

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Հ.Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Տ.Ս. ԱՂԱՄՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՅԱԾ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑԻՑ ՊՂՆՁԻ ԿՈՐՁՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ՝ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Պղնձի դժվար հարստացվող, օքսիդացած և խառը հանքաքարերի վերամշակման մեթոդների վերլուծության հիման վրա աշխատանքում առաջարկվում է ծծումբ պարունակող սիլիցումի սուլֆիդի և նատրիումի թիոկոմպլեքսի առկայությամբ օքսիդացած պղնձային հանքաքարերի հիդրոջերմային սուլֆիդացման և մանրացման գործընթացների համատեղում: Բազմաթիվ սուլֆիդարարներից մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ջրում հիդրոլիզվող և սուլֆիդացնող նյութերը, որոնք աղացում մեխանակտիվացման ժամանակ առաջացնում են պղնձի կայուն սուլֆիդներ՝ թթվայինից մինչև չեզոք միջավայրերում: Գործընթացը կարելի է իրականացնել սովորական գնդաղացներում մինչև 373 Կ ջերմաստիճանում՝ ստացվող արգասիքի հետագա ֆլոտացմամբ:

Հետազոտվել են սիլիցիումի սուլֆիդի և նատրիումի թիոկոմպլեքսի ու պղնձի օքսիդացած միներալների (ազուրիտ, մալախիտ, կուպրիտ, տենորիտ) փոխազդեցության ռեակցիաները: Ապացուցվել է ցածր ջերմաստիճաններում սիլիցիումի սուլֆիդի և նատրիումի թիոկոմպլեքսի բարձր ռեակցիոն ունակությունը, որը թույլ է տալիս աղացման գործընթացում իրականացնել պղնձի օքսիդացած միներալների մակերևույթների խոր սուլֆիդացում: Ցույց է տրված, որ պղնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացման գործընթացի վրա ազդում են ջերմաստիճանը, տևողությունը, սուլֆիդարարի ծախսը, ինչպես նաև հանքանյութերի մանրացման աստիճանը: Գործընթացի տևողության և սուլֆիդարարի ծախսի ավելացումը բարձրացնում է օքսիդացած միներալների սուլֆիդացման աստիճանը: Ցույց է տրված, որ պղնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացումը սիլիցիումի սուլֆիդով կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսով դանդաղում է միներալների մակերևույթին սուլֆիդային թաղանթների առաջացման հետևանքով: Այդ գործընթացում նկատվում է ներքին դիֆուզիայի դիմադրության աճ, քանի որ գործընթացը տեղի է ունենում սիլիցիումի սուլֆիդի կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսի մասնակցությամբ դիֆուզիայով առաջացած սուլֆիդային (Cu₂S) թաղանթի միջով: Դրա հետևանքով գործընթացի արագությունը մեծանում է, և ավելանում է սուլֆիդացված պղնձի մասնաբաժինը: Այսպիսով, սուլֆիդացման ռեակցիայի արագությունը որոշվում է մակերևույթների առաջացման արագությամբ: Սուլֆիդացման գործընթացը պինդ ֆազային տիպական ռեակցիա է, որը սկսվում է միներալների հատիկների մանրացումով:

Առանցքային բառեր. պղնձ, օքսիդ, միներալ, գնդաղաց, մանրացում, մեխանաքիմիական ակտիվացում, սուլֆիդացում, թերմոդինամիկա, ֆլոտացիա, էլանյութ, արգասիք:

Ներածություն: Հայաստանի Հանրապետությունում պղնձային հումքի համալիր վերամշակումը հանքարդյունաբերության և մետալուրգիայի զարգացման կարևոր ուղղություններից է: Այն հնարավորություն կտա հումքի ավելի արդյունավետ օգտագործում, պղնձի կորզման աստիճանի բարձրացում, բնապահպանական նորմերի պահպանում, արտադրական գործընթացների լավարկում, միջազգային ստանդարտներին բավարարող արտադրանքի ստացում և այլն: Այս խնդիրների հիմքում ընկած է նորագույն և առավել արդյունավետ տեխնոլոգիաների մշակումը և ներդրումը: Պղնձի արտադրության կազմակերպումը հանրապետությունում կապված է որոշակի դժվարությունների հետ, քանի որ չկան ջրային և էներգետիկ պաշարներ, ինչպես նաև տնտեսական պայմաններ:

Ներկայումս Հայաստանի Հանրապետության հարստացուցիչ ֆաբրիկաներն արտադրում են 24...25% պղնձի պարունակությամբ խտանյութեր, որոնցից պղնձի կորզման ավանդական մշակման եղանակները հաճախ դառնում են անկիրառելի՝ հատկապես, երբ պղնձի կորզումը կատարվում է միայն սուլֆիդային հանքանյութերից՝ ֆլոտացման եղանակով:

Օքսիդացած և խառը պղնձային հանքանյութերը չեն հարստացվում: Իսկ ՀՀ հանքարդյունաբերությունում պղնձի հումքի զգալի մասը պարունակում է խառը և օքսիդացած միներալներ, որոնք դժվար հարստացվող են: Ուստի հանքավայրերի հանքահումքային պաշարների զգալի մասը հարստացման չենթարկվելու պատճառով չի օգտագործվում: Միաժամանակ, գործող տեխնոլոգիաները դժվար հարստացվող, օքսիդացած, խառը և ոչ կոնդիցիոն հանքաքարի առումով չեն ապահովում դրա հարստացումը, որն անցնում է թափոնային պոչեր: Դեռևս մնում է չլուծված SO₂-ի կորզման հարցերը, որոնք կապված են բնապահպանական դժվարությունների հետ: Գործող եղանակով կորզվում է միայն պղինձը, այնինչ երկաթը, որի պարունակությունը այդ խտանյութերում կազմում է 25...30%, արտանետվում է թափոնների տեսքով:

ՀՀ թափոնային պահեստարաններում արդեն կուտակվել են ~400 մլն տոննա թափոնակույտային պոչանքներ՝ պղնձի մոտավորապես 0,12% միջին պարունակությամբ: Այդ քանակությունը անընդհատ ավելանում է, և շրջակա միջավայրի պաշտպանության տեսակետից կարելի է համարել աղետ: Նշված խնդիրը խիստ արդիական է բոլոր հանքավայրերի առումով:

Մետալուրգիական գործընթացներում արդեն մշակվում է նոր ուղղություն, որի համաձայն խտանյութերի մշակումը կատարվում է մեխանաքիմիական և մետաղաթերմային վերականգնման եղանակների զուգակցմամբ [1-3]: Այս դեպքում տեղի է ունենում օքսիդավերականգնման գործընթացների ինտեսիվացում և սկզբունքային նոր մոդիֆիկացիաներով նյութերի ստացում: Մեխանիկական ակտիվացումը մեծացնում է նյութի մանրացման աստիճանը, մակերևութային

էներգիան: Առաջացնում է բյուրեղային ցանցի աղավաղումներ: Պինդ նյութերի ռեակցիոն կարողությունները մեծանում են, որն էլ նպաստում է քիմիական ռեակցիայի արագությանը:

Շատ մանր վիճակում նյութերը ենթարկվում են սկզբունքային նոր փոփոխությունների: Վերջինս պայմանավորված է խտացված վիճակի ֆիզիկական առանձնահատկություններով, տարրերի յուրահատուկ կազմով, կապերի ձևով, ֆիզիկական հատկանիշների փոփոխմամբ և այլն [4-7]:

Թեղուտի հանքավայրում օքսիդացած ապարների գոտին կազմում է մոտավորապես 250 հեկտար մակերեսով և 70 *ւ* խորությամբ զանգված՝ համեմատաբար հարուստ հանքայնացմամբ, որի վերամշակման խնդիրն առաջնային է:

Հեռանկարային են համարվում այն գործընթացները, որոնք նպաստում են պղնձի օքսիդային ձևի (օքսիդներ, կարբոնատներ, սուլֆատներ և այլն) փոխակերպմանը հեշտ ֆլոտացվող սուլֆիդների: Միներալների մակերևույթները սուլֆիդացնող առկա եղանակները չեն ապահովում անհրաժեշտ արդյունավետություն, քանի որ սուլֆիդային թաղանթներն առաջանում են հիմնային միջավայրում, անկայուն են և հեշտությամբ քայքայվում են ֆլոտացման ընթացքում: Դա է պատճառը, որ հիմնախնդրի արդյունավետ լուծում է համարվում հանքաքարի արժեքավոր բաղադրիչների միներալաբանական բաղադրության փոփոխումը՝ կիրառելով հանքաքարի մանրացման գործընթացը:

Պղնձային դժվար հարստացվող, օքսիդացված և խառը հանքաքարի վերամշակման մեթոդների ուսումնասիրությունը ներկայումս գունավոր մետալուրգիայի գիտատեխնիկական կարևոր հիմնախնդիրներից է, քանի որ ավանդական մեթոդների կիրառումը պահանջվող տեխնոլոգիական և տնտեսական բավարար ցուցանիշներ չի ապահովում: Ուստի անհրաժեշտ է մշակել նոր տեխնոլոգիական մեթոդներ և սխեմաներ՝ օքսիդացած և խառը հանքանյութերի հարստացման համար, որը խիստ արդիական խնդիր է:

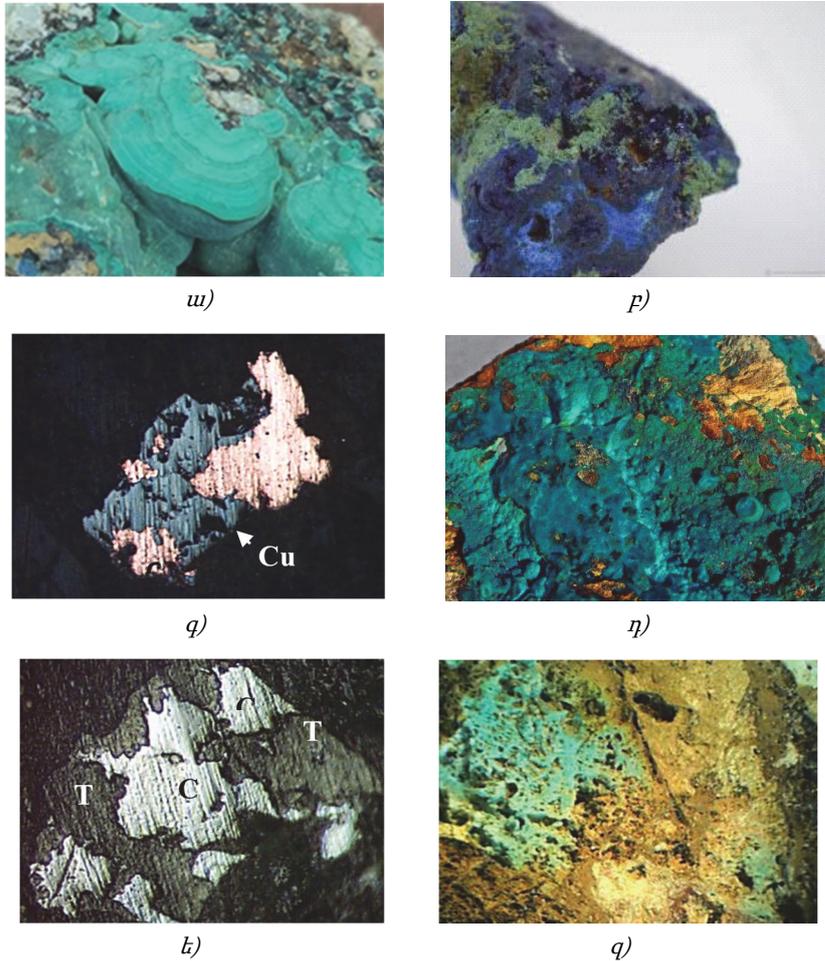
Ելնելով վերոնշյալից՝ աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել պղնձի օքսիդացած հանքանյութերը և դրանցից պղնձի կորզման առանձնահատկությունները՝ սուլֆիդացման մեթոդի կիրառմամբ:

Խնդրի դրվածքը և մեթոդիկայի հիմնավորումը: Դժվար հարստացվող, օքսիդացած և խառը հանքանյութերի, հանքամնացուկների և թափոնակույտային խարամների վերամշակման տարածված եղանակներից են անմիջական ֆլոտացումը, Մոստովիչի, սորբցիա-ֆլոտացման, սեգրեգացնող թրծման, կենսատեխնոլոգիական և կոմբինացված տեխնոլոգիաները: Ամենատարածվածներից է ծծմբական թթվով տարրալուծման մեթոդը: Քիմիական տարրալուծման (H_2SO_4 և այլ նյութեր) եղանակները պահանջում են մեծաքանակ թանկ և ազդեցիվ ազդանյութեր, ինչպես նաև կոռոզիակայուն սարքավորումներ: Այս մեթոդները կիրառելի չեն

տեղական հանքանյութերի վերամշակման դեպքում: Առավել հեռանկարային են այն գործընթացները, որոնք ուղղված են պղնձի օքսիդային ձևի (օքսիդներ, կարբոնատներ, սուլֆատներ և այլն) փոխակերպմանը հեշտ ֆլոտացվող սուլֆիդների: Միներալների մակերևույթները սուլֆիդացնող առկա եղանակները չեն ապահովում անհրաժեշտ արդյունավետություն, քանի որ սուլֆիդային թաղանթներն առաջանում են հիմնային միջավայրում, անկայուն են և հեշտությամբ քայքայվում են ֆլոտացման ընթացքում: Այս հիմնախնդրի ամենաարդյունավետ լուծումը հանքաքարի արժեքավոր բաղադրիչների միներալոգիական բաղադրության փոփոխումն է՝ ֆլոտացման հասկությունների լավացման նպատակով, օքսիդացած միներալների մակերևույթների խոր սուլֆիդացման միջոցով, հանքաքարի մանրացման գործընթացում՝ օգտագործելով SiS_2 , Na_2S , $Na_2[SiS_3]$ կամ այլ սուլֆիդային համակարգեր:

Ֆլոտացիան գունավոր և հազվագյուտ մետաղների հանքանյութերի հարստացման հիմնական և որոշիչ գործընթացն է: Ֆլոտացման ընթացքում մետաղի կորստի կեսից ավելին պայմանավորված է օքսիդացված հանքանյութերի առկայությամբ: Մասնավորապես, պղնձի կորստի մասնաբաժինը կազմում է ~13 զանգվ. %: Բարդ միներալոգիական կազմ ունեցող հանքաքարերը չեն կարող մշակվել հարստացման պարզ եղանակներով, ուստի պետք է կիրառել համակցված տեխնոլոգիաներ, որոնք հնարավորություն կտան դժվար հարստացվող բազմամետաղային հանքանյութերը ներառել մշակման գործընթացում:

Օքսիդացած հումքի հարստացման դեպքում, որն ավանդական մեթոդներով չի վերամշակվում, անհրաժեշտ է հաշվի առնել ինչպես հանքաքարի բաղադրությունը, այնպես էլ դատարկ ապարների բաղադրիչների ֆիզիկաքիմիական և տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները [8]: Թեղուտի հանքավայրի օքսիդացած գոտու պղնձի միներալներն են մալախիտը ($Cu(OH)_2[CO_3]$), ազուրիտը ($Cu(OH)_2[CO_3]_2$), տենորիտը (CuO), կուպրիտը (Cu_2O), խրիզոկոլան ($Cu(OH)_2.Si_4O_{10}.nH_2O$) և սահմանափակ տեղամասերում փիրուզը ($CuAl_6(OH)_8[PO_4]_4.4H_2O$) (նկ. 1): Այդպիսի հանքանյութն ավանդական մեթոդներով վերամշակելը գործնականում շատ դժվար է:



Նկ. 1. Թեղուտի հանքավայրի օքսիդացված գոտու հանքաքարերի միներալների մակրոկառուցվածքը. ա- մալախիտ (x10), բ- ազուրիտ (x50), գ- կուպրիտ (x400), դ- խրիզոկոլա (x50), ե- տենորիտ (x400), զ- փիրուզ (x6)

[8-10] աշխատանքներում առաջարկվել են մեծ թվով տարբեր ֆլոտատեագենոններ՝ ֆլոտացիայով օքսիդացած հանքանյութերի հարստացման ցուցանիշները բարձրացնելու համար, որոնք, սակայն, արտադրական պայմաններում այնքան էլ արդյունավետ չեն, քանի որ պահանջում են pH-ի փոքր միջակայքի պահպանում և այդ պարամետրերի խիստ վերահսկողություն:

Ֆլոտացման մեթոդների արդյունավետության ոչ բավարար լինելու պատճառով մեծ կիրառություն են ստացել համակցված գործընթացները, որոնցից գործնականում կիրառվում են միայն «տարրալուծում-նստեցում-ֆլոտացում» գործընթացը և «սորբցիա առանց ֆիլտրման» տեխնոլոգիաները [8, 11, 12]: Այդ գործըն-

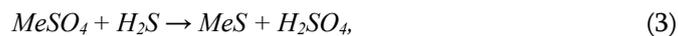
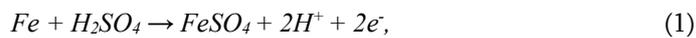
թացների իրականացումը կապված է էական դժվարությունների հետ, քանի որ պահանջվում են հատուկ և թանկ սարքավորումներ, ինչպես նաև շրջակա միջավայրի համար պարունակում են բնապահպանական ռիսկեր:

Պղնձի հանքանյութերի սուլֆիդացման համար օգտագործում են ծծմբի հիմքով միացություններ: Ծծումբ պարունակող ցանկացած մոդիֆիկատոր ձևավորում է խլուսի հեղուկ ֆազի ոչ միանման խոնային կազմ, որի կայունությունը որոշվում է միաջավայրի pH-ի արժեքով, մոդիֆիկատորի կոնցենտրացիայով, հանքանյութերի բազմազանությամբ, խլուսի ջերմաստիճանով:

Նատրիումի սուլֆիդով սուլֆիդացման դեպքում օքսիդացած պղնձի հանքանյութերի մակերևույթին առաջանում է սուլֆիդային թաղանթ, որն իր կառուցվածքով ու հատկություններով համապատասխանում է կովելինին: Թաղանթը փխրուն է և անկայուն: Սուլֆիդային թաղանթի ամրությունն աճում է ամոնիումի աղերի (ամոնիումի սուլֆատ) և մագնեզիումի հեքսամետաքլորիդի ավելացման դեպքում [13]:

Աշխատանք [14]-ում կիրառվել են պղնձի օքսիդացած հանքաքարի սուլֆիդացման սկզբունքորեն նոր՝ էլեկտրաքիմիական, մեթոդներ: Առաջարկվել է սուլֆիդացման երկու տարբերակ: Առաջին՝ առանց սուլֆիդարարի ներմուծման, որի դեպքում գործընթացն իրականացվում է հանքաքարում պարունակվող ծծմբի հաշվին: Երկրորդ՝ նատրիումի սուլֆիդի ներմուծմամբ, երբ հանքաքարը պարունակում է քիչ քանակությամբ ծծումբ: Էլեկտրաքիմիական սուլֆիդացման օպտիմալ պայմաններում պղնձի կորզման ելքը խտանյութում կազմում է 30...40%: Օքսիդացած պղնձային հանքանյութերի սուլֆիդացումը մանրացման ժամանակ թույլ է տալիս տարրական ծծմբի հետ փոխազդեցության ջերմաստիճանը հասցնել մինչև 80°C-ի, ինչպես նաև բարձրացնել սուլֆիդային թաղանթի ամրությունը: Օքսիդացած պղնձային հանքանյութի սուլֆիդացման գործընթացում, բացի տարրական ծծմբի կիրառումից, քննարկվել է նաև այլ սուլֆիդարարների՝ պիրիտի, նատրիումի պոլիսուլֆիդի և ամոնիումի օգտագործման հարցը: Սուլֆիդացման գործընթացի առավելագույն արդյունավետության հասնում են ակտիվացված ծծմբի և էլեկտրաակտիվացված ամոնիումի պոլիսուլֆիդի կիրառմամբ: Սուլֆիդացման և մանրացման գործընթացների համատեղումը թույլ է տալիս բարձրացնել պղնձ-ի կորզման ելքը ֆլոտացիայից հետո՝ 10...20%: [15] աշխատանքի հեղինակներն այն բացատրում են pH-ի փոքրացմամբ, որն արագացնում է սուլֆիդների առաջացումը: Տարրական ծծմբով և մետաղական երկաթով ծծմբաթթվային լուծույթներում ծանր գունավոր մետաղների սուլֆիդացման մեխանիզմի բացահայտման համար Ա.Լ. Մադիզինի և Վ.Ա. Կուկոնի կողմից կատարվել են ուսումնասիրություններ [16], որոնց հիման վրա հաստատվել է, որ սուլֆիդացման գործընթացը տեղի է ունենում S²⁻-իոնների հաշվին, որոնք ստացվում են տարրական ծծմբով և ատոմական

ջրածնով վերականգնման միջոցով՝ ծծմբի և երկաթի մասնիկների սերտ կոնտակտի պայմաններում: Հեղինակների կարծիքով՝ սուլֆատային լուծույթներից սուլֆիդների նստեցումը կատարվում է հետևյալ ռեակցիաներով՝



որտեղ Me-ը Cu, Ni, Co է:

Ռեազենտ-նստեցուցիչի՝ Na₂S-ի նվազագույն ավելցուկի առկայությունը պինդ ֆազում գործնականում ամբողջությամբ սահմանափակում է հակառակ ռեակցիայի ընթացքը՝ ձևավորված սուլֆիդների լուծվելը: Այդ դեպքում, երբ սուլֆիդների նստեցումն ընթանում է երկաթային խյուսում, տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը՝



Առաջացած երկաթի սուլֆիդները մասնակի նստեցնում են գունավոր մետաղները:

Աշխատանք [17]–ում մշակվել է քիմիական հարստացման մեթոդ, որը ներառում է օքսիդացած պղնձային հանքանյութերի սուլֆիդացումը նատրիումի պոլիսուլֆիդների ջրային լուծույթներով 353...368 Կ ջերմաստիճանում:

Հայտնի է ծծմբաջրածնով սուլֆիդացման մեթոդը, որը կիրառվում է Մոս Բեյ (Կուբա) և Շերիտ Գորդոն (Կանադա) գործարաններում [18, 19]: Տարրալուծման լուծույթների մաքրումը կատարվում է ծծմբաջրածնով՝ պղնձի սուլֆիդացման համար ստեխիոմետրական անհրաժեշտ քանակով և կապարի համար 10% ավելցուկով [20, 21]: Հաստատված է, որ ծծմբաջրածնով մետաղների նստեցման խորությունը կախված է համապատասխան սուլֆիդների լուծելիությունից, որն իր հերթին ուղիղ համեմատական կախվածություն ունի ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայից և հակադարձ համեմատական՝ ծծմբաջրածնի ճնշումից ու ջերմաստիճանից: Նստեցման գումարային ռեակցիան ունի հետևյալ տեսքը.



Հիմնային միջավայրում պղնձի սուլֆիդացման մեթոդներից կարելի է նշել պղնձի սիլիկատային հանքանյութերի, ջրում լուծելի սուլֆիդարարի՝ սուլֆիդների և տարրական ծծմբի խառնուրդի միաժամանակյա ավտոկլավային տարրալուծումը: Գործընթացն ընթանում է 433...453 Կ ջերմաստիճանում, նատրիումի հիդրօքսիդի

160 կգ/մ³ լուծույթում, 1...1,5 ժամ տեկտություն: Պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի փոխազդեցությունը նատրիումի սուլֆիդների հետ հիմնային միջավայրում սխեմատիկորեն կարելի է պատկերել հետևյալ ռեակցիայով՝



Միլիկատահիմնային լուծույթի անջատումից և սորախցուկի լվացումից հետո, մինչև pH=9...10, պղնձի սուլֆիդները կորզվում են ֆլոտացիայով: Չնայած նրան, որ տվյալ տեխնոլոգիան ապահովում է բարձր ցուցանիշներ, ինչպես կորզման (90...94%), այնպես էլ խտանյութում պղնձի պարունակության (20...25%) տեսանկյունից, սակայն արդյունաբերության մեջ դրա կիրառումը դժվար է՝ բարդ տեխնոլոգիական սխեմայի, թանկ ռեագենտների և ֆիլտրման ցածր արագության պատճառով: Այն հետևանք է ստացված խլուսի բարձր խտության և մածուցիկության, ինչպես նաև NaOH-ի ռեզեներացիայի հիմնախնդիրների առկայության [22]:

Աշխատանք [23]-ում առաջարկվում է հիմնային լուծույթներով տարրալուծել և միաժամանակ օքսիդացած պղինձը տարրական ծծմբով սուլֆիդացնել այնպիսի հանքաքարերի դեպքում, որոնց ապարային հիմքը կազմված է թթվատարողունակ միացություններից: Սուլֆիդացումը կատարվել է 413 Գ ջերմաստիճանում, լուծույթի կոնցենտրացիան՝ NH₃- 85 կգ/մ³, CO₂ - 55 կգ/մ³: Ծծմբի ծախսը 1,3...1,5 անգամ ավելի է, քան հանքաքարում օքսիդացած պղնձի քանակությունը, գործընթացի տևողությունը երկու ժամ է: Ստացվել է 30%-անոց պղնձի խտանյութ՝ 90,2% կորզման ելքով: Գործընթացը նախկինից տարբերվում է ավելի մեղմ ջերմաստիճանային ու ցածր հիմնայնության պայմաններով:

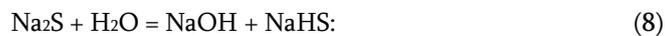
Առավել հեռանկարային են այն գործընթացները, որոնք ուղղված են գունավոր մետաղների օքսիդային ձևի (օքսիդներ, կարբոնատներ, սուլֆատներ, մոլիբդատներ և այլն) փոխակերպմանը հեշտ ֆլոտացվող սուլֆիդների:

Այսպիսով, գրականության վերլուծությունից բխում է, որ օքսիդացած պղնձային հումքի համար վերամշակման ամենաարդյունավետ միջոցներից է հանքաքարի մանրացման փուլում նախնական սուլֆիդացման գործընթացը:

Հետազոտության արդյունքները: Միներալների մակերևույթները սուլֆիդացնող առկա եղանակները չեն ապահովում անհրաժեշտ արդյունավետություն, քանի որ առաջացած սուլֆիդային թաղանթները հեշտությամբ քայքայվում են ֆլոտացման ընթացքում: Ուստի տվյալ հիմնախնդրի ամենաարդյունավետ լուծումը հանքաքարի արժեքավոր բաղադրիչների միներալաբանական բաղադրության փոփոխումն է՝ ֆլոտացման հասկությունների լավացման նպատակով, օքսիդացած միներալի մակերևույթի խոր սուլֆիդացման միջոցով, հանքաքարի մանրացման գործընթացում օգտագործելով SiS₂, Na₂S, (Na₂S-SiS₂) սուլֆիդային համակարգեր:

Միներալների մակերևույթները սուլֆիդացնող առկա եղանակները չեն ապահովում անհաժեշտ արդյունավետություն, քանի որ օգտագործվում են սուլֆիդարարներ, որոնք ջրային միջավայրում առաջացնում են հիմնային ռեակցիա (Na_2S , Na_2S_n , BaS , CaS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ և այլն), և սուլֆիդային թաղանթներն առաջանում են հիմնային միջավայրում, որտեղ սուլֆիդներն անկայուն են և հեշտությամբ քայքայվում են ֆլուտացման գործընթացում: Օքսիդացած հանքանյութերի սուլֆիդացման համար բարձր կոնցենտրացիայով նատրիումի սուլֆիդի օգտագործումը հանգեցնում է խլուսի pH-ի կտրուկ աճին, որը բացատրվում է երկու պատճառով. առաջին՝ բարձր հիմնայնության հետևանքով առաջանում են մետաղների օքսիդների հիդրատներ, որոնց կատիոնները կարող են մտնել խլուսի մեջ հենց հանքաքարից: Դրանք կարող են ընկնել խլուսի մեջ ջրի կամ ռեազենտների միջոցով: Այդ հիդրօքսիդները ոչ ընտրողաբար նստում են օգտակար միներալների մասնիկների և դատարկ ապարների վրա և դրանով վատացնում առանձնացման պայմանները: Երկրորդ՝ pH-ի բարձր արժեքների դեպքում նատրիումի սուլֆիդն ունի պեպտիզացնող հատկություններ, ինչը հանգեցնում է կոլոիդային սուլֆիդների ձևավորմանը, որը չի կաշում օքսիդացած միներալների մակերևույթին և վատացնում է դրանց սուլֆիդացման գործընթացը:

Na_2S -ի ջրային լուծույթները հիդրոլիզի հետևանքով առաջացնում են ուժեղ հիմնային ռեակցիա.



Na_2S -ի 0,1 նորմալ լուծույթի հիդրոլիզի աստիճանը 25°C -ում կազմում է 86,5%: Հաջորդ $\text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$ ռեակցիան սովորական պայմաններում չի ընթանում: 0,1 նորմալ NaHS -ի լուծույթը 25°C -ում հիդրոլիզվում է միայն 0,12%-ով [24]:

Տաքացնելիս NaHS -ի լուծույթից անջատվում է ծծմբաջրածին.

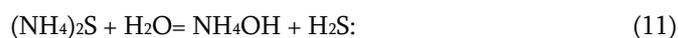


Ամոնիումի սուլֆիդը կայուն է 15°C -ից ցածր ջերմաստիճաններում և քայքայվում է դրանից բարձր ջերմաստիճաններում.

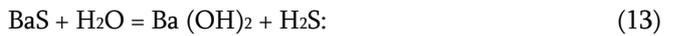
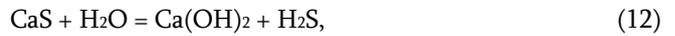


NH_3 և H_2S -ի փոխազդեցության դեպքում առանց սառեցման առաջանում է NH_4HS -ը, որը կայուն է մինչև $\sim 32^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանը:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ը ջրում հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով ծծմբաջրածին, և ունի հիմնային ռեակցիա: Մեկ մոլ լուծույթի pH-ը 9,3 է.



CaS-ը և BaS-ը նույնպես ջրում հիդրոլիզվում են և առաջացնում հիմնային ռեակցիա.



Վերամշակվող պղնձի օքսիդացած հանքանյութերում, մետաղների բաղադրամասերի քանակների փոքրացման պայմաններում, կիրառվող տեխնոլոգիական գործընթացների համար չափանիշներ են տեխնոլոգիայի պարզությունը, հոսքայնությունը և իրականացման չափավոր պարամետրերը (ջերմաստիճան, տևողություն, ռեագենտների և էներգետիկ ծախսեր): Մեխանիկական ակտիվացման էֆեկտի հաշվին կարելի է օքսիդացած պղնձային հանքանյութերի ձևափոխման էներգետիկ ծախսերը հասցնել նվազագույնի:

Մանրացման ընթացքում, երբ տեղի է ունենում հանքանյութի մեխանիկական ակտիվացում, մեխանիկական ուժերի ազդեցությամբ կատարվում է միներալների էներգետիկ վիճակի, ֆիզիկական ու քիմիական հատկությունների փոփոխություն, ընդ որում, էներգետիկ վիճակի փոփոխությունը վերաբերում է հետերոֆազ համակարգերին, որի պինդ բաղադրիչները ենթարկվում են մեխանիկական ազդեցության: Հանքանյութերի ֆիզիկական և ֆիզիկաքիմիական հատկություններն ավելի շատ կախված են բյուրեղավանդակում արատների տեսակից ու կոնցենտրացիայից, քան բաղադրությունից և կառուցվածքից:

Ինչպես երևում է [25] աշխատանքից, մանրացման ժամանակ պինդ մարմնի վրա մեխանիկական ազդեցություն են հարվածներն ու շփումը, որոնք առաջացնում են հետևյալ երևույթները.

- հարուցվում են լայն միջակայքով էլեկտրամագնիսական ալիքներ, այդ թվում՝ ձայնային ու լուսային,
- առաջանում է ջերմություն՝ տաքացնելով մանրացված նյութը,
- խթանվում է էլեկտրոնների էմիսիան, և առաջանում է պոտենցիալների տարբերություն,
- խախտվում է նյութի ամբողջականությունը, և մեծանում է նրա ազատ մակերևույթը,
- առաջանում են առանձգական դեֆորմացիաներ. հետևաբար՝ նյութը, ենթարկվելով մեխանիկական ուժերի ազդեցությանը, ինչ-որ ժամանակ պարունակում է «ավելցուկային» էներգիայի պաշար,
- մանրացված նյութերում քայքայվում են քիմիական կապերը (մեխանոլիզ, մեխանակրեկինգ և այլն). այդ դեպքում առաջացած և չկոմպենսացված քիմիական կապերը կամ ազատ ռադիկալները պարունակում են «ավելցուկային» էներգիայի պաշարներ:

Նշված երևույթների հետևանքով պինդ նյութերը ձեռք են բերում ռեակցիոն մեծ կարողություն, արագացված քիմիական փոխազդեցություն ինչպես պինդ ֆազային, այնպես էլ պինդ ու հեղուկ բաղադրիչների միջև, որը և հնարավորություն է տալիս ճիշտ ընտրել մեխանաակտիվացման մեխանիզմի տեսակը:

Մանրացման համար հայտնի բոլոր մեքենաներից ամենատարածվածը թմբուկային աղացներն են, որոնցում գնդերի հարվածը որոշվում է բնական գրավիտացիոն ուժով: Չնայած նրան, որ թմբուկային աղացները գերմանր աղացման համար չեն նախատեսված, սակայն նուրբ մանրացման հասնում են կասկադային ռեժիմի կիրառմամբ և քերամաշման ազդեցության գերակշռությամբ ու շփող գնդերի մակերևույթների փոքրացմամբ: Ակտիվացման նպատակով արդյունավետ է նաև գերկրիտիկական ռեժիմը: Նուրբ մանրացման ու մեխանիկական ակտիվացման նպատակով լայն տարածում են գտել թրթռային ու շիթային աղացները [25-27]:

Օգտագործվում են նաև կենտրոնախույս-մոլորակային աղացները, որոնց հիմնական առավելություններն են՝ պտույտների կրիտիկական թվի ավելացման հնարավորությունը, կոմպակտությունը, ինչպես նաև քիչ մետաղատարությունը և տեղակայանքի շարժունակությունը:

Մեխանիկական ակտիվացումը բնութագրվում է մեխանիկական ուժերի ազդեցության տակ համակարգի ազատ էներգիայի փոփոխությամբ, որը կարելի է արտահայտել հետևյալ տեսքով [25].

$$G_{ակտ} = G_{մակ} + G_{դեֆ}, \quad (14)$$

որտեղ $G_{ակտ}$ -ն մանրացման ընթացքում ազատ էներգիայի փոփոխությունն է, $G_{մակ}$ -ն՝ մանրացման ընթացքում մակենտությամբ էներգիայի փոփոխությունը, $G_{դեֆ}$ -ն՝ ներքին էներգիայի փոփոխությունը՝ ի հաշիվ դեֆորմացիայի ու մասամբ բյուրեղավանդակի քայքայման: Վերը նշված բոլոր օրինաչափություններն ավելի լրիվ ու հստակ արտահայտվում են նյութի նուրբ մանրացման դեպքում:

Տեխնոլոգիական շատ գործընթացների հիմքում ընկած են հետերոգեն քիմիական ռեակցիաները, որոնք ընթանում են ֆազերի բաժանման սահմանում: Փոխազդեցության այդ տեսակին է պատկանում հիդրոթերմալ սուլֆիդացման գործընթացը: Հայտնի է, որ նոր պինդ ֆազի առաջացմամբ ընթացող ռեակցիաների կինետիկական սովորաբար բարդանում է նրանով, որ նոր առաջացած պինդ նորագոյացությունները դժվարացնում են ռեագենտների մուտքը չփոխազդված տիրույթ: Մանրացման պայմաններում նման փոխազդեցությունների անցկացման դեպքում, երբ մանրացվող պինդ մարմնի բաղադրիչների մակերևույթը անընդհատ նորանում է ռեակցիայի արգասիքների հեռացումով, ռեակցիայի արագությունը չի սահմանափակվում դիֆուզիոն գործընթացներով և նկարագրվում է պարզ գծային հավասարումներով:

Տարրական ծծմբով ծանր գունավոր մետաղների օքսիդացած հանքանյութերի հիդրոթերմալ սուլֆիդացման համար պարտադիր պայման է փոխազդող նյութերի անմիջական շփումը, որը պահանջում է խառնուրդներում բաղադրիչների հավասարաչափ բաշխում: Նյութերի այդ աստիճանի խառնվելու տեխնիկական միջոց կարող են հանդիսանալ աղացները: Սուլֆիդացման ու մանրացման գործընթացների համակցմանը նպաստում է նաև այն, որ մեխանաակտիվացման էներգիայի ազդեցության առավելագույն էֆեկտ կարելի է սպասել, երբ այն անջատվում է փոխազդող նյութերի անմիջական շփման պահին:

[28] աշխատանքի հեղինակների կողմից առաջարկվում է փոխազդեցության հետևյալ հաջորդականությունը, երբ H_2S -ը առաջանում է տարրական ծծմբով մանրացման դեպքում՝



այնուհետև տեղի է ունենում H_2S -ի փոխազդեցությունը մետաղի հետ՝



[29] աշխատանքում տրված է սուլֆիդազոյացման պինդֆազային մեխանիզմը՝



որտեղ Me -ն $Mg, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi$ է:

Այսպիսով, աղացներում նուրբ և գերնուրբ մանրացման դեպքում հնարավոր է իրականացնել նման սինթեզներ:

Պ.Ա. Ռեբինդերի աշխատանքներից հայտնի է, որ ջերմաստիճանը որոշիչ գործոններից մեկն է օքսիդացած պղնձային հանքանյութերի տարրական ծծմբով հիդրոթերմալ սուլֆիդացման գործընթացում: 277...343 °C ջերմաստիճանային միջակայքում ջրի մածուցիկությունը փոքրանում է 5 անգամ, իսկ էլեկտրոլիտիկ դիսոցման և թրջման ջերմությունն ավելանում է: Դա ավելացնում է միկրոճաքերի թիվը, իսկ ջրի թափանցման արագությունն ու խորությունը հանգեցնում են միկրոճաքերի սեպաճեղքման, և ինտենսիվանում է նյութերի թաց մանրացումը:

Լեռնային ապարների մանրացման գործընթացի լավացման կախվածությունը ջերմաստիճանից բացատրվում է հետևյալ կերպ. միներալները բնութագրվում են ջերմային ընդարձակման տարբեր գործակիցներով, որը գենեզիսի ժամանակ հովացման գործընթացում ներքին լարվածությունների ծագման պատճառ է հանդիսանում: Սակայն երկրաբանական գործընթացներն ընթանում են միլիոնավոր տարիների ընթացքում, այդ լարվածությունները գործնականում հասնում են

զրոյի, տաքացումը հանգեցնում է միջֆազային լարվածության վերականգնման, որն էլ մեծացնում է ապարի ամրությունը:

Վ.Վ. Բոլդիրևը, դիտարկելով ջերմաստիճանի ու ճնշման կարճաժամկետ բարձրացման գործոնները, դրանք կապել է պինդ մարմնի գրգռված վիճակի հետ: Իր հերթին գրգռվածությունը երեք հիմնական գործընթացների՝ շփման, դեֆորմացիայի արդյունքում տաքացման և քայքայման ընթացքում էներգիայի անջատման արդյունք է: Կինետիկ պատկերացումները թույլ են տալիս մեխանաքիմիական գործընթացները դիտարկել ավելի բարդ համակարգերում, օրինակ՝ հեղուկ-պինդ մարմին, գազ-պինդ մարմին, և առանձնացնել ջերմաստիճանի ու ճնշման ազդեցությունները: Համակարգում ջերմաստիճանի բարձրացման աղբյուր կարող են լինել ադիաբատ սեղմման գործընթացը և պինդ մարմինների ծակոտիների միջով հեղուկի հոսքը: Մոտավոր գնահատումը ցույց է տվել, որ ջերմաստիճանը կարող է հասնել 773...973 Կ, իսկ մասնիկների միջև առաջացող ճնշումը՝ 0,5...0,6 ՄՊա: Նման պայմաններում հնարավոր է լինում որոշ միներալների սինթեզը:

Պոնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացման գործընթացները կապված են բազմաթիվ օքսիդավերականգնման ռեակցիաների հետ: Այդ գործընթացները բավականին բարդ են: Հիմնական ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը պարզելու համար կատարվել է նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկ: Այդ ռեակցիաների ընթանալու չափանիշը՝ հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում, Գիբսի էներգիայի (ΔG) նվազումն է: ΔG -ի հաշվարկները կատարվել է Տեմկին-Շվարցմանի մեթոդով [30-34], որի համար անհրաժեշտ տվյալները բերված են աղյուսակում: Համեմատելի տվյալներ ստանալու համար հաշվարկները կատարվել են 1 մոլ սուլֆիդարարի համար: Ուսումնասիրվող ռեակցիաների ΔG° -ի համեմատությունը հնարավորություն է տալիս՝ որոշելու մի ռեակցիայի առավելությունը մյուսի համեմատ: Եթե դարձելի քիմիական ռեակցիաներն ընթանում են մինչև հավասարակշռություն, ապա մոլեկուլար-ստատիկորեն դա նշանակում է, որ ուղիղ և հետադարձ ռեակցիաների արագությունները հավասարվում են [35], իսկ թերմոդինամիկայի տեսանկյունից հավասարվում են բաղադրամասերի քիմիական պոտենցիալները:

Ելանյութերի էնթալպիաների և էնտրոպիաների արժեքները

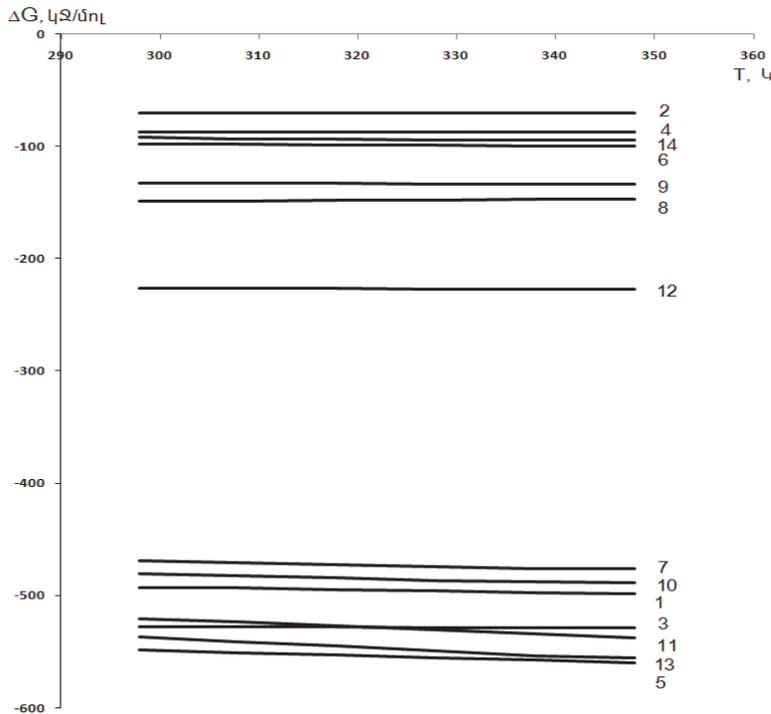
Տարրեր, միացություն	ΔH^{0}_{298} , կՋ/մոլ	ΔS^{0}_{298} , կՋ/մոլ·աստ	$T_{\text{հալմ}},$ Կ	$T_{\text{եռմ}},$ Կ
CuO	155,64	42,68	1515	-
Cu ₂ O	170,53	93,09	-	-
Cu ₂ S	82,0	119,24	1403	-
CuS	50,62	66,52	-	-
Cu ₃ (OH) ₂ [CO ₃] ₂	1632,17	402,5	-	-
Cu ₂ (OH) ₂ [CO ₃]	1051,43	186,18	-	-
Na ₂ S	386,60	98,32	1223	-
SiS ₂	205,01	80,32	1363	1403
SiO ₂	905,41	43,51	1696	-
Na ₂ CO ₃	1130,76	138,78	1131	-
NaOH	426,35	64,43	593	1663
H ₂ O	285,82	69,95	-	373
CO ₂	393,50	213,67	-	-
SO ₂	296,89	248,06	-	-
Na ₂ SO ₃	1089,51	146,02	-	-

Ստորև բերված են հիմնական ռեակցիաները և թերմոդինամիկական հաշվարկների արդյունքները (սկ. 2):

Ընթանում են հետևյալ ռեակցիաները.

- $2\text{CuO} + \text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
- $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2\text{NaOH}$:
- $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH}$:
- $3\text{CuO} + \text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3/2 \text{Cu}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + 1/2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
- $3/2 \text{CuO} + \text{Na}_2\text{S} + 3/2\text{H}_2\text{O} = 3/4\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH} + 1/4 \text{SO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$:
- $2/3 \text{Cu}_3\text{OH}_2[\text{CO}_3]_2 + \text{SiS}_2 + 2/3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{SiO}_2 + 4/3\text{CO}_2 + 4/3 \text{H}_2\text{O}$:
- $1/3\text{Cu}_3\text{OH}_2[\text{CO}_3]_2 + \text{Na}_2\text{S} + 1/3\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2/3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2/3 \text{NaOH} + 1/3 \text{H}_2\text{O}$:
- $1/2\text{Cu}_2\text{OH}_2[\text{CO}_3] + \text{Na}_2\text{S} + 1/2 \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$:
- $\text{Cu}_2\text{OH}_2[\text{CO}_3] + \text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
- $\text{Cu}_3\text{OH}_2[\text{CO}_3]_2 + \text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2/3 \text{Cu}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + 1/2 \text{SO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
- $1/2\text{Cu}_3\text{OH}_2[\text{CO}_3]_2 + \text{Na}_2\text{S} + 1/2\text{H}_2\text{O} = 3/4\text{Cu}_2\text{S} + 3/4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/4\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/4\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
- $3/2\text{Cu}_2\text{OH}_2[\text{CO}_3] + \text{SiS}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} = 3/4\text{Cu}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + 1/2 \text{SO}_2 + 3/2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
- $3/4 \text{Cu}_2\text{OH}_2[\text{CO}_3] + \text{Na}_2\text{S} + 1/4\text{H}_2\text{O} = 3/4\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH} + 1/4 \text{SO}_2 + 3/4\text{CO}_2$:

Այսպիսով, թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տալիս, որ Թեղուտի հանքավայրի օքսիդացման գոտու պղնձի միներալների սուլֆիդացման ռեակցիաները սիլիցիումի սուլֆիդով ունեն ընթանալու մեծ հավանականություն՝ նատրիումի սուլֆիդի համեմատ: Փոխազդեցությունն ընթանում է ΔG -ի մեծ բացասական արժեքով, որը և հաստատում է սիլիցիումի սուլֆիդով պղնձի սուլֆիդների ստացման մեծ հնարավորությունը (նկ.2):



Նկ. 2. Գիրսի էներգիայի արժեքների կախվածությունը ջերմաստիճանից

Օքսիդացած պղնձային հանքանյութերի ֆլուտացման նախապատրաստման ամենաարդյունավետ մեթոդը սուլֆիդացումն է [36]: Մանրացման փուլում հեռանկարային տարբերակներից է սիլիցիումի սուլֆիդով կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսով սուլֆիդացումը:

Նատրիումի թիոկոմպլեքսը պատրաստվել է հետևյալ կերպ. նատրիումի սուլֆիդի վրա ավելացվել է ստեխիոմետրական քանակով սիլիցիումի սուլֆիդ, այնուհետև այն տաքացվել է, և ստացվել համասեռ զանգված:

Հետազոտվել են աղացում սուլֆիդացման գործընթացները: Կատարվել են հետազոտություններ սուլֆիդացման գործընթացի ինտենսիվացման համար՝ մեխանիկական ակտիվացման միջոցով: Մեխանիկական ակտիվացման օգտագործումը հնարավորություն է տալիս՝ բարձրացնելու պինդ մարմինների ռեակցիոն

ունակությունները՝ ի հաշիվ բյուրեղային կառուցվածքում արատների առաջացման և դիֆուզիայի գործընթացի արագացման: Պղնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացումը սիլիցիումի սուլֆիդով կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսով դանդաղում է միներալների մակերևույթին սուլֆիդային թաղանթների առաջացման հետևանքով: Այդ գործընթացում նկատվում է ներքին դիֆուզիայի դիմադրության աճ, քանի որ գործընթացը տեղի է ունենում ռեազենտի (սիլիցիումի սուլֆիդի կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսի) դիֆուզիայով առաջացած սուլֆիդային (Cu₂S) թաղանթի միջով: Մեխանիկական ակտիվացման կիրառումը (մանրացման գործընթաց), որի ընթացքում գոյանում են օքսիդացած միներալների թարմ մակերևույթներ՝ սուլֆիդի շերտի հեռացման հետևանքով, հնարավորություն է տալիս ներքին դիֆուզիայի ռեժիմից անցնել կինետիկական ռեժիմի: Դրա հետևանքով գործընթացի արագությունը մեծանում է, և ավելանում է սուլֆիդացված պղնձի մասնաբաժինը: Այսպիսով, սուլֆիդացման ռեակցիայի արագությունը որոշվում է մակերևույթների առաջացման արագությամբ: Սուլֆիդացման գործընթացը տիպիկ պինդֆազային ռեակցիա է, որը սկսվում է միներալների հատիկների մանրացումով:

Եզրակացություն: Գրականության ակնարկի տվյալների և կատարված փորձարարական հետազոտությունների վերլուծության հիման վրա աշխատանքում առաջարկվում է ծծումբ պարունակող սիլիցիումի սուլֆիդի և նատրիումի թիոկոմպլեքսի առկայությամբ օքսիդացած պղնձային հանքաքարերի հիդրոջերմային սուլֆիդացման և մանրացման գործընթացների համատեղում: Գործընթացը կարելի է իրականացնել սովորական գնդադացներում մինչև 373 Կ ջերմաստիճանում՝ արգասիքի հետագա ֆլոտացմամբ: Ի տարբերություն ավտոկլավային մեթոդի՝ հնարավոր է լինում նվազեցնել սուլֆիդացման գործընթացի տեխնոլոգիական պայմանները, պարզեցնել վերամշակման սխեման՝ ի հաշիվ սուլֆիդացման ու մանրացման օպերացիաների համատեղման, նվազեցնել նաև սուլֆիդացման գործընթացի իրականացման տնտեսական ծախսերը: Ցույց է տրված, որ պղնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացումը սիլիցիումի սուլֆիդով կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսով դանդաղում է միներալների մակերևույթին սուլֆիդային թաղանթների առաջացման հետևանքով, որի ընթացքում նկատվում է ներքին դիֆուզիայի դիմադրության աճ: Դրա հետևանքով գործընթացի արագությունը մեծանում է, և ավելանում է սուլֆիդացված պղնձի մասնաբաժինը:

Այսպիսով, սուլֆիդացման ռեակցիայի արագությունը որոշվում է մակերևույթների առաջացման արագությամբ: Սուլֆիդացման գործընթացը տիպիկ պինդֆազային ռեակցիա է, որը սկսվում է միներալների հատիկների մանրացումով:

Հետազոտությունները կատարվել են Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանի «Նյութագիտություն և մետալուրգիա» բազային գիտահետազոտական լաբորատորիայում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Кулебакин В.Г.** Превращения сульфидов при активировании.- Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1983.- 209 с.
2. **Болдырев В.В.** Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч.тр.- Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991.- С.5-33.
3. **Юхвид В.И.** Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Известия АН СССР. Металлы.-М.: Наука, 1980.- №6.- С.61-64.
4. **Соколов И.П., Чекмарев А.М., Селезня В.П., Козырев А.В.** Особенности протекания твердофазных металлотермических реакций // Изв. АН СССР.- Металлы.- 1990.- №2.- С.17-18.
5. **Варенцов Е.А., Хрусталов Ю.А.** Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов // Успехи химии.- РАН.- 1995.- Т. 64, №8.- С.834-849.
6. **Тананаев И.В.** Физикохимия ультрадисперсных систем / Институт металлургии им. А.А. Байкова, АН СССР.- М.: Наука, 1987.- 150 с.
7. **Ребиндер П.А., Дерягин Б.В.** Механоэмиссия и механохимия твердых тел / Институт физики и математики АН Киргизской ССР. – Фрунзе: Изд-во «ИЛИМ», 1974.- 205 с.
8. **Абрамов А.А.** Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов.- М.: Недра, 1986.- 302 с.
9. **Глембоцкий В.А., Анфимова Е.А.** Флотация окисленных руд цветных металлов.- М.: Недра, 1966.- 253 с.
10. **Полькин С.И., Адамов Э.В., Анфимова Э.В.** Обогащение руд цветных металлов.- М.: Недра, 1983.- 400 с.
11. **Соболев Д.С., Фишман М.А.** Практика обогащения руд цветных и редких металлов.- М.: Госгортехиздат, 1969.- 588 с.
12. Комбинированные и специальные методы обогащения бедных и труднообогатимых руд за рубежом / **О.В. Денисова и др.**- М.: Цветметинформация, 1978.- 32 с.
13. **Абрамов А.Л., Михайлов С.М.** Оптимальные условия сульфидизации и флотации окисленных медных минералов.- М.: Недра, 1978.- 150 с.
14. **Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонии Г.Р.** Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах.- Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1987.- 53 с.
15. **Стригин И.А., Кушникова В.Г.** Влияние сульфата аммония и сульфата алюминия на скорость сульфидизации малахита и хризоколлы и на адсорбцию собирателя на них // Обогащение, металлургия цветных металлов и методы анализа.– М.: Металлургиздат, 1995.- С. 30-40.
16. **Садыгина А.Л., Кукоев В.А., Горячкин В.И., Гавриленко А.Ф.** Особенности осаждения меди и никеля в гидратной пульпе // Цветные металлы.- 1979. -3.– С. 11-14.
17. К вопросу о сульфидизации и флотации хризоколлы / **В.М. Угорец, Э.Б. Сагиндыкова, М.З. Угорец и др.** // Цветные металлы. – 1988. - № 12. – С. 83-86.
18. **Полькин С.И., Адамов Э.В.** Обогащение руд цветных металлов.-М., 1983.-400 с.

19. **Митрофанов С.И., Мещанникова В.И., Курочкина А.В.** Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов.- М.: Недра, 1984.- 218 с.
20. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд / **С.И. Митрофанов и др.**- М.: Недра, 1970.- 288 с.
21. **Клец В.Э., Михеев А.Д., Борбат В.Ф.** Выделение цветных металлов из растворов в виде сульфидов // Цветные металлы.- М., 1985.- Вып. 4.- С. 15-18.
22. **Омаров Б.Н., Юсупов Т.С., Бектурганов Н.С., Сим С.П.** Исследование процесса сульфидирования окисленных медных руд на стадии измельчения // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых.- 1993.- № 3.- С. 96-101.
23. *Hudrometallurgy on China C.Y. chem. p.6587 Hudrometallurgy: research // Development and Planet Prac. of the 3rd Intern. Symp. on Hudrometallurgy.- Atlanta, 1983.- P.1020.*
24. **Позин М.Е.** Технология минеральных солей. Ч.1.- Л.: Химия, 1970.- 792 с.
25. **Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жернов Е.Н.** Активация минералов при измельчении.- М.: Недра, 1986.- 207 с.
26. **Юсупов Т.С.** Теория и практика направленного изменения структуры и свойств минералов в процессах тонкого измельчения с целью интенсификации химической переработки и флотационного обогащения руд: Автореф. дис. ... докт. техн. наук.- Новосибирск, 1988.- 392 с.
27. **Гвоздик В.С.** Исследование влияния способа измельчения на технологию обогащения бедных железных руд: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Кривой Рог, 1978.- 21 с.
28. **Гусев Г.М.** О реакциях элементарной серы с металлами в процессе тонкого диспергирования их в водной среде // В сб.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении.- Новосибирск: СО АН СССР, 1971.- С. 110-115.
29. **Кулибакин В.Г.** Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988.- 272 с.
30. **Дорогокунец П.И., Карпов И.К.** Термодинамика минералов и минеральных равновесий. - Новосибирск: Наука, Сибирское итделение, 1984. – 184 с.
31. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / **В.П. Глушко, Л.В. Гурвич и др.** - М., 1978. - Т. 1-4.- 496 с.
32. **Карпов. И.К., Конник С.А., Лашкевич Т.М.** Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. - М.: Наука, 1986. - 143 с.
33. **Наумов Т.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.** Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 239 с.
34. **Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.** Справочник неорганических веществ.- М.: Химия, 1987.- 230 с.
35. **Мержанов А.Г.** Процессы горения и синтез материалов.- Черногловка: Изд-во ИСМАН, 1998. -512 с.
36. **Бектурганов Н.С.** Физико-химические основы и технология подготовки окисленных и смешанных руд тяжелых цветных металлов к флотационному обогащению методом гидротермальной сульфидизации: Автореф. дис. ... докт. техн. наук.- М., 1990.-39 с.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 08.10.2024:

С.Г. АГБАЛЯН, А.В. АВАГЯН, Т.С. АГАМЯН

ОКИСЛЕННЫЕ МЕДНЫЕ РУДЫ И ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НИХ МЕДИ МЕТОДАМИ СУЛЬФИДАЦИИ

На основе анализа методов переработки труднообогатяемых медных, окисленных и смешанных руд в работе предложено сочетание процессов гидротермального сульфидирования и измельчения окисленных медных руд с наличием серосодержащего сульфида кремния и тиокомплекса натрия. Из многих сульфидирующих агентов большой интерес представляют водно-гидролизуемые и сульфидирующие агенты, образующие при механоактивации стабильные сульфиды меди в кислых и нейтральных средах. Процесс можно проводить в обычных шаровых мельницах при температуре до 373 К с последующей флотацией полученного продукта.

Исследованы реакции взаимодействия сульфида кремния с тиокомплексом натрия и окисленными минералами меди (азуритом, малахитом, купритом, теноритом). Доказана высокая реакционная способность сульфида кремния и тиокомплекса натрия при низких температурах, что позволяет осуществлять глубокую сульфидацию поверхности окисленных медных минералов в процессе измельчения. Показано, что на процесс сульфидирования окисленных медных минералов влияют температура, продолжительность, расход сульфидатора, а также степень измельчения минералов. Увеличение продолжительности процесса и стоимости сульфидатора повышает степень сульфидирования окисленных минералов. Показано, что сульфидирование окисленных медных минералов сульфидом кремния или тиокомплексом натрия замедляется за счет образования сульфидных пленок на поверхности минералов. В этом процессе происходит увеличение сопротивления внутренней диффузии, поскольку процесс ограничивается индуцированной диффузией сульфидной (Cu_2S) пленкой сульфида кремния или тиокомплекса натрия. В результате увеличивается скорость процесса и повышается доля сульфидированной меди. Таким образом, скорость реакции сульфидирования определяется скоростью образования поверхностей. Процесс сульфидирования представляет собой типичную твердофазную реакцию, которая начинается с измельчения минеральных зерен.

Ключевые слова: медь, оксид, минерал, шаровая мельница, измельчение, механохимическая активация, сульфидирование, термодинамика, флотация, исходное сырье, продукт.

S.G. AGHBALYAN, H.V. AVAGYAN, T.S. AGHAMYAN

**OXIDIZED COPPER ORES AND PECULIARITIES OF COPPER EXTRACTION
FROM THEM THROUGH SULFIDATION METHODS**

Based on the analysis of methods for processing difficult-to-enrich copper ores, oxidized and mixed ores, a combination of hydrothermal sulfiding and grinding processes for oxidized copper ores containing sulfur-containing silicon sulfide and sodium thiocomplex is proposed. Of many sulfiding agents, water-hydrolyzable and sulfiding agents that form stable copper sulfides in acidic and neutral environments during mechanical activation are of great interest. The process can be carried out in conventional ball mills at temperatures up to 373 K, followed by flotation of the resulting product.

The reactions of interaction of silicon sulfide with sodium thiocomplex and oxidized copper minerals (azurite, malachite, cuprite, tenorite) are studied. The high reactivity of silicon sulfide and sodium thiocomplex at low temperatures has been proven, which allows for deep sulfidation of the surface of oxidized copper minerals during the grinding process. It has been shown that the process of sulfidation of oxidized copper minerals is influenced by temperature, duration, consumption of sulfidizer, as well as the degree of grinding of minerals. Increasing the duration of the process and the cost of the sulfidizer increases the degree of sulfidation of oxidized minerals. It is shown that sulfidation of oxidized copper minerals by silicon sulfide or sodium thiocomplex is slowed down due to the formation of sulfide films on the surface of the minerals. In this process, an increase in internal diffusion resistance occurs because the process is limited by the diffusion-induced sulfide (Cu_2S) film of silicon sulfide or sodium thiocomplex. As a result, the speed of the process increases and the proportion of sulphidized copper increases. Thus, the rate of sulfidation reaction is determined by the rate of surface formation. The sulfidation process is a typical solid-state reaction that begins with the grinding of mineral grains.

Keywords: copper, oxide, mineral, ball mill, grinding, mechanochemical activation, sulfidation, thermodynamics, flotation, feedstock, product.