

Ս.Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա.Ա.ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ԱՄԵՍՆԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ԱԶՆԻՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ
ԱՂԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԿՈՐԶՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ցույց է տրվել, որ ածխածնային խտանյութի՝ NaCl ազդանյութով (մոտ 800°C) քլորացման գործընթացում և արդյունքում գոյացած եռակալվածքի մշակմամբ ստացված արգասիքները բովազտելիս ($920\dots960^{\circ}\text{C}$) տեղի են ունենում ազնիվ մետաղների կորուստներ: Այդ անցանկալի երևույթները կարելի է կանխել ածխածնային խտանյութը նախապես թրծելու (մինչև 600°C), քիմիական թթուներով տարրալուծելու ու ստացված արգասիքները NaCl-ի հիմքով դյուրահալ աղային խառնուրդով միահալելու ($450\dots560^{\circ}\text{C}$) ճանապարհով: Բացահայտվել է նաև, որ քլորացման գործընթացից անջատված սիլիկահողային նստվածքից ազնիվ մետաղները կորզելու համար նպատակահարմար է կիրառել թթուներով տարրալուծման հիդրոմետալուրգիական եղանակը, քանի որ հնարավորություն է ընձեռում վերականգնել հումքում պարունակվող ոսկու ու արծաթի լիարժեք և պլատինային մետաղների մոտ 80% կորզում:

Առանցքային բառեր. ածխածնային խտանյութ, աղային քլորացում, եռակալվածք, ազնիվ մետաղների արգասիքներ, պլատինային խմբի մետաղներ, կորզում:

Ներածություն. Ազնիվ մետաղների պարունակությամբ ածխածնային ելանյութերի մշակման հիդրոմետալուրգիական գործընթացներում կորզվող ոսկին (Au) և արծաթը (Ag) կազմում են հումքում այդ տարրերի պարունակությունների մինչև 80%-ը, իսկ պլատինի խմբի մետաղների (ՊԽՄ) վերաբերյալ տվյալները հիմնականում բացակայում են [1-6]: Հիդրոմետալուրգիական եղանակի համեմատությամբ ավելի արդյունավետ են այդ ելանյութերի մշակման հալման՝ հալքանոթային ու բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՄ) հրամետալուրգիական գործընթացները, քանի որ օժտված են հումքում պարունակվող ազնիվ մետաղները համալիր կորզելու ունակությամբ: Մակայն տնտեսական նկատառումով վիճակն այստեղ բավարար չէ, քանի որ ըստ [7-9] աշխատանքների տվյալների՝ այդ գործընթացներում գոյացած խաբամներում պլատինային մետաղները կազմում են հումքում պարունակության մոտ 40%-ը:

Հարկ է ընդգծել նաև, որ նշված գործընթացները բնության և մարդկանց առողջության համար խիստ վնասակար են, քանի որ դրանցում գոյանում են պինդ և ածխածնային գազերի տեսքով թունավոր արգասիքներ, որոնք աղտոտում են Երկիր մոլորակի վերգետնյա ու ստորգետնյա միջավայրերը: Նշված խնդիրները

լուծելու նպատակով արտադրության մեջ օգտագործվում են թանկարժեք գազափոշեկլանիչ սարքավորումներ, որոնք, հիմնականում, չեն ապահովում շրջակա միջավայրի մաքրության պահպանմանն անհրաժեշտ չափորոշիչները և նպաստում են արդյունահանվող ազնիվ մետաղների ինքնարժեքի բարձրացմանը:

Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ ազնիվ մետաղներ պարունակող ածխածնային ելանյութերի արդյունավետ մշակումը հնարավոր է արդիական տեխնոլոգիաներ ներդնելու շնորհիվ, քանզի գործող մետաղագործական գործընթացներում հումքի քիմիական առանձնահատկությունները բավարար հաշվառված չեն, կամ առկա են անավարտ բոլորաշրջաններ: Նշված բացթողումների արդյունքում գոյացած խնդիրները լուծելու համար մեր հետազոտությունում նպատակահարմար է մշակել մետաղակիր ածխածնային ելանյութի համալիր օգտահանման սկզբունքով գործող տեխնոլոգիա, որի առաջնահերթ նպատակը հումքում պարունակվող ազնիվ մետաղների կորզումն է:

Խնդրի դրվածքը և մեթոդաբանության հիմնավորումը. Նշված նպատակի իրականացման համար աշխատանքում որպես ելանյութ օգտագործվել է տեղական ծագման ածխաբեր առաջացումների, գրավիտացման գործընթացով ստացված ազնիվ մետաղների ածխածնային խտանյութը: Համաձայն [10,11] աղբյուրների տեղեկատվության՝ Au-ի պարունակությունը այդ ելանյութում կազմում է 9,5 *g/m*, Ag-ինը՝ 48,0 *g/m*., պլատինինը (Pt) ու պալադիումինը (Pd) միասնաբար՝ 1,0 *g/m*, իսկ բոլոր ՊԽՄ-ինը՝ 8,0...10,0 *g/m*: Ռենտգենաֆագային և քիմիական վերլուծությունները ցույց են տվել, որ ածխածնից (C) և սիլիկահողից (SiO₂) հետո ելանյութում բարձր են FeS₂, CuFeS₂, Fe₂C, SiC, TiO₂, FeRe, FePt և FeMo՝ քիմիական կայուն միացությունների պարունակությունները: Հետևաբար, ազնիվ մետաղների առավել կորզումը հնարավոր է ելանյութը լիարժեք քայքայելու պայմաններում, իսկ ածխածինը անհրաժեշտ է նախապես հեռացնել, քանի որ, հանդիսանալով մետաղների վերականգնիչ, նպաստում է թթվային լուծույթներում առկա ազնիվ մետաղների՝ սիլիկահողի հետ կորստին [5,6]: Վերը բերված տվյալները ցույց են տալիս նաև, որ ելանյութը օժտված է քիմիական մշակումների նկատմամբ կայունությամբ, որի հետևանքով հիմնական գործընթացին նախապատրաստելու նպատակով չեզոքացումը պահանջում է լրացուցիչ գործողություններ:

Հիմնվելով ածխածնային ելանյութի վերը ներկայացված քիմիական բնութագրերի ու տեխնիկական գրականությունից ստացվող տվյալների վրա՝ ազնիվ մետաղներ կորզելու նպատակով սույն փորձնական հետազոտությունում նախապատվությունը տրվել է հումքի՝ տարբեր մետաղների քլորիդների հետ ջերմային մշակմամբ քլորացման մեթոդաբանությանը [12-15]: Ըստ նշված աղբյուրներից ստացվող տեղեկատվության՝ աղերով քլորացման գործընթացը, շնորհիվ քլոր տարրի տարբեր մետաղների հետ բուռն փոխազդելու առանձնահատկությանը, կնպաստի հումքում պարունակվող ազնիվ մետաղների համալիր կորզմանը:

Փորձերի ընթացքը և արդյունքները. Քլորացման փորձերում, ելանյութ՝ 80 գ զանգվածով ածխածնային խտանյութից բացի, փորձարկվել են դրա՝ մթնոլորտային ճնշման պայմանում թրծումով (500...800 °C, մոտ 2,0 ժամ) և ազոտական թթվով (HNO₃) ու աղաթթվով (HCl) տարրալուծմամբ (60...80 °C, 1,0 ժամ) ստացված թերայրուկները: Նշված փորձանմուշների՝ քիմիական մաքուր աղերի (NaCl, KCl և այլ) պայմաններում քլորացումը կատարվել է 500...800 °C ջերմաստիճանային տիրույթում՝ 1,0...1,5 ժամվա ընթացքում: Քլորացման փորձերում գոյացած եռակավածքը տարրալուծվել է աղաթթվի 200 մլ / լ խտությամբ լուծույթով (P^H = =1,0...1,5), որից հետո լուծույթ անցած ազնիվ մետաղները վերականգնվել են (60...80 °C, 3 ժամ) ածխածնով ներծծված երկաթով՝ ցեմենտացման եղանակով: Վերականգնված ազնիվ մետաղ պարունակող նստվածքներում (այսուհետ՝ ազնիվ մետաղական արգասիք) առկա Au-ի, Ag-ի և ՊԽՄ-ի վերլուծման [16,17] նպատակով օգտագործվել են հարգորոշիչ-գրավիմետրական, ընդ որում՝ մետաղական կուտակիչի հետ միահալմամբ բովազտման եղանակները: Փորձերում օգտագործված փորձանմուշների, դրանց քլորացման պայմանների ու արդյունքների վերաբերյալ տվյալները բերված են աղյուսակում:

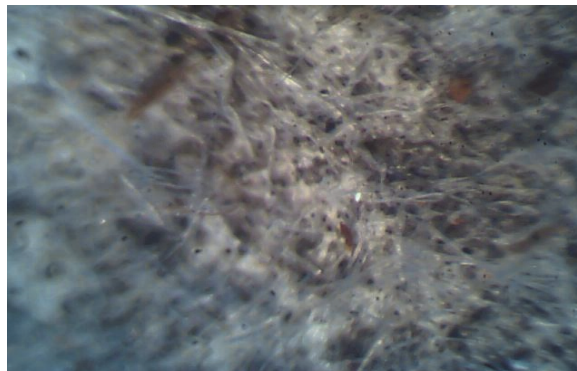
Աղյուսակ

Փորձերում ստացված ազնիվ մետաղական արգասիքների պարունակությունները՝ կախված քլորացնող փորձանմուշի և ազոտային տեսակներից ու ջերմաստիճանից

Փորձ h/h	Քլորացվող փորձանմուշներ		Քլորացման ազոտայութերը և ջերմաստիճանային տիրույթը, °C,	Ազնիվ մետաղական արգասիքները, $\frac{մգ}{գ/տ}$
	տեսակը	զանգ- վածք, գ		
1	Ածխածնային խտանյութ	80,0	NaCl (700...800)	56,5 / 706,0
2	Ածխածնային խտանյութ	80,0		57,2 / 715,0
3	Խտանյութի՝ HNO ₃ -ով մշակված, թերայրուկ	33,6		35,6 / 445,0
4	Խտանյութի թերայրուկ	65,0	NaCl+KCl (600...700)	87,6 / 1095,0
5	Խտանյութի թերայրուկ	64,0		87,5 / 1094,0
6	Խտանյութի՝ HCl-ով մշակված, թերայրուկ	52,0		88,7 / 1109,0
7	Խտանյութի՝ HCl-ով մշակված թերայրուկ	51,0	NaCl+KCl+այլ աղեր (450...500)	89,8 (1121,0)
8		52,0		89,6 (1120,0)
9		50,0		107,0 (1337,0)

Ազնիվ մետաղների մասին տվյալներ ստանալու նպատակով նախ հետազոտվել են 3, 4, 5 և 6 փորձերի արգասիքները: 3 և 5 փորձերում ստացված ազնիվ մետաղական արգասիքները մշակվել են խիտ աղաթթվով, որից հետո երկաթը և այլ ցածրարժեք մետաղները (մոտ 70%-ը) տեղափոխվել են լուծույթ, արդյունքում ստացվել է Au-ով, Ag-ով և ՊԽՄ-ով մոտ չորս անգամ հարստացած նստվածք: Վերջինս մշակվել է խիտ ազոտական թթվով, որի արդյունքում Ag-ը և Pd-ը լուծվել են: Լուծույթի հեռացումից հետո առանձնացած Au+ՊԽՄ մետաղների հիմքով նստվածքը կազմել է նշված փորձերում վերականգնված ազնիվ մետաղական արգասիքի զանգվածի մոտ 7,5%-ը: 4-րդ փորձում եռակալվածքի աղաթթվով տարրալուծված 87 մգ զանգվածով նստվածքը միահավել է (1000...1100 °C) օքսիդալուծիչ նյութերի և կապարի օքսիդի հետ, որից գոյացած կապարի հիմքով վերկբլայի բովազտման (920...950 °C) ավարտին ստացվել է 2,35 մգ զանգվածով ազնիվ մետաղների ձուլածո: Վերջինիս՝ ազոտական թթվի լուծույթով տարրալուծման արդյունքները ցույց են տալիս, որ փորձում ստացված Au-ի պարունակությունը կազմում է 8,6 գ/տ, Ag-ինը՝ 23,6 գ/տ, իսկ պլատինային մետաղները՝ ձուլածոյի կազմում գործնականորեն բացակայում են: 6-րդ փորձի եռակալվածքի՝ աղաթթվով տարրալուծված պինդ արգասիքի բովազտումը կատարվել է մետաղական կապարով միահավման (920...950 °C) եղանակով, որի ավարտին հալքանոթի հատակին նկատվում են արծաթի փայլով մետաղի հետքեր:

3 և 5 փորձերում ստացված ազնիվ մետաղական արգասիքների հարյուր անգամ խոշորացված պատկերները բերված են նկ.1 և 2-ում:



Նկ. 1. Թերայրուկի քլորացման եռակալվածքի աղաթթվով տարրալուծման լուծույթից վերականգնված ազնիվ մետաղական արգասիքի մանրակառուցվածքը



Նկ. 2. Աղաթթվով մշակված թերայրուկի քլորացման եռակալվածքի աղաթթվով տարրալուծման լուծույթից վերականգնված ազնիվ մետաղական արգասիքի մանրակառուցվածքը

Նկ. 1-ում պատկերված արգասիքում ակնհայտ են ոսկու և արծաթի տարբեր չափերով մասնիկներ, իսկ նկ.2-ում՝ թելիկների տեսքով պլատինային մետաղներ:

Արդյունավետությունը բարձրացնելու նպատակով 9-րդ փորձանմուշի քլորացման գործընթացից հետո առանձնացված սիլիկահողային նստվածքը տարրալուծվել է ազոտական թթվով, որից հետո լուծույթի կազմ տեղափոխված արծաթը վերականգնվել է աղաթթվով՝ AgCl-ի տեսքով: Վերջինիս անջատումից հետո Au-ի պարունակությամբ լուծույթը միավորվել է եռակալվածքի տարրալուծման լուծույթի հետ: Գոյացած միացյալ լուծույթի երկաթով ցեմենտացման արդյունքում վերականգնվել է 107,0 մգ զանգվածով ազնիվ մետաղական արգասիք, որին համապատասխանում է 1337,0 գ/տ պարունակությունը: Վերջինս բովազուման նպատակով օգտագործված կապարի հետ համատեղ հալումից ստացվել է 3,22 մգ զանգվածով Au + Ag + ՊԽՄ-ի դեղին երանգով ձուլածո, որի պարունակությունը կազմում է 40,3 գ/տ: Այդ ձուլածոյի կազմից արծաթը տարրալուծվել է ազոտական թթվի նոսր լուծույթով, որից հետո ստացվել է 1,38 մգ զանգվածով ու 17,3 գ/տ պարունակությամբ Au + ՊԽՄ-ի նստվածք: Ելանյութ խտանյութի կազմում առկա 9,5 գ/տ, Au-ի հաշվառումից հետևում է, որ այս փորձի վերջնական արգասիքում ՊԽՄ-ի ընդհանուր պարունակությունը կազմում է 7,8 գ/տ :

Արդյունքների ամփոփում և հետևություններ. 1, 2 փորձերի արդյունքները վկայում են, որ ածխածնային խտանյութի՝ NaCl-ի հետ մոտ 800 °C ջերմաստիճանում «չոր» թրծումը բացասաբար է անդրադառնում ազնիվ մետաղների կորզման գործընթացի արդյունքների վրա: Ածխածնային ելանյութի ուժեղ թթուներով մշակումը նույնպես ձեռնառու չէ, քանի որ հանգեցնում է ազնիվ մետաղների զգալի կորուստների (փորձ 3): Այդ անցանկալի երևույթները զգալի են, հատկապես, փորձերի արգասիքների բովազուման՝ մետաղական կապարով միահալման

գործընթացներում: Խտանյութ թերայրուկի, NaCl+KCl աղային խառնուրդով՝ 600...700 °C ջերմաստիճանային միջակայքում քլորացման 4, 5 փորձերում ստացված ազնիվ մետաղական արգասիքի պարունակությունը կազմել է մոտ 1095 գ/տ: Վերջինիս համեմատ՝ 6...8-ում փորձերում ստացված ազնիվ մետաղական արքասիքներն ավելացել են՝ հասնելով 1121 գ/տ. դրանցում ելանյութ թերայրուկների քլորացումը կատարվել է NaCl-ի հիմքով դյուրահալ (450...560 °C) աղային խառնուրդով: Փորձերի արդյունքների ամփոփումից հետևում է, որ.

- եռակավածքի՝ աղաթթվով և ազոտական թթվով տարրալուծմամբ առանձնացված Au+Pt-ի հիմքով նստվածքը կազմում է քլորացման գործընթացում վերականգնված ազնիվ մետաղական արգասիքի մոտ 7,5 զանգ. %-ը,

- եռակավածքի աղաթթվով տարրալուծումից հետո առանձնացված սիլիկահողում Au-ը և Ag-ը կազմում են ելանյութում պարունակությունների համապատասխանաբար՝ 80 և 50...60 %-ը,

- շնորհիվ NaCl-ի հիմքով դյուրահալ (450...560 °C) աղային խառնուրդով քլորացմանը՝ գործընթացում կորզված ազնիվ մետաղական արգասիքը ավելանում է՝ հասնելով 1121,0 գ/տ -ի:

Ակնհայտ է նաև, որ առավել բարձր պարունակություններով (1337,0 գ/տ) ազնիվ մետաղական արգասիքների ստացումը հնարավոր է ածխածնային ելանյութը նախապատրաստելու և ստացված արգասիքների դյուրահալ աղային խառնուրդով քլորացման համակցված հիդրոմետալուրգիական եղանակով մշակման պարագայում, քանի որ ապահովվում է հումքում պարունակվող Au-ի և Ag-ի լիարժեք կորզումը, իսկ արդյունահանվող ՊԽՄ-ի քանակը հասնում է 80%-ի:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Раимжанов Б.Р., Якубов С.И.** Комплексная разработка металлоносных горючих сланцев с целью получения энергоносителей и металлов // Семинар № 13 Симпозиума "Неделя горняка". – 2009.- С. 286-289.
2. **Бызеев В.К., Тен В.Н.** Теоретические основы комплексной скважинной переработки горючих сланцев с получением энергоносителей и металлов // Горный вестник Узбекистана.- 2006.- № 1 (28). - С. 12-14.
3. Патент RU 2307861. МПК С 10 В 53/06. Способ безотходной переработки горючих сланцев / **В.А. Проскуляров, Г.И. Боровиков, А.М. Сыроежко и др.** – Опубл. 29.03.2006.
4. Патент RU 92003683 А. МПК С 22В11/00. Способ извлечения золота из золы от сжигания / **В.Г. Лобанов, И.И. Стругучевский, С.М. Кричунов.**- 20.09.1995.
5. Patent US 4259107 А.Oxidation, acidification, and chlorination to prevent sequestering during subsequent cyanidation / **Wilbur J. Guay.** -31.03.1981.

6. **Башлыкова Т.В., Живаева А.Б., Башлыкова Н.В.** Воздействие бактерий на сорбционную активность углеродсодержащих руд // Горное дело, РЖ.- М., 2004, 7.04.07-10Д.- 123.
7. **Հայրապետյան Ս.Գ.** Ածխածնային հանքանյութերի ազնիվ մետաղների՝ հայքանոթային մեթոդով ստացման գործընթացի հետազոտումը // ՀԱՊՀ Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.- Երևան, 2016.-Մաս 2.- էջ 592-597:
8. **Հայրապետյան Ս.Գ., Մարտիրոսյան Վ.Հ., Տեր-Փալստյան Օ.Պ.** Ածխածնային հանքանյութերից ազնիվ մետաղների մետաղաթերմիական եղանակով կորզման գործընթացի հետազոտություն // ՀԱՊՀ Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.- Երևան, 2017. - Մաս 2.- էջ 848-855:
9. **Павлов Е.А., Мальцев Э.В., Гушинский А.А.** Энергосберегающий способ перевода в растворимую форму металлов - спутников платины // Известия Самарского научного центра / РАН.-2012.- Том 14, № 4(5).-С. 1273-1276.
10. **Այրապետյան Ս.Գ., Մարտիրոսյան Վ.Ա.** Исследование возможности извлечения золота и серебра из сланцевых углей Армении // Изв. НАН РА и НПУА. Серия Техн. науки.-2015.- Т. 68, № 2.- С. 149-153.
11. **Алоян П.Г., Алоян Гайк П.** Платиноиды в промышленных рудах Армении. - Ереван: ГЕОИД, 2003.-182 с.
12. **Плаксин И.Н.** Металлургия благородных металлов.-М.: Металлургиздат, 1958.- 360 с.
13. **Крылов В.В., Назаров Ю.Н., Котляр Ю.А.** Применение метода хлорирования в металлургии редких и платиновых металлов. -М.: Изд-во ЦНИИЭИ, 1981.-35 с.
14. Patent US 5074910A. Chlorinacion / **Michel Dubrovsky**.- 24.12.1991.
15. Патент JP S5675538A. МПК C22B 11/02, C22B 11/06. Метод хлорирования металлов платиновой группы / **Танака, Сюдзи, Нарасака, Нобуеоши**. - Опубл. 22.06.1981.
16. Концентраты медные. Методы определения содержания золота и серебра ГОСТ 15934.10-82(СТ СЭВ 3276-81).- М.: Изд-во Стандартов, 1982.-12 с.
17. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник / Под ред. **И.Ф. Барышникова**. -М.: Металлургия, 1978.- 432 с.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 03.12. 2018:

С.Г. АЙРАПЕТЯН, А.А. ПЕТРОСЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОДЕРЖАЩИХСЯ В
УГЛЕРОДИСТОМ КОНЦЕНТРАТЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ СОЛЕВОГО ХЛОРИРОВАНИЯ**

Показано, что в процессе хлорирования углеродистого концентрата с реагентом NaCl (~800°C) и при купелировании (920...960°C) продукта, полученного в результате обработки образованного спека, имеют место потери благородных металлов. Эти нежелательные явления можно предотвратить путем предварительного отжига углеродистого концентрата (до 600°C), разложения химическими кислотами и сплавления (450...560°C) полученных продуктов со смесью плавких солей на основе NaCl. Выявлено, что для извлечения благородных металлов из состава кремнеземистых продуктов процесса хлорирования целесообразно применять гидрометаллургический метод кислотного выщелачивания, что позволяет восстановить полноценное извлечение золота и серебра, а извлечение платиновых металлов довести до 80% .

Ключевые слова: углеродистый концентрат, солевое хлорирование, спек, продукты благородных металлов, металлов платиновой группы, извлечение.

S.G. HAYRAPETYAN, A.A. PETROSYAN

**INVESTIGATING THE PROCESS OF EXTRACTING PRECIOUS METALS
CONTAINED IN THE CARBON CONCENTRATE BY THE METHOD OF SALT
CHLORINATION**

Studies have shown that in the course of chlorination of a carbon concentrate with a NaCl reagent (~ 800°C) and at cupellation (920 ... 960°C), the product obtained as a result of development of a formed cake, losses of precious metals take place. These undesirable phenomena can be prevented by preliminary annealing of a carbon concentrate (to 600°C), decomposition by chemical acid decomposition and alloying (450 ... 560°C) the obtained products with a mix of fusible salts on the basis of NaCl. It is also revealed that for extraction of precious metals from a structure of silicide products of the process of chlorination, it is expedient to apply the hydrometallurgical method of acid leaching that allows to restore the full extraction of gold and silver, and to bring platinum metals to 80% .

Keywords: carbon concentrate, salt chlorination, baked, products of precious metals, metals of platinum group, extraction.