

Դ.Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ԿՈՒՅՏԱՅԻՆ ՏԱՐՐԱԼՈՒԾՈՒՄԸ ԵՎ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ԿՈՐՉՈՒՄԸ
ՕՔՍԻԴԱՑԱԾ ՊՂՆՁԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ

Ներկայացվել են թույլ ձմբաթթվային լուծույթով օքսիդացած պղնձային հանքանյութի կույտային տարրալուծմամբ պղնձի կորզման տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները: Ցույց է տրվել տարրալուծման Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O սուլֆատ-թթվային լուծույթից տարբեր օրգանական էքստրագենտներով պղնձի ընտրողական կորզման եղանակի արդյունավետությունը: Որպես տարրալուծման լուծույթից պղնձի կորզման այլընտրանք է երաշխավորված երկաթով ցեմենտացման մեթոդը:

Առանցքային բառեր. օքսիդացած պղնձային հանքանյութ, կույտային տարրալուծում, էքստրակցիա, ցեմենտացում, ընտրողական կորզում:

Ներածություն. Հետազոտության համար որպես ելանյութ հանդիսացող օքսիդացած պղնձային հանքանյութի ուղղակի թույլ (մոտ 2 %-անոց) ձմբաթթվային տարրալուծման լուծույթում պղինձն անցնում է բացարձակապես իր երկվալենտ սուլֆատի (CuSO_4) տեսքով, որը բարենպաստ պայման է՝ հիդրոմետալուրգիական եղանակներով այդ մետաղի արդյունավետ կորզման համար:

Աշխատանքի նպատակն է հետազոտել տեղական օքսիդացած հանքանյութից պղնձի կորզման գործընթացը՝ կիրառելով հանքանյութի կույտային տարրալուծում թույլ ձմբաթթվային ջրային լուծույթով, և գոյացած սուլֆատաթթվային լուծույթից պղնձի իոնների էքստրակցիա՝ հարմարավետ օրգանական էքստրագենտով:

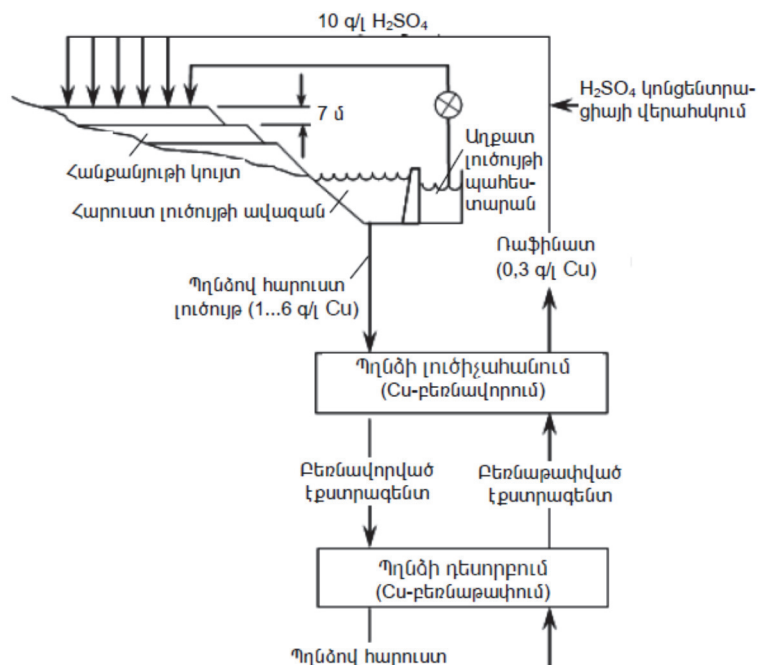
Փորձարկման մեթոդները. Մետաղական իոնների կոնցենտրացիաները լուծույթներում չափվել են ատոմա-աբսորբման սպեկտրադիտական մեթոդով (AAS): Հիմնական և օժանդակ բաղադրիչների պարունակությունները պինդ արգասիքներում որոշվել են քիմիական և էմիսիոն-սպեկտրային վերլուծության եղանակներով: Պինդ նյութերի ֆազային բաղադրություններն ուսումնասիրվել են ռենտգենաֆազային վերլուծության մեթոդով:

Հետազոտության արդյունքների քննարկումը. Ինչպես հայտնի է [1], հանքային պղնձի մոտ 80 %-ը ստացվում է հանքաքարերի ֆլոտացման, խտանյութերի հալման, շտեյնի կոնվերտացման և կիսամաքուր պղնձի ռաֆինացման միջոցով: Սա այն դեպքն է, երբ արդյունահանվող հանքաքարերում պղինձը հանդես է գալիս հիմնականում սուլֆիդների տեսքով, այդ թվում՝ խալկոպիրիտը

(CuFeS₂, տեսականորեն 34,6 % Cu պարունակությամբ) և բորնիտը (Cu₅FeS₄, 63,3 % Cu) (CuFeS₂), ինչպես նաև երկրորդային միներալներից՝ խավկոզինը (Cu₂S, 79,9% Cu) և կովելինը (CuS, 66,5% Cu): Մակայն այդ տեխնոլոգիան ամեննին պիտանի չէ օքսիդացած հանքանյութերի դեպքում, ինչպիսին է, օրինակ, Թեդուտի հանքային մարմնի վերին հորիզոններից արդյունահանվող հանքաքարը, որի հիմնական պղնձային միներալներն են կուպրիտը (Cu₂O, 88,8% Cu) և տենորիտը (CuO, 79,9% Cu), որոնք լավագույն ձևով տարրալուծվում են ծծմբական թթվի թույլ լուծույթներում: Ընդ որում, հանքանյութերում առկա չնչին քանակությամբ սուլֆիդային միներալները նույնպես կարող են տարրալուծվել ծծմբական թթվով, կիրառելով երկաթի եռավալենտ սուլֆատը (Fe₂(SO₄)₃)՝ որպես օքսիդարար ազդանյութ [2]:

Նշված հանքանյութը կարելի է դասել պղնձի աղքատ հանքանյութերի (≈ 0,5 % Cu) շարքը, որոնց տարրալուծումը կույտերում մեծ մասամբ կատարվում է ծծմբական թթվի նոսր ջրային լուծույթի անձրևանման կաթիլներով: Կարելի է կիրառել նաև ծծմբաթթվային լուծույթի կոլեկտորային ծորացումը հանքանյութի շեղջի (կույտի) միջով: Պղնձի օքսիդային միներալներն արագորեն լուծվում են ծծմբական թթվով՝ գոյացնելով սուլֆատաթթվային լուծույթ:

Նկ.-ում ցույց է տրված օքսիդացած հանքանյութի կույտային տարրալուծման և էքստրակցիայի (լուծիչահանում) գործընթացների ընդգրկմամբ պղնձի կորզման տեխնոլոգիական ցիկլի սխեման:



Նկ. Օքսիդացած հանքանյութից պղնձի կորզման տեխնոլոգիական սխեման

Տեխնոլոգիական սխեմայի գլխավոր բաղադրիչը՝ վերամշակվող հանքանյութի կույտային տարրալուծման գործընթացը, ներառում է ջարդված հանքաքարի կույտաձև զանգվածում առկա օքսիդային միներալներից պղնձի (ինչպես նաև այլ լուծելի մետաղների) առանձնացումը թույլ ծծմբական թթվի (~10 գ/լ H₂SO₄) ջրային լուծույթով, որի արդյունքում գոյանում է մետաղների հետագա կորզման համար հարմարավետ սուլֆատաթթվային լուծույթ: Այդ պայմաններում, ինչպես հայտնի է, հեշտությամբ տարրալուծվում են պղնձի օքսիդները (Cu₂O, CuO), ինչպես նաև (գործնականորեն շատ դանդաղ) որոշ սուլֆիդներ, ինչպիսիք են խալկոզինը (Cu₂S), կովելինը (CuS) և այլն: Չափազանց դժվարլուծելի է պղնձի միներալներից խալկոպիրիտը (CuFeS₂) և բորնիտը (Cu₅FeS₄), որոնց տարրալուծման համար պահանջվում է ունենալ ավելի բարձր ջերմաստիճաններ և ճնշումներ (որպեսզի քայքայվեն դրանց բյուրեղավանդակները, և պղինձն անցնի սուլֆատաթթվային լուծույթ), չնայած այս խնդիրն էլ լուծելի է, եթե լուծույթում ավելացվի նաև ոչ մեծ քանակությամբ երկաթի եռավալենտ սուլֆատ (1,0...1,2 գ/լ Fe₂(SO₄)₃)՝ կախված հանքանյութում առկա սուլֆիդների կոնցենտրացիայից):

Հաշվի առնելով հետագոտվող լուծույթում պարունակվող մետաղ-իոնների վերականգնման ռեակցիաների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների զգալի մոտիկությունը (օրինակ, E^o_{Cu²⁺+2e⁻=Cu} = 0,340 Վ, իսկ E^o_{Fe³⁺+3e⁻=Fe²⁺} = 0,771 Վ [2])՝ որպես վերականգնիչի միջոցով ռեակցիայի լիարժեք ընտրողականությանը խանգարող գործոն, լուծույթից պղնձի ընտրողական կորզման գործընթացը հետագոտվել է տեխնոլոգիական երկու տարբերակների՝ «էքստրակցիա-ռեէքստրակցիա» և «ցեմենտացում» մեթոդների համադրմամբ՝ դրանց արդյունքների հիման վրա արտադրական պայմանների համար առավել օպտիմալ գործընթացի երաշխավորման նպատակով:

Աղյուսակ 1

Տարրալուծման հեղուկ արգասիքի (մայրակ-լուծույթի) իոնային բաղադրությունը

Իոնների կոնցենտրացիաները սուլֆատացված բովվածքի տարրալուծման լուծույթում (գ/լ)				
Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺
9,25	0,06	հետքեր	0,86	չի հայտնաբեր.

Փորձարկումների առաջին փուլում, էքստրակցիայի-ռեէքստրակցիայի եղանակով [3, 4] լուծույթում առկա Cu²⁺ իոնների կորզման փորձերում, ժամանակակից պրակտիկայում հայտնի «aldoximes-ketoximes» դասի օրգանական էքստրագենտների դժվարամատչելիության պատճառով, դրանց փոխարեն օգտագործվել են զտված բուսական յուղեր (ձիթապտղի, եգիպտացորենի, արևածաղկի, սոյայի), որոնք, ըստ [5] արտոնագրի հեղինակների, պղնձի երկվալենտ իոնների համե-

մատ նույնպես օժտված են բարձր կատիոնափոխանակիչ ընտրողականությամբ այլ մետաղների (հատկապես երկաթի) իոններ պարունակող ջրային միջավայրերում: Այդ նպատակով սկզբում պղինձը կորզվել է 8 գ/լ Cu^{2+} , 8 գ/լ Fe^{2+} , 0,5 գ/լ Fe^{3+} և 0,6 գ/լ Zn^{2+} բաղադրությամբ մոդելային ջրային լուծույթից, որի պատրաստման համար օգտագործվել են ռեակտիվային $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ և $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ինչպես նաև տեխնիկական մաքրությամբ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ սուլֆատներ: 200-ական մլ ծավալով լուծույթի փորձանմուշների ավելացվել է 80-ական մլ ծավալով էքստրագենտ (բուսական յուղ) և խառնվել 4,5 ժամ տևողությամբ մթնոլորտային ճնշման և սենյակային ջերմաստիճանի պայմաններում, խառնուրդի pH-ը պահելով 10,5...11,0 սահմաններում (NaOH -ի պարբերաբար ներմուծմամբ): էքստրակցիայից հետո խառնուրդները թողնվել են հանգստանալու 24 ժամ/լա ընթացքում, որպեսզի օրգանական և ջրային ֆազերը առանձնանան միմյանցից: Հանգստից հետո փորձանոթների վերին մակարդակներում կուտակված օրգանական ֆազերը (Cu^{2+} իոններով հագեցած էքստրագենտները) խնամքով անջատվել են ջրային ֆազերից: AAS մեթոդով չափվել են Cu^{2+} -իոնների մնացորդային կոնցենտրացիաները ջրային ֆազերում, և յուրաքանչյուր փորձի համար որոշվել է էքստրակցիայի ժամանակ Cu^{2+} իոնների բաշխման գործակիցը՝

$$D_{\text{բաշխ}} = C_{\text{օրգ}}/C_{\text{ջր}}, \quad (1)$$

որտեղ $C_{\text{օրգ}}$ -ն օրգանական ֆազ անցած պղնձի կոնցենտրացիան է, $C_{\text{ջր}}$ -ը՝ ջրային ֆազում մնացած պղնձի կոնցենտրացիան:

Պղնձի ռեէքստրակցիան Cu^{2+} իոններով հագեցած օրգանական մասից իրականացվել է թորած ջրով պատրաստված ուժեղ ձմբաթթվային լուծույթով (230 գ/լ H_2SO_4)՝ միատեսակ ջերմաստիճանային և ժամանակային պայմաններում: Ընդ որում, ռեէքստրակցիայի լուծույթի ծավալը վերցվել է 2 անգամ ավելի պակաս (100 մլ), քան էքստրակցիայի լուծույթինը, որպեսզի ապահովված լինի դրանում պղնձի հարմար կոնցենտրացիա՝ հետագա էլեկտրակորզման համար: Պղնձի իոններից բեռնաթափված էքստրագենտների հեռացումից հետո ստացված ջրային ֆազերում (ռեէքստրակտներում) AAS վերլուծության մեթոդով չափվել են Cu^{2+} իոնների կոնցենտրացիաները: Երկաթի ու ցինկի իոնների առկայությունը դրանցում պարզաբանվել է որակական քիմիական վերլուծության միջոցով:

Ցեմենտացման (քիմիական նստեցման) եղանակով [6] ելային լուծույթից (աղ. 1) պղնձի անմիջական կորզումը՝



ռեակցիայով կատարվել է երկաթի տաշեղների միջոցով (սենյակային ջերմաստիճանում, լուծույթի անընդհատ խառնումով 30 րոպեի ընթացքում): Ցեմենտատը (պղնձափոշին) առանձնացվել է երկաթյա տաշեղներից ու լուծույթից տղմաթափ-

ման և ֆիլտրման միջոցով լվացվել է 0,5%-անոց ծծմբաթթվային լուծույթով (տեսքի պայծառեցման համար), այնուհետև մաքրվել է 2% - անոց սոդայի (Na₂CO₃) լուծույթով և չորացվել 110 °C- ում 2 ժամվա ընթացքում: Ստացված պղնձափոշին ենթարկվել է ռենտգենակառուցվածքային և էմիսիոն-սպեկտրային վերլուծության: Պղնձի կորզումից հետո ֆիլտրված լուծույթում որոշվել է Cu²⁺ իոնների մնացորդային կոնցենտրացիան, և հաշվվել է պղնձի ցեմենտացման (կորզման) գործակիցը.

$$K_{Cu \text{ ցեմ}} = M_{Cu \text{ ցեմ}} / M_{Cu \text{ ցր}}, \quad (3)$$

որտեղ $M_{Cu \text{ ցեմ}}$ -ն մաքուր պղնձափոշու զանգվածն է ցեմենտատում, $M_{Cu \text{ ցր}}$ -ն՝ պղնձի ընդհանուր զանգվածը ելային ջրային լուծույթում: Վերլուծությունների և հաշվարկների արդյունքները բերված են աղ. 2-ում:

Էքստրակցիայի և ցեմենտացման եղանակներով ստացված փորձնական արդյունքների համադրությունը ցույց է տալիս, որ սկզբունքորեն այդ երկուսն էլ կիրառելի են սուլֆատ-թթվային լուծույթներից պղնձի կորզման դեպքում:

Ընդ որում, կարելի է հաստատագրել, որ «Էքստրակցիա» - «ռեէքստրակցիա» գործընթացի համար լավագույն էքստրագենտ է եգիպտացորենի յուղը՝ $D_{բաշխ} = 1599$ ցուցանիշով (վատագույն էքստրագենտը սոյայի յուղն է, որի դեպքում $D_{բաշխ} = 65$), ինչը համեմատելի է գրականության տվյալների հետ [5]:

Տարրալուծման լուծույթից երկաթով ցեմենտացման դեպքում պղնձի կորզման գործակիցը հասնում է 99,1% -ի, որը նույնպես լիովին ընդունելի ցուցանիշ է մետաղի նվազագույն կորստի ապահովման տեսակետից:

Աղյուսակ 2

Էքստրակցիայի և ցեմենտացման մեթոդներով Cu²⁺- Fe³⁺- Zn²⁺- SO₄²⁻- H₂O լուծույթներից պղնձի կորզման տվյալների համադրությունը

Էքստրագենտի կամ ցեմենտացնողի տեսակը	Էքստրակցիա կամ ցեմենտացում		Ռեէքստրակցիա կամ ֆագերի բաժանում		Cu ²⁺ իոն. մնացորդ. կոնցենտ. լուծույթում (q/l)*	Երկաթի առկայություն. էքստրակտում	Ցինկի առկայություն. էքստրակտում	D _{բաշխ} կամ K _{ցեմ}
	Լուծույթի pH-ը	Տևող. ժամ	Լուծույթի pH-ը	Տևող. ժամ				
Արևածաղկի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,070	Շատ	Շատ	113
Սոյայի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,120	Շատ	Շատ	65
Ձիթապտղի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,020	Շատ	Քիչ	399
Եգիպտացորենի յուղ	10,5...11,0	4,5	4,0...4,5	4,5	0,005	Շատ	Քիչ	1599
Ցեմենտացում երկաթի տաշեղներով	5,5...6,5	0,5	Պղնձի առանձնացում, լվացում, չորաց.		0,180	-	-	0,991

Սակայն էքստրակտների բաղադրությունների վերլուծությունից պարզվում է, որ դրանցում առկա է շատ կամ քիչ քանակությամբ երկաթ, ինչպես նաև ցինկ, որոնք, անշուշտ, կարող են հետագա էլեկտրոլիզի ժամանակ աղտոտել պղնձի կաթոդային նստվածքը: Դրանից հետևում է, որ էքստրակցիայի մեթոդով (եզիպ-տացորենի յուղով) հնարավոր է Cu^{2+} - Zn^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O համակարգի լուծույթներից պղինձը կորզել գրեթե ամբողջությամբ, բայց ոչ լիարժեք մաքուր վիճակում: Ակնհայտ է, որ առաջին հերթին դրան խանգարում են լուծույթում առկա Fe^{3+} իոնները, որոնք փոխազդելով լուծույթի pH-ը կարգավորող NaOH -ի հետ, ունակ են $\text{Fe}(\text{OH})_3$ թաղանթներ գոյացնելու օրգանական մասի մակերեսին, իսկ Zn^{2+} իոնները, իրենց հերթին, հավանաբար, լուծված օդի թթվածնի առկայությամբ մասնակիորեն օքսիդանում են՝ գոյացնելով $\text{Zn}(\text{OH})_2$ թաղանթներ:

Մինչդեռ արդյունքներից երևում է, որ ցեմենտացման պրոցեսը զերծ է նշված թերություններից, ինչը, ակնհայտորեն, պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ այս դեպքում ցինկը չի կարող խանգարել պղնձի քիմիական վերականգնմանը երկաթով, քանի որ շատ մեծ է Cu^{2+} և Zn^{2+} իոնների վերականգնման ռեակցիաների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությունը (համապատասխանաբար $-0,763$ Վ և $0,340$ Վ), առավել ևս երկաթը խանգարիչ չէ, քանի որ ինքն է պղնձը նստեցնողը (ցեմենտարարը): Սակայն այս դեպքում նաև, որպես կանոն, վերջնական արգասիքը ստացվում է որոշ չափով աղտոտված (մասնավորապես երկաթով):

Փորձի տվյալներով՝ երկաթի տաշեղներով պղնձի ցեմենտացման (կորզման) գործակիցը հասնում է $99,1\%$, ինչը նույնպես ընդունելի ցուցանիշ է:

Հետազոտված Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O տարրալուծման լուծույթից պղնձի արդյունավետ կորզումից հետո մնացած սուլֆատաթթվային լուծույթն իր կազմով ավելի հարմար է հետագայում երկաթի և ցինկի ընտրողական կորզման համար:

Եզրակացություն.

1. Օքսիդացած հանքանյութերից պղնձի արդյունավետ կորզման համար երաշխավորվում է ջարդված հանքաքարի կույտային տարրալուծումը՝ թույլ ծծմբաթթվային լուծույթով, այնուհետև գոյացած Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O լուծույթից պղնձի ընտրողական առանձնացումը՝ «էքստրակցիա – ռեէքստրակցիա» մեթոդով:
2. Կույտային տարրալուծման սուլֆատ-թթվային լուծույթից պղնձի կորզման հավասարազոր այլընտրանքային եղանակ է երկաթի տաշեղներով ցեմենտացումը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G. Davenport.** Extractive Metallurgy of Copper.-Fifth Edition.- Elsevier Ltd, 2011.- 456 p.
2. **Մարգարյան Լ.Ե.** Մետալուրգիական հեռանկարային տեխնոլոգիական գործընթացներ: Մաս 2:-Ե.: Ճարտարագետ, 2005.- 210 էջ:
3. **Hurtado-Guzma՛n, C., & Menacho, J.M.** Oxime degradation chemistry in copper solvent extraction plants / P.A. Rivieros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger & J.H. Menacho (Eds.) // Copper-Cobre.- 2003-Vol. VI, book 2: Hydrometallurgy of copper: Modelling, impurity control and solvent extraction.-Montreal, 2003.- P. 719-734.
4. **Tinkler, O. S., Cronje, I., Soto, A., Delvallee, F., & Hangoma, M.** The ACORGA OPT-series: industrial performance vs. aldoxime: ketoxime reagents. In ALTA copper 2009.-Melbourne, Australia: ALTA Metallurgical Services, 2009.
5. **Патент РФ № 2155818.** Способ экстракции меди из водных растворов.- 10.06.1999.
6. **Смирнов И.И.** Физико-химические основы и технология получения порошков тяжелых цветных металлов.- Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1984.-128 с.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 09.01.2018:

Д.Г. ВАРДАНЯН

КУЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД

Представлены технологические особенности извлечения меди из окисленных медных руд путем кучного выщелачивания слабым сернокислотным раствором. Показана эффективность метода избирательного извлечения меди различными органическими экстрагентами из сульфатно-кислого раствора Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O выщелачивания. В качестве альтернативы для извлечения меди из раствора выщелачивания рекомендован метод цементации железом.

Ключевые слова: окисленная медная руда, кучное выщелачивание, экстракция, цементация, избирательное извлечение.

D.G. VARDANYAN

HEAP LEACHING AND EXTRACTION RECOVERY OF COPPER FROM OXIDIZED COPPER ORES

The technological peculiarities of copper recovery from oxidized copper ores by heap leaching with weak sulphuric acid solution are presented. The expediency of the method for the selective recovery of copper from the Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O sulphate-acidic solution by various extractants is shown. As an alternative to the recovery of copper from the leaching solution, a method of cementation by iron is recommended.

Keywords: oxidized copper ore, heap leaching, extractive method, cementation, selective extraction.