

ՀՏԴ 669.243:546.56

ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱ

Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Գ.Գ. ՇՈՒԻՆՅԱՆ, Թ.Ա. ՎԱՆՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,  
Ա.Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

**ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՑԱԾ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԻ ՀԻՂՐՈՋԵՐՄԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԻԴԱՑՈՒՄԸ  
ՄԱՆՐԱՑՄԱՆ ՓՈՒԼՈՒՄ**

Ներկայացված են գնդաղացում պղնձի օքսիդացած միներալի՝ տենորիտի և նատրիումի սուլֆիդի ու պոլիսուլֆիդի փոխազդեցության արդյունքները: Փորձնական ճանապարհով ապացուցված են նատրիումի պոլիսուլֆիդի բարձր ռեակցիոն ունակությունը և տենորիտից պղնձի սուլֆիդի առաջացման հնարավորությունը:

**Առանցքային բառեր.** տենորիտ, գնդաղաց, հիդրոջերմային սուլֆիդացում, նատրիումի պոլիսուլֆիդ, պղնձի սուլֆիդ:

**Ներածություն.** Ծանր գունավոր մետաղների օքսիդացած և խառը հանքանյութերի հարստացման գոյություն ունեցող տեխնոլոգիաների վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ ֆլոտացումով հարստացման դեպքում մետաղների կորուստները պոչհանքերում պայմանավորված են նրանց օքսիդացած միացությունների առկայությամբ:

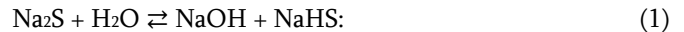
Պղնձի հեշտ հարստացվող սուլֆիդային հանքանյութերի սահմանափակ պաշարների պատճառով արտադրության մեջ ընդգրկվող դժվար հարստացվող օքսիդացած և խառը միներալային հումքի ծավալները անընդհատ ավելանում են: Այս միներալների հարստացման դժվարությունը, ի տարբերություն սուլֆիդայինի, հիմնավորված է օքսիդային միներալների բարձր հիդրոֆիլությամբ և, որպես արդյունք, ցածր ֆլոտացիոն ակտիվությամբ: Հանքանյութի հարստացման արդյունավետության բարձացման համար մշակվում են հանքաքարի նախապատրաստման հատուկ մեթոդներ, որոնցից է օքսիդացած միներալների նախնական սուլֆիդացումը՝ հետագա ֆլոտացման նպատակով [1, 2]:

Գոյություն ունեն օքսիդացած և դժվար հարստացվող խառը հանքանյութերի վերամշակման բազմաթիվ եղանակներ, որոնցից ամենատարածվածները Վ. Յա . Մոստովիչի՝ սորբցիոն ֆլոտացման, սեգրեգացիոն թրծման, կույտային տարրալուծման եղանակներն են: Ներկայումս դժվար հարստացվող հանքանյութերը վերամշակում են ծծմբաթթվային տարրալուծման մեթոդով, որը պահանջում է կոռոզիակայուն սարքավորումներ և ազրեսիվ ու թանկարժեք ռեագենտների մեծ ծախս [3]:

Հեռանկարային մեթոդը, որն ուղղված է գունավոր մետաղների օքսիդային ձևերի (օքսիդներ, կարբոնատներ, սուլֆատներ, մոլիբդատներ և այլն) փոխարկմանը հեշտ հարստացվող սուլֆիդային ձևի, համարվում է հիդրոջերմային սուլֆիդացումը:

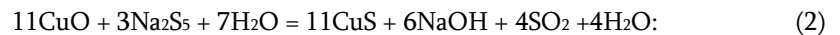
Գործնականում գոյություն ունեն մետաղների ցածր և բարձր ջերմաստիճանային սուլֆիդացման գործընթացներ, որոնք ընթանում են համապատասխանաբար հետևյալ ջերմաստիճանային տիրույթներում՝ 293...413 և 1073...1773 Կ [4,5]: Մակայն պղնձի օքսիդացած և խառը հանքանյութերի սուլֆիդացումը բարձր ջերմաստիճաններում գործնականում դժվար է և տնտեսապես ոչ շահավետ:

Հանքանյութերի ֆլուտացման գործընթացում որպես ռեագենտ՝ սուլֆիդարար, օգտագործվում է նատրիումի սուլֆիդը, որի հիդրոլիզի հետևանքով լուծույթներում ընթանում է խիստ հիմնային ռեակցիա:



25° C-ում, 0,1 ն. լուծույթում Na<sub>2</sub>S-ի հիդրոլիզի աստիճանը կազմում է 86,5%: Հետագա հիդրոլիզն ըստ ռեակցիայի՝ NaHS + H<sub>2</sub>O ⇌ NaOH + H<sub>2</sub>S, գործնականում չի ընթանում: 25° C-ում, 0,1 ն. լուծույթում NaHS-ի հիդրոլիզն ընթանում է 0,12%-ով:

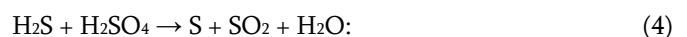
Նատրիումի պոլիսուլֆիդները (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) ջրում անկայուն են և քայքայվում են՝ առաջացնելով նատրիումի սուլֆիդ և ատոմական ծծումբ: Այդ դեպքում սուլֆիդացման գործընթացում մասնակցում են երկու սուլֆիդարար՝ նատրիումի սուլֆիդ և ատոմական ծծումբ: Հետևաբար՝ քիմիական փոխազդեցություններում պոլիսուլֆիդը կարելի է դիտարկել որպես մոնոսուլֆիդ, որին միացած են ծծմբի լրացուցիչ ատոմներ [6]: Այդ իսկ պատճառով սուլֆիդացման գործընթացներն ընթանում են ավելի արդյունավետ:



Հիդրոջերմային ռեակցիայի ընթացքում պղնձի (II) օքսիդը փոխազդում է նաև ատոմական ծծմբի հետ: Պարզվել է, որ պղնձի (II) օքսիդի հիդրոջերմային սուլֆիդացման ժամանակ առաջնահերթ ընթանում է հետևյալ ռեակցիան՝



Ռեակցիա 2-ում ծծմբական թթվի բացակայությունը բացատրվում է նրանով, որ Na<sub>2</sub>S-ի հիդրոլիզի ժամանակ առաջացած H<sub>2</sub>S-ը փոխազդում է ծծմբական թթվի հետ հետևյալ ռեակցիայով [7]՝



Նատրիումի սուլֆիդով սուլֆիդացման դեպքում պղնձի օքսիդացած միներալների մակերևույթների վրա առաջանում է սուլֆիդային թաղանթ: Թաղանթը

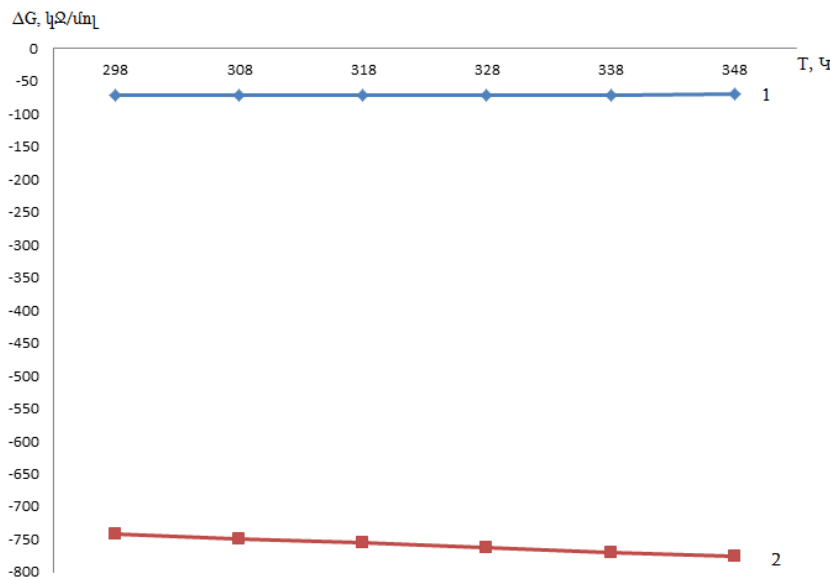
հիմնային միջավայրում փխրուն է, ոչ ամուր և ֆլոտացիայի ժամանակ հեշտ քայքայվում է:

Աշխատանքում ներկայացված են գնդադացում տենորիտի՝ նատրիումի պոլիսուլֆիդի ( $\text{Na}_2\text{S}_5$ ) և նատրիումի սուլֆիդի ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) միջոցով սուլֆիդացման հետազոտությունները:

Մեխանիկական ակտիվացման կիրառումը թույլ է տալիս ավելացնել պինդ մարմինների ռեակցիոն ունակությունը՝ բյուրեղային կառուցվածքում արատների առաջացման և դիֆուզիայի գործընթացի արագացման հաշվին:

Հիդրոջերմային սուլֆիդացման գործընթացը՝ նոր պինդ ֆազի առաջացմամբ, սովորաբար դժվարանում է նրանով, որ պինդ նորագոյացությունները դժվարացնում են ռեակցիայի մուտքը դեպի միջուկի ներսը: Ռեակցիայի արագությունը սահմանափակվում է դիֆուզիոն գործընթացներով: Նմանատիպ փոխազդեցությունների դեպքում մանրացումը հնարավորություն է տալիս մշտապես թարմացնել հանքանյութի մակերևույթը, որը թույլ է տալիս ռեակցիայի արգասիքների առանձնացումը նոր պինդ ֆազի առաջացումով:

$\text{Na}_2\text{S}$ -ի և  $\text{Na}_2\text{S}_5$ -ի կիրառմամբ ընթացող սուլֆիդացման ռեակցիաների՝ Գիբսի էներգիաների հետ համեմատության համար կատարվել են թերմոդինամիկական հաշվարկներ: Գիբսի էներգիայի փոփոխության հաշվարկները կատարվել են Տեմկին-Շվարցմանի մեթոդով: Նկ. 1-ում ներկայացված է Գիբսի էներգիայի մեծության փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից:



Նկ. 1. Գիբսի էներգիայի մեծության փոփոխության կախվածությունը ջերմաստիճանից

Ինչպես երևում է նկարից, պոլիսուլֆիդի փոխազդեցության ռեակցիան ունի  $\Delta G$ -ի մեծ բացասական արժեք, որը հաստատում է նատրիումի պոլիսուլֆիդով պղնձի սուլֆիդի ստացման հնարավորությունը:

Աշխատանքի նպատակը պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի սուլֆիդացման գործընթացի հիմնական պարամետրերի որոշումը և դժվար հարստացվող պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի վերամշակման տեխնոլոգիայի մշակումն են:

**Հետազոտության արդյունքները.** Մանրացման փուլում սուլֆիդացման գործընթացի փորձնական հետազոտությունները կատարվել են  $0,9 \text{ ր}^{\circ}$  ծավալով կերամիկական գնդաղացում: Նյութերի բեռնումից հետո աղացի թմբուկը տաքացվում է մինչև պահանջվող ջերմաստիճանը, որից հետո կատարվում է սուլֆիդացման գործընթացը:

Փորձերը կատարվում են ռենտգենաֆազային (URD-63 Գերմանիա) և քիմիական անալիզների միջոցով:

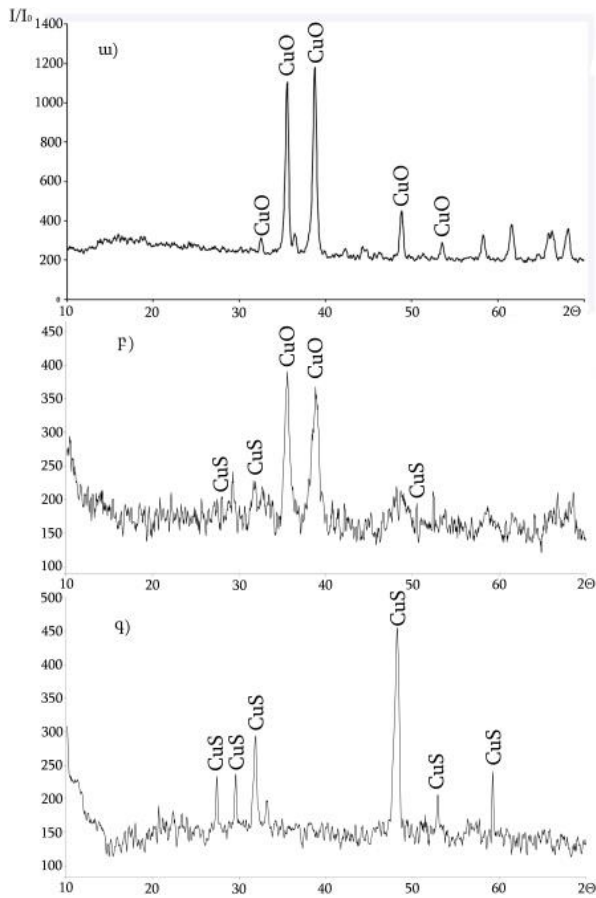
Նմուշներում պղնձի քանակությունը որոշվել է ատոմա-աբսորբցիոն սպեկտրաչափի (Aanalyst-600, Perkin Elmer) միջոցով:

Որպես սուլֆիդարարներ օգտագործվել են նատրիումի սուլֆիդը (ГОСТ 2053-77) և նատրիումի պոլիսուլֆիդը:

Հետազոտությունները կատարվել են հետևյալ մոդելային համակարգով՝ «տենորիտ (CuO)–նատրիումի սուլֆիդ (Na<sub>2</sub>S)», «տենորիտ–նատրիումի պոլիսուլֆիդ (Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)»:

Սուլֆիդարարի ծախսը կազմվում է տենորիտի զանգվածի ստեխիոչափական քանակով: Սուլֆիդացման աստիճանը գնահատվել է սուլֆիդացումից հետո վերջնական արգասիքում պղնձի սուլֆիդի քանակական պարունակությամբ: Պղնձի օքսիդացած միներալի սուլֆիդացման արագությունը կախված է գործընթացի տևողությունից, ջերմաստիճանից, միջավայրի pH-ից և սուլֆիդարարի կոնցենտրացիայից:

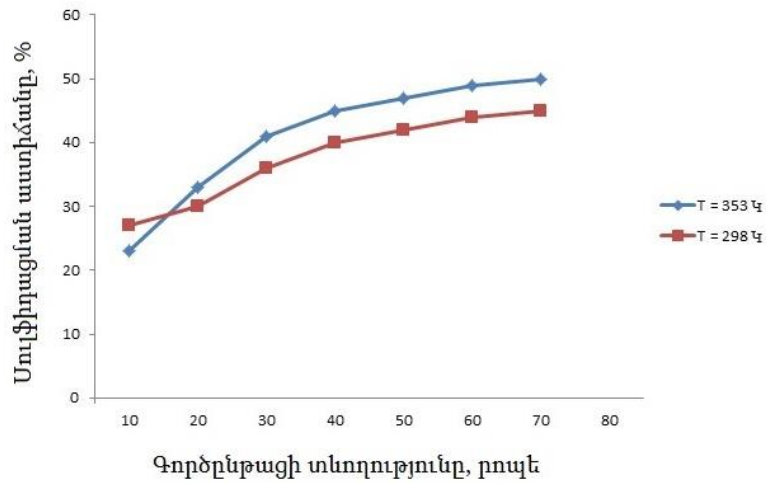
Փորձերը կատարվել են 60...90 ր տևողությամբ: Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ նատրիումի սուլֆիդը կարող է առաջացնել ամուր սուլֆիդային թաղանթներ միայն pH-ը 7-ից ոչ ավելի դեպքում: Նկ. 2-ում պատկերված են ելանյութի՝ տենորիտի, տենորիտ - նատրիումի սուլֆիդ խառնուրդից 60 ր մեխանաքիմիական մշակումով սինթեզված և տենորիտ - նատրիումի սուլֆիդ խառնուրդից 60 ր մեխանաքիմիական մշակումով, pH-ը 5...6-ի դեպքում, սինթեզված նմուշների ռենտգենագրերը: Ռենտգենագրերը ստացվել են ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում:



Նկ. 2. ա) տենորիտ, բ) տենորիտ - նատրիումի սուլֆիդ խառնուրդից սինթեզված 60 ր մեխանաքիմիական մշակումից հետո, գ) տենորիտ - նատրիումի սուլֆիդ խառնուրդից 60 ր մեխանաքիմիական մշակումով, pH-ը 5...6-ի դեպքում, սինթեզված նմուշների ռենտգենագրերը

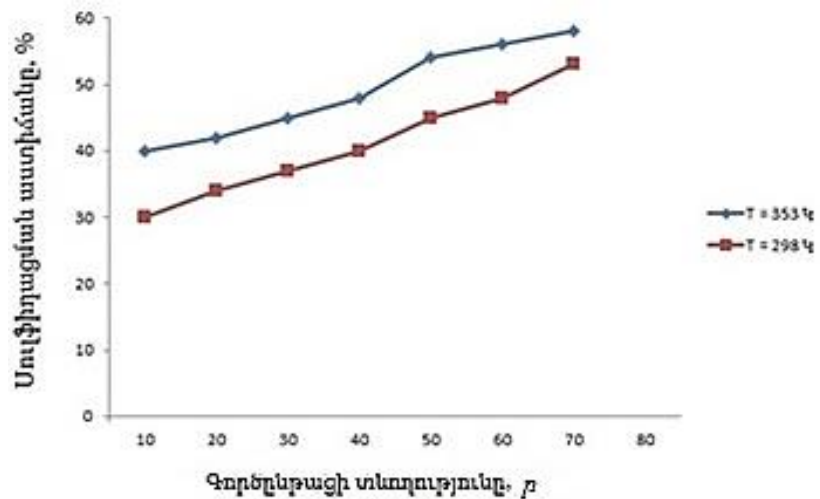
Հետագոտվել է ջերմաստիճանի ազդեցությունը սուլֆիդացման գործընթացի վրա: Ջերմաստիճանը սուլֆիդացման գործընթացի կարևորագույն գործոններից մեկն է:

Նատրիումի սուլֆիդով տենորիտը սուլֆիդացնելիս սուլֆիդացումն աճում է 28-ից մինչև 45% (նկ. 3):



Նկ. 3. Նատրիումի սուլֆիդով տենորիտի սուլֆիդացման աստիճանի կախվածությունը գործընթացի տևողությունից

Նատրիումի պոլիսուլֆիդով տենորիտի սուլֆիդացման գործընթացը մանրացման փուլում տալիս է հետևյալ արդյունքը. 298...353 °C ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում սուլֆիդացման աստիճանը բարձրացնում է 30-ից մինչև 55% (սուլֆիդարարի մաքսիմալ ծախսի դեպքում) (նկ. 4):



Նկ. 4. Նատրիումի պոլիսուլֆիդով տենորիտի սուլֆիդացման աստիճանի կախվածությունը գործընթացի տևողությունից

**Եզրակացություն.** Կատարվել են նատրիումի սուլֆիդի և պոլիսուլֆիդի հետ տենորիտի սուլֆիդացման ռեակցիաների թերմոդինամիկական հաշվարկները 298...353 Կ ջերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ նատրիումի պոլիսուլֆիդով փոխազդեցությունն ընթանում է  $\Delta G$ -ի մեծ բացասական արժեքով, ինչն ապացուցում է պղնձի սուլֆիդի ստացման մեծ հնարավորությունը: Հետազոտվել են նատրիումի սուլֆիդով և պոլիսուլֆիդով տենորիտի սուլֆիդացման գործընթացները:

#### ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Абрамов А.А.** Флотационные методы обогащения. -3-е изд. -М.: МГГУ, 2008. – 710 с.
2. **Абрамов А.А.** Технология переработки и обогащения руд цветных металлов.- Кн. 1. -М.: МГГУ, 2005. -575 с.
3. **Загайнов В.Г.** Объективная необходимость конверсии технологии первичного обогащения минерального сырья // Горный журнал Казахстана. -2012. -№4. - С. 48-52.
4. **Клушин Д.Н.** Сульфидирование цветных металлов. – М.: Металлургия, 1968. - 212 с.
5. **Литвин Б.Н., Поколитов В.И.** Гидротермальный синтез неорганических соединений.- М.: Наука, 1984. – 185 с.
6. **Антонов В.А.** Взаимодействие оксидов меди, свинца и цинка с элементарной серой в гидротермальных условиях: Автореф. дис. ... к.х.н.- Алма-Ата, 1989. -23 с.
7. **Wang H., Dalla Lana, I.G. and Chuang, K.T.** Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulfide by concentrated sulfuric acid // Industrial and Engineering Chemistry Research. - 2002a. - 41(26). – P. 6656-6662.

Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 12.06.2017:

**А.О. ОВСЕПЯН, Г.Г. ШОЛИНЯН, Т.А. ВАНЯН, С.А. АРУТЮНЯН,  
А.Р. АКОПЯН**

#### **ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СУЛЬФИДИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ НА СТАДИИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

Представлены результаты взаимодействия окисленных минералов меди - тенорита с сульфидом и полисульфидом натрия в шаровой мельнице. Экспериментальным путем доказаны высокая реакционная способность полисульфида натрия и возможность образования сульфида меди из тенорита.

**Ключевые слова:** тенорит, шаровая мельница, гидротермальная сульфидизация, полисульфид натрия, сульфид меди.

**A.H. HOVSEPYAN, G.G. SHOLINYAN, T.A. VANYAN, S.A. HARUTYUNYAN,  
A.R. HAKOBYAN**

**HYDROTHERMIC SULPHIDATION OF COPPER OXIDE ORES IN THE  
GRINDING STAGE**

The interaction results of the oxidized mineral of copper-tenorite with sodium sulphide and polysulphide in a ball mill are presented. The high reactivity of sodium polysulphide and the formation opportunity of copper sulphide from tenorite have been experimentally confirmed.

**Keywords:** tenorite, ball mill, hydrothermic sulphidation, sodium polysulphide, copper sulphide.