, Д.Г. ВАРДАНЯН

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДЬ-ЦИНК-СВИНЦОВОГО СУЛЬФАТИЗИРОВАННОГО ОГАРКА

Представлены технологические особенности извлечения меди из раствора выщелачивания сульфатизированного огарка сульфидномедного концентрата с повышенным содержанием цинка и свинца. Показана целесообразность применения метода цементации для процесса избирательного извлечения меди из сульфатнокислого раствора Cu^{2+} - Zn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O .

Ключевые слова: сульфидномедный концентрат, сульфатнокислый раствор выщелачивания, цементация, избирательное извлечение.

L.Ye. SARGSYAN, A.M. HOVHANNISYAN, D.G. VARDANYAN

EXTRACTION OF COPPER FROM THE LEACHING SOLUTION OF COPPER-ZINC-LEAD SULPHATIZED ROAST-CALCINE

The technological peculiarities of copper extraction from the leaching solution of sulphatized roast-calcine of copper-sulphide concentrate with high content of zinc and lead are introduced. The expediency of application of the cementation method for the selective extraction of copper from Cu^{2+} - Zn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O sulphate-acidic solution is shown.

Keywords: copper-sulphide concentrate, sulphate-acidic leaching solution, cementation, selective extraction.