

Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՎԱՐՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՊՂՆԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ
ՀԻՂՈՔԼՈՐԻԴՍՅԻՆ ՏԱՐՐԱԼՈՒԾՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՈՒՄ

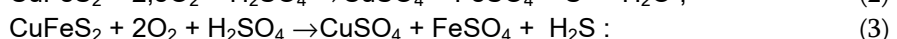
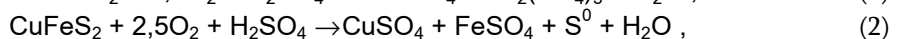
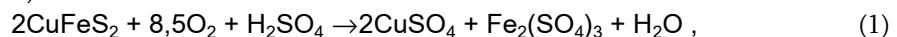
Խալկոպիրիտի վարքը պղնձի երկվալենտ իոններ պարունակող նատրիումի քլորիդի 30%-անոց ջրային լուծույթում հետազոտված է ջերմաձանրաչափական ու դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության և նորմալ պայմաններում տարրալուծման եղանակներով: Ցույց է տրված, որ խալկոպիրիտը նորմալ պայմաններում ամբողջովին տարրալուծվում է 85°C-ում՝ խլուսի անընդհատ խառնման և օդամղման դեպքում:

Առանցքային բառեր. խտանյութ, խալկոպիրիտ, հիդրոքլորիդային տարրալուծում, դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծություն, քլորիդ-իոն:

Խալկոպիրիտը (CuFeS_2) պղնձի ամենազխաավոր միներալն է՝ 34,5% Cu պարունակությամբ: Պղնձի մյուս միներալների՝ բորնիտի (Cu_5FeS_4), խալկոզինի (Cu_2S), կովելինի (CuS), մալախիտի ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), ազուրիտի ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), կուպրիտի (Cu_2O), տենորիտի (CuO) և քրիզոկոլայի ($\text{CuSiO}_3(2\text{H}_2\text{O})$) համեմատությամբ, այն ամենադժվարահալն է ու «համառը» (վերամշակվելիության տեսակետից) [1]: Պղնձի կորզումը դրանից իրականացվում է հիմնականում պիրոմետալուրգիական եղանակով:

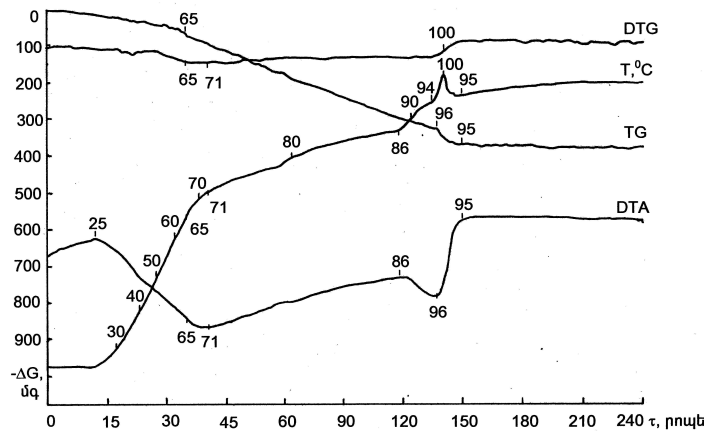
Բովվածքների հիդրոմետալուրգիական վերամշակման (տարրալուծման) մեթոդի կիրառումը խալկոպիրիտային խտանյութերի նկատմամբ, ի տարբերություն ցինկի խտանյութի (հիմնականում ZnS), գործնականում չի կիրառվում, քանի որ խորին («մեռյալ») բովման ժամանակ բարձր ջերմաստիճաններում գոյանում է մեծ քանակությամբ պղնձի ֆերիտ (CuFe_2O_4), որը շատ դժվար է լուծվում թթվային և հիմնային լուծույթներում [2]: Խալկոպիրիտի ուղղակի թթվային կամ հիմնային տարրալուծումը նույնպես կապված է որոշակի դժվարությունների հետ: Այսպես, ծծմբական թթուն չի լուծում խալկոպիրիտին, սակայն պրոցեսն ինտենսիվանում է հիդրոլիզի ընթացքում գոյացած երկաթի աղերով: Լուծույթում նատրիումի քլորիդի ավելացման դեպքում խալկոպիրիտի լուծելիությունը ծծմբական թթվում շատ ավելի զգալի է դառնում [3]: CuFe_2O_4 – ը նույնիսկ 0,1% NaCN – ի ջրային լուծույթում, 45°C – ում տարրալուծվում է ընդամենը 8,2% - ով [4]:

Պղնձի սուլֆիդների օքսիդացման ավտոկլավային գործընթացներն ընթանում են համեմատաբար բարձր ջերմաստիճաններում (մինչև 300°C) և թթվածնի բարձր ճնշման (մինչև 2500 ԿՊա) պայմաններում՝ կիրառելով ծծմբաթթվային և ամոնիակային լուծույթները [5, 6]: Մասնավորապես, խալկոպիրիտի օքսիդացումը ծծմբաթթվային լուծույթում 120...180°C ջերմաստիճաններում, թթվածնի 175...2550 կՊա ավելցուկային ճնշման և լուծույթի $\text{pH} = 0,7...2$ պայմաններում ինտենսիվանում է թթվածնի ճնշման ավելացմանը զուգընթաց, սակայն 180°C-ում ճնշման աճը գրեթե չի ազդում լուծելիության վրա: Բարձր թթվայնության և թթվածնի ավելցուկային ճնշման աճի դեպքում էլեմենտար ծծումբ է անջատվում, մինչդեռ 700 կՊա-ից ցածր ճնշման դեպքում անջատվում է ծծմբաջրածին (H_2S)՝



Աշխատանքի նպատակն է՝ ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության մեթոդով հետազոտել հանքային խալկոպիրիտի վարքը երկվալենտ պղնձի իոներ պարունակող նատրիումի քլորիդի հագեցած ջրային լուծույթում, պղնձային խտանյութի հիդրոքլորիդային տարրալուծման լավարկված ռեժիմների բացահայտման համար: Որպես էլանյութ է ծառայել Քաջարանի ՊՄԿ-ի կողմից թողարկված խալկոպիրիտային խտանյութը 77,24% CuFeS₂ պարունակությամբ (մնացածը FeS₂, Cu₂S, ZnS, PbS, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ և այլն): Տարրալուծվող CuFeS₂ - ում առկա պղնձի իոններին համարժեք քանակությամբ Cu²⁺ ունենալու համար լուծույթում հավելվել է համապատասխան քանակի պղնձի երկքլորիդի աղ (CuCl₂):

Ձանադրորեն խառնված 1,37 գ խլուր (0,5 գ խտանյութ, 0,3 գ CuCl₂, 0,57 գ NaCl-ի 30 %-անոց լուծույթ թորած ջրում), Cu⁺/Cu²⁺ ստեխիոմետրիկ բաղադրությամբ տեղավորվել է կորունդե հալքանոթում (կափարիչով թեթևակի փակված) և տաքացվել Q-1500 D մակնիշի դերիվատոգրաֆի օգնությամբ 2 ժամվա ընթացքում, 5°C/րոպե արագությամբ մինչև 85°C, այնուհետ վառարանի ջերմաստիճանը ±1°C ճշտությամբ պահելով այդ մակարդակին, գործընթացը շարունակվել է ևս 2 ժամ (նկ.1):



Նկ.1. Խալկոպիրիտային խտանյութի հիդրոքլորիդային տարրալուծման դերիվատոգրը. T - նմուշի ջերմաստիճանը, TG - նմուշի զանգվածի փոփոխությունը, DTG-զանգվածի փոփոխության դիֆերենցիալը, DTA - դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության կորը

Չուգահեռաբար նմանատիպ խլուրը տաքացվել է լաբորատոր փորձանոթներում 45, 65 և 85 °C ջերմաստիճաններում, 2 - ական ժամ տևողությամբ, ամեն փորձի վերջում ատոմա - արտաբեցիոն վերլուծության եղանակով որոշելով միավալենտ պղնձի քանակությունը տարրալուծման լուծույթներում (դրա կեսի չափով հաշվարկվել է գնահատվել է պինդ խալկոպիրիտային ֆազից դեպի լուծույթ անցած պղնձի քանակությունը, դրա միջոցով նաև CuFeS₂-ի տարրալուծման աստիճանը, աղյուսակ 1):

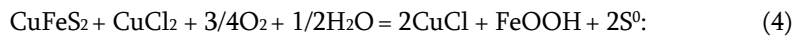
Աղյուսակ 1

Նորմալ պայմաններում խտանյութի հիդրոքլորիդային տարրալուծման տվյալները (2 - ական ժամ տևողությամբ, առանց խլուսի խառնման և առանց օդամղման)

| Խլուսի ջերմաստիճանը, °C | 45 | 65 | 85 |
|--------------------------------|-----|-----|------|
| Պղնձի տարրալուծման աստիճանը, % | 0,2 | 8,2 | 14,5 |

Նկ.1-ում բերված դերիվատոգրից երևում է, որ խտանյութի տարրալուծման գործընթացը բաղկացած է երկու տարաբնույթ փուլերից, կապված խտանյութի հիմնական բաղադրիչի՝ խալկոպիրիտի փոխարկումների հետ, որոնք ուղեկցվում են համապատասխան ջերմակլանիչ և ջերմասնձատիչ էֆեկտներով և նմուշի զանգվածի փոփոխությամբ (տես DTA, TG և DTG կորերը):

Նմուշի զանգվածի կորուստը 145 *քայտ* տևողությամբ առաջին փուլում (25...86 °C), ակնհայտորեն, պայմանավորված է խլուսում առկա H₂O-ի գոլորշիացմամբ, որն ուղեկցվում է համապատասխան ջերմակլանիչ էֆեկտով DTA կորի վրա: Նույն տիրույթում փորձով ապացուցված է նաև խալկոպիրիտային պղնձի անցումը դեպի լուծույթ իր ելային բաղադրության 6,5%-ի չափով, որն ակնհայտորեն պայմանավորված է խալկոպիրիտի հիդրոքլորիդային տարրալուծման ռեակցիայով՝



Չնայած FeOOH-ի թերմոդինամիկական տվյալների բացակայության պատճառով հնարավոր չէ հաշվել (4) ռեակցիայի էնթալպիայի ու էնտրոպիայի փոփոխությունների արժեքները և կազմել Գիբսի ազատ էներգիայի ջերմաստիճանային կախվածության հավասարումը, սակայն, ինչպես կարելի է նկատել T կորի ընթացքից, այդ ռեակցիան ուղեկցվում է շատ մեծ ջերմակլանիչ էֆեկտով, այնքանով մեծ, որ կարողանում է շեղել նմուշի ջերմաստիճանի փոփոխության ֆունկցիան ուղղաձային օրենքից (վառարանի ջերմաստիճանը բարձրանում է 5°C/րոպե հաստատուն արագությամբ, անկախ նմուշի ջերմաստիճանից): Ընդ որում, T կորի շեղումը սկսվում է ~ 65 °C-ից, որը կարելի է համարել խալկոպիրիտի հիդրոքլորիդային տարրալուծման սկզբի ջերմաստիճանը:

Ջրի գոլորշիացման և խալկոպիրիտի տարրալուծման ռեակցիաների հետևանքով DTA կորի 25-ից մինչև 86 °C հատվածում առաջ եկած ընդհանուր ջերմակլանիչ էֆեկտից հետո ի հայտ է գալիս նոր ջերմակլանիչ էֆեկտ 96°C մաքսիմումով, որն ակնհայտորեն պայմանավորված է մնացորդային ջրի եռման ու ինտենսիվորեն գոլորշիացման հետ, ինչը T կորի վրա արտահայտված է 100°C պիկով:

Պրոցեսի մեկնարկից 145 *քայտ* անց, նմուշի լրիվ ջրազրկումից հետո (այդ պահից սկսած դադարում է նմուշի զանգվածի կորուստը), խալկոպիրիտի փոխազդեցությունը պղնձի երկվալենտ քլորիդի հետ պայմանավորված կլինի պինդ ֆազային հետևյալ էկզոթերմիկ ռեակցիայով՝



$$\Delta G_T^0 = - 281,8 - 0,122 T \text{ կՋ/մոլ},$$

որի ջերմանձատիչ էֆեկտն իր մեծությամբ, ինչպես նաև նմուշի զանգվածը մնում են գրեթե անփոփոխ մինչև պրոցեսի ավարտը (տես DTA, TG և DTG կորերը): Այդ փաստը ապացուցված է պրոցեսի վերջում ստացված արգասիքում միավալենտ պղնձի բաղադրության վերլուծության արդյունքներով:

Նմուշի տարրալուծման անհամեմատ ցածր արագությունը դերիվատոգրաֆային պայմաններում պայմանավորված է նրանով, որ մի կողմից հնարավոր չէ խառնել խլուսը և նրանում օդամղում իրականացնել, իսկ մյուս կողմից՝ կանխել ջրի գոլորշիացումը (առկա է մասշտաբային գործոնի դերը, քանի որ փոքրածավալ նմուշը տեղադրված է համեմատաբար շատ մեծ վառարանային տարածքում): Խլուսի անշարժության պատճառով տարրալուծման սկզբնական շրջանում ռեակցիայի հետևանքով անջատված

տարրական ծծումբը, ինչպես հայտնի է [7], աստիճանաբար ծածկելով միներալի մակերևույթը, մեկուսացնում է այն լուծույթի քայքայիչ ազդեցությունից:

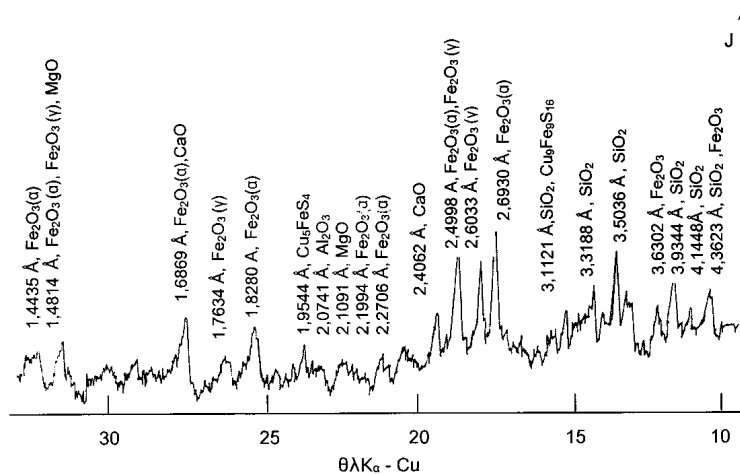
Իրական պայմաններում (առանց դերիվատոգրաֆի), քանի որ խյուսն ինտենսիվորեն խառնվում է և պրոցեսի ընթացքում կատարվում է անընդհատ օդամղում, ծծմբի անջատվածքները չեն կարող պատել միներալի հատիկները (փորձը ցույց է տալիս, որ դրանք նույնիսկ ֆլոտացվում են դեպի լուծույթի մակերես), որի շնորհիվ տարրալուծումն իրականանում է կինետիկական ռեժիմում, բարձր արագությամբ (աղյուսակ 2), իսկ խալկոպիրիտային երկաթն ուղղակիորեն է օքսիդանում մինչև հեմաթիտի (առանց միջանկյալ FeOOH-ի գոյացման):

Աղյուսակ 2

85°C-ում, խյուսի անընդհատ խառնման և ինտենսիվ օդամղման պայմաններում խալկոպիրիտային խտանյութի հիդրոքլորիդային տարրալուծման տվյալները

| Տևողությունը, ժամ | 2 | 4 | 6 | 8 | 18 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Պղնձի տարրալուծման աստիճանը, % | 16,5 | 28,2 | 41,1 | 53,3 | 96,7 |

Ռենտգենակառոցցվածքային վերլուծության ($\sigma Z\gamma\delta-2,0$, CuK α -ճառագայթմամբ) տվյալներով (նկ.2) 18 տևողությամբ կատարված տարրալուծման սորախցուկի հիմնական բաղադրիչը իրոք Fe₂O₃ -ն է:



Նկ.2. Խալկոպիրիտային խտանյութի տարրալուծման սորախցուկի ռենտգենագիրը

Այսպիսով, խալկոպիրիտը հուսալիորեն կարող է տարրալուծվել պղնձի երկվալենտ իոններ պարունակող նատրիումի քլորիդի հազեցած ջրային լուծույթում խյուսի ինտենսիվ խառնման և օդամղման պայմաններում: Որպես տարրալուծման գործընթացի լավարկված ջերմաստիճան երաշխավորվում է 85°C-ը: Պրոցեսի տևողությունը կախված է միներալի հատիկաչափական կազմից:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Tranquilla J.M.** Mineral Extraction and the Use of Microwaves // Proceedings of CIM Conference.- Vancouver, British Columbia, Canada, April 27, 1997.
2. **Antonucci V., Correa C.** Sulfuric Acid Leaching of Chalcopyrite Concentrate Assisted by Application of Microwave Energy // Proceedings of the Copper 95-Cobra 95 International Conference.-1995.-V.3.- P.549-557.
3. **Munoz-Ribadeneiza F.J., Gomberg H.J.** // Nucl. Technol.-1971.- V.11, №3.-P. 367-371.
4. **Hedley N., Tabachnick H.** Chemistry of cyanidation. Mineral Dressing Notes 23 / American Cyanamid Company. - New York.-1958.
5. **Warren J.H., Austra I.** // J. Appl. Sci.-1958.-V.9, №1.-P.36-51.
6. **Набойченко С.С., Доржпурев М.** Автоклавное сернокислотное выщелачивание халькозинового концентрата месторождения <<Эрденет>> // Изв. вузов. Цветная металлургия.- 1982.-№6.-С.29-31.
7. **Peters E.** Leaching of sulphides // Advances in Mineral Processing/ Ed. P. Somasundaran. - SME-AGME.- P. 445-462.

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 03.03.2009:

А.М. ОГАНЕСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОХЛОРИДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Исследовано поведение халькопирита в 30%-ном водном растворе хлорида натрия, содержащего Cu(II) ионы, методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа в нормальных условиях. Показано, что халькопирит в нормальных условиях полностью выщелачивается при 85°C с непрерывным перемешиванием пульпы и подачей воздуха.

Ключевые слова: концентрат, халькопирит, гидрохлоридное выщелачивание, дериватограмма, двуххлорид.

A.M. HOVHANNISYAN

CHALCOPYRITE BEHAVIOUR INVESTIGATIONS IN COPPER CONCENTRATE LEACHING PROCESS

The behaviour of chalcopyrite in 30% sodium chloride aqueous solution with Cu(II) ions is investigated by the methods of thermogravimetric and differential-thermic analysis and leaching in normal conditions. It has been shown that chalcopyrite can completely be leached in normal conditions at 85°C , with continually pulp agitation and air innings.

Keywords: concentrate, chalcopyrite, hydrochloridation leaching, differential-thermic analysis, chloride-ion.