

М.В. МАРТИРОСЯН, Ж.М. АРСТАМЯН

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ЗОЛОТОПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ ШАУМЯНСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Показана принципиальная возможность извлечения основных (Cu, Zn, Pb, Fe), благородных (Au, Ag) и сопутствующих (Se, Te, Bi, Cd) металлов из концентрата, полученного из золотополиметаллической руды Шаумянского месторождения Республики Армения. Технология передела промпродукта из полиметаллического концентрата включает ряд операций, в том числе низкотемпературный сульфатизирующий обжиг концентрата, растворение обожженного огарка в слабокислом растворе, селективное извлечение металлов из жидкой и твердой фаз и их очистка методами цементации и электровосстановления. Полученный свинец может служить базовым металлом для организации производства электродных материалов в республике и способствовать развитию существующей аккумуляторной промышленности, а также созданию производства нерастворимых анодных материалов на основе свинца и его сплавов.

**Ключевые слова:** извлечение, сульфатизирующий обжиг, золотополиметаллическая руда, полиметаллический концентрат, электродный материал, свинец.

**Введение.** На территории Республики Армения (РА) находится множество месторождений ценного минерального сырья, среди которых хорошо известно Шаумянского золотополиметаллическое месторождение на юго-восточном фланге Капанского рудного поля. В настоящее время рудник эксплуатируется. Руды этого месторождения характеризуются достаточно сложным минеральным и геохимическим составом. Они, в основном, сульфидно-полиметаллические. Главными рудообразующими минералами месторождения являются пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), халькопирит ( $\text{Cu FeS}_2$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ). В различных типах руд установлены также тетраэдрит (сульфоантимонит меди), борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ковелин ( $\text{CuS}$ ), теллуриды свинца, золота, серебра и висмута, самородное золото, самородное серебро. Встречаются также редкие элементы, как теллур, селен, индий, галлий и др. [1].

В таблице приведен химический состав основных и сопутствующих элементов золотополиметаллической руды Шаумянского месторождения.

Золотополиметаллическая руда Шаумянского месторождения служит минеральным сырьем для изготовления цинковых и медных концентратов

методом флотации на Капанской горно-обогатительной фабрике. Из этого сырья в начале 2000 г. временно был произведен также коллективный полиметаллический концентрат (промпродукт), богатый свинцом и драгоценными металлами (Au и Ag). Химический состав концентратов является удовлетворительным, чтобы с достаточно высокой эффективностью извлечь из них металлический цинк, медь, свинец и драгоценные металлы.

Таблица

*Химический состав основных и сопутствующих элементов золотополиметаллической руды Шаумянского месторождения*

Основные и сопутствующие элементы, %								
Zn	Cu	Pb	Au*	Ag*	In*	Te*	Ga*	S
2,56	0,67	0,13	2,88	54,49	8,5	34,14	14,48	7,11

\* - содержание в г/т.

Комплексное и эффективное извлечение ценных металлов из концентратов сульфидного характера - достаточно сложный и трудоемкий процесс, обусловленный, с одной стороны, сложной технологической схемой и дорогостоящим оборудованием для металлургической переработки сырья, а с другой - экологическими проблемами, связанными с выбросами как газового (сернистый), так и жидкого и твердого характера.

Для реализации наиболее полного комплексного извлечения ценных и сопутствующих металлов из концентратов (на примере полиметаллического промпродукта) может быть применен гидрометаллургический способ переработки сырья, отличающийся возможностью избирательного извлечения различных металлов из водных растворов и не требующий сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, технологические процессы можно проводить при сравнительно низких температурах и часто под атмосферным давлением, режимы извлечения металлов управляемы и контролируемы, а в экологическом аспекте метод считается менее опасным [2]. Такой способ позволяет извлечь как из водных растворов концентрата основные металлы – цинк и медь, так и из твердых осадков - свинец, драгоценные (Au, Ag) и сопутствующие элементы (Sb, Cd, Se, Te, Bi).

В настоящее время из перечисленных металлов определенный интерес представляет свинец – металл, потребительский спрос которого за последние десятилетия чрезмерно возрастает, что связано с интенсивным ростом производства автомобильно–тракторных транспортных средств. Металлический свинец высокой чистоты широко используется в аккумуляторной промышленности для изготовления активной массы и различных электропроводящих

деталей аккумуляторных батарей [3]. Кроме этого, свинец служит основным материалом для изготовления нерастворимых анодов, применяемых в гидро-электрометаллургии и во многих областях электрохимии [4,5]. Анод из свинца в чистом виде применяется в редких случаях. В основном предпочитают бинарные или многокомпонентные сплавы на основе свинца [4,6,7].

Из вышеизложенного следует, что золотополиметаллическая руда Шаумянского месторождения может служить подходящим сырьем для получения основного (например, свинец) и легирующих компонентов (Sb, Bi, Ag, Se, Te) электродных материалов (нерастворимые аноды, аккумуляторные решетки, болванки для катодной защиты и т.п.).

**Постановка задачи и методика исследования.** В настоящей работе сделана попытка выяснения возможностей и перспектив применения процесса гидрометаллургического метода извлечения свинца из полиметаллического промпродукта, полученного флотационным обогащением золотополиметаллической руды Шаумянского месторождения, для последующей разработки технологии комплексного извлечения основных и сопутствующих металлов.

Для исследования был взят концентрат, в химический состав которого входят следующие основные элементы и соединения (в %): 6,3 Zn; 24,7 Fe; 14,9 Cu; 3,07 Pb; 32,4 S; 2,3 SiO<sub>2</sub>; 0,34 MgO и 0,67 CaO. Рентгенофазовый анализ (РФА) концентрата выполнен на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного (CuK<sub>α</sub>) излучения. Расшифровка дифрактограмм проведена с использованием базы данных [8]. Обжиг концентратов проводился в муфельной печи марки СНОЛ-1,6. 2,5 1/11-М1 в условиях тщательного термостатирования реактора при определенной температуре. Температура и продолжительность обжига концентрата варьировались в интервале 300...1050 °С и от 3 до 6 ч в атмосфере воздуха с перемешиванием концентрата через каждые 20...25 мин. Толщина слоя обжигаемого концентрата весом 550 г составляла 10...15 мм.

**Обсуждение результатов.** При совместном обжиге компонентов полиметаллического промпродукта взаимодействие между ними приобретает сложный характер, и для выбора оптимальных условий переработки сырья необходимо иметь сведения о поведении сульфидов основных металлов при обжиге.

Так, галенит ниже 600 °С взаимодействует с кислородом воздуха с образованием сульфатов свинца в соответствии с реакциями [9]



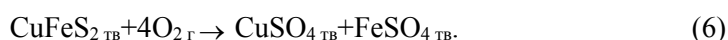
Проведенные термодинамические расчеты с использованием справочных данных термодинамических величин показывают [10], что реакции (1)-(3) в интервале температур 500...750 °C (773...1023 K) обладают сравнительно большим отрицательным значением свободной энергии, и, следовательно, протекание указанных реакций в достаточной степени вероятно.

Сфалерит при низких температурах (650 °C) окисляется до сульфата цинка по реакции

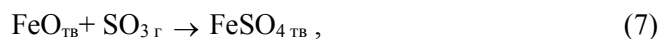


Эта реакция термодинамически также возможна, поскольку она протекает в сторону уменьшения изменения свободной энергии в рассматриваемом температурном интервале. При этих температурах константа равновесия реакции (4) достаточно высокая, что подтверждает предпочтительность сульфатизации сфалерита.

Халькопирит, характеризующийся различной степенью компонентов, при низких температурах (< 850 K) в атмосфере воздуха может превращаться в оксид и сульфат меди по следующим реакциям:



Моноксиды железа и меди могут взаимодействовать с серным ангидридом и образовывать сульфаты железа и меди по реакциям



Сульфат двухвалентного железа при доступе воздуха может окисляться в сульфат трехвалентного железа



Протекание приведенных реакций (5)-(9) термодинамически вполне возможно, т.к. оно сопровождается значительным уменьшением энергии изменения Гиббса.

На рис. 1 показаны графики температурной зависимости от температуры изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций сульфидов основных металлов в системе полиметаллического промпродукта. Энергии изменения Гиббса рассмотренных реакций (1)-(9) в интервале температур от 300 до 1050 °C (573...1323 K) находятся в области отрицательных значений, что указывает на термодинамическую возможность протекания этих реакций. Сравнение

$\Delta G$  реакций (1)-(9) показывает, что при низких температурах предпочтительно протекают реакции образования сульфатов свинца (2), (9), меди и железа (6), для которых энергия изменения Гиббса имеет меньшее значение. Из рис. 1 видно, что все рассмотренные реакции являются экзотермическими, что создает предпосылки для ведения процесса обжига в автогенном режиме.

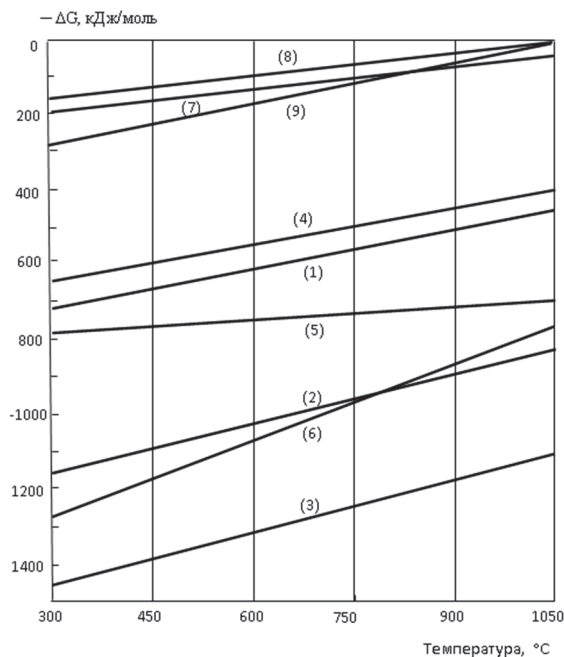


Рис.1. Влияние температуры сульфатирующего обжига на свободную энергию Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций (1)-(9), протекающих в системе полиметаллического промпродукта

На дифрактограмме образца из полиметаллического промпродукта, как и следовало ожидать, отчетливо видны сульфидные фазы основных металлов (рис. 2). Так, наибольшей яркостью дифракционных отражений представляется пирит, содержание которого в промпродукте  $\sim 25\%$ . Характерная тройка дифракционных максимумов (101), (110) и (111) не вуалирована дифракционными отражениями сопутствующих сульфидов.

Вторая по интенсивности дифракционных отражений фаза - это халькопирит, который представлен своими наиболее яркими отражениями (112), (204) и (312). Третья составляющая из сульфидных фаз – это сфалерит. Характерные дифракционные линии (100) и (101)  $\alpha$ -ZnS фазы вуалированы с отражениями  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  и  $\text{PbS}$ . Галенит представлен характерными дифракционными линиями, совмещенными с линиями  $\alpha$ -ZnS.

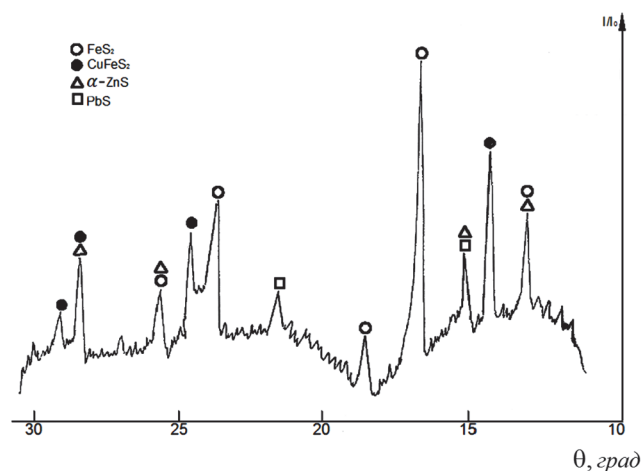


Рис. 2. Дифрактограмма исходной золотополиметаллической руды Шаумянского месторождения

Особенность сульфидных фаз компонентов полиметаллического промпродукта предопределяет возможность комплексного и селективного извлечения из него основных металлов, в том числе и свинца.

С целью перевода основных извлекаемых металлов в форму растворимых водных сернокислых растворов нами был применен сульфатизирующий обжиг, который, будучи низкотемпературным, имеет явное преимущество по сравнению с окислительно-восстановительным обжигом свинцовых концентратов, широко применяемым на всех свинцовых заводах. Это выражается в том, что потери легкоплавких компонентов концентрата минимальны, т.к. процесс обжига проводится при сравнительно низких температурах.

С другой стороны, такой вид обжига позволяет перерабатываемый полиметаллический промпродукт селективно окислять на водорастворимую (в частности,  $ZnSO_4$ ,  $ZnO$ ,  $CuSO_4$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ) и нерастворимую в воде (в частности,  $PbSO_4$ ) фазы. После разделения фаз можно, применяя различные технологические приемы, успешно извлечь металлы как из жидкой фазы, так и из твердого осадка.

Режим сульфатизирующего обжига установлен исходя из поведения серы в концентрате после обжига. Оптимальный режим сульфатизирующего обжига: температура -  $600 \pm 10$  °C, продолжительность – 4 ч, периодическое перемешивание шихты в атмосферных условиях.

Образование сульфатов основных металлов при обжиге полиметаллического промпродукта подтверждается данными РФА (рис. 3). На дифрактограмме обожженного образца отчетливо видны характерные дифракционные отражения сульфатов меди, трехвалентного железа, свинца и цинка.

Данные РФА обожженного промпродукта с учетом парциальных давлений системы Cu-Fe-S-O при 850 K подтверждают возможность химических превращений при окислении халькопирита по схеме [11]:  $\text{CuFeS}_2 \rightarrow (\text{CuFeS}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow (\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow (\text{CuFeO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow (\text{CuFeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow (\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow (\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ .

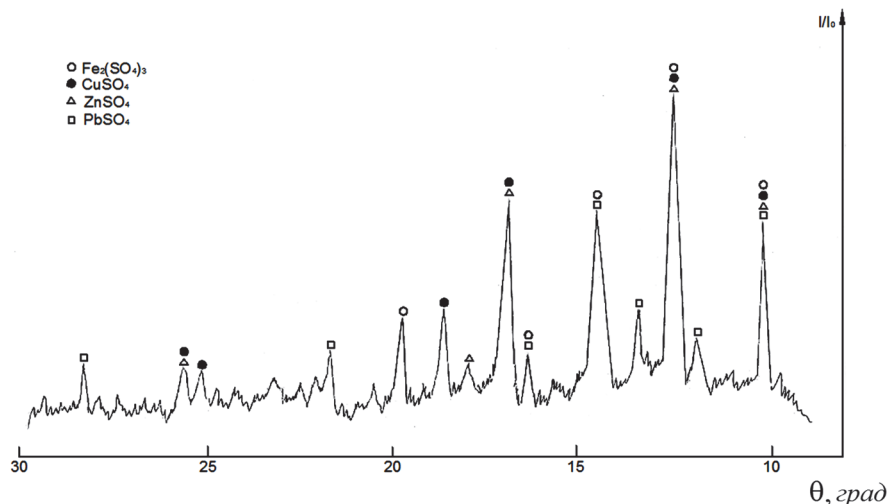


Рис. 3. Дифрактограмма обожженного ( $600 \pm 10$  °C,  $\tau = 4$  ч) полиметаллического промпродукта

Присутствие  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в обожженном концентрате обусловлено окислением пирита, который, возможно, в процессе обжига превращается в трехвалентный сульфат железа по следующей схеме:  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или через оксидные фазы по схеме:  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Данные РФА также хорошо согласуются с диаграммой парциальных давлений системы Pb-S-O, из которой следует, что при 873 K галенит может окисляться, превращаясь в сульфат свинца по схеме  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$  [12].

Сульфат цинка представляется характерными дифракционными линиями (111), (101), (220) и (222) (см. рис. 3). Полученные данные находятся в хорошем соответствии с диаграммой термодинамического состояния системы Zn-S-O [13], из которого следует, что сульфат цинка более устойчив при сравнительно низких температурах ( $< 700$  °C).

**Заключение.** На основании данных термодинамического и рентгенофазового анализов обожженного полиметаллического промпродукта с применением диаграмм парциальных давлений систем Cu-Fe-S-O, Pb-S-O и Zn-S-O можно утверждать о принципиальной возможности извлечения основных (Cu, Zn, Pb, Fe), благородных (Au, Ag) и сопутствующих (Se, Te, Bi, Cd) металлов

из золотополиметаллического концентрата гидрометаллургическим способом. Преимущество такого передела заключается в том, что обжиг можно осуществлять при сравнительно низких температурах ( $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в результате которого основные компоненты концентрата превращаются в сульфатные водорастворимые фазы ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) и нерастворимый в воде сульфат свинца. Железо, медь и цинк почти полностью переходят в жидкую фазу, из которой первые два металла можно избирательно извлечь цементацией, а цинк – электролизом. Осадок переводится в насыщенный раствор поваренной соли, из которого осаждается свинец железным скрапом. Оставшиеся в кеке металлы могут извлекаться применением соответствующих технологических схем.

На базе свинца и некоторых металлов, извлекаемых из промпродукта, целесообразно организовать производство электродных материалов для аккумуляторных батарей, а также анодных сплавов, легированных Ag, Se, Te, Bi и др. для изготовления нерастворимых анодов, применяемых в гидроэлектрометаллургии и электрохимии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Государственного комитета при Министерстве образования и науки РА, грант 15Т-2F166.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://geo.web.ru/db/msg.html?uri=part02.htm&mid=1171518>
2. **Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.** Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Интернет Инжиниринг, 2003. - 464с.
3. **Варламов В.Р.** Современные источники питания: Справочник. - М.: ДМК-пресс, 2001. - 224 с.
4. **Дунаев Ю.Д.** Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с.
5. **Мартirosян М.В., Джорухян Р.Б., Мазманиян В.А.** Поведение нерастворимых анодов, полученных на основе вторичного свинца, при электроэкстракции меди из сернокислого раствора // Записки Горного института. - 2011. - Т.192. - С. 94-99.
6. **Hrussanova A., Mirkova I., Dobrev Ts.** Electrochemical Properties of Pb-Sb, Pb-Ca-Sn and  $\text{PbCo}_3\text{O}_4$  Anodes in Copper Electrowinning // J. Appl. Electrochem. - 2002. - V.32, N5. – P. 505-512.
7. **Мартirosян М.В., Саргсян Л.Е.** Получение и свойства свинцово-серебряных анодных сплавов, легированных Se и Te // Цветные металлы. - 2005. - N11. – С. 46-48.
8. **Американская рентгенометрическая картотека.** ASTM (USA).
9. **Лоскутов Ф.Н.** Metallurgy of lead. – М.: Metallurgy, 1985. – 528 с.
10. **Кубашевский О., Олкокк.** Metallurgical thermochemistry. – М.: Metallurgy, 1982. – 392 с.
11. Теория металлургических процессов / Под ред. **Д.И. Рыженкова.** – М.: Metallurgy, 1989. – 390 с.
12. **Спивак М.М., Исакова Р.А., Кожаметов С.М.** Использование диаграмм парциальных давлений в исследовании процесса окисления сульфида свинца // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – N 8(50). – С.56-60.



13. Metallургия вторичных цветных металлов. – М.: Metallургия, 1987. – 528 с.

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 04.10.2016.

**Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ժ.Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ**

**ՇԱՀՈՒՄՅԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՈՍԿԻԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ  
ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԵՌԱՆԿԱՐԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԷԿՏՐՈՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ  
ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Ցույց է տրված Հայաստանի Հանրապետության Շահումյանի հանքավայրի ոսկի-բազմամետաղային հանքաքարից ստացված խտանյութից բազային (Cu, Zn, Pb, Fe), ազնիվ (Au, Ag) և ուղեկցող (Se, Te, Bi, Cd) մետաղների կորզման սկզբունքային հնարավորությունը: Բազմամետաղային խտանյութից արտադրական վերջնանյութի ստացման տեխնոլոգիան ներառում է մի շարք գործողություններ, այդ թվում՝ խտանյութի ցածրջերմաստիճանային սուլֆատացման թրծումը, թրծված թերայրուկի լուծումը թույլ թթվային լուծույթում, մետաղների ընտրողական կորզումը հեղուկ և պինդ ֆազերից և նրանց գտումը ցեմենտացման ու էլեկտրավերականգնման մեթոդներով: Ստացված կապարը կարող է կիրառվել որպես բազային մետաղ հանրապետությունում էլեկտրոդային նյութերի արտադրության կազմակերպման համար՝ նպաստելով գոյություն ունեցող կուտակիչների, ինչպես նաև կապարի ու նրա համաձուլվածքների հիմքով անլուծելի անոդային նյութերի արտադրության զարգացմանը:

*Առանցքային բաներ.* կորզում, սուլֆատացնող թրծում, ոսկիբազմամետաղային հանքաքար, բազմամետաղային խտանյութ, էլեկտրոդային նյութ, կապար:

**M.V. MARTIROSYAN, Z.M. ARSTAMYAN**

**THE PERSPECTIVE OF USING THE GOLD POLYMETALLIC ORE OF  
THE SHAHUMYAN DEPOSIT FOR OBTAINING ELECTRODE  
MATERIALS**

The fundamental possibility of using the hydrometallurgical method for extracting basic (Cu, Zn, Pb, Fe), noble (Au, Ag) and accompanying (Se, Te, Bi, Cd) metals from the gold polymetallic ore concentrate of the Shahumyan deposit of Republic of Armenia is shown. The technology of hydrometallurgical repartition of industrial products from polymetallic concentrate includes a number of operations, including the low temperature sulphatization roasting of the concentrate, the dissolution of the calcined cinder in a slightly acidic solution, the selective extraction of metals from liquid and solid phases and their cleaning by the methods of cementation and electroreduction. The possibility of extraction of lead by cementation with scrap iron solid residue obtained after the separation of the pulp is proposed and experimentally substantiated. The resulting lead can serve as a base metal for the production of electrode materials in the country and contributes not only to the development of the existing battery industry, but also the creation of insoluble anode materials based on lead and its alloys.

*Keywords:* extraction, sulphatization roasting, goldpolymetallic ore, polymetallic concentrate, electrode material, lead.