

Ս.Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

ԱԶՆԻՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԻ
ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ
ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ

Հետազոտվել է ազնիվ մետաղներ պարունակող ածխածնային հանքանյութերի կազմի մեջ մտնող քիմիապես կայուն ածխածնի և սուլֆիդային՝ պիրիտ, կովելին և խալկոզին միներալների վարքը՝ այդ հումքի $\text{NaCl}+\text{O}_2+\text{C}$ խառնուրդով 598...1298 K ջերմաստիճանային տիրույթում թրծման գործընթացում: Ցույց է տրվել նշված նյութերի օքսիդացման, ապա՝ սիլիկատացման (Na_2SiO_3), սուլֆատացման (Na_2SO_4) կամ քլորացման ռեակցիաների թերմոդինամիկական հնարավորությունը: Համաձայն ստացված տեսական տվյալների՝ այդ պայմաններում գոյանում են ազնիվ մետաղների քլորիդներ, որոնք կարելի է առանձնացնել և ազնիվ մետաղները կորզել հայտնի մեթոդներով:

Առանցքային բառեր. ազնիվ մետաղներ, սուլֆիդներ, թրծում, քլորացում, վերականգնում, կորզում:

Ներածություն: Ազնիվ մետաղներ պարունակող դժվար հարստացող ածխածնային հանքանյութերի արտադրական մշակման տեխնոլոգիաներում սովորաբար քիմիական տարրալուծումներից առաջ կատարվում են լրացուցիչ մշակումներ: Վերջիններիս նպատակը այդ հանքանյութերում առկա քիմիապես կայուն պիրիտ, կովելին և այլ սուլֆիդային միներալների հնարավորինս քայքայումը և դրանով իսկ այդ միներալներում սերտաձած ազնիվ մետաղների սուլֆիդները լուծելի միացությունների վերածելու գործընթացի հեշտացումն է:

Ածխածնային հանքանյութերից ազնիվ մետաղների կորզման տեխնոլոգիան բարդ է հետևյալ պատճառներով՝

- հանքանյութերում ազնիվ մետաղները հանդես են գալիս ածխածնային տարրերի և միացությունների (հումինաթթու և այլն) հետ համակցված վիճակում;
- մետաղների վերականգնիչ հանդիսացող ածխածինը և նրա միացությունները պատճառ են դառնում հումքից ազնիվ մետաղների կորստին, քանի որ թթվային տարրալուծման ավարտին դրանք հայտնվում են սիլիկահողային նստվածքների կազմում [1-3]:

Հետևաբար, ածխածնային հանքանյութերի հիդրոմետալուրգիական եղանակով մշակման ընթացքում ազնիվ մետաղների կորուստները կամ դրանց առավելագույնս կորզման հնարավորությունը պայմանավորված է այդ հումքի միներալային կազմով: Ուստի առաջացած խնդիրը բավականաչափ ընդհանրական է,

քանի որ հումքի թթվային տարրալուծման ընթացքում, բացի ածխածնից և մետաղների սուլֆիդներից, որպես ազնիվ մետաղների կորստաբեր վերականգնիչներ կարող են հանդես գալ նաև կավային (իլիտ, կաոլին, մոնտմորիլլոնիտ և այլն) և քիմիական կազմով բարդ միացությունները:

Վերոհիշյալ հիմնախնդրի լուծման նպատակով արտադրությունում կիրառվում են ածխածնային հանքանյութերի ֆլոտացման, քլորացման, բլանկացման (բացատում կամ մեկուսացում), թրծման և այլ եղանակներ: Բերված շարքում առավել արդյունավետ են այդ հումքի օքսիդիչ այրման (թրծման) և քլորացման միջոցները, որոնց արդյունքում հնարավոր է լինում կորզել հումքում առկա ոսկու և արծաթի մոտ 95%-ը:

Թերմոդինամիկական վերլուծություն: Ազնիվ մետաղներ պարունակող ածխածնային հանքանյութերում, բացի ազնիվ մետաղներից, պարունակվում են նաև սիլիցիումի, երկաթի, պղնձի, ալյումինի, կալցիումի, մագնեզիումի, նատրիումի օքսիդներ, որոնք բարձրջերմաստիճանային թրծման գործընթացում նույնպես կարող են մասնակցել ինչպես վերականգնման, այնպես էլ սիլիկատագոյացման (խարամագոյացման) գործընթացներին: Հետևաբար, վերականգնման և սիլիկատագոյացման գործընթացներում կարող են տեղի ունենալ բազմաթիվ զուգահեռ և հաջորդական ռեակցիաներ: Այս կամ այն ռեակցիայի ինքնաբերաբար ընթանալու առավել հավանականությունը գնահատելու համար կատարվել է նախնական թերմոդինամիկական վերլուծություն:

Ռեակցիաների ինքնաբերաբար ընթանալու չափանիշը հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում Գիբսի էներգիայի փոփոխության (ΔG_T^0) նվազումն է: Ռեակցիաների ΔG_T^0 -ի արժեքների փոփոխության համեմատումը հնարավորություն է տալիս որոշել մի ռեակցիայի ընթանալու առավելությունը մյուսի նկատմամբ: Գիբսի էներգիայի արժեքը կարելի է որոշել $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ բանաձևով: Լրիվ տեսքով այս հավասարումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով՝

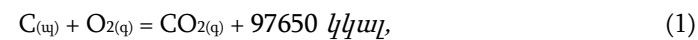
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \text{կամ} \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - aT \lg T + bT^2 + cT^{-1} + dT :$$

Այստեղ ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , C_p , ինչպես նաև a , b , c , d արժեքները յուրաքանչյուր կոնկրետ նյութի համար տրվում են թերմոդինամիկական տեղեկատուներում: Սակայն հաշվարկների ծանրաբեռնումը բարդ բանաձևերով, ինչպես նշում է Կուբաշնսկին [4], դեռևս չի վկայում հաշվարկի ճշտության մասին, քանի որ ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , C_p -ի փորձնական որոշման սխալն ընկած է այդ բանաձևերի ճշտության սահմաններում: Հաշվարկները կատարվել են $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$

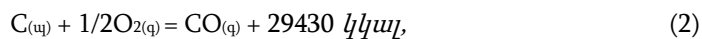
մոտավոր բանաձևով, 598...1298 K ջերմաստիճանային տիրույթում՝ հաշվի առնելով ֆազային փոխարկումները էնթալպիայի և էնտրոպիայի արժեքներում: Համեմատությունները ավելի ակնառու դարձնելու համար հաշվարկները կատարված են *1 մոլ-ատոմ* թթվածնի համար:

Հաշվարկներում օգտագործված թերմոդինամիկական հաստատունները հրատարակված են հայրենական և արտասահմանյան գրականությունում [5-7]:

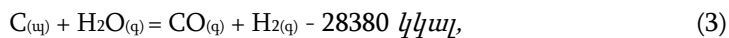
Աշխատանքը վերաբերում է հումքի ջերմային մշակումների միջոցով նրա հիմնական բաղադրիչ ածխածնի հեռացման և քիմիապես բարդ ծծմբային միներալների օքսիդացման և քայքայման հնարավորությունների հետազոտությանը: Ածխածնային հանքանյութերի վերը նշված նպատակով ջերմային մշակումները կատարվել են օդի և ջրային գոլորշիների առկայության պայմաններում: Ստորև ներկայացված են տարրական ածխածնի այրման և գազայնացման ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի փոփոխության արժեքները՝ կախված ջերմաստիճանից.



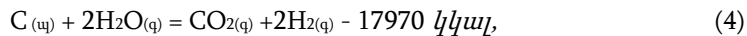
$$\Delta G^{\circ}_{T(1)} = - 393,5 - 0,003 \cdot T \text{ կՋ/մոլ},$$



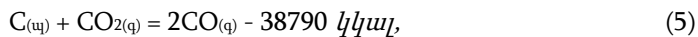
$$\Delta G^{\circ}_{T(2)} = - 393,5 - 0,003 \cdot T \text{ կՋ/մոլ},$$



$$\Delta G^{\circ}_{T(3)} = 131,3 - 0,134 \cdot T \text{ կՋ/մոլ},$$

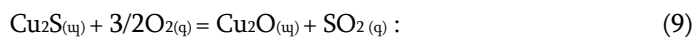
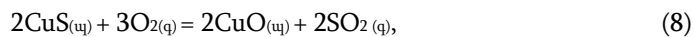
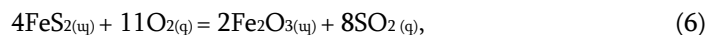


$$\Delta G^{\circ}_{T(4)} = 90,1 - 0,092 \cdot T \text{ կՋ/մոլ},$$



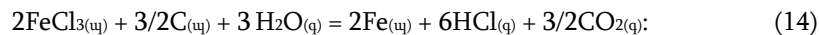
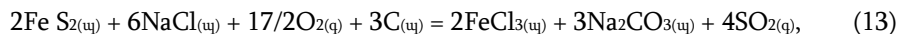
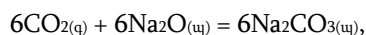
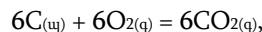
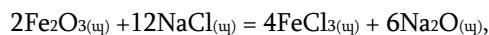
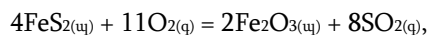
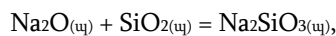
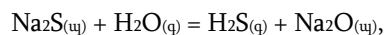
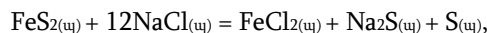
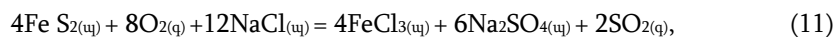
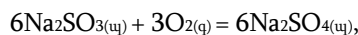
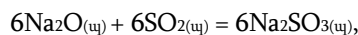
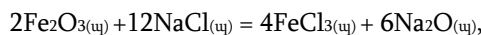
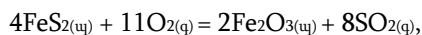
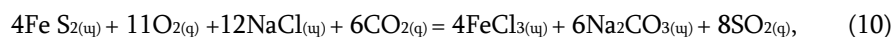
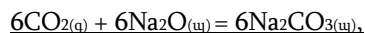
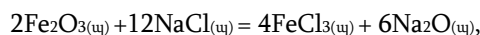
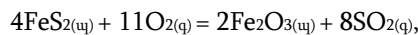
$$\Delta G^{\circ}_{T(5)} = 172,5 - 0,17 \cdot T \text{ կՋ/մոլ} :$$

Այնուհետև հաշվարկվել է հումքի կազմում պարունակվող պիրիտ, կովելին և խալկոզին սուլֆիդային միներալների օքսիդացման ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիայի փոփոխության արժեքների կախումը ջերմաստիճանից՝

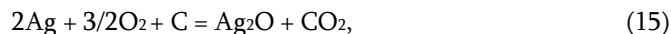


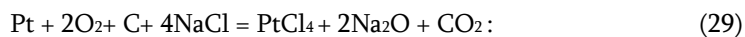
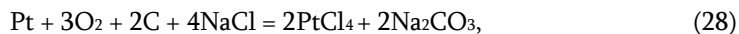
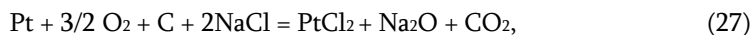
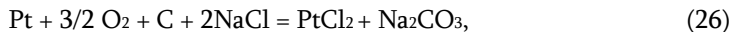
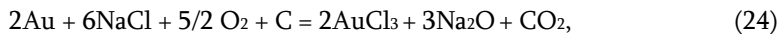
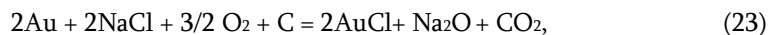
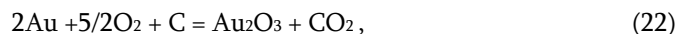
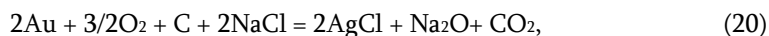
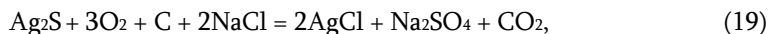
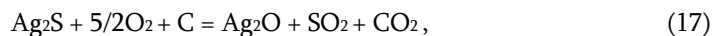
Պիրիտի մասնակցությամբ հերթական ռեակցիաները նախորդներից բարդ են, քանի որ հումքի ջերմային մշակումներում, օդից և ջրային գոլորշիներից գատ,

մասնակցում է նաև կերակրի աղը: Նշված պայմաններում ընթացող հնարավոր ռեակցիաները և դրանց գումարային տեսքը ներկայացված են ստորև.



Վերջում հետազոտվել են ածխածնային հումքում առկա Au, Ag և Pt ազնիվ մետաղների բացահայտմանն առնչվող փոխազդեցությունները, քանի որ դրանք կարող են ընթանալ վերը հետազոտված ռեակցիաների իրականացումից հետո միայն: Այդ մետաղների հնարավոր ռեակցիաները ներկայացված են ստորև.





Հետազոտված ռեակցիաների տվյալները բերված են աղյուսակում:

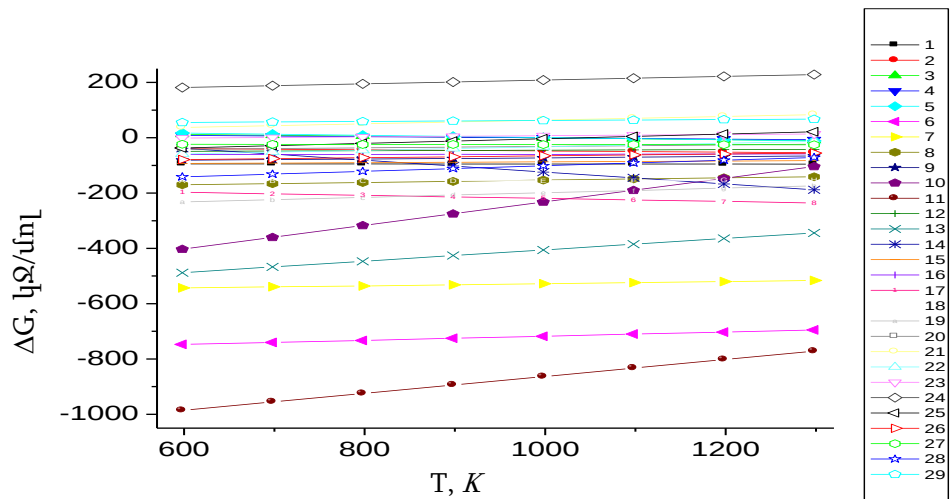
Աղյուսակ

Ածխածնային հանքանյութերի ջերմային մշակման գործընթացի ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիայի փոփոխության հավասարումները և էնթալպիայի ու էնտրոպիայի արժեքները՝ կախված ջերմաստիճանից (593 . . . 1293 K) (կՋ/մոլ)

№№	A	B	$\Delta G_T = A - BT$
1	2	3	4
1	393,5	0,003	-393,5 - 0,003 T
2	-110,5	0,089	-110,5 - 0,089 T
3	131,3	0,134	131,3 - 0,134 T
4	90,1	0,092	90,1 - 0,092 T
5	172,5	0,17	172,5 - 0,17 T
6	-3310	- 0,31	-3310 + 0,31 T
7	-2367	- 0,16	-2367 + 0,16 T
8	-812	- 0,17	-812 + 0,17 T
9	-390,7	-0,087	-390,7 + 0,087 T
10	-2748	-1,78	-2748 + 1,78 T
11	-4888	-1,28	-4888 + 1,28 T
12	227,7	0,042	227,7 - 0,042 T
13	-2554,6	-0,86	-2554,6 + 0,86 T

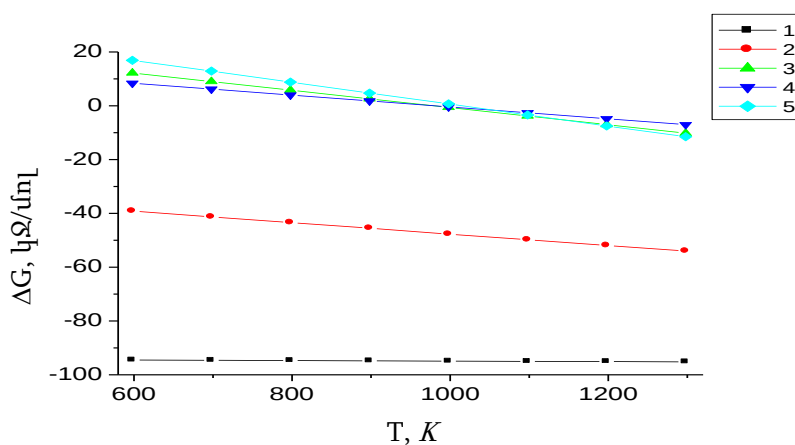
1	2	3	4
14	380,2 -	-0,90	380,2 - 0,90 T
15	- 424,6	- 0,063	- 424 + 0,063 T
16	-264,2	- 0,016	-264,2 + 0,016 T
17	-689	0,23	-689 - 0,23 T
18	-658	0,013	-658 + 0,013 T
19	-1182,2	- 0,35	-1182,2 + 0,35 T
20	-240,3	- 0,11	-240,3 + 0,11 T
21	-13, 0	-0,28	-13 + 0,28 T
22	-406,5	-0,27	-406,5 + 0,28 T
23	-59,1	-0,09	-59,1 + 0,09 T
24	592,1	-0,28	592,1 + 0,28 T
25	-364,3	- 0,35	-364,3 + 0,35 T
26	-413,7	-0,14	-413,7 + 0,14 T
27	-93	0,01	-93 - 0,01 T
28	-843,3	-0,42	-843,3 + 0,42 T
29	191,6	-0,07	191,6 + 0,07 T

Ածխածնային հանքանյութերի ջերմային մշակումներում ընթացող 1...29 ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի փոփոխության՝ ջերմաստիճանից կախվածությունը գրաֆիկական տեսքով ներկայացված են նկ. 1-ում:

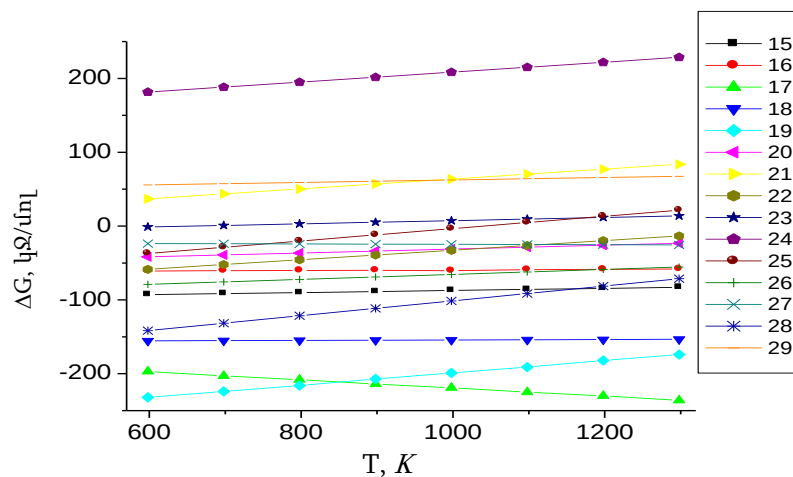


Նկ. 1. Ածխածնային հանքանյութերի ջերմային մշակման 1...29 ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիայի փոփոխության կախվածությունը ջերմաստիճանից

Նկ. 1-ում բերված գրաֆիկից երևում է, որ հումքի ածխածնային բաղադրիչի այրման՝ 1...5 և ազնիվ մետաղների փոխազդեցությունների 15...29 ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիաների փոփոխությունների գրաֆիկները միմյանց նկատմամբ խիտ են տեղաբաշխված: Դրանց ընթեռնելիությունը բարձրացնելու համար հումքի ածխածնի այրման և ազնիվ մետաղների օքսիդացման ու քլորացման ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի փոփոխությունները՝ կախված ջերմաստիճանից, գրաֆիկական տեսքով ներկայացված են առանձնացված վիճակներում՝ համապատասխանաբար նկ. 2 և 3-ում:



Նկ.2. Հանքանյութերի ածխածնային բաղադրամասի այրման՝ 1...5 ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի փոփոխության՝ ջերմաստիճանից կախվածության գրաֆիկական տեսքը



Նկ.3. Ածխածնային հանքանյութերում առկա Au, Ag և Pt ազնիվ մետաղների փոխազդեցությունների՝ 15...29 ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի՝ ջերմաստիճանից կախվածության գրաֆիկական տեսքը

Հետազոտության արդյունքների վերլուծություններ և ամփոփում: Նկ. 2-ում բերված գրաֆիկները ցույց են տալիս, որ 1,2 ռեակցիաները բնույթով ջերմանջատիչ են, հետևաբար՝ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ածխածնի այրման (CO -ի և CO_2 -ի առաջացման) հավանականությունը նվազում է: Հակառակ երևույթն է նկատվում 3, 4 և 5 ռեակցիաների դեպքում, որոնք, ըստ էության, ջերմակլանիչ են, քանի որ դրանց ընթացքը ակտիվանում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց: Հետևաբար՝ ջերմաստիճանի բարձրացումները հանգեցնում են 1,2 և 6...8 ռեակցիաների ընթանալու հավանականության նվազմանը, իսկ 9-ի հավանականության աճին:

Չնայած նկ. 1-ում Գիբսի էներգիաների փոփոխությունները վերը նշված ջերմաստիճանային միջակայքերում գրաֆիկորեն միմյանց նկատմամբ խիտ են տեղաբաշխված, սակայն ընդհանուր առմամբ երևում է, որ թերմոդինամիկորեն առավել հավանական են պիրիտի օքսիդացման ռեակցիաները՝ ինչպես առանց NaCl -ի (ռեակցիա 6,7), այնպես էլ $\text{NaCl}+\text{C}$ -ի առկայությամբ (ռեակցիաներ 11, 13), չի բացառվում նաև $\text{FeS}_2+\text{NaCl}+\text{CO}_2$ ռեակցիայի թերմոդինամիկական հավանականությունը: Կարելի է ենթադրել, որ NaCl -ի առկայության պարագայում մեծանում են օքսիդացման բոլոր ռեակցիաների թերմոդինամիկական հավանականությունները:

Ինչ վերաբերում է ազնիվ մետաղների սուլֆիդների օքսիդացման ռեակցիաների թերմոդինամիկական հավանականությանը, ապա նկ. 3-ից երևում է, որ ավելի հավանական են արծաթի սուլֆիդի օքսիդացման ռեակցիաները՝ ինչպես NaCl -ի (ռեակցիաներ 15,17), այնպես էլ $\text{NaCl}+\text{C}$ խառնուրդի (ռեակցիաներ 18, 19,28) առկայությամբ, քանի որ ունեն Գիբսի էներգիայի համեմատաբար բացասական արժեքներ:

Ընդհանուր առմամբ, հավասար պայմաններում թերմոդինամիկորեն պակաս հավանական են ոսկու և մասամբ պլատինի օքսիդացման ռեակցիաները (ռեակցիաներ 21-24 և 29): Մնացած ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիաների արժեքները նույնպես բավական բացասական են, և հնարավոր է, որ կընթանան նաև այդ ռեակցիաները:

Եզրակացություն: Հետազոտության արդյունքները վկայում են, որ թերմոդինամիկորեն հավանական են ածխի այրման և գազայնացման ռեակցիաները, որոնց արդյունքում, ըստ էության, հնարավոր է մեծ մասամբ հեռացնել հումքի ածխածինը: Ինչ վերաբերում է Na_2O -ին և հանքանյութում պարունակվող CaO -ին և MgO -ին, ապա դրանք կառաջացնեն նատրիումի լուծելի և կալցիումի ու մագնեզիումի անլուծելի կարբոնատներ և սիլիկատներ:

Այս ռեակցիաներում, հատկապես բարձր ջերմաստիճաններում CO գազը նպաստում է հումքում առկա ազնիվ մետաղների պարունակության և քիմիապես

կայուն սուլֆիդային միներալների օքսիդացմանը, իսկ NaCl-ը՝ դրանց քլորացմանը: Արդյունքում ստացվում են մետաղական քլորիդներ, որոնցից ազնիվ մետաղների կորզումը հնարավոր է հիդրոմետալուրգիական եղանակների կիրառմամբ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Патент РФ 2108402. МПК С 22 В 11/00. Способ восстановления драгоценного металла из углеродистых руд / **Вильям Дж. Кохр** [US]. – Оpubл. 10.04.1998.
2. Minerals Engineering, vol. 4. Nos. 7-11, 1991.- P. 1043-1055.
3. **Gnay W.** Treatment of Refractory Gold Ores, Containing Carbonaceous Material and Sulfides // Sociefy of Mining Engineefs of AIME.-1981.-81(34).- P.1-4.
4. **Кубашевский О., Олкок С.** Металлургическая термохимия.- М.: Металлургия, 1982.- 392 с.
5. **Уйск К.Е., Блок Ф.Е.** Термодинамические свойства 65-и элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов.- М.: Металлургия, 1965.– 350 с.
6. **Владимиров Л.П.** Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций.- М.: Металлургия, 1970.- 528 с.
7. **Մարտիրոսյան Վ. Հ., Աղբալյան Ս. Գ.** Մետալուրգիական գործընթացների հավասարակշռության թերմոդինամիկա. Ուսումնական ձեռնարկ.- Երևան: Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարան, 1999.- 51 էջ:

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 19.09.2016:

С. Г. АЙРАПЕТЯН, В.А. МАРТИРОСЯН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДИСТЫХ РУД

Исследовано поведение входящих в состав благородных металлсодержащих углеродистых руд: химически устойчивого углерода и пирита, ковелина и халькозина сульфидных минералов в процессе спекания этого сырья в смеси $\text{NaCl} + \text{O}_2 + \text{C}$ в температурном диапазоне 598...1298 К. Показана термодинамическая возможность реакции окисления и затем силикатообразования (Na_2SiO_3), сульфатообразования (Na_2SO_4) или хлорирования указанных материалов. Согласно полученным теоретическим данным, в этих режимах образуются хлориды благородных металлов, которые можно разделить, извлекая благородные металлы известными методами.

Ключевые слова: благородные металлы, сульфиды, спекание, хлорирование, восстановление, извлечение.

S.G. HAYRAPETYAN, V.H. MARTIROSYAN

**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE THERMAL TREATMENT
PROCESS OF CARBON ORES CONTAINING NOBLE METALS**

The behavior of chemically resistant carbon and sulphide minerals in the composition of carbon ores containing noble metals is investigated sintering them in the 598...1298 K with the $\text{NaCl}+\text{O}_2+\text{C}$ mixture. The thermodynamic possibility of oxidation, then the silica formation (Na_2SiO_3), sulphate formation (Na_2SO_4) or chlorination reactions mentioned materials are shown. According to the obtained data, during the research, under those conditions, chlorides of noble metals are formed, which can be divided and extract noble metals by the methods known to us.

Keywords: noble metals, sulphides, sintering, chlorination, reduction, extract.