ISSN 0002-306X. 24UU h 2U12 Stn. Sthub. ghm. utphw. 2016. 2. LXIX, N 2.

<u> Հ</u>ՏԴ 669.2/.8

ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱ

Լ.Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա.Ա. ՖՐԱՆԳՈՒԼՅԱՆ

ՊԻՐԻՏԻ ԴԵՐԸ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ ՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՄԱՆ ՎՐԱ ՑԻՆԿԱՅԻՆ ԵՎ ՊԻՐԻՏ-ՑԻՆԿԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԲՈՎՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅՈՒՄ

Ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային, ինչպես նաև փոխազդող նյութերի միջև ընթացող ռեակցիաների միջանկյալ ու վերջնական արգասիքների գազային ու ռենտգենաֆազային վերլուծության մեթոդներով ուսումնասիրված է ցինկային և պիրիտ-ցինկային խտանյութերի բովման գործընթացը, նպատակ ունենալով բացահայտելու պիրիտի ցածրջերմաստիձանային փոխակերպման արդյունք հանդիսացող երկաթի եռավալենտ սուլֆատի ազդեցությունը սֆալերիտի և մյուս սուլֆիդային միներալների սուլֆատացման վրա։ Ցույց է տրված սֆալերիտի, ինչպես նաև ուղեկից սուլֆիդների ակտիվ փոխակերպումը ջրային լուծույթներում հեշտությամբ լուծվող սուլֆատային ֆազերի, դրանով իսկ նպաստավոր պայմաններ ապահովելով ելանյութ-խտանյութերում առկա բոլոր արժեքավոր մետաղների համալիր տարրալուծման ու արդյունավետ կորզման համար։ Հաստատագրված են գերազանցապես սուլֆատային բովվածքների ստացման օպտիմալ տեխնոլոգիական պարամետրերը։

Առանցքային բառեր. պիրիտ, սֆալերիտ, գալենիտ, ցինկային խտանյութ, սուլֆատային բովվածք, տարրալուծում։

Ներածություն։ Արդյունաբերական ցինկային խտանյութերը (56...65*%* Zո-ի պարունակությամբ), որոնք ստացվում են բազմամետաղային հանքանյութերից սուլֆիդային միներալների ընտրողական ֆլոտացման եղանակով, բացի սֆալերիտից (ZnS), պարունակում են նաև մոտ 5% պիրիտ (FeS₂), մինչև 3% խալկոպիրիտ (CuFeS₂) և մի շարք խառնուրդներ (PbS, CdS և այլն)։ Սակայն ցինկի ավանդական արտադրություններում երկաթ պարունակող սուլֆիդների առկայությունը ելանյութ –հանքաքարերում և խտանյութերում խիստ անցանկալի երևույթ է համարվում։ Հանքաքար → մետաղ ընդհանուր արտադրական ցիկլում այդ միներալներն են վերջնական արգասիքի՝ էլեկտրոլիզային ցինկի հիմնական աղտոտողները երկաթով։ Եվ դա այն դեպքում, երբ գործող ստանդարտներով շատ խիստ պահանջներ են ներկայացվում ստացվող մետաղական ցինկի մաքրությանը։ Օրինակ, համաձայն ԳՕՍՏ 3640-94-ի, ЦВ00 մակնիշի ցինկի բաղադրությունում երկաթի պարունակությունը չպետք է գերազանցի 0,00001*% -* ը։ Այդ պատձառով ցինկային հանքանյութերի ֆլոտացիոն հարստացման գործընթացում ձգտում են որքան հնարավոր է առավելագույնս ձերբազատվել երկաթ պարունակող միներալներից՝ հիմնականում պիրիտից ու խալկոպիրիտից, որպեսզի ստացվի զուտ սֆալերիտային խտանյութ։ Իսկ դա գործնականորեն գրեթե անհնար է, քանի որ բնության մեջ հանքային միներալներն այն աստիձանի են սերտաՃած միմյանց (օրինակ, սֆալերիտը պիրիտի և գալենիտի, պիրիտը` խալկոպիրիտի հետ և այլն), որ շատ դժվար է դրանց հատիկներն առանձնացնել սովորական ջարդման և մանրացման պրոցեսներում։

Աշխատանքում ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային, ինչպես նաև փոխազդող նյութերի միջև տեղի ունեցող ռեակցիաների միջանկյալ ու վերջնական արգասիքների գազային ու ռենտգենաֆազային վերլուծության մեթոդներով ուսումնասիրված է ցինկային և պիրիտ-ցինկային խտանյութերի բովման գործընթացում պիրիտի ցածրջերմաստիձանային օքսիդացման արգասիքը հանդիսացող երկաթի եռավալենտ սուլֆատի ազդեցությունը սֆալերիտի, ինչպես նաև խալկոպիրիտի ու գալենիտի և մլուս սուլֆիդային միներայների սուլֆատացման վրա։ Ցույց է տրված, որ տարրալուծման նպատակով ցինկային խտանյութի բովումն անհրաժեշտ է իրականացնել համեմատաբար ցածր ջերմաստիձաններում, ստանալով գերազանցապես ջրում լուծելի սուլֆատային բովվածք, այլ ոչ թե բարձրջերմաստիձանային ռեժիմով (այսպես կոչվող՝ «մեռյալ բովում»), որի դեպքում ստացվող բովվածքը բաղկացած է լինում հիմնականում թթվային միջավայրերերում հեշտլուծելի ցինկի օքսիդից և զգալի քանակությամբ դժվարլուծելի ֆերիտային և սիլիկատային միացություններից։ Վերջիններիս առկայությամբ է պայմանավորված ցինկի ավանդական հիդրոմետալուրգիայում բովվածքների ծծմբաթթվային երկփուլ (չեզոք և թթու) տարրալուծման տեխնոլոգիայի հարկադիր կիրառումը, որի դեպքում անխուսափելի է շրջակա միջավայրը զգալի աղտոտող «յարոզիտային» թափոնների գոյացումը։

Փորձարկման մեթոդները։ Ջերմաստիձանի աձող ռեժիմով (10 *աստիձան/ բոպե* արագությամբ) նմուշների (1,5 *գրամ* զանգվածով, պլատինային բաց հալքանոթում) բովման պրոցեսի ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության համար անհրաժեշտ ջերմագրային հանույթը 20-ից մինչև 1000 ^{*o*}*C* տիրույթում, իրականացվել է Q-1500 D մակնիշի դերիվատագրի միջոցով։ Գործընթացի պինդ արգասիքների ֆազային բաղադրությունները որոշվել են ստանդարտ ռենտգենաֆազային (ДРОН-2,0, Cu-Kα Ճառագայթմամբ), իսկ գազաձև արգասիքներինը՝ գազային վերլուծության եղանակներով։ Ռեակցիաների հավանականությունները և ջերմային էֆեկտները հաշվարկվել են ստանդարտ թերմոդինամիկան տվյալներով [1-3]։

Հետազոտության արդյունքների քննարկումը։ Փորձարկվող ցինկային խտանյութերի հիմնական միներալային բաղադրություններն են (*%*).

1) 80,08 ZnS, 4,22 FeS₂, 4,30 CuFeS₂, 3,60 PbS, 0,38 CdS, 7,50 (SiO₂+ Fe₂O₃+Al₂O₃+

+CaO+MgO);

2) 48,50 ZnS, 38,01 FeS₂, 3,20 CuFeS₂, 2,59 PbS, 0,30 CdS, 7,39 (SiO₂+Fe₂O₃+ Al₂O₃+ +CaO+MgO):

Դրանք ստացված են Կապան-Շահումյանի հանքավայրի բազմամետաղային հանքաքարերի ֆլոտացիոն հարստացման եղանակով (առաջինը՝ որպես շուկայական արտադրանք, երկրորդը՝ որպես միասնական բազմամետաղային խտանյութ, այսինքն՝ առանց պիրիտի դեպրեսիոն առանձնացման)։

Պիրիտի նվազագույն պարունակությամբ արտադրական ցինկային խտանյութի թիվ 1 նմուշի դերիվատագրային հանույթից ստացված ջերմագրերի (նկ. 1, TG-1, DTG-1, DTA-1 կորեր) վերլուծությունից երևում է, որ ոչ իզոթերմային տաքացման պայմաններում դրանում առկա սուլֆիդային միներալների և դրանց փոխակերպման պինդ ու գազաֆազ արգասիքների միջև փոխազդեցությունները (որոնց արդյունքում ջերմագրերի վրա հանդես են գալիս տարբեր մեծության ջերմանջատիչ և ջերմակլանիչ էֆեկտներ) տեղի են ունենում որոշակի բազմափուլ մեխանիզմով, այդ թվում.



Նկ. 1. Խտանյութի 1,5 գ զանգվածով նմուշի ոչ իգոթերմիկ պայմաններում տաքացման պրոցեսի ջերմագրերը. T – ջերմաստիճան, TG–1 – թիվ 1 նմուշի զանգվածի փոփոխություն, DTG–1 թիվ 1 նմուշի զանգվածի փոփոխության դիֆերենցիալ, DTA -1 -թիվ 1 նմուշի դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության կորը, DTA -2 – թիվ 2 նմուշի դիֆերենցիալթերմիկական վերլուծության կորը

ա. Պիրիտի օքսիդացումը օդի թթվածնով, 172...543 ^{*o*}C ջերմաստիձանային տիրույթում` երկաթի եռավալենտ սուլֆատի և SO₂-գազի առաջացմամբ`

$$2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2, \Delta G_T^0 = -2554, 5 + 1,01 \cdot T, \ \mu 2/\iota n_l, \tag{1}$$

որի հետևանքով համապատասխանորեն ի հայտ է գալիս նմուշի զանգվածի նվազում TG-1 ջերմագրի վրա և առավել մեծ ջերմանջատիչ էֆեկտ DTA-1 կորի վրա (461 ^{*o*}C էքստրեմումով)։ Այս ռեակցիան ընթանում է շատ մեծ ջերմանջատիչ էֆեկտով, իսկ դա նշանակում է, որ պիրիտի բարձր պարունակությամբ ելանյութի 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, կարող է ինտենսիվորեն օքսիդացնել ելանյութում առկա մյուս սուլֆիդային միներալները, այդ թվում՝

բ. Առավել կայուն սուլֆիդային միներալ խալկոպիրիտը փոխակերպել երկաթի և պղնձի ջրում լուծելի սուլֆատների[՝] ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$CuFeS_{2} + Fe_{2}(SO_{4})_{3} + 3O_{2} = 3FeSO_{4} + CuSO_{4} + SO_{2},$$

$$\Delta G_{T^{0}} = -1083,43 + 0,343 \cdot T, \ \underline{l}_{2}\mathcal{I}_{1}\underline{l}_{1}:$$
(2)

Այս ռեակցիան, հավանականորեն, սկսած 510 ^{o}C – ից, տեղի է ունենում (1) – ին ռեակցիային զուգահեռ, այսինքն՝ Fe₂(SO₄)₃ – ն իր ինտենսիվ գոյացման պահին պինդ ֆազային դիֆուզիայով անմիջապես փոխազդում է CuFeS₂ – ի հետ և, լինելով քանակապես համարյա վերջինիս հավասար, սպառվում է ամբողջովին։ Այդ պատձառով ռենտգենաֆազային վերլուծության տվյալներով համապատասխան միջանկյալ պնդաֆազ արգասիքում մնացորդային Fe₂(SO₄)₃ չի հայտնաբերված։

գ. Սֆալերիտի, գալենիտի, ինչպես նաև չնչին քանակությամբ գրինկոկիտի սուլֆատացումը 543...625^ℊC ջերմաստիՃանային տիրույթում, միայն օդի թթվածնով (քանի որ բովախառնուրդում այլ օքսիդիչներ չկան), ակնհայտորեն տեղի է ունենում առանց ՏՕ₂-գազի անջատման, սակայն նմուշի զանգվածի որոշակի ավելացմամբ (ի հաշիվ փոխազդող օդի թթվածնի)՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4, \Delta G_T^0 = -775, 73 + 0,351 \cdot T, \ \underline{l} \underline{2} / \underline{l} n \underline{l},$$
(3)

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4, \Delta G_T^0 = -820, 20 + 0,352 \cdot T, \ \frac{1}{2} \frac{9}{10} \ln l,$$
(4)

$$CdS+ 2O_2 = CdSO_4, \ \Delta G_T^0 = -777, 50 + 0,358 \cdot T, \ \underline{l} \mathcal{Q}/\underline{ln}_{l},$$
(5)

որոնք ի հայտ են բերում ընդհանուր ջերմանջատիչ էֆեկտ 595*ºC* էքստրեմումով DTA-1 ջերմագրի վրա և համապատասխան զանգվածային փոփոխություն՝ TG-1 ջերմագրի վրա։

Պրոցեսի առաջին փուլի ավարտին նմուշում առկա բոլոր սուլֆիդները փաստորեն փոխակերպված են լինում համապատասխան սուլֆատների։

Երկրորդ փուլում (625...745 °C) DTA-1 ջերմագրի վրա ի հայտ եկած երկու ջերմակլանիչ էֆեկտները 646 °C և 706 °C էքստրեմալ արժեքներով, ակնհայտորեն, արդյունք են առաջին փուլում գոյացած ցինկի, պղնձի, երկաթի և կադմիումի սուլֆատների ջերմային քայքայման (որն առաջ է բերում նմուշի զանգվածի բավականին մեծ չափի նվազում)՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝

$$\operatorname{ZnSO}_4 \to \operatorname{ZnO} + \operatorname{SO}_3$$
, $\Delta G_T^0 = 234,62 - 0,19 \cdot T$, $\frac{\mu 2}{\ln \eta}$, (6)

$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3, \Delta G_T^0 = 218,68 - 0,19 \cdot T, \ \underline{l} \mathcal{L}/\underline{ln}_{\underline{l}}, \tag{7}$$

$$FeSO_4 \rightarrow FeO + SO_3, \Delta G_T^0 = 267, 15 - 0, 04 \cdot T, \ \underline{l} \mathcal{Q} / \underline{l} n_{\underline{l}}, \tag{8}$$

$$CdSO_4 \rightarrow CdO + SO_3, \ \Delta G_7{}^{\theta} = 278, 4 - 0, 19 \cdot T, \ \frac{1}{2} \frac{\Omega}{\ln l},$$
(9)

իսկ միջանկյալ ջերմանջատիչ էֆեկտը 660 ^{*o*}C մաքսիմումով կարելի է բացատրել (4) ռեակցիայով գոյացած կապարի սուլֆատի ջերմային դիսոցմամբ`

$$PbSO_4 \rightarrow PbO + SO_3, \ \Delta G_T^0 = -305,47 - 0,174 \cdot T, \ \frac{1}{2} \frac{2}{\ln p},$$
(10)

որը նույնպես առաջ է բերում նմուշի զանգվածի համապատասխան նվազում։

Դիսոցման ռեակցիաների հետևանքով անջատված ՏՕ₃գազերն իրենց հերթին քայքայվում են ըստ հետևյալ ջերմակլանիչ ռեակցիայի՝

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + 0.5O_2, \ \Delta G_T^0 = 99.95 - 0.09 \cdot T, \ lp 2/ulnj:$$
 (11)

Երրորդ փուլի 745...822 ^{*o*}C ջերմաստիձանային տիրույթում նկատվող նմուշի զանգվածի ավելացումը (տե´ս TG-1 կորը), համապատասխան ջերմանջատիչ էֆեկտով DTA-1 ջերմագրի վրա, կարելի է բացատրել երկաթի երկվալենտ օքսիդի աստիձանական վերաօքսիդացմամբ մինչև հեմաթիտի` ըստ հետևյալ ռեակցիաների`

$$3FeO + 0.5O_2 = Fe_3O_4, \ \Delta G_T^0 = -322.7 - 0.138 \cdot T, \ \underline{l} \underline{\mathcal{Q}} / \underline{ln}_{\underline{l}},$$
(12)

$$2Fe_{3}O_{4} + 0,5O_{2} = 3Fe_{2}O_{3}, \Delta G_{T}^{0} = -235,07 + 0,13 \cdot T, \ \mu \mathcal{Q}/\mu n_{l}^{2}.$$
(13)

Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում պինդ ֆազային դիֆուզիայի հետևանքով գոյանում են դժվարլուծելի ցինկի սիլիկատ, ցինկի ու երկաթի ֆերիտներ.

$$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4, \Delta G_T^0 = -9,22 - 0,053 \cdot T, \ \frac{\mu 2}{\ln l},$$
(14)

$$CuO + Fe_2O_3 = CuFe_2O_4, \ \Delta G_T^0 = 20,23 - 0,011 \cdot T, \ \mu 2/un_l,$$
(15)

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4, \Delta G_T^0 = -9,18 - 0,022 \cdot T, \ \mu 2/\ln 2,$$
 (16)

որոնց արդյունքում նմուշի զանգվածի փոփոխություն տեղի չի ունենում։

855...950 ^{*o*}*C* ջերմաստիձանային տիրույթում ջերմակլանիչ էֆեկտը DTA-1 ջերմագրի վրա և դրան համապատասխան TG-1 կորի վրա արձանագրված շարունակական զանգվածանվազումը, ակնհայտորեն, վերաբերում է (10) ռեակցիայով գոյացած PbO-ի (T_{հայմ} = 886 ^{*o*}*C*[4]) հալման և դանդաղ գոլորշիացման պրոցեսներին՝

$$PbO_{uhun} \rightarrow PbO_{htn.} \Delta G_{T^0} = +1,21 - 0,0026 \cdot T, \ \underline{l} \mathcal{Q}/\underline{ln}_{l}, \tag{17}$$

$$PbO_{htq.} \rightarrow PbO_{qnl.} \Delta H_{qnl} = + 228 \ \mu \mathcal{Q}/\mu n_l [3]:$$
(18)

Այդ բաղադրիչի հալման հետևանքով կարող է տեղի ունենալ բովված արգասիքի որոշ չափով եռակալում հեղուկ ֆազի մասնակցությամբ [5], ինչը նկատվում է վերջնականորեն բովված նմուշում։

Վերջին ոչ շատ խոր ջերմակլանիչ էֆեկտը 992 ^{*0}C* – ի տիրույթում բացատրվում է մնացորդային հեմաթիտի փոխակերպումով մագնեթիտի՝</sup>

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$$
, $\Delta G_T^0 = 232,40 - 0,13 \cdot T$, $\frac{\eta 2}{\ln \eta}$, (19)

ինչը հաստատված է մագնիսական վերլուծության եղանակով [6]։

Միատեսակ պայմաններում դերիվատագրային հանույթով ստացված թիվ 2 նմուշի (պիրիտի բարձր պարունակությամբ ցինկային խտանյութի) դիֆերենցիալ թերմիկական վերլուծության տվյալների (նկ.1, DTA-2 ջերմագիր) համադրումը թիվ 1 նմուշի հետ ցույց է տալիս, որ այս դեպքում պրոցեսի 1-ին փուլն ուղեկցվում է մեկ ընդհանուր ջերմանջատիչ էֆեկտով, ինչը կարելի է բացատրել հետևյալ կերպ։

Նմուշի ոչ իզոթերմային տաքացման ժամանակ, սկսած 181 ^{*o*}C – ից, նրանում մեծ քանակությամբ առկա պիրիտն օքսիդանում է օդի թթվածնով՝ ըստ թիվ (1) ռեակ-ցիայի՝ փոխակերպվելով իր եռավալենտ սուլֆատի (Fe₂(SO₄)₃)։ Վերջինս, լինելով շատ ուժեղ օքսիդիչ, պինդ ֆազային ռեակցիաներով, օդի թթվածնի մասնակցությամբ, փոխազդում է բովախառնուրդում առկա ուղեկից սուլֆիդների հետ՝ գոյացնելով համապատասխան սուլֆատներ.

$$Fe_2(SO_4)_3 + ZnS + O_2 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + SO_2,$$
 (20)

$$\Delta G_{T^0} = -337,12 - 0,04 \cdot T, \ \mu \Omega / unj,$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + CuFeS_2 + 3O_2 = CuSO_4 + 3FeSO_4 + SO_2,$$
 (21)

$$\Delta G_{T^0} = -1083,43 + 0,343 \cdot T, \ \mu \Omega/unl,$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + PbS + O_2 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + SO_2,$$
 (22)

$$\Delta G_{T^{0}} = -381,32 - 0,04 \cdot T, \ l_{I} \mathcal{Q}/lln_{L},$$
Fe₂(SO₄)₃ + CdS + O₂ = CdSO₄ + 2FeSO₄ + SO₂, (23)

$$\Delta G_{T^{0}} = -338,62 - 0,04 \cdot T, \ l_{I} \mathcal{Q}/lln_{L}:$$

Միներալների սուլֆատացման պրոցեսի ընթանալն ավելի կարձ ժամկետում և ավարտումն ավելի ցածր ջերմաստիձաններում (տվյալ դեպքում 609°C), ակնհայտորեն, պայմանավորված է պիրիտի ցածրջերմաստիձանային օքսիդացման արգասիքը հանդիսացող երկաթի եռավալենտ սուլֆատի ակտիվարար ազդեցությամբ։ Այստեղ եռավալենտ երկաթը, դիֆուզիոն ձանապարհով, իր հետ կապված SO₄²⁻ – իոններից մեկը փոխանցում է ցինկին կամ պղնձին ու մյուս սուլֆիդային մետաղներին, դրանք վերադասավորելով սուլֆատային ֆազերում, իսկ ինքը (երկաթը) անցնում է երկվալենտ վիՃակի (եռավալենտ սուլֆատը փոխակերպվում է երկվալենտի)։ Գոյացած բոլոր սուլֆատները հեշտորեն լուծելի են ջրային միջավայրերում։ Ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքներով առաջին փուլի վերջում մնացորդային երկաթի եռավալենտ սուլֆատ չի հայտնաբերված, չնայած այն կարող է տեղ գտնել բովվածքում, եթե Fe₂(SO₄)₃ – ի քանակությունը լինի ստեխիոմետրիայից ավելի։

Թիվ 2 խտանյութի բովման պրոցեսի ցածրջերմաստիձանային տիրույթում գոյացած սուլֆատների ջերմային դիսոցումը նույնպես տեղի է ունենում մեկ փուլում (680 °C էքստրեմումով) և նմանապես ավարտվում ավելի ցածր ջերմաստիձանում, քան առաջինի դեպքում։ Այս պրոցեսի միափուլ ընթացքը, հավանականորեն, պայմանավորված է բովախառնուրդում գոյացած սուլֆատային զանգվածի մեծ համասեռությամբ։ Բովման պրոցեսի 3-րդ փուլն իր բնույթով գրեթե չի տարբերվում 1 – ին նմուշին վերաբերող համապատասխան տեղամասից (չնչին տարբերությամբ միայն ջերմային էֆեկտների մեծություններով)։

Այսպիսով, անկախ ելանյութում առկա պիրիտի քանակությունից, ցինկային խտանյութի բովման պրոցեսի առաջին փուլում գոյացած սուլֆատները (ZոSO4, CuSO4, FeSO4, PbSO4, CdSO4) երկրորդ փուլում ենթարկվում են ջերմային դիսոցման, առաջ բերելով համապատասխան օքսիդներ։ Ցինկի, երկաթի և պղնձի օքսիդներն ավելի բարձր ջերմաստիձաններում (երրորդ փուլում), փոխազդելով բովախառնուրդում առկա Fe₂O₃ - ի ու SiO₂ - ի հետ պինդ ֆազային ռեակցիաներով, գոյացնում են ստեխիոմետրային և ոչ ստեխիոմետրային ֆերիտային ու սիլիկատային միացություններ։ Այս փուլում կապարի երկվալենտ օքսիդը հալվում է, գոլորշիանում ու հեռանում ռեակցիայի տիրույթից։

Սակայն, ելնելով խնդրի գլխավոր դրվածքից, այսինքն՝ որպեսզի ապահովված լինի հիդրոմետալուրգիական եղանակով ելանյութի բաղադրության մեջ մտնող ցինկի, երկաթի, պղնձի, կապարի, ինչպես նաև ուղեկից խառնուրդ մետաղների (օրինակ, կադմիումի) համալիր և արդյունավետ կորզումը, բովման պրոցեսի արգասիքը պետք է պարունակի առավելապես սուլֆատային արգասիքներ։ Դրա համար, ինչպես հետևում է հետազոտվող ջերմագրերի քննարկումից, խտանյութի բովման ջերմաստիձանը չպետք է բարձր լինի ~600 ^{o}C - ից, որպեսզի չքայքայվեն գոյացած հեշտ լուծվող սուլֆատները, ինչպես նաև չառաջանան դժվարլուծելի ֆերիտներ ու սիլիկատներ։

Որպես ցինկային խտանյութերի (անկախ նրանց միներալային կազմում առկա պիրիտի բաղադրությունից) սուլֆատացնող բովման օպտիմալ ջերմաստիձան է ընտրվել 570 ± 10 ^{*o*}C - ը։ Այդ ջերմաստիձանում 30 *րոպե* տևողությամբ իզոթերմային պայմաններում ստացված վերստուգիչ ցինկային բովվածքի ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքները (նկ. 2) ցույց են տալիս, որ այն իր բաղադրությամբ հիմնականում սուլֆատային է (ջրում լուծելի ցինկի, երկաթի, պղնձի ու կադմիումի սուլֆատներ և NaCl-ի ջրային լուծույթներում լուծելի PbSO₄)։



Նկ. 2. 570 ± 10 ºC – ում 30 րոպե տևողությամբ իզոթերմային պայմաններում ստացված Zn-Fe-Cu-Pb-SO4 բովվածքի ռենտգենագիրը

Որպես բովման ագրեգատ է երաշխավորված խոնավացված խտանյութի մատուցմամբ գործող «եռացող շերտով» վառարանը [7], որի դեպքում պրոցեսը հնարավոր է իրականացնել 15...30 *րոպեի* ընթացքում։

Եզրակացություններ.

1. Ցինկային խտանյութերի միներալային կազմում առկա պիրիտի օքսիդացման արգասիք հանդիսացող երկաթի եռավալենտ սուլֆատը, իր գոյացման պահից փոխազդեցության մեջ մտնելով սֆալերիտի, խալկոպիրիտի, գալենիտի ու այլ խառնուրդային սուլֆիդների հետ, առաջ է բերում դրանց ակտիվ սուլֆատացում ցածր ջերմաստիձանային պայմաններում, դրանով իսկ նախադրյալներ ստեղծելով համապատասխան մետաղների արդյունավետ տարրալուծման և կորզման համար։

2. Անկախ ցինկային խտանյութերի միներալային կազմում առկա պիրիտի բաղադրությունից, որպես դրանց սուլֆատացնող բովման օպտիմալ ջերմաստիձան է երաշխավորված 570 ± 10 ºC - ը։

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։

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

- 1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химич. справочник.- Л.: Химия, 1991.- 432 с.
- Кубашевски О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия.- М.: Металлургия, 1982.- 390 с.
- 3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических веществ. - М.: Атомиздат, 1971.- 238 с.

- 5. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия.- М.: Металлургия, 1980.- 495 с.
- 6. Апаев Б.А. Фазовый магнитный анализ сплавов.- М.: Металлургия, 1976.- 280 с.
- 7. **Gosman G.I.** Pyrometallurgy of Gold// In: Extractive Metallurgy of Gold in South Africa / Edited by G.G. Stanley.- V.1.- Jogannesburg, 1978.- 614 p.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան։ Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 16.02.2016։

Л.Е. САРГСЯН, А.М. ОГАНЕСЯН, А.А. ФРАНГУЛЯН

ВЛИЯНИЕ ПИРИТА НА СУЛЬФАТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА ЦИНКОВЫХ И ПИРИТ-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Методами термогравиметрического и дифференциально-термического, а также газового и рентгенофазового анализов реакций взаимодействия, происходящих между промежуточными и конечными продуктами, изучен процесс обжига цинковых и пиритцинковых концентратов с целью выяснения влияния трехвалентного сульфата железа, являющегося продуктом низкотемпературного превращения пирита, на сульфатацию сфалерита и других сульфидных минералов. Показано активное превращение сфалерита, а также сопутствующих сульфидов в легко растворимые в водных растворах сульфатные фазы, тем самым обеспечивая благоприятные условия для комплексного выщелачивания и эффективного извлечения всех ценных металлов, присутствующих в исходных концентратах. Установлены оптимальные технологические параметры для получения преимущественно сульфатных огарков.

Ключевые слова: пирит, сфалерит, галенит, цинковый концентрат, сульфатный огарок, выщелачивание.

L.YE. SARGSYAN, A.M. HOVHANNISYAN, A.A. FRANGULYAN

THE INFLUENCE OF PYRITE ON THE SULPHATE CONVERSION OF SULPHIDE MINERALS IN THE PROCESS OF ROASTING ZINC AND ZINC-PYRITE CONCENTRATES

By the methods of thermogravimetric and differential - thermal, as well as gas and x-ray phase analyses of the interaction reactions occurring between the intermediate and final products, the roasting process of zinc and pyrite-zinc concentrates for the purpose of clarification of the influence of trivalent iron sulphate which is a product of low-temperature conversion of pyrite on the sulphatation of sphalerite and other sulphide minerals is studied. The active transformation of sphalerite and the accompanying sulphides into sulphate phases readily soluble in aqueous solutions is shown, thereby providing favorable conditions for integrated leaching and extracting all valuable metals present in the original concentrates. The optimum technological parameters for obtaining predominantly sulphate roast calcine are estimated.

Keywords: pyrite, sphalerite, galenite, zinc concentrate, sulphate roast calcine, leaching.