

რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რუსუდან დუნდუა

მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავება
ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით

სპეციალობა – 05.17.01 – არაორგანულ ნივთიერებათა ტექნოლოგია

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ტექნიკის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის
მოსაპოვებლად

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

- ოტექნიკურ მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი გრიგორი დობროხოტოვი
- ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი თამაზ ლეჟავა

თბილისი

2006

სარჩევი

შესავალი

თავი I ლიტერატურული მიმოხილვა.

- 1.1. ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ავტოკლავური სქემები.
- 1.1.1. ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავება გოგირდმჟავური გამოტუტვით.
- 1.1.2. ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავება ამიაკური გამოტუტვით.
- 1.1.3. ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავური გამოტუტვა წინასწარი აქტივაციით.
- 1.1.4. ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავური მარილოვანი გამოტუტვა.
- 1.2. ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემების ანალიზი.

თავი II ექსპერიმენტული კვლევის ობიექტები და მეთოდები.

- 2.1. საკვლევი ობიექტები.
 - 2.1.1. მინერალური ნედლეულის დახასიათება.
- 2.2. კვლევების მეთოდები.
 - 2.2.1. საკვლევი ობიექტების ანალიზის მეთოდები.
 - 2.2.2. ქალკოპირიტის დაჟანგვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი ოთახის ტემპერატურაზე.
 - 2.2.3. FeSO_4 -ის MnO_2 -ით დაჟანგვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი
 - 2.2.4. ქალკოპირიტის მარილოვანი გამოტუტვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი.
 - 2.2.5. ავტოკლავური ცდების ჩატარების მეთოდიკა.

თავი III. წყალხსნარებში ქალკობირიტული კონცენტრატების გამოტუტვის მექანიზმის შესახებ.

- 3.1. სულფიდების დაჟანგვის მექანიზმი ელექტროლიტების წყალხსნარებში.
- 3.2. რკინისშემცველი სულფიდური კონცენტრატების ჟანგვითი გამოტუტვის მექანიზმი ჟანგბადის არეში.
- 3.3. FeSO_4 -ის დაჟანგვა პიროლუზიტით გოგირდმჟავა არეში პროცესის კინეტიკა და სამრეწველო მოდელირების საკითხი.
- 3.4. გოგირდმჟავა ხსნარებში ქალკობირიტული კონცენტრატების მაღალტემპერატურული ჟანგვითი გამოტუტვის შესაძლო მექანიზმი და რეკომენდაციები მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადასამუშავებლად.

თავი IV. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავება მარილოვანი გამოტუტვის გამოყენებით.

- 4.1. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვა სპილენძის სულფატით.
- 4.2. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ჰიდრომეტალურგიული ტექნოლოგიური სქემა.

თავი V. მარილოვანი გამოტუტვის გამოყენებით მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემის ტექნიკურ-ეკონომიკური შეფასება.

დასკვნები.

ლიტერატურა.

დანართები.

დანართი 1 სულფიდების ზოგიერთი კრისტალურ-ქიმიური და ელექტროფიზიკური თვისებები.

დანართი 2 გოგირდმჟავა ხსნარში CuFeS_2 -ის ჟანგბადით და $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ით დაჟანგვის კინეტიკა.

დანართი 3 დამატებითი ინფორმაცია.

შესავალი

საქართველოს ეკონომიკური განვითარებისათვის დღევანდელ ეტაპზე დიდი მნიშვნელობა აქვს არსებული რესურსების რაციონალურად გამოყენებას, მათ შორის კი განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ბუნებრივ რესურსებს. ექსპერტთა აზრით, ბუნებრივ რესურსებს შორის პირველ პლანზე ჩვენი ქვეყნის მინერალური რესურსები განიხილება. საქართველოს მინერალური რესურსების გეოეკონომიკური შეფასებით, ფასის ინდექსის მიხედვით, სპილენძი მიეკუთვნება ფერადი ლითონების მცირერიცხოვან ჯგუფს, რომელთა რესურსებს აქვთ სტრატეგიული მნიშვნელობა ჩვენი ქვეყნისათვის. ამდენად, სპილენძის უკვე არსებულ მარაგზე დაყრდნობით სავსებით შესაძლებელია საქართველოში ფერადი მეტალურგიის განვითარება.

სპილენძის ყველაზე დიდი საბადო საქართველოში მადნეულის სულფიდური საბადოა. მის ბაზაზე 30 წელზე მეტია მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელ კომბინატში იწარმოება ქალკოპირიტის კონცენტრატი და იყიდება საზღვარგარეთ. ადგილზე მისი გადამუშავების მიზნით, გასული საუკუნის 70-იან წლებში შემუშავდა და ნახევრადსაქარხნო პირობებში გამოიცადა ტექნოლოგიური სქემა ავტოკლავური გამოტუტვის მეთოდის გამოყენებით. სპილენძის წარმოებაში ეს ჰიდრომეტალურგიული მეთოდი უფრო და უფრო ფართოდ იწერება მსოფლიოში, რაც განპირობებულია გაზრდილი ეკოლოგიური მოთხოვნებით მეტალურგიული წარმოებების მიმართ SO₂-ით ჰაერის დაბინძურების გამო და ნედლეულის კომპლექსური გამოყენების შესაძლებლობებით (დანართი 3). აღნიშნული ტექნოლოგიური სქემა ითვალისწინებს სპილენძის სულფიდურ ნედლეულთან ერთად ჭიათურის მანგანუმის კონცენტრატის გადამუშავებასაც, ჭარბი სულფიდური გოგირდის გამოყენების მიზნით, ორი მნიშვნელოვანი პროდუქტის – სპილენძის ფხვნილისა და ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის – მიღებით. ტექნოლოგიური სქემა ხასიათდება მაღალი ეკონომიკური ეფექტით პირომეტალურგიულ ვარიანტთან შედარებით. მიუხედავად ამისა, უნდა აღინიშნოს სქემის რიგი ნაკლოვანებები:

ნარჩენების სახით რკინიანი კეკის მაღალი გამოსავალი, კეთილშობილი ლითონების დანაკარგები, გოგირდის არარაციონალური გამოყენება, ავტოკლავური სუსპენზიების ძნელადფილტვრადობა და ამასთან დაკავშირებული სირთულეები სქემის აპარატურული გაფორმების დროს. ყოველივე ეს ქმნის წინაპირობებს, რომ მოხდეს მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების აღნიშნული სქემის სრულყოფა მისგან ყველა ღირებული კომპონენტის უფრო სრულად და კომპლექსურად ამოწვლილვის მიზნით, მათ შორის სასაქონლო პროდუქტის სახით, გარდა სპილენძისა, აგრეთვე შაბიამნის და ელემენტური გოგირდის მიღება. საქართველო, როგორც მევენახეობა-მეღვინეობის ქვეყანა, დიდი ხანია, მოიხმარს შაბიამანს, როგორც პესტიციდს. აწარმოებდა კიდევ მას მეორადი ნედლეულიდან. უკვე 15 წელიწადია, ქვეყანაში მომხდარი მრეწველობის ნგრევის შედეგად, შაბიამანი იმპორტირებული საქონელია საქართველოში. ადგილობრივი ნედლეულიდან მისი წარმოება პრობლემის მოხსნის საუკეთესო გზაა.

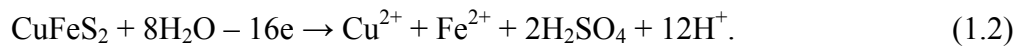
სამუშაოს მიზანია მადნეულის ქალკოპირიტული და ჭიათურის მანგანუმის ჟანგეული კონცენტრატების ერთობლივი ავტოკლავური გამოტუტვის პროცესის კვლევა და მის საფუძველზე ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ახალი ტექნოლოგიის შექმნა, რომელიც უზრუნველყოფს მის გადამუშავებას მაღალი ტექნოლოგიური და ეკონომიკური მაჩვენებლებით გარემოს პროგრესირებადი დაბინძურების გარეშე.

თავი I. ლიტერატურული მიმოხილვა

1.1. ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ავტოკლავური სქემები

ჰიდრომეტალურგიული მეთოდების გამოყენება ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების მიზნით საფუძვლად უდევს მრავალი ტექნოლოგიური სქემის შემუშავებას და მათ სამრეწველო რეალიზაციას 1960-70-იანი წლებიდან. აქ განვიხილავთ მხოლოდ იმ ტექნოლოგიებს, რომლებიც ემყარება ავტოკლავურ პროცესებს და აქვთ პრაქტიკული ღირებულება.

წყალხსნარებში სულფიდების, მათ შორის ქალკოპირიტის, ავტოკლავური გამოტუტვა ორი მიმართულებით შეიძლება წარიმართოს: ერთია – სულფიდური გოგირდის დაჟანგვა ელემენტურ ფორმამდე და მისი გამოყოფა მყარი პროდუქტის სახით, მეორეა – სულფიდური გოგირდის დაჟანგვა სულფატ-იონამდე (SO_4^{2-}) და ხსნარში გოგირდმჟავას წარმოქმნა. ქალკოპირიტის დაჟანგვის ნახევარრეაქციებს შესაბამისად ექნებათ სახე:



ქალკოპირიტის დაჟანგვის რეაქციის მიმდინარეობა, ამ განტოლებების მიხედვით, ბევრ ფაქტორზეა დამოკიდებული. იმის მიხედვით, თუ რა სამიზნე პროდუქტი მიიღება სულფიდური გოგირდის დაჟანგვით – S^0 თუ SO_4^{2-} – განისაზღვრება ძირითადი ქიმიური პროცესი, რომლითაც განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურ-გიული ტექნოლოგიური სქემები.

(1.1) რეაქციით ელემენტური გოგირდის მიღების პროცესის ძირითადი წანამდღვრებია შედარებით დაბალი წნევა, ზომიერი ტემპერატურა – უფრო დაბალი, ვიდრე გოგირდის დნობის ტემპერატურაა ($112,8^{\circ}C$ რომბული მოდიფიკაციისათვის; $119,25^{\circ}C$ და $120,8^{\circ}C$ მონოკლინური და ამორფულისათვის, შესაბამისად), და მჟავა არე – სამი ფაქტორი, რომლებიც ანელებენ სულფიდების დაჟანგვის პროცესს. თუმცა ამასთან მნიშვნელოვანია უზრუნველყოფილი იქნეს სარეაქციო არედან

გოგირდის(0) სწრაფი გაყვანა, რათა გამოირიცხოს მისი ნელი დაჟანგვის შესაძლებლობა.

რაც შეეხება S^{2-} -იონის სრულ დაჟანგვას (რეაქცია (2)) SO_4^{2-} -იონამდე, გამოტუტვას ატარებენ $t > 120^{\circ}C$ -ზე ნეიტრალურ, ამიაკურ ან ტუტე არეებში.

ზემოთ აღნიშნულის გათვალისწინებით, ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით გადამუშავების სქემები პირობითად რამდენიმე ჯგუფად შეიძლება დაიყოს მათი სათავო ოპერაციების მიხედვით. ესენია:

- სქემები გოგირდმჟავური გამოტუტვით;
- სქემები ამიაკური გამოტუტვით;
- კომბინირებული სქემები, რომლებიც მოიცავენ ქალკოპირიტული კონცენტრატის აქტივაციას გამოტუტვის წინ.
- სქემები მარილოვანი გამოტუტვით;

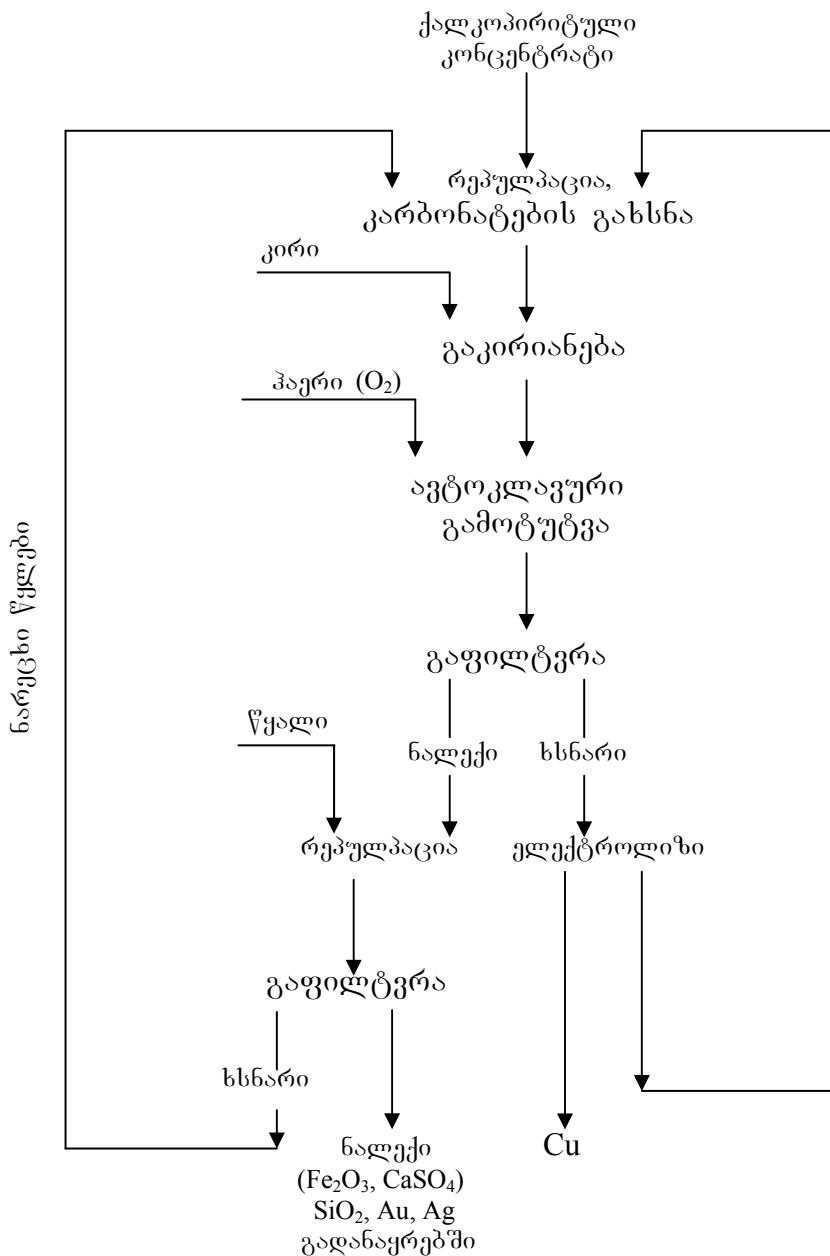
ქვემოთ განვიხილავთ კონკრეტულ სქემებს უფრო დაწვრილებით.

1.1.1. ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავება გოგირდმჟავური გამოტუტვით

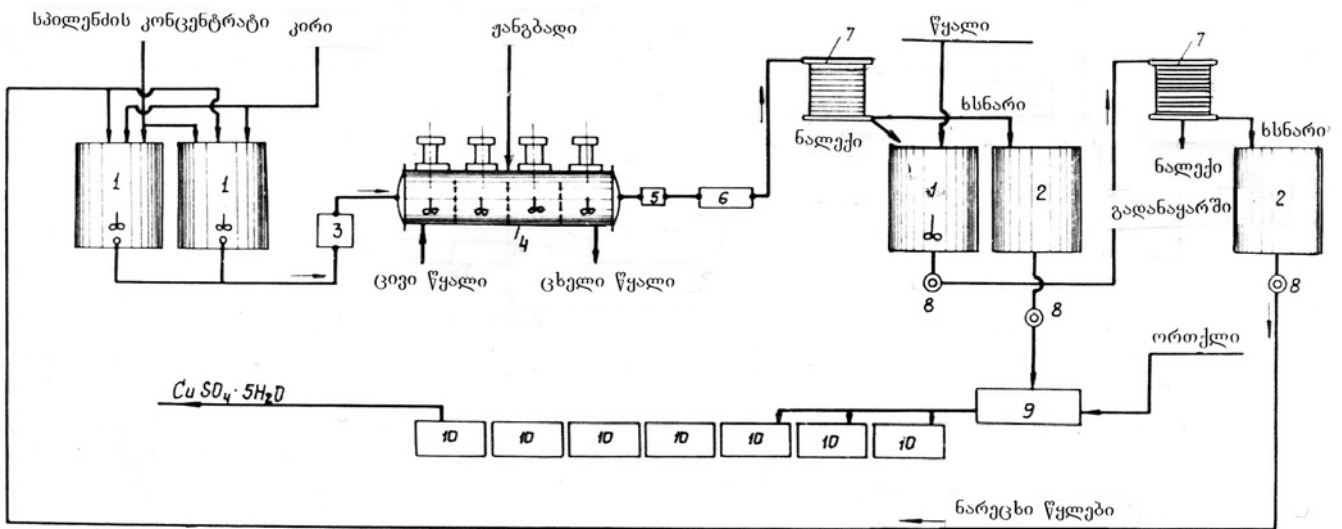
ქალკოპირიტული კონცენტრატის გოგირდმჟავური გადამუშავების უმარტივესი სქემა (სურ.1.1), შემუშავებულ იქნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტისა და ინსტიტუტ Гипроникель-ის (სანკტ-პეტერბურგი) თანამშრომლობით 1958-62 წლებში [1]. მას საფუძვლად დაედო ქართველი მეცნიერების კვლევების შედეგები ქალკოპირიტული მადნის სინჯებზე მბრუნავ ავტოკლავში [2.3]. სქემებზე გამოსახულია სპილენძის (სურ.1.1.) და შაბიამნის (სურ. 1.2) მიღების ტექნოლოგიები მადნეულის საბადოს ფლოტაციური ქალკოპირიტული კონცენტრატიდან.

სპილენძის კონცენტრატი, რომელიც შეიცავს (%): 23,2 Cu; 28,4 Fe; 32,8 S; 7,3 SiO₂; 4,5 CaO; 0,5 MgO; 0,7 Al₂O₃, და კირი (160 კგ/ტ კონცენტრატზე) იფქვება სველი წესით ბურთულებიან წისქვილში, შეერევა ნარეცხ წყლებს ფარდობით 1:3 და მაღალი

წნევის ტუმბოს საშუალებით მიეწოდება ავტოკლავში. კონცენტრატის გამოტუტვა ავტოკლავში ხორციელდება შემდეგი პარამეტრებისას: საერთო წნევა – 20 ატ, ტემპერატურა – 166-170⁰C, წარმადობა – 0,5 ტ კონცენტრატი/დღე-ღამეში, ჰაერის ხარჯი – 4600 ნ•მ³/ტ კონცენტრატზე. კირის დანამატი უზრუნველყოფს ჭარბი მჟავას განეიტრალებას და H₂SO₄-ის მუდმივი კონცენტრაციის შენარჩუნებას.



სურ. 1.1. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატიდან ავტოკლავური გამოტუტვის გამოყენებით სპილენძის ფხვნილის მისაღები საცდელი დანადგარის ტექნოლოგიური სქემა



სურ. 12. მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვით შაბიამნის მიღების ნახევრად საქარხნო საცდელი დანადგარის აპარატურული სქემა. 1 – სარეველიანი ავზი; 2 – ავზი ხსნარებისათვის; 3 – მაღალი წნევის ტუმბო; 4 – ავტოკლავი; 5 – გამომშვები სარქველი; 6 – მაცივარი; 7 – ფილტრ-პრესი ФПАК 5/5; 8 – ტუმბო; 9 – ამორთქლებელი აპარატი; 10 – კრისტალიზატორი.

მიღებული სპილენძის სულფატის ხსნარი შეიცავს (გ/ლ): Cu(II) – 50-60; Fe(II, III) – 1,5-2,0; H₂SO₄ – 10-15. სპილენძის(II) ამოწვლილვის ხარისხი გამოტუტვის სტადიაზე შეადგენს 95-96%. ლითონური სპილენძის ამოღება CuSO₄-ის ხსნარიდან ხორციელდება ელექტროლიზით – მიიღება კათოდური სპილენძი.

სპილენძის ამოწვლილვის შემდეგ ნარჩენი ხსნარები, რომლებიც შეიცავს ~100 გ/ლ გოგირდმჟავას, გამოყენებულია ჭიათურის ღარიბი მანგანუმის კარბონატული

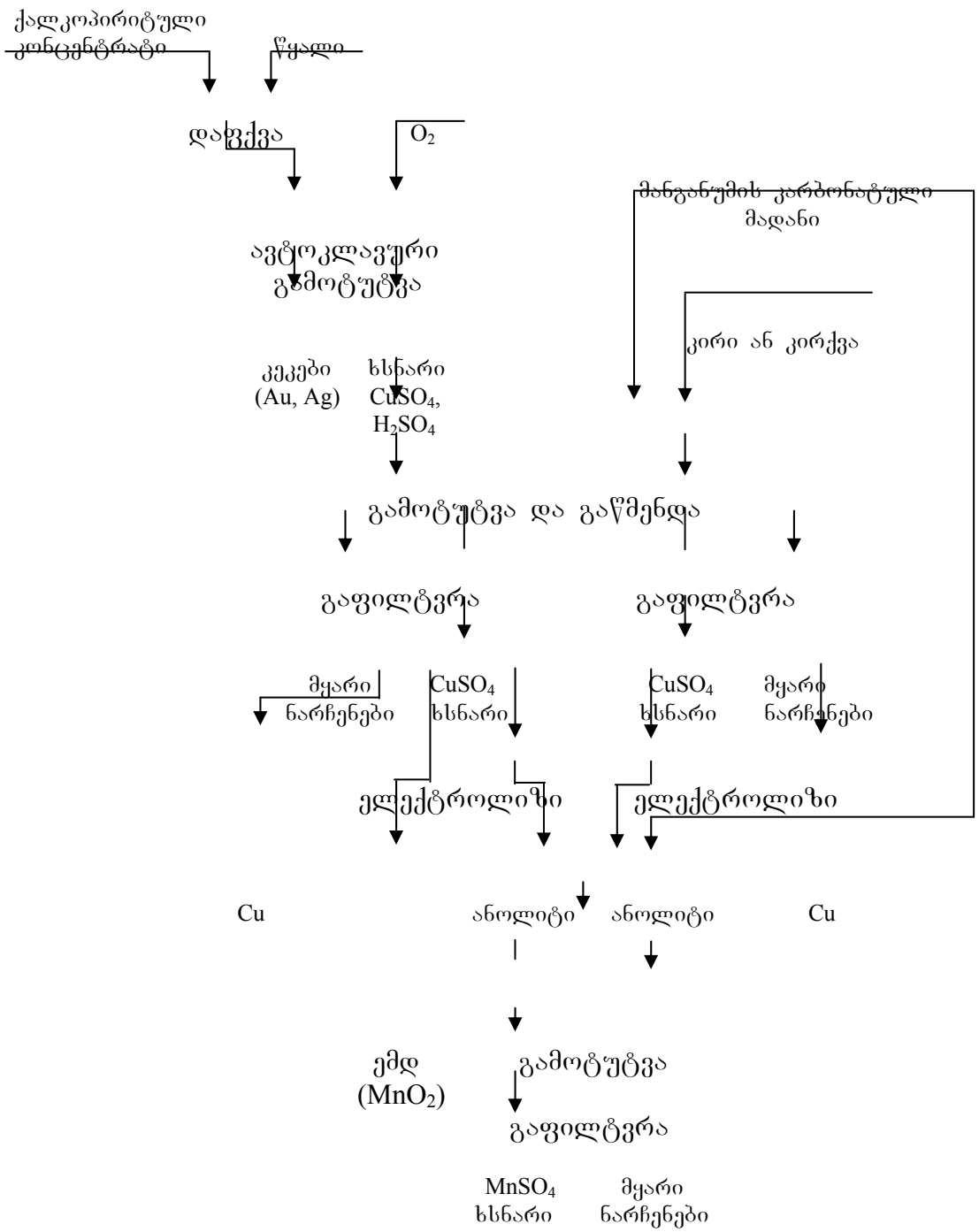
ფლოტოკონცენტრატების გამოსატუტად [4]. გამოტუტვის მყარი ნარჩენები შედგება ძირითადად რკინის ოქსიდისაგან და თაბაშირისაგან.

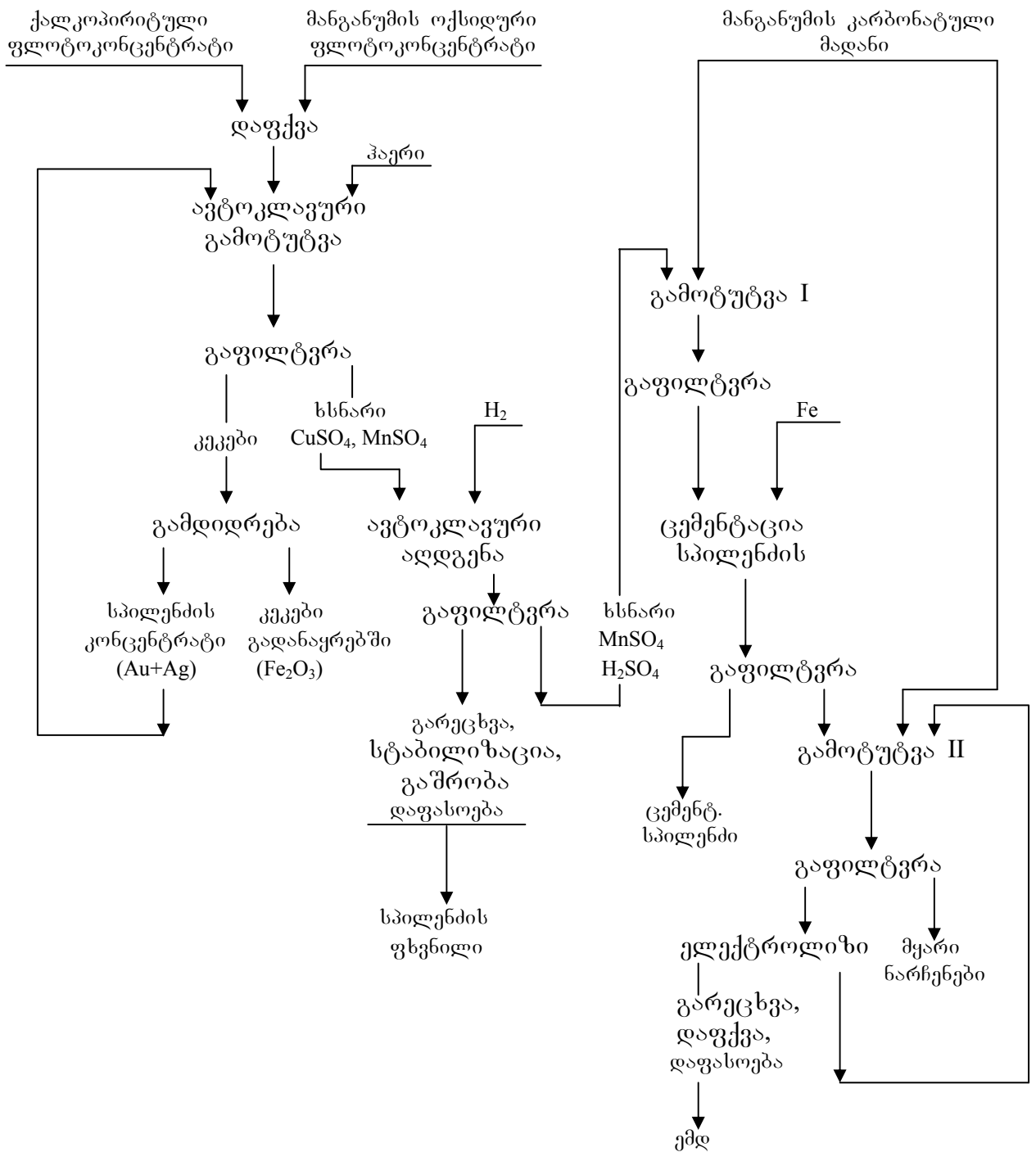
ავტოკლავური გამოტუტვის პროცესში კირის მონაწილეობასთან დაკავშირებული იყო ნალექების დიდი გამოსავალი, რის გამოც მცირდებოდა Cu(II)-ის ამოწვლილვის ხარისხი, რთულდებოდა მათგან კეთილშობილი ლითონების ამოღება, ძნელდებოდა თავად გამოტუტვის პროცესის მართვაც თაბაშირის წარმოქმნის გამო, არარაციონალურად გამოიყენებოდა სულფიდური გოგირდი.

სქემის ნაწილობრივ გაუმჯობესების მიზნით ქართველ მეცნიერთა იმავე კოლექტივის მიერ შემუშავებულ იქნა [4] მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის ოდნავ სახეცვლილი ტექნოლოგია (სურ. 1.3). განსხვავებით ადრინდელი სქემისაგან, ახალ სქემაში სუსპენზიის კირით განეიტრალება ხდება ავტოკლავური გამოტუტვის სტადიის შემდეგ მანგანუმის კარბონატულ მადანთან ერთად. ამით გოგირდმჟავას გამოყენება ხდება უფრო რაციონალური; განეიტრალებული და Fe(II,III)-იონების მინარევებისაგან გაწმენდილი Cu(II)- და Mn(II)-ის სულფატური ხსნარები იყოფა ორად [5], ერთი ნაწილიდან ელექტროლიზით იღებენ სპილენძის ფხვნილს, მეორე ნაწილიდან ასევე ელექტროლიზით გამოყოფენ სპილენძს ფხვნილის სახით, ხოლო ანოდზე - ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდს. ელექტროლიზის შემდეგ მიღებულ ხსნარებს აერთებენ და იყენებენ მანგანუმის კარბონატული მადნის გამოსატუტად. MnSO₄-ის მიღებული ხსნარიდან გამოაკრისტალებენ მანგანუმის სულფატის კრისტალჰიდრატს.

მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადასამუშავებლად კიდევ ერთი სქემა შემუშავდა 1969-1973 წლებში ავტოკლავური გამოტუტვის მეთოდის გამოყენებით და ასევე გამოიცადა ნახევრად საქარხნო დანადგარზე 1973-1974 წლებში [6,7,8]. სქემა ითვალისწინებს ქალკოპირიტული და ჭიათურის ოქსიდური კონცენტრატების კომპლექსურ გადამუშავებას და მაღალი ხარისხის სპილენძის ფხვნილისა და აქტიური მანგანუმის ელექტროლიზური ორჟანგის მიღებას (სურ. 1.4). სქემა მოიცავს შემდეგ ძირითად ოპერაციებს:

- ქალკობირიტული კონცენტრატის (Cu 18-20%; Fe 25-28%; S 29-34%) ავტოკლავურ ჟანგვით გამოტუტვას მანგანუმის ოქსიდურ ფლოტოკონცენტრატთან (Mn_{Σ} 30-33%; MnO_2 27-29%) ერთად ჟანგადის წნევის ქვეშ 170-175°C-ზე;
- სპილენძის აღდგენას სულფატური ხსნარიდან წყალბადით წნევის ქვეშ;
- მანგანუმის სულფატის მჟავური ხსნარით მანგანუმის კარბონატული მადნის (Mn_{Σ} 13-17%; MnO_2 2-3%; CaO 8-10%; SiO_2 35-37%) გამოტუტვას;
- მანგანუმის სულფატის ხსნარიდან ელექტროლიზით აქტიური მანგანუმის დიოქსიდის მიღებას;
- თაბაშირშემცველი ნარჩენების გამოყენებას სილიკატურ მრეწველობაში.





სურ. 14. მადნეულის ქალკობირიტული და ჭიათურის მანგანუმის ოქსიდური ფლოტოკონცენტრატების ერთობლივი გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით

სპილენძის ამოწვლილვა 94-95,5%, მანგანუმის – 98%.

ქარხნის მშენებლობის ტექნიკურ-ეკონომიკური დასაბუთების მიხედვით, 16,2 ათასი ტ სპილენძის ფხვნილისა და 66,8 ათასი ტ ემდ-ს წლიური წარმადობის შემთხვევაში ხარჯების ამოგებამ შეადგინა 3,5 წელიწადი.

ფირმებმა Sherritt Gordon და Cominco LTD (კანადა) შეიმუშავეს და ნახევრად საქარხნო დანადგარზე გამოსცადეს 1971-1974 წლებში ქალკოპირიტული კონცენტრატის გოგირდმჟავური ავტოკლავური გამოტუტვის ტექნოლოგია [9], (სურ. 1.5). იყენებდნენ მაღალი ხარისხის კონცენტრატს, რომელიც შეიცავდა (%): 31,5 Cu; 31,1Fe,; 33,1 S. პროცესის ძირითადი სტადიები:

– ქალკოპირიტული კონცენტრატის დაფქვა $-44 \cdot 10^{-6}$ მ სიმსხომდე, პულპის მომზადება და ავტოკლავური გამოტუტვა $110-120^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე 11-35 ატ ჟანგბადის წნევის ქვეშ, მოლური თანაფარდობისას $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Cu}=0,66:1,0$ 2-3 სთ განმავლობაში.

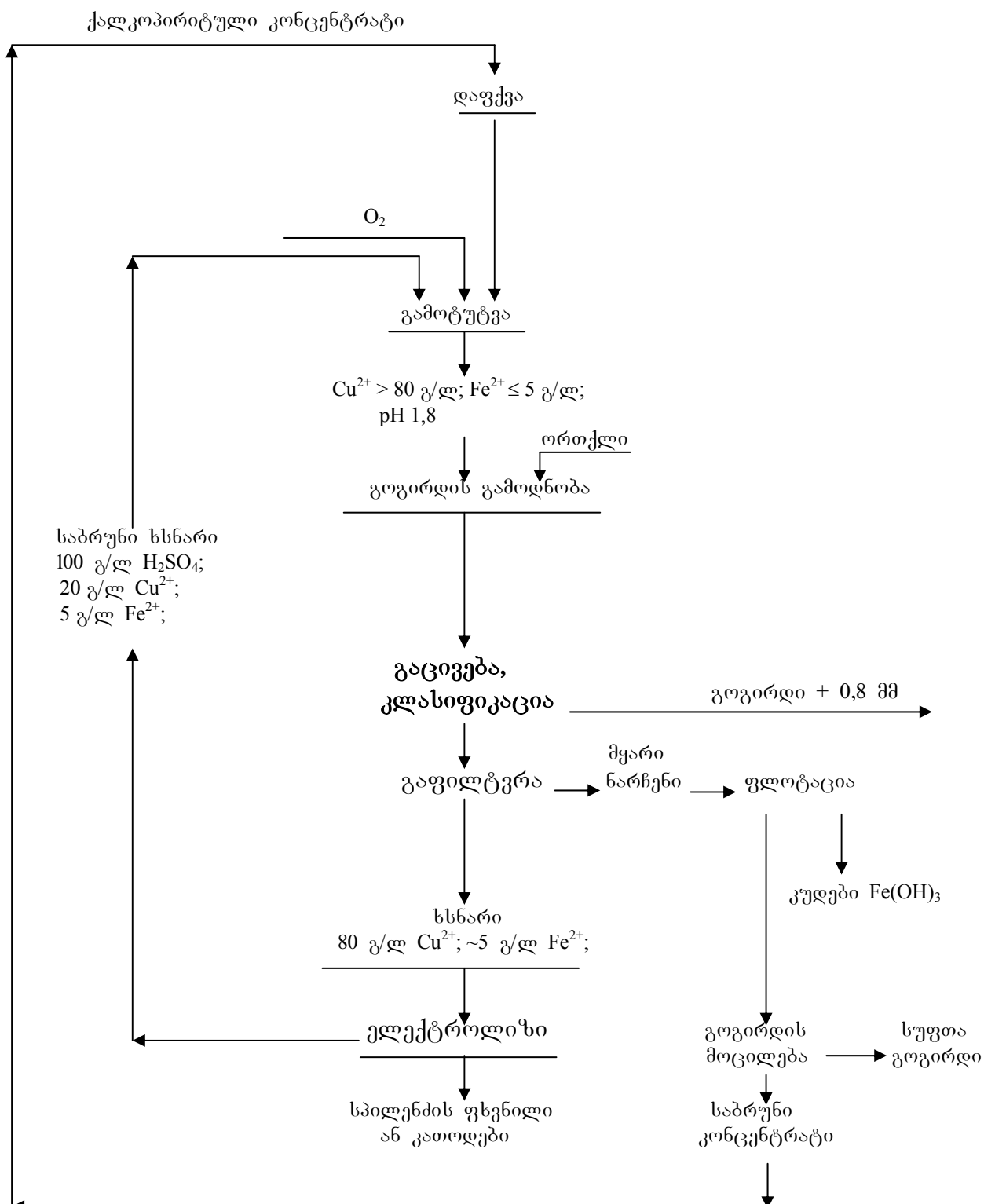
– ელემენტური გოგირდის მიღება პულპიდან 138°C -მდე გაცხელებით 10 წთ განმავლობაში. ხსნარის გაცივება 100°C -მდე და გოგირდის გრანულების გამოყოფა გაცხრილვით;

– ხსნარიდან Cu-ის ამოწვლილვა ელექტროლიზით ან წყალბადით აღდგენით.

სპილენძის(II) ამოწვლილვა ხსნარში გამოტუტვის დროს დამოკიდებულია კონცენტრატის დაწვრილმანების ხარისხზე. ნახევრად საქარხნო დანადგარზე – $-44 \cdot 10^{-6}$ მ სიმსხომდე 99,5%-ით დაფქული კონცენტრატის გამოტუტვისას გოგირდმჟავას დეფიციტის 50%-ით შევსების პირობებში და 2,5 სთ განმავლობაში სპილენძის ამოწვლილვა ხსნარში შეადგენდა 98%, ელემენტური გოგირდის – 85%-ს.

პირიტი, რომელიც საწყის ნედლეულში იყო, არ განიცდიდა ცვლილებებს და მყარი ნარჩენების რეცირკულაციისას გროვდებოდა. მას გამოყოფდნენ პერიოდულად ნარჩენებიდან ფლოტაციით.

ფირმამ Dunatec (კანადა) 1997-98 წლებში შეიმუშავა ქალკობირიტული კონცენტრატების პირდაპირი ავტოკლავური გოგირდმჟავური გამოტუტვის ხერხი [10]. პროცესი მიმდინარეობს 147⁰C ტემპერატურაზე ჟანგბადის წნევის ქვეშ ($P_{O_2} = 17$ ატ), დაფუძნებული ნახშირის თანაობისას; სპილენძის (II) ამოწვლილვა $\geq 98\%$, სულფიდური



გოგირდის დაჟანგვა ხდება ძირითადად (70%-მდე) ელემენტურ გოგირდამდე. ხერხი შემოწმდა სხვადასხვა შედგენილობის ქალკოპირიტულ კონცენტრატებზე. ნიკელის და თუთიის შემცველი ნედლეულის გამოტუტვისას, ხსნარში Ni(II)-ის და Zn(II)-ის ამოწვლილვა შეადგენს 99%, Fe(II)-ისა – 7-10%. სულფიდური გოგირდის 21-23% გადადის სულფატ-იონში, 56-61% – ელემენტურ გოგირდში, ხოლო 16-22% რჩება უცვლელად. ტექნოლოგია მოიცავს შემდეგ ძირითად ოპერაციებს (სურ. 1.6): 13-14% სიმკვრივის სუსპენზიის ავტოკლავურ გამოტუტვას ($\epsilon_{Cu^{2+}}=85\%$); მყარი ნარჩენების ფლოტაციას; ფლოტირებული ფაზიდან კეთილშობილი ლითონების ამოღებას; გოგირდ-სულფიდური ფაზიდან გოგირდის(0) ამოწვლილვას; სულფიდური ნარჩენის დაბრუნებას გამოტუტვის სტადიაზე; ხსნარებიდან სპილენძის ამოღებას წყალბადით აღდგენით.

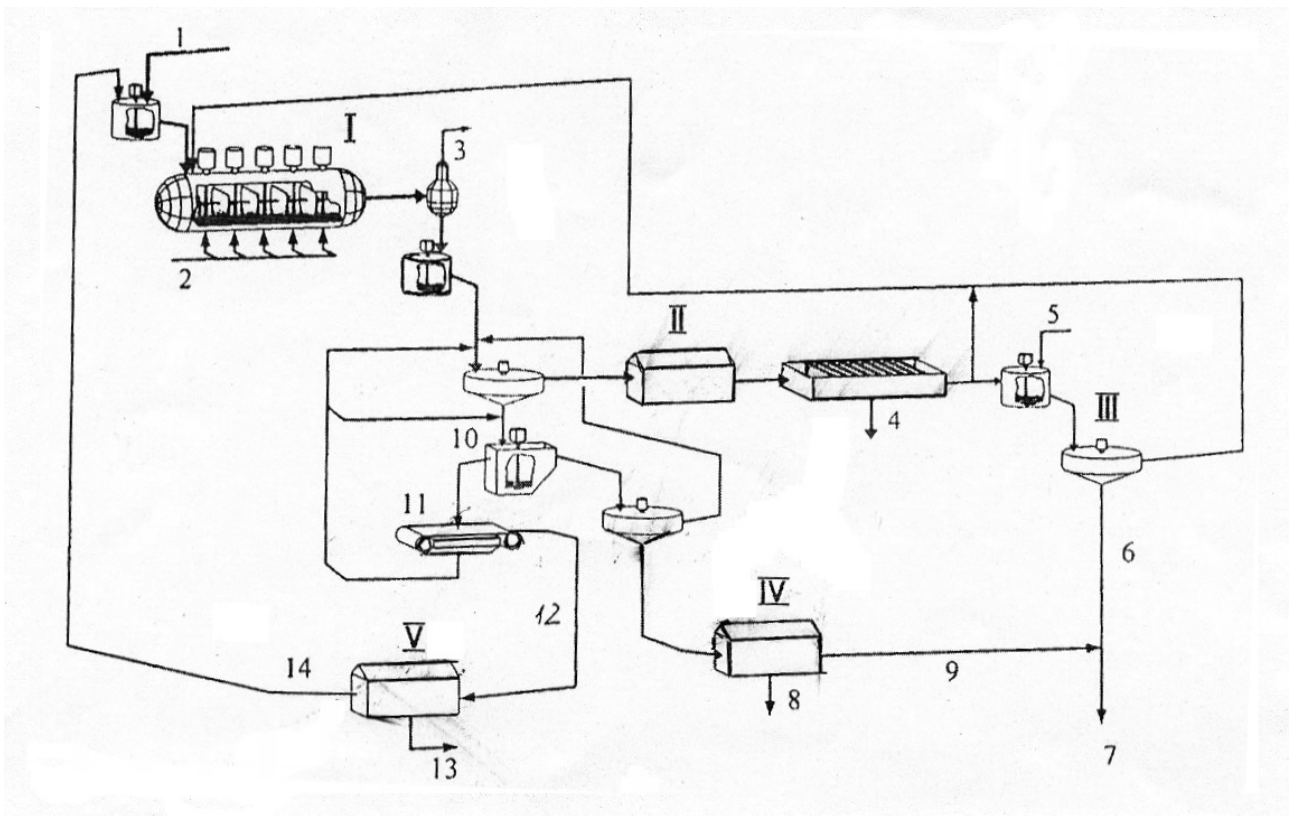
სულფატური გოგირდი, დაგროვების შესაბამისად, დროდადრო გამოჰყავთ ციკლიდან თაბაშირის სახით, ხსნარების დამუშავების სტადიაზე.

ქალკოპირიტული კონცენტრატის საწყისი მასის 14-18% ბრუნვაშია. იგი შეიცავს (%): 19,4 Cu; 20,3 Fe; 36,5 S⁰; 19,8 S²⁻.

საბრუნო ხსნარი, რომელიც გამოტუტვის ოპერაციას მიეწოდება, შეიცავს (გ/ლ): 60 H₂SO₄; 40 Cu²⁺; 1 Fe^{2+, 3+}. სასაქონლო ხსნარი შეიცავს (გ/ლ): 76-82 Cu²⁺; 18-20 H₂SO₄; 3-6 Fe^{2+, 3+} და მინარევი იონების სახით შემდეგ ელემენტებს არა უმეტეს (მგ/ლ): 0,1 Sb, Bi, Sn; 0,3 As; 0,12 Se, 0,16 Te.

გოგირდმჟავური ავტოკლავური გამოტუტვა ჟანგბადის წნევის ქვეშ გამოიყენეს კუბელმა და ავსტრიელმა მკვლევარებმა [11]. S-C ტექნოლოგიისაგან განსხვავებით, ამ შემთხვევაში პროცესს ატარებენ 218⁰-ზე ხსნარიდან რკინის მოცილების მიზნით

ჰიდრატული ნალექის სახით. ჭარბი მჟავას გასანეიტრალეზად პულპაში შეჰყავთ კირი ან კირქვა. სპილენძის სულფატის წარმოქმნილი ხსნარიდან ($C_{Cu^{2+}} = 75$ გ/ლ), რკინის ოქსიდის და კალციუმის სულფატის მოცილების შემდეგ, ელექტროლიზით მიიღება კათოდური სპილენძი. ნარჩენ ხსნარს ამუშავებენ გოგირდწყალბადით სპილენძის (II) მოცილების მიზნით. მიღებული სპილენძის სულფიდი ბრუნდება ციკლში ავტოკლავური გამოტუტვის სტადიაზე. სპილენძის(II)-იონებისაგან გაწმენდილ ხსნარს, რომელიც შეიცავს ~ 130 გ/ლ H_2SO_4 -ს, ამუშავებენ კირქვით და აბრუნებენ ციკლში. S-C-ს ტექნოლოგიასთან შედარებით, ამ სქემით გაცილებით ადვილია რკინიანი ნალექის მოშორება სპილენძის(II) სულფატური ხსნარიდან.



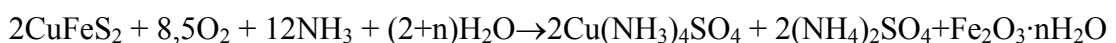
სურ. 1.6. აპარატების ჯაჭვის სქემა სპილენძის კონცენტრატების ჰიდრომეტალურგიული გზით გადამუშავებისას ავტოკლავური გამოტუტვის გამოყენებით ფირმა Dunatec-ის მაგალითზე
 1 – ავტოკლავური გამოტუტვის უბანი. II – ხსნარის გაწმენდისა და Cu-ის ელექტროლიზის უბანი; III – ხსნარის რეგენერაციის უბანი; IV – კეთილშობილი ლითონების ამოწვლილვის უბანი; V – გოგირდის ამოწვლილვის უბანი.
 1 – ქალკოპირიტული კონცენტრატი; 2 – ჟანგბადი; 3 – ორთქლი; 4 – სპილენძის კათოდები; 5 – კირქვა; 6 – თაბაშირიანი პულპა; 7 – კუდების საცავი;
 8 – კეთილშობილი ლითონები; 9 – კუდები; 10 – ფლოტაცია; 11 – გაფილტვრა;
 12 – გოგირდ-სულფიდური კეკი; 13 – ელემენტური გოგირდი; 14 – სულფიდური ნარჩენი.

ცნობილია სპილენძის სულფიდური კონცენტრატებიდან სპილენძის ამოწვლილვის ჰიდრომეტალურგიული მეთოდი [12], რომელსაც იყენებენ სპილენძთან ერთად სულფიდური გოგირდის მისაღებად. გამოტუტვას ატარებენ ავტოკლავში ნახშირბადოვანი დანამატების თანაობისას, ჟანგბადის წნევის ქვეშ მაღალ ტემპერატურაზე. წმინდად დაფქვილ კონცენტრატს (სიმსხო ~90% $-44 \cdot 10^{-6}$ მ) ტუტავენ გოგირდმჟავას განზავებულ წყალხსნარში 120-200°C ტემპერატურაზე და ჟანგბადის წნევის ქვეშ 10-30 ატ-ზე. 1 ტ ქალკობირიტულ კონცენტრატზე 30-50 კგ ნახშირბადოვანი დანამატის (ბიტუმოვანი ნახშირი, ანტრაციტი, სააირო ნახშირი) პირობებში სულფიდური გოგირდის ~80% იჟანგება ელემენტურ მდგომარეობამდე, ~16% კი – სულფატურ ფორმაში გადადის.

1.1.2. ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავება ამიაკური გამოტუტვით

ამიაკური გამოტუტვის პროცესს ატარებენ 110°C-ზე დაბალ ტემპერატურებზე, 2-3 ატ ჟანგბადის წნევის ქვეშ. ამიაკის ხარჯი იანგარიშება სპილენძის ამიაკური კომპლექსის სტექიომეტრიის მიხედვით. ამიაკურ არეში O_2 -ის თანაობისას სპილენძის(II)-იონი წარმოქმნის კათიონურ კომპლექსს $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ და ხსნარში გადადის ამიაკატის სახით, რკინა გამოილექება ჰიდროქსიდის სახით, სულფიდ-იონი კი იჟანგება ძირითადად სულფატ-იონამდე.

ამიაკურ არეში ქალკობირიტის დაჟანგვის სრული რეაქცია გამოსახება შემდეგი განტოლებით:

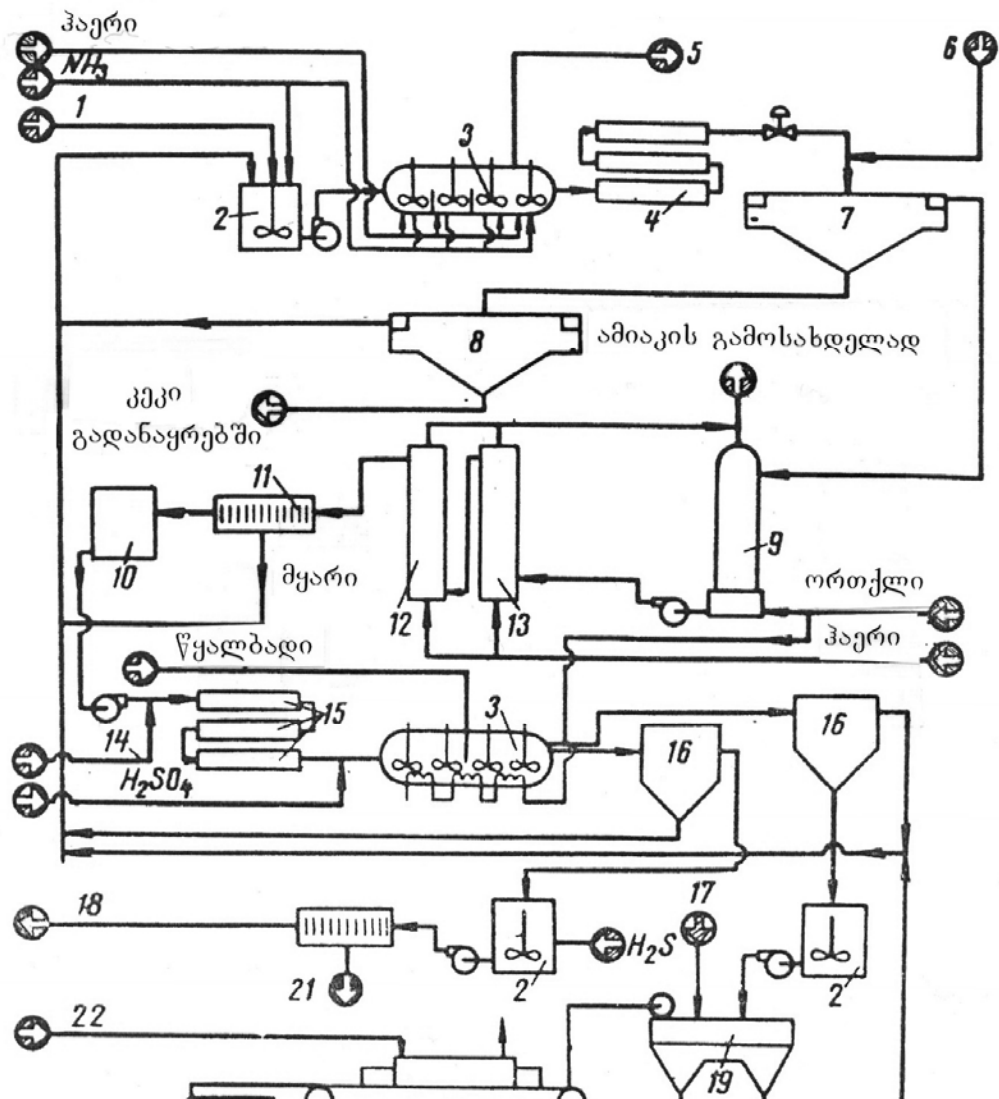


ამიაკურ არეში სულფიდური გოგირდის დაჟანგვისას წარმოიქმნება გოგირდის სხვა ანიონებიც, რომლებშიც გოგირდის დაჟანგვის ხარისხი უფრო დაბალია, ვიდრე სულფატ-იონში [13]. ესენია: თიოსულფატ ($S_2O_3^{2-}$)-იონები, პოლითიონატ ($S_nO_6^{2-}$)-იონები, დითიონატ ($S_2O_6^{2-}$)-იონები, დითიონიტ ($S_2O_4^{2-}$)-იონები, სულფოქსილატ

(SO_2^-)-იონები. მათი დაჟანგვა ხდება მაღალ ტემპერატურებსა და O_2 -ის მაღალ წნე-
ვებზე.

სპილენძის(II) ამიაკატურ-სულფატური ხსნარებიდან სპილენძს აღადგენენ
ელექტროლიზით ან წყალბადის წნევის ქვეშ.

1961 წლიდან ფილიპინებში მუშაობს ჰიდრომეტალურგიული ქარხანა ამიაკური
ავტოკლავური გამოტუტვის მეთოდით [14]. ქარხნის ტექნოლოგიური სქემა (სურ.
1.7) შეიმუშავეს ფირმებმა – Marinduque და Sherritt Gordon. გადამუშავდება ადგილობ-
რივი სპილენძ-თუთიის სულფიდური კონცენტრატები, რომლებიც სპილენძს შეიცა-
ვს ქალკოპირიტის სახით. გამოტუტვის წინ ხდება ორი სხვადასხვა ხარისხის
კონცენტრატის შერევა. კონცენტრატების შედგენილობა ასეთია (%): კონცენტრატი

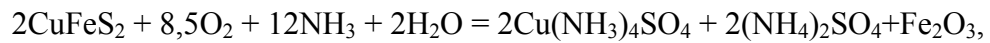


1 – 15,0 Cu; 12,4 Zn; 29,4 Fe; 41,1 S; 0,12 SiO₂; 0,02 Al₂O₃. კონცენტრატი 2 – 27,1 Cu; 0,217 Zn; 19,1 Fe; 24,4 S; 18,2 SiO₂; 4,5 Al₂O₃. 1 და 2 კონცენტრატებს ურევენ თანაფარდობით 1:1,13 და ნარევისაგან ამზადებენ პულპას საბრუნ ამიაკურ ხსნართან შერევით, მყ : თხ = 1 : 3.

სქემა შედგება შემდეგი ძირითადი ოპერაციებისაგან: სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის გამოტუტვა ამიაკის ხსნარით 85⁰C-ზე ~7,5 ატ ჰაერის წნევის ქვეშ; მიღებული სუსპენზიის გაყოფის შემდეგ მყარი ფაზიდან ფლოტაციით მეორადი სპილენძის სულფიდური კონცენტრატის მიღება და მისი შებრუნება ავტოკლავში სპილენძის გამჭოლი ამოწვლილვის ხარისხის გაზრდის მიზნით, ამიაკის დისტილაცია, ხსნარის დაჟანგვა ჰაერით 240⁰C-ზე და 40 ატ წნევაზე, სპილენძის ფხვნილის გამოლექვა წყალბადის წნევის ქვეშ 33 ატ-სა და 205⁰C ან ელექტროლიზით უხსნადი ანოდების გამოყენებით (იმ ქვეყნებში, სადაც წყალბადი ძვირია); თუთიის გამოლექვა კარბონატის სახით, რისთვისაც რეაქტორში შეჰყავთ CO₂ და NH₃ 7 ატ წნევის ქვეშ; გაფილტრული ხსნარიდან ფერადი ლითონების მინარევების მოცილება

გოგირდწყალბადით, ხსნარის აორთქლება და კრისტალიზაციით ამონიუმის სულფატის გამოყოფა.

კონცენტრატის გამოტუტვის დროს მიმდინარე ძირითადი რეაქციებია:



სპილენძის ამოწვლილვა ხსნარში შეადგენს 95%, თუთიის – 80%.

ცნობილია [15] ქალკოპირიტის კონცენტრატის ამიაკური გამოტუტვის ტექნოლოგიური სქემა, რომელიც შეიმუშავა ფირმამ «Sherritt Gordon» (კანადა) სპილენძის ფხვნილის მისაღებად და ჩაინერგა 1971 წელს ნახევრად საქარხნო დანადგარზე. კონცენტრატი შეიცავდა (%): 30,4 Cu; 0,49 Ni; 31,2 Fe; 26,7 S [16].

პროცესის ტექნოლოგიური სქემა შედგება შემდეგი ძირითადი ოპერაციებისაგან: ამიაკური გამოტუტვა, მყარი და თხევადი ფაზების დაყოფა, ხსნარის გადამუშავება (დისტილაცია, დაჟანგვა, ჰიდროლიზი), სპილენძის აღდგენა, ფხვნილის გარეცხვა და გაშრობა.

კონცენტრატის პულპას, რომელიც 20% მყარ ფაზას შეიცავდა, ტუტავდნენ უჟანგავი ფოლადისაგან დამზადებულ ჰორიზონტალურ ავტოკლავებში. გამოტუტვის პროცესს ატარებდნენ ჟანგბადის თანაობისას 12 სთ განმავლობაში 92°C ტემპურატურაზე, 7 ატ ჰაერის წნევის ქვეშ და თავისუფალი ამიაკისა და სპილენძის თანაფარდობისას ~ 6/5. ასეთ პირობებში ხსნარში გადადიოდა 98% Cu და 90% Ni. გამოტუტვისას გამოყოფილ აირებს იჭერდნენ სკრუბერში, ხოლო პულპას გამოტუტვის შემდეგ აცივებდნენ 40°C ტემპურატურამდე და გადატუმბავდნენ შემსქელებელში, სადაც უკეთესი დაწლობისათვის უმატებდნენ ორგანულ ფლოკულანტებს (სეპარან 10, პოლიოქსის და აეროფლოკ 550). შემსქელებლის ქვედა ჩამონასხამი, რომელიც შედგებოდა ძირითადად რკინის(III) ოქსიდისაგან, ირეცხებოდა წინაღდენიანი დეკანტაციით, ხოლო ხსნარი მიეწოდებოდა ამიაკის გამოსახდელად ექვსთეფშიან სადისტილაციო კოშკს. ამასთან, მოლური თანაფარდობა თავისუფალ ამიაკსა და სპილენძს შორის ეცემოდა 6/5-დან 3/5-მდე. კონდენსაციის შემდეგ ამიაკს აბრუნებდნენ პროცესში.

აღდგენის პროცესში სპილენძის ნალექის გოგირდით დაბინძურების თავიდან აცილების მიზნით, ხსნარს ჟანგავდნენ გოგირდის შუალედური ნაერთების

სულფატ-იონში გადასაყვანად. პროცესს ატარებდნენ 227⁰ C ტემპერატურაზე და 27 ატ წნევაზე 70 წუთის განმავლობაში, ამ დროის შემდეგ ხსნარში რჩებოდა სულფატი < 0,2 გ/ლ.

რკინის შლამისაგან გაწმენდის შემდეგ ხსნარი მიეწოდებოდა Cu(II)-ის წყალბადით აღდგენის სტადიაზე. აღდგენის პროცესს ატარებდნენ პერიოდულად, ციკლი მოიცავდა 7-დან 20-მდე აღდგენის თანმიმდევრულ ოპერაციას, რომლებიც ხორციელდებოდა შემდეგ პირობებში: თავისუფალი ამიაკის სპილენძთან თანაფარდობა იყო 2/3; ტემპერატურა 190⁰ C; წყალბადის პარციალური წნევა – 21 ატ; საერთო წნევა – 35 ატ (მაქსიმალურად დასაშვები წნევა სისტემისათვის). სპილენძის აღდგენის დამთავრების შემდეგ სპილენძის ფხვნილის პულპას მიაწოდებდნენ გასაფილტრად ვაკუუმ-ფილტრზე.

მიღებული სპილენძის ფხვნილი გაფილტვრის შემდეგ ირეცხებოდა რეპულპაციის გამოყენებით ჯერ საბრუნო ხსნარებით, შემდეგ 2%-იანი გოგირდმჟავას განზავებული ხსნარით და ბოლოს – წყლით. ფხვნილს ამრობდნენ, აწვრილმანებდნენ და აფასობდნენ ჰერმეტიულად დახურულ დოლებში. ფხვნილის შედგენილობა იყო (%): 99,7 Cu; 0,008 Ni; 0,005 Fe; 0,03 S; 0,03 C.

აღდგენის შემდეგ დარჩენილი ხსნარებიდან გამოლექავდნენ სპილენძს და ნიკელს გოგირდწყალბადით 650⁰C ტემპერატურაზე და 0,3 ატ-ზე. გაფილტრულ კეკს აბრუნებდნენ ნიკელის წარმოების ტექნოლოგიურ ხაზში, ხოლო ფილტრატი მიეწოდებოდა ამონიუმის სულფატის წარმოებას.

ფირმა Conoco-ს (აშშ) სამეცნიერო ცენტრში შეიმუშავეს [16] ქალკობირიტული კონცენტრატის ამიაკური ჟანგვითი გამოტუტვის სამრეწველო ხერხი კარბონატების გამოყენების გარეშე.

ქალკობირიტულ კონცენტრატს, რომელიც შეიცავდა (%): 25,2 Cu; 24,4 Fe; 29,5 S; 0,9 Zn, აწვრილმანებდნენ $1 \cdot 10^{-4}$ მ-დე და შეჰყავდათ ავტოკლავში. გამოტუტვა მიმდინარეობდა 100⁰C ტემპერატურაზე და 14 ატ აირადი ფაზის საერთო წნევის ქვეშ. გამოიყენებდნენ ჰაერს. სხვა ამიაკური პროცესების მსგავსად, აქაც Cu(II) გადადის ხსნარში ამიაკური კომპლექსიონის $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ სახით, ხოლო გოგირდი მთლიანად იჟანგება სულფატ-იონამდე. Cu(II)-ის ამოწვლილვა შეადგენდა 3 სთ-ის

შემდეგ 98,0%-ს. გამოტუტვის შემდეგ პულპა შეჰყავთ შემრევში, უმატებენ კირს იმ მიზნით, რომ მოაშორონ სულფატ-იონების ჭარბი რაოდენობა და გააუმჯობესონ მისი გაფილტვრის პირობები. მყარი ფაზა შედგება ძირითადად რკინის(III) ოქსიდის, თაბაშირის და კვარცისაგან. კეკს რეცხავენ ამიაკური წყლით. ნარეცხ წყალს აბრუნებენ ავტოკლავში, რითაც ამცირებენ Cu(II)-ის დანაკარგებს კეკთან ერთად.

სპილენძის ამინოსულფატის $[Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O]$ სახით დალექვას ანხორციელებენ ამიაკის წნევის ქვეშ 2,8-4,2 ატ-ზე. მიღებულ სუსპენზიას ფილტრავენ. გაფილტვრისას გამოყოფილ ამიაკს და ფილტრატს – ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს – აბრუნებენ პროცესში. ნალექში გადადის >99% Cu. სპილენძის ამინოსულფატის თერმული დაშლა ხდება დახშულ ჭურჭელში. გამოყოფილ ამიაკს და წყლის ორთქლს აბრუნებენ პროცესში. ამ სტადიის საბოლოო პროდუქტი არის სპილენძის სულფატი. სპილენძის მიღება მისი სულფატის ხსნარიდან შეიძლება როგორც წყალბადით აღდგენით, ისე ელექტროლიზით.

სპილენძის გამოყოფის შემდეგ მიღებული გოგირდმჟავას წყალხსნარი შეიცავს Cu(II)-ის მცირე რაოდენობას. იგი ეკონომიურად რენტაბელურია იმ შემთხვევაში, თუკი მჟავა გამოყენებული იქნება ღარიბი სპილენძის მადნების გროვითი გამოტუტვისათვის. წყალბადით სპილენძის სულფატის აღდგენა შეიძლება ჩატარდეს 450°C და უფრო მაღალ ტემპერატურაზეც. მიღებული კონცენტრირებული გოგირდოვანი ანჰიდრიდი შეიძლება გადამუშავდეს გოგირდმჟავად ან ელემენტურ გოგირდად (გოგირდწყალბადთან ურთიერთქმედებით) ცნობილი მეთოდებით. სპილენძის(0) ფხვნილი შეიძლება იყოს გაჭუჭყიანებული კალციუმით. ამ შემთხვევაში საჭიროა ელექტრორაფინირება.

1.1.3. ქალკობირიტული კონცენტრატების ავტოკლავური გამოტუტვა წინასწარი აქტივაციით

ქალკობირიტული კონცენტრატების ავტოკლავური გამოტუტვის ინტენსიფიკაციის მიზნით მიმართავენ მათ აქტივაციას გამოტუტვის ოპერაციამდე.

«აქტივაცია»-ში გულისხმობენ ქალკოპირიტული კონცენტრატების დამუშავებას სხვადასხვა ხერხით მათი მინერალოგიური შედგენილობის შეცვლის მიზნით ისე, რომ არ დაიჟანგოს სულფიდური გოგირდი.

კონცენტრატების აქტივაციისათვის იყენებენ შემდეგ ხერხებს:

გახურება ინერტულ არეში (900-1100°C), გახურება წყალბადის არეში (750-770°C), გახურება გოგირდის ორთქლში (450-500°C), გახურება სპილენძთან და რკინასთან ერთად (450-500°C), დაფქვა ვიბრაციულ წისქვილში და სხვა.

ცნობილია ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების მეთოდი, რომელიც იყენებს ავტოკლავურ გამოტუტვამდე მის დამუშავებას ვიბრაციულ წისქვილში [17]. წმინდად დაფქვის შედეგად ($7 \div 8 \cdot 10^{-6}$ მ-მდე) ირღვევა ქალკოპირიტის კრისტალური მესერი (მისი ქიმიური გარდაქმნის გარეშე) და იზრდება კონცენტრატის ზედაპირის ფართი. ასეთნაირად გააქტიურებული ნედლეულის გამოტუტვას ახდენენ ავტოკლავში გოგირდმჟავას ხსნარით 100-110°C-ზე და ჟანგბადის მაღალი წნევის ქვეშ. მიიღება სპილენძის(II) სულფატის ხსნარი. უხსნად ნარჩენებში გროვდება რკინის ოქსიდები, ელემენტური გოგირდი და არამადნეული შემადგენლები. ხსნარის ელექტროლიზით იღებენ კათოდურ სპილენძს. ნარჩენ ხსნარს აბრუნებენ გამოტუტვის სტადიაზე. სპილენძის ამოწვლილვის ხარისხი შეადგენს 98-99%, გოგირდისა ელემენტური სახით – 80-85%.

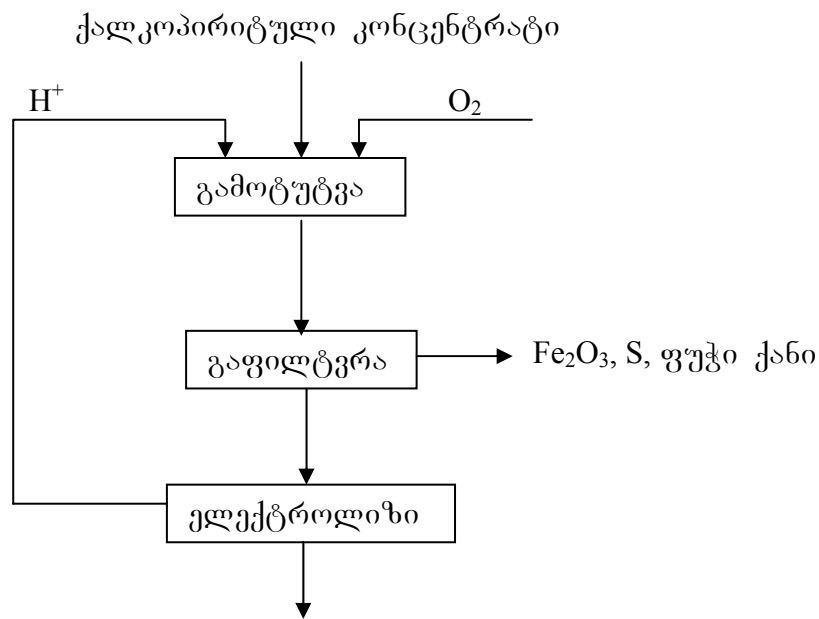
ფირმებმა Lurgi და Mitterberg (ავსტრია) პროცესი შეამოწმეს ნახევრად საქარხნო დანადგარზე, რომელიც მუშაობდა წარმადობით ~3ტ კონცენტრატი დღე-ღამეში. ტექნოლოგიური სქემა ნაჩვენებია სურ. 1.8-ზე. გადასამუშავებლად გამოყენებულ იქნა ვიბრაციულ წისქვილში დამუშავებული კონცენტრატი, რომელიც შეიცავდა (%): 75,5 CuFeS₂; 14,1 FeS₂; აგრეთვე, ნიკელს და დარიშხანს.

ავტოკლავურ გამოტუტვას ატარებდნენ 115°C-ზე ჟანგბადის წნევის ქვეშ. აღნიშნულ პირობებში ქალკოპირიტი იჟანგება ელემენტური გოგირდის წარმოქმნით. [9]-ის თანახმად, რეაქცია აღიწერება შემდეგი განტოლებით:



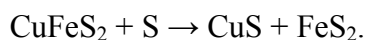
მიღებული CuSO₄-ის ხსნარი შეიცავდა Ni(II)-ს. ხსნარიდან Cu(II)-ს აღადგენდნენ ელექტროლიზით. ნამუშევარი ელექტროლიტის შერევით ქალკოპირიტულ

კონცენტრატთან ამზადებდნენ პულპას, რომელიც მიეწოდებოდა ავტოკლავში ჟანგვით გამოტუტვაზე. საბრუნო ხსნარიდან Ni(II)-ის ამოწვლილვას ახდენდნენ პერიოდულად, მისი დაგროვებისას 15 გ/ლ-მდე, რისთვისაც ხსნარს უმატებდნენ Na_2S Cu(II)-ის დასალექად, ხოლო ხსნარიდან კრისტალიზაციით გამოყოფდნენ NiSO_4 -ს. Ni(II)-ის სუფთა მარილის მისაღებად ნიკელის(II) სულფატს ხსნიდნენ წყალში და Na_2CO_3 -ით გამოლექავდნენ NiCO_3 -ს. CuS ტუტავდნენ ქალკობირიტის კონცენტრატთან ერთად. გამოტუტვის მყარ ნარჩენში გროვებოდა რკინა მთლიანად (Fe_2O_3 -ის სახით), ელემენტური გოგირდი და ფუჭი ქანი. შემოწმებამ უჩვენა, რომ ეს მეთოდი, რომელსაც ეწოდა L – M, უზრუნველყოფს ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავებას მაღალი ტექნოლოგიური მაჩვენებლებით.



სურ. 1.8. ქალკობირიტის გამოტუტვა ჟანგბადის წნევის ქვეშ მუშავა არეში (Lurgi – Mitterberg პროცესი)

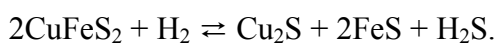
ქალკობირიტის ელემენტურ გოგირდთან ნარევის გაცხელებისას (ემატება 10% S) უჟანგბადო არეში 100-110⁰C-ზე ადგილი აქვს გარდაქმნას, რომელიც გამოისახება შემდეგი განტოლებით [19]:



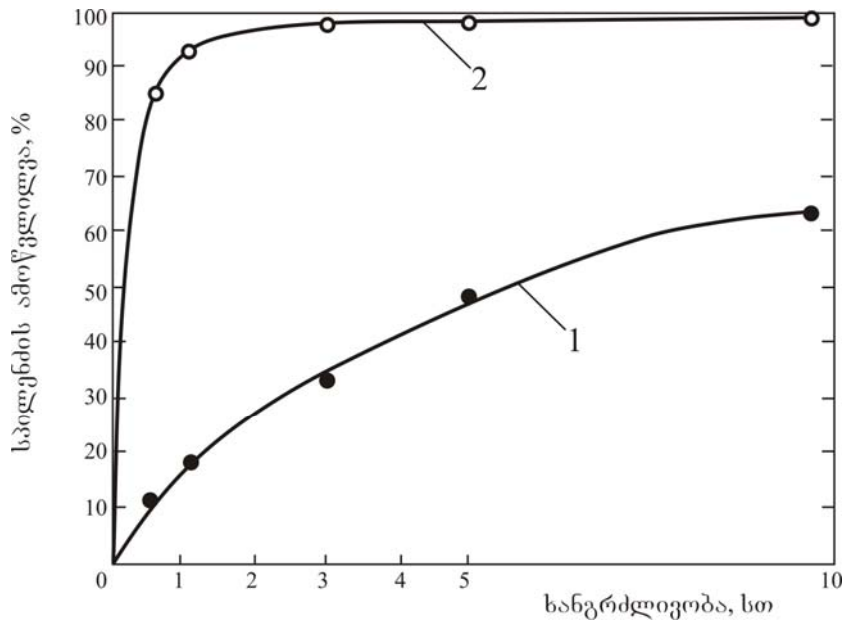
[19]-ში ნაჩვენებია ქალკოპირიტის ავტოკლავური გამოტუტვა გოგირდით აქტივაციამდე და აქტივაციის შემდეგ (სურ. 1.9). სურათიდან ცხადად ჩანს ქალკოპირიტის გოგირდთან გაცხელებით გააქტიურების ეფექტი. პროცესი საფუძვლად დაედო [14] კანადელი მეცნიერების მიერ შემუშავებულ ტექნოლოგიას (სურ. 1.10). ქალკოპირიტული კონცენტრატისაგან (შეიცავს: 28,8% Cu; 25,9% Fe; 29,0% S) ამზადებენ გრანულებს დიამეტრით 5-20 მმ, ათავსებენ გათხევადებულ გოგირდში და აცხელებენ 445⁰C ტემპერატურამდე 30 წთ განმავლობაში. აქტივაციის შემდეგ პროდუქტი შეიცავდა (%): 25,0 Cu; 22,7 Fe; 28,3 S_Σ; 2,1 S⁰. მას ფქვავდნენ -43·10⁻⁶ მ სიმსხომდე და ტუტავდნენ გოგირდმჟავათი 110⁰C ტემპერატურაზე და 3,5 ატ ჟანგბადის წნევის ქვეშ; მოლური თანაფარდობა H₂SO₄/Cu=2/1; ხანგრძლივობა – 1 სთ. ასეთ პირობებში ხსნარში გადადის 97,6% Cu და 18% Fe. სპილენძის(II) ამოწვლილვის არასაკმარისი სელექციურობა აიხსნება აქტივაციის პროცესის დროს კარგად ხსნადი შუალედური სპილენძ-რკინიანი სულფიდის და პირიტის წარმოქმნით, რომელიც ბევრად უფრო აქტიურია, ვიდრე ბუნებრივი წარმოშობის პირიტი. მიღებული ხსნარებიდან სპილენძის აღდგენა შეიძლება ელექტროლიზით.

გამოტუტვის მყარი ნარჩენიდან გათვალისწინებულია გოგირდის გამოყოფა და პროცესის სათავო სტადიაზე დაბრუნება, ხოლო დარჩენილი მასიდან – სხვა ღირებული კომპონენტების გამოყოფა.

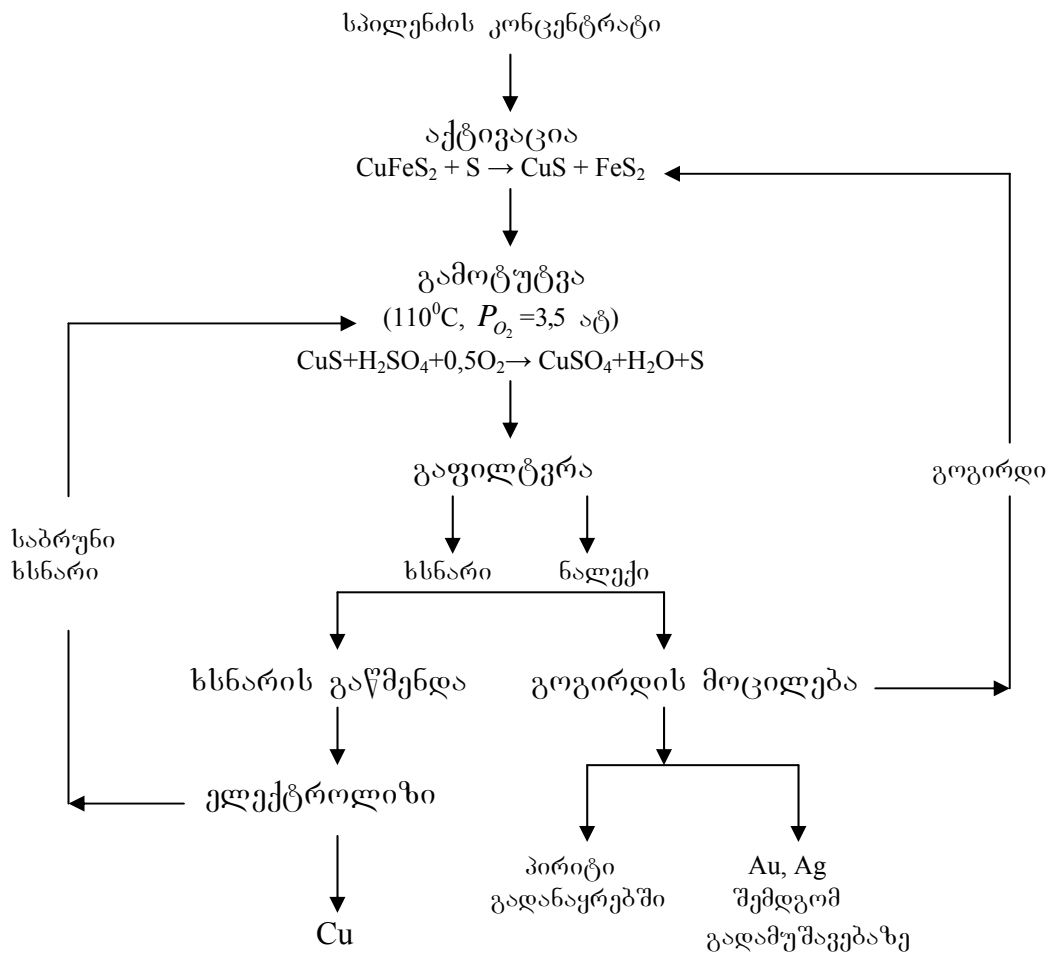
იმავე კვლევითი ცენტრის მიერ შემოთავაზებული იქნა ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების სხვა პროცესი [10], რომელიც ითვალისწინებს ქალკოპირიტის წინასწარ აქტივაციას წყალბადის არეში გახურებისას შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



პროცესი მიდის 800⁰C ტემპერატურაზე 1,5-3 სთ-ის განმავლობაში. მიღებული პროდუქტის გამოტუტვისას განზავებული გოგირდმჟავათი ან მარილმჟავათი 80⁰C ტემპერატურაზე 80% რკინა გადადის ხსნარში, ხოლო სპილენძის(I) სულფიდი პრაქტიკულად არ იხსნება. სპილენძის(I) ხსნარში გადასვლას, ანუ Cu₂S-ის გახსნას, ხელს უშლის გოგირდწყალბადი, რომელიც გამოიყოფა რკინის სულფიდზე

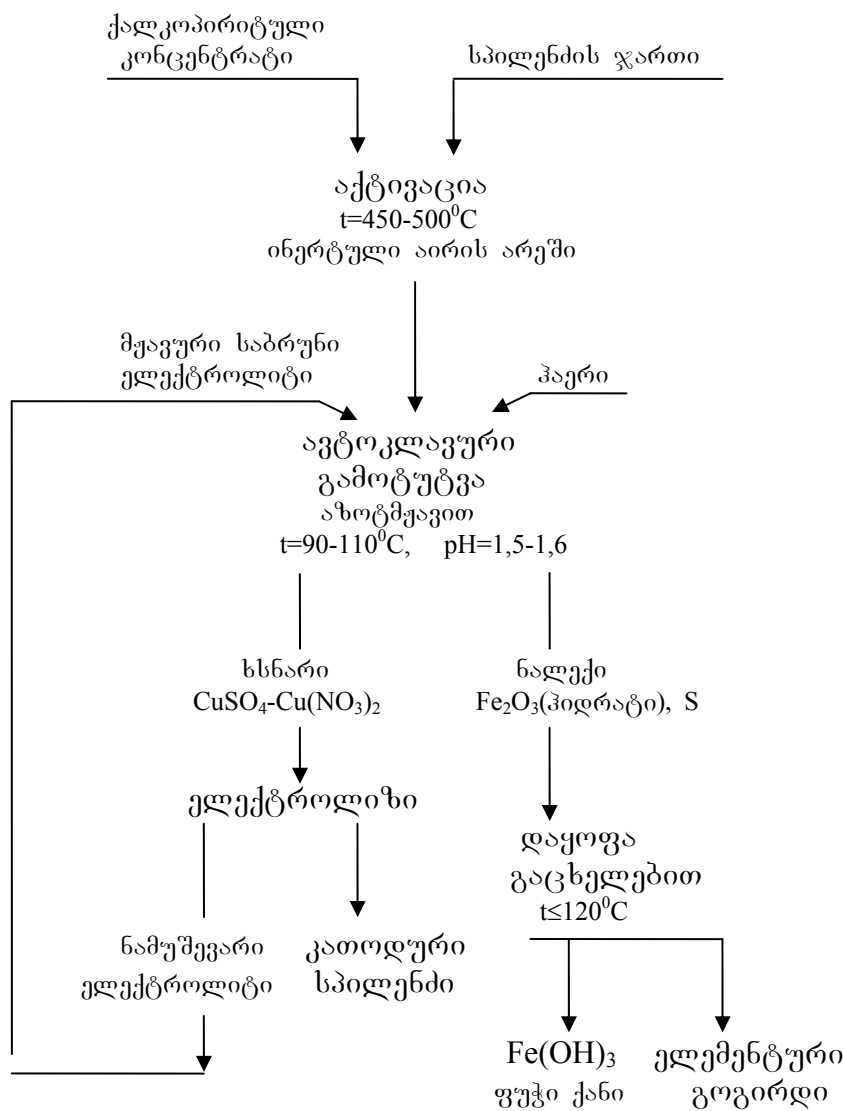


სურ. 1.9. ქალკობირიტის გახსნის კინეტიკა გოგირდით დამუშავებამდე (1) და დამუშავების შემდეგ (2). $t=90^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2}=4,7$ ატ.



სურ. 1.10. ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა წინასწარი აქტივაციით გოგირდთან ერთად.

მჟავას მოქმედების შედეგად. შემდეგ ხსნარიდან იღებენ რკინის ოქსიდს, ხოლო სპილენძით გამდიდრებულ ნალექს გამოტუტავენ განზავებული გოგირდმჟავათი 110°C ტემპერატურაზე და 3,5 ატ ჟანგბადის წნევისას; ხსნარში ამოწვლილვება სპილენძის 70%. ამოწვლილვის ხარისხის გადიდებისათვის აუცილებელია მადნის წმინდად დაფქვა. რკინის(II)-იონებისაგან ხსნარის გასუფთავების შემდეგ სპილენძს გამოყოფენ ელექტროლიზით, ხოლო გოგირდწყალბადისაგან, რომელიც გამოიყოფა აქტივაციის და გამოტუტვის პირველ სტადიაზე, იღებენ ელემენტურ გოგირდს.



სურ. 1.11. ქალკობირიტული კონცენტრატის ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა სპილენძის ჯართით წინასწარი აქტივაციით

შემუშავებულია ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგია [20], რომელიც იყენებს კონცენტრატის სპილენძით აქტივაციას. ტექნოლოგიური სქემა მოცემულია სურ. 1.11-ზე. ქალკოპირიტულ კონცენტრატს ურევენ სპილენძის ფხვნილს (მეორად ნედლეულს) და ახურებენ 450°C ტემპერატურაზე. მიღებული პროდუქტის გამოტუტვას ახდენენ გოგირდმჟავას და აზოტმჟავას ნარევის წყალხსნარით. პროცესს ატარებენ $90-100^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე, 1 ატ-მდე ჟანგბადის წნევაზე და რკინის(III) სულფატის ჰიდროლიზის pH-ზე (სულფიდის ნაკლებობის პირობებში). გამოტუტვის პროცესის დამთავრების შემდეგ ტემპერატურას ავტოკლავში სწევდნენ $\sim 120^{\circ}\text{C}$ -ზე ზევით, ანუ გოგირდის ლღობის ტემპერატურაზე მაღლა, მისი გრანულირებისათვის. გამოტუტვის მყარი ნარჩენი შედგება რკინის ჰიდროქსიდის, უხსნადი ნივთიერებების, მათ შორის კეთილშობილი ლითონების და გოგირდისაგან. შეიცავს აგრეთვე ტყვიის სულფატს, როცა საწყის ნედლეულში არის გალენიტი (PbS). აზოტმჟავას მოსაცილებლად CuSO_4 -ის ხსნარს უმატებენ სულფიდის ჭარბ რაოდენობას. გამოყოფილი აზოტის ოქსიდებს გადასცემენ აზოტმჟავას წარმოებას, ხოლო გამოუტუტავ სულფიდებს აბრუნებენ პირველადი გამოტუტვის სტადიაზე. ხსნარიდან სპილენძს გამოყოფენ ელექტროლიზით.

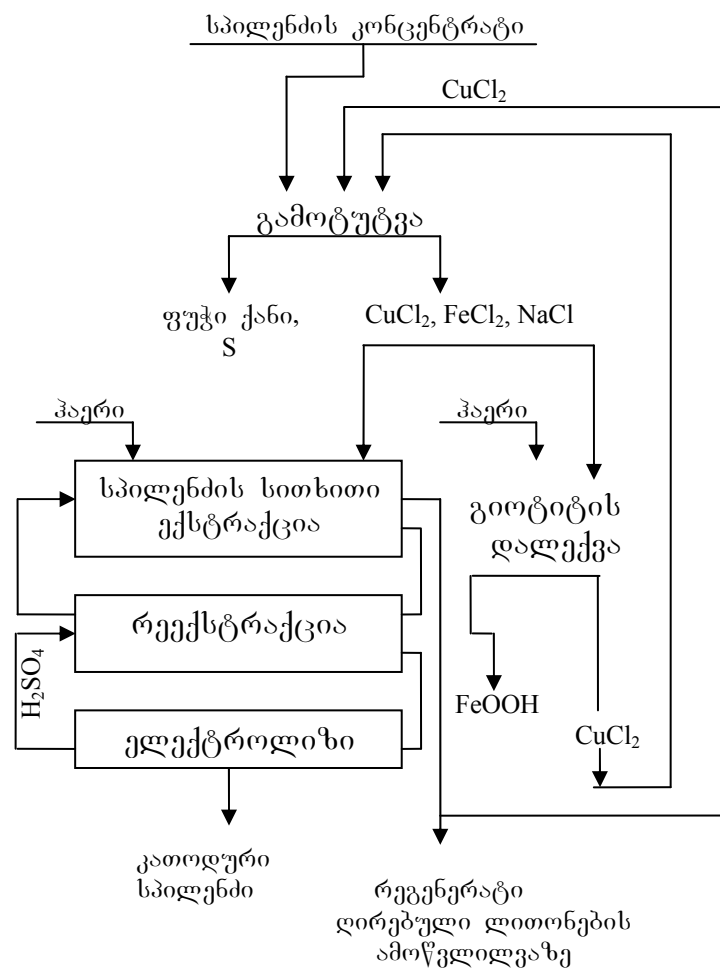
1.14. ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავური მარილოვანი გამოტუტვა

მარილოვანი გამოტუტვის სახელით ცნობილია ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგიები, რომლებშიც გამოტუტვას ანხორციელებენ სპილენძის(II) და რკინის(III)-ის მარილებით, ძირითადად ქლორიდებით და სულფატებით. ამ პროცესებში სულფიდური გოგირდი იჟანგება Cu(II) - და Fe(III) -იონებით.

ქლორიდული სქემებიდან ცნობილია კანადელი მეცნიერების მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიური სქემა, რომელსაც საფუძვლად უდევს სულფიდების დაჟანგვა ავტოკლავში სპილენძის(II)-იონებით [11]. გამოტუტვის პროცესს ატარებენ სუფრის მარილის ხსნარით. მიიღება ელემენტური გოგირდი და ხსნარი, რომელიც შეიცავს რკინას(II) და სპილენძს(I). ხსნარს ყოფენ ორ ნაკადად: პირველი ნაკადიდან

გამოყოფენ რკინას გიოტიტის სახით ჟანგბადის წნევის ქვეშ დაჟანგვის შედეგად, იმავდროულად იჟანგება Cu(I) Cu(II)-მდე. ხსნარს აბრუნებენ გამოტუტვის სტადიაზე. მეორე ნაკადიდან ახდენენ Cu(II)-ის ექსტრაქციას და შემდეგ ელექტროლიზით გამოყოფენ კათოდურ სპილენძს. ექსტრაქციის დროს შემრევ კამერაში მიეწოდება ჰაერი, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს ექსტრაქციის საფეხურების რიცხვს.

სურ. 1.12-ზე წარმოდგენილი სქემა შემუშავებულია ქარხნისათვის, რომლის წარმადობაა 10 000 ტ-დან 100 000 ტ-მდე Cu/წელიწადში.

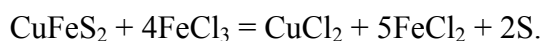


სურ. 1.12. ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავება ქლორიდულ ხსნარებში

აშშ-ში შემუშავებულია პროცესი «Cymet» [11], რომელიც ითვალისწინებს სასაქონლო პროდუქციის სახით სპილენძის, რკინის (ოქსიდის სახით) და ელემენტური გოგირდის მიღებას. გამოტუტვამდე ქალკობირიტის კონცენტრატს ფქვავენ

-43·10⁻⁶ მ სიმსხომდე. გამოტუტვას ანხორციელებენ 3 სტადიად. პირველ და მეორე სტადიებზე ქალკოპირიტი იჟანგება რკინის(III) ქლორიდით ავტოკლავში ჟანგბადის წნევის ქვეშ, რომელიც მიეწოდება ჰაერის სახით. მესამე სტადიაზე ხდება ნარჩენი სულფიდების ანოდური გახსნა დიაფრაგმიან აბაზანებში – ანოდზე გამოიყოფა ელემენტური გოგირდი, ხოლო კათოდზე – სპილენძის ფხვნილი. FeCl₃-ის ხსნარი, სპილენძის ელექტროგამოლექვის შემდეგ, იწმინდება და მიეწოდება სხვა დიაფრაგმიან აბაზანებს. ანოდებზე რეგენერირდება FeCl₃, ხოლო კათოდებზე გამოილექება რკინა. რკინის ერთ ნაწილს გამოყოფენ ჰიდროქსიდის სახით, მეორე ნაწილს ჟანგავენ FeCl₃-მდე და აბრუნებენ გამოტუტვის სტადიაზე. ელემენტური გოგირდის მიღება გამოტუტვის ნარჩენიდან ხდება გამოდნობით. დარჩენილი მყარი მასის ფლოტაციით გამოყოფენ მეორად ქალკოპირიტულ კონცენტრატს, რომელსაც გადასცემენ გამოსატუტად. სპილენძის გამჭოლი ამოწვლილვა შეადგენს ~98%-ს.

ქალკოპირიტის კონცენტრატის ქლორიდებით მარილოვანი გამოტუტვის სამრეწველო რეალიზაცია განხორციელდა 1976 წელს არიზონას შტატში (აშშ) [21]. პროცესმა მიიღო სახელწოდება CZEAR. ქალკოპირიტულ კონცენტრატს ტუტავენ FeCl₃ ხსნარით ავტოკლავში 105⁰C-ზე. სარეაქციო არეს შემჟავება ხდება HCl-ის დამატებით თანაფარდობით – 36% FeCl₃/1% HCl. თხევად ფაზაში გადადის Cu(II), ელემენტური გოგირდი რჩება მყარ ფაზაში. რეაქცია შემდეგი განტოლებით გამოისახება:



შემდეგ სტადიაზე Cu(II)-ს აღადგენენ სპილენძის ფხვნილით (Cu²⁺→ Cu¹⁺) და ელექტროლიზით გამოყოფენ სპილენძს. სპილენძის ფხვნილს გადაადნობენ და ახდენენ მის რაფინირებას სპილენძის და ძვირფასი ლითონების მისაღებად. ელექტროლიზის შემდეგ ელექტროლიტში Fe(II)-ს ჟანგავენ ჰაერით, ჭარბ რკინას(III) აცილებენ ჰიდროქსიდის გამოლექვის გზით, ძირითად ხსნარს კი იყენებენ გამოტუტვის სტადიაზე. გამოტუტვის ნარჩენიდან ახდენენ გოგირდის ექსტრაქციას.

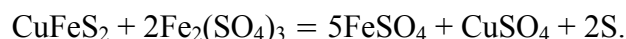
ქარხანამ იმუშავა 1976-78 წლებში წარმადობით 40 000 ტ Cu/წელიწადში.

სამთო ბიუროში (აშშ) შეიმუშავეს ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა, რომელიც ითვალისწინებს მარილოვან გამოტუტვას რკინის(III) ქლორიდით [22]. სქემა წარმოდგენილია სურ. 1.13-ზე. კონცენტრატს,

რომელიც შეიცავდა (%): 25,0 Cu; 29,7 Fe; 33,9 S; 4,4 SiO₂; 6,4 Al₂O₃, ფქვავდნენ -43·10⁻⁶ მ-მდე 98,9%-ით და ტუტავდნენ 106⁰C-ზე. გამოსატუტად იყენებდნენ ხსნარს, რომელშიც დაცული იყო თანაფარდობა FeCl₃:CuFeS₂=2,7. 2 სთ-იანი გამოტუტვის შემდეგ ხსნარში Cu-ის ამოწვლილვა შეადგენდა 99,0%, Fe-ის – 73,3%-ს. მიღებული ხსნარი შეიცავდა: 51,9 გ/ლ Cu(I,II) (უდიდესი ნაწილი ერთვალენტური ფორმითაა); 21,2 გ/ლ Fe(II); 44,0 გ/ლ Fe(III); 6,4 გ/ლ H₂SO₄. მყარი ნაშთის გამოსავალი შეადგენდა ქალკოპირიტული კონცენტრატის საწყისი მასის 47,5%-ს. მყარი ნარჩენები შეიცავდა (%): 0,062 Cu; 16,5 Fe; 69,2 S₂; 50,3 S და ოქროს მთლიანად. ხსნარიდან სპილენძს(I,II) აღადგენდნენ ცემენტაციით, რკინის საშუალებით. მიღებულ რკინის შემცველ ხსნარს აცივებდნენ და გამოყოფდნენ FeCl₂·nH₂O-ს, რომელსაც ავარვარებენ 500⁰ C-ზე და იღებდნენ რკინის ოქსიდს (Fe₂O₃). იგი შეიცავდა Cu-ს, არაუმეტეს 0,08%-ისა და ქლორს, არაუმეტეს 0,37%-ისა. დედა-ხსნარს ამუშავებდნენ ქლორით, რომელიც მიეწოდებოდა ჭარბი წნევით 0,14 ატ ქვეშ 0,5-1,0 სთ განმავლობაში. ამ ოპერაციის შედეგად ხდებოდა FeCl₃-ის რეგენერირება, რომელიც შემდეგ გადაეცემოდა კონცენტრატის გამოტუტვის I სტადიაზე. გოგირდშემცველი ნარჩენებიდან გოგირდს(0) გამოყოფდნენ ტეტრაქლორეთილენით. გოგირდის(0) გამოსავალმა შეადგინა 62,5%. გამოტუტვის მყარი ნარჩენებიდან ელემენტური გოგირდის ამოწვლილვის შემდეგ ციანირებით იღებდნენ Au-ს 96%-ით და Ag-ს 72%-ით.

შემუშავებულია [23] სპილენძის სულფიდური კონცენტრატების, მათ შორის ქალკოპირიტული კონცენტრატებისაც, გადამუშავების ჰიდრომეტალურგიული მეთოდი რკინის(III) სულფატის გამოყენებით.

Fe(III)-იონებით ქალკოპირიტის დაჟანგვის რეაქცია გამოისახება შემდეგი განტოლებით:

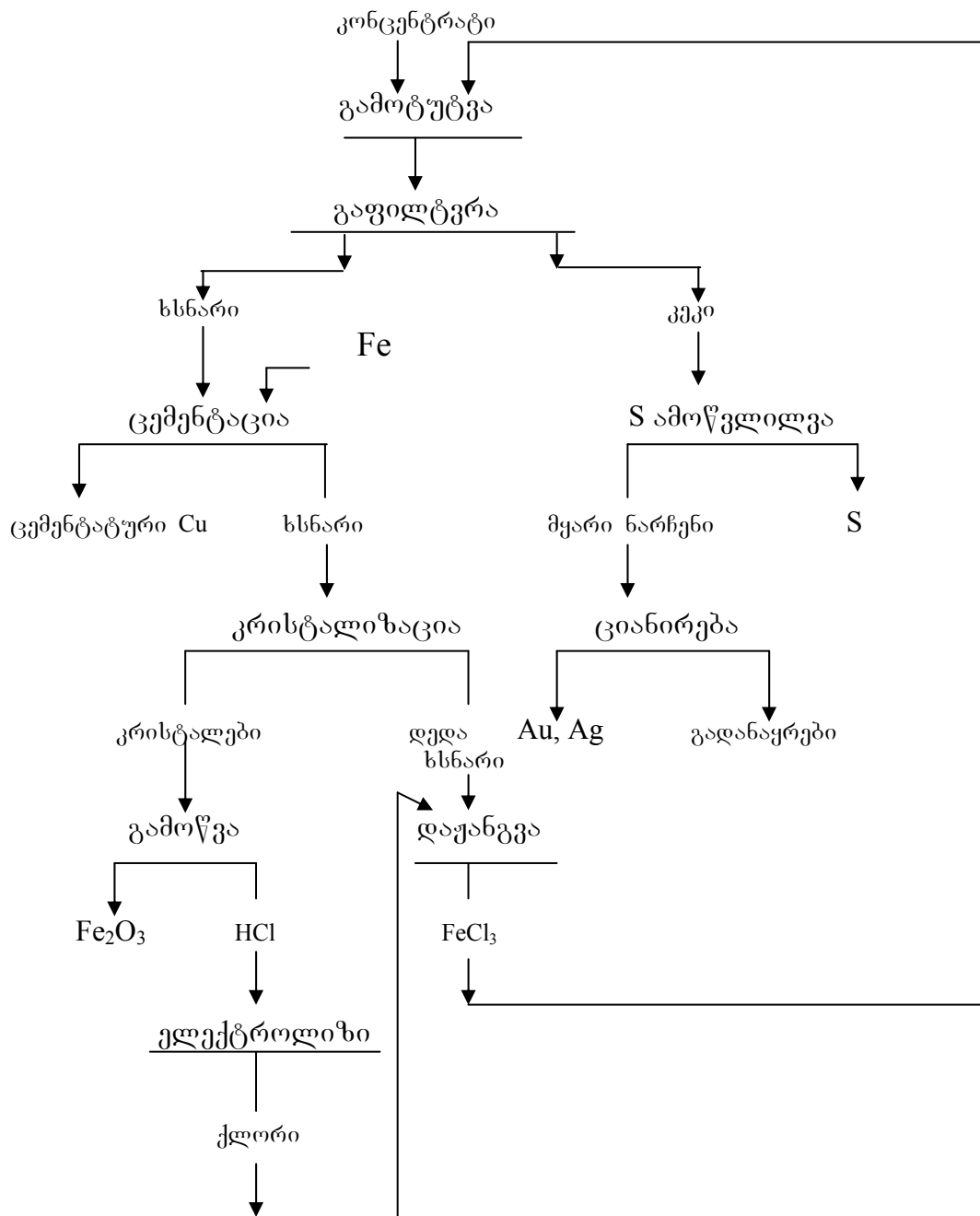


მეთოდის მიხედვით გამოტუტვას ატარებენ ავტოკლავში, ჟანგბადის წნევის ქვეშ 2-10 ატ-ზე და 90-95⁰C-ზე. ავტოკლავი აღჭურვილია ტურბინული სარეველათი. გამოტუტვის პროცესი ორსტადიანია. 9 სთ-ის განმავლობაში 8-10 გ/ლ H₂SO₄-ის

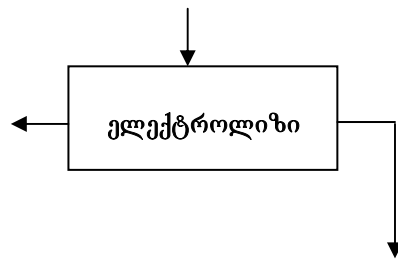
თანაობისას სპილენძის ამოწვლილვის ხარისხი შეადგენს 97%-ს. გამოტუტვის კეკებში არის 7-10% ელემენტური გოგირდი.

Fe(III)-იონების კონცენტრაციის კორექტირების მიზნით, გამოტუტვის სტადიაზე მიღებულ ხსნარს აცხელებენ 175°C-მდე და მისგან გამოლექავენ კრისტალჰიდრატს საერთო ფორმულით $FeSO_4 \cdot nH_2O$. მიღებული ხსნარიდან აღადგენენ სპილენძს ელექტროლიზით კათოდზე დიაფრაგმიან აბაზანაში, $FeSO_4$ კი ანოდურად იჟანგება $Fe_2(SO_4)_3$ -მდე და უბრუნდება გამოტუტვის სტადიას.

იონიზაციის ხარისხი 99.95%



სურ. 1.13. ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა რკინის(III) ქლორიდის გამოყენებით მარილოვანი გამოტუტვით



სპილენძის სულფატით გამოტუტვა დაედო საფუძვლად ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავების სქემას, რომელიც შეიქმნა ორი ცნობილი ფირმის, Sherritt Gordon და Cominco-ს, თანამშრომლობით [25]. ნახევრად საქარხნო დანადგარზე ამუშავებდნენ ქალკობირიტულ კონცენტრატს, რომელიც შეიცავდა (%): 23,7 Cu; 27,6 Fe; 3,16 Zn; 31,5 S. პროცესს ატარებდნენ 150-165⁰ C-ზე. CuSO₄-სა და ქალკობირიტის თანაფარდობა იყო 1,3÷1,5/1. პულპის სიმკვრივე 14%-ია, გოგირდმჟავას საწყისი კონცენტრაცია 10-20 გ/ლ, ხანგრძლივობა 4 სთ. აღნიშნულ პირობებში ხსნარში Fe(II)-ის ამოწვლილვა აღწევს 91%-ს. ხსნარი შეიცავს 57 გ/ლ Fe(II), 15 გ/ლ H₂SO₄. ხსნარიდან ლექავენ იაროზიტს – NH₄Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ – ავტოკლავში 120÷190⁰ C-ზე P_{o₂}=7-13 ატ დროს. ამიაკი ემატება სტექიომეტრული ოდენობით. პროცესი გრძელდება ~45 წთ. მიღებული სუსპენზია იფილტრება სწრაფად. ფილტრატი შეიცავს 5 გ/ლ Fe(II)-ს, 50 გ/ლ H₂SO₄ და გამოიყენება სპილენძის სულფიდური კეკის მჟავური გამოტუტვის სტადიაზე.

აქტივაციური გამოტუტვის შედეგად მიღებული სპილენძ-სულფიდური კეკი იტუტება ორ სტადიად ჟანგბადის წნევის ქვეშ. პირველ სტადიაზე P_{o₂}<1 ატ, ტემპერატურა 100-110⁰C; გამოტუტვის ხანგრძლივობაა 1,5 სთ. გამოტუტვის II სტადიაზე პროცესის პარამეტრებია: P_{o₂}=3,5 ატ, ტემპერატურა – 100-110⁰C; ხანგრძლივობა – 4 სთ. მიღებული ხსნარი შეიცავს 70-85 გ/ლ Cu(II)-ს. სპილენძის ამოწვლილვა კონცენტრატიდან შეადგენს 98,4%-ს. სპილენძის სულფატის ხსნარს წმენდენ მინარევი იონებისაგან და ელექტროლიზით იღებენ სპილენძის ფხვნილს.

რუსი მეცნიერები გვთავაზობენ [26] ქალკოპირიტის აქტივაციურ გამოტუტვას CuSO_4 -ით გოგირდმჟავა ხსნარებში შემდეგ პირობებში: ტემპერატურა $155-175^\circ\text{C}$; $\text{CuSO}_4 : \text{CuFeS}_2 = 1,1 \div 1,25$; გოგირდმჟავას საწყისი კონცენტრაცია 10-20 გ/ლ; ხანგრძლივობა 1 სთ. ამ რეჟიმში გამოტუტვისას იხსნება 82-87 % CuFeS_2 .

1.2. ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემების ანალიზი

სქემები გოგირდმჟავურ ხსნარებში გამოტუტვით

გოგირდმჟავათი გამოტუტვა ყველაზე ეკონომიური პროცესია რეაგენტების ხარჯვის მიხედვით; გამოტუტვისათვის საჭირო გოგირდმჟავა თავად სულფიდური ნედლეულის დაჟანგვით წარმოიქმნება, მცირე დანაკლისის შევსება ხდება გარედან მიწოდებით. გამოტუტვის პროცესში წარმოიქმნება რკინის(III) სულფატიც, რომელიც H_2SO_4 -თან ერთად ძირითადი გამხსნელია სულფიდების გამოტუტვისას. ყველაზე მნიშვნელოვანი, რაც გოგირდმჟავურ გამოტუტვას განასხვავებს გამოტუტვის სხვა პროცესებისაგან, არის ელემენტური გოგირდის წარმოქმნა, ამიტომ ამ პროცესებში გამოტუტვის ზედა ტემპერატურული ზღვარი შემოსაზღვრულია გოგირდის დნობის ტემპერატურით ($< 120^\circ\text{C}$).

მიუხედავად პროცესის შედარებით დაბალი პარამეტრებისა ($t=95-110^\circ\text{C}$, $P_{O_2}=2-6$ ატ), ქალკოპირიტის დაჟანგვა ხდება უფრო მაღალი სიჩქარით, ვიდრე ამიაკური გამოტუტვისას. ამასთან, გაცილებით ნაკლებია ჟანგბადის ხარჯი სულფიდური გოგირდის ელემენტურ გოგირდამდე დაჟანგვის გამო. ამ ჯგუფის ჰიდრომეტალურგიული სქემების სამრეწველო რეალიზაციას აფერხებს ელემენტური გოგირდის ამოღების დაბალი ხარისხი დისპერსული რკინის ჰიდროქსიდური კვებებიდან, რკინის(II, III) იონებით ხსნარების გაჭუჭყიანება და სირთულეები ფაზათა დაყოფისას ავტოკლავურ სუსპენზიებში.

გოგირდმჟავათი გამოტუტვისაგან განსხვავებით, გოგირდმჟავა ხსნარებში ჟანგვითი გამოტუტვისას იყენებენ ნეიტრალურ ან შემჟავებულ ხსნარებს. საჭირო მჟავა ავტოგენურად წარმოიქმნება თავად პროცესში. ოპერაციას ატარებენ უფრო ხისტ პირობებში (ტემპერატურა $180-200^\circ\text{C}$, ჟანგბადის ჭარბი წნევა 10-15 ატ), რაც

უზრუნველყოფს ყველაზე მაღალ სიჩქარეს გამოტუტვის სხვა ცნობილ ვარიანტებთან შედარებით. იმავდროულად მიიღწევა პირიტის (რომელსაც ყოველთვის შეიცავს ქალკოპირიტული კონცენტრატები დიდი თუ მცირე ოდენობით) პრაქტიკულად სრული დაშლა H_2SO_4 -ის და $Fe(III)$ სულფატის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი აღნიშნულ პირობებში განიცდის ჰიდროლიზს და საბოლოო ტექნოლოგიურ ხსნარებში გროვდება ჭარბი ოდენობით თავისუფალი მჟავა, რომელიც ხელს უშლის დაჟანგვის პროცესს და საჭიროებს განეიტრალებას. სულფიდური გოგირდის ტექნოლოგიური ხარჯი განისაზღვრება ძირითადად კონცენტრატებში ამოსაწვლილვი ფერადი ლითონების შემცველობებით. ჭარბი გოგირდმჟავას მოსაცილებლად გამოტუტვის პროცესში სულფიდებთან ერთად შეჰყავთ ნეიტრალიზატორი. ასეთი ხერხი შედარებით რენტაბელურია იმ შემთხვევაში, როცა თავისუფალი გოგირდმჟავას ხარჯზე მიიღება მვირადღირებული გვერდითი პროდუქტი. ასეა, მაგალითად, ქალკოპირიტული და მანგანუმის ჟანგეული კონცენტრატების ერთობლივი გამოტუტვისას [6]. სხვა შემთხვევებში, როგორც წესი, გასანეიტრალებლად კირი გამოიყენება, სულფიდური გოგირდი იხარჯება თაბაშირის წარმოქმნაზე და მიდის წარმოების ნარჩენებში, რომლებიც, მიუხედავად მათში ღირებული კომპონენტების შემცველობისა, უპერსპექტივოა შემდგომი გადამუშავებისათვის. რკინიანი კვების გაფილტვრასთან და რკინის არარაციონალურ გამოყენებასთან დაკავშირებული სირთულეები, რასაც გოგირდმჟავათი გამოტუტვისას აქვს ადგილი, რჩება ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ამ მეთოდშიც.

ამგვარად, ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების სქემებს გოგირდმჟავური გამოტუტვის გამოყენებით ახასიათებთ შემდეგი ნაკლოვანებები:

- აუცილებელია ფლოტოკონცენტრატის დამატებითი დაფქვა;
- დაბალია სპილენძის გამჭოლი ამოწვლილვის ხარისხი;
- შეუძლებელია ელემენტური გოგირდის სრული დაცილება რკინის ჰიდროქსიდებისაგან;
- დიდია გოგირდის დანაკარგები თაბაშირის სახით ჭარბი მჟავას კირით განეიტრალებისას;

– ვერ ხერხდება რკინის ამოღება რენტაბელური ხერხით. იგი მთლიანად მიდის გადანაყრებში;

– არ არის გადაწყვეტილი კეთილშობილი ლითონების რენტაბელური გზით ამოწვლილვის საკითხი.

მეთოდის დადებითი მხარეებია:

– გოგირდის ელემენტური ფორმით ამოღების შესაძლებლობა;

– გამოტუტვის ჩატარება დაბალ ტემპერატურებზე ($t < 120^{\circ}\text{C}$);

– ტექნოლოგიური სქემის მუშაობა ავტოგენური მჟავას ბაზაზე.

სქემები ამიაკური გამოტუტვით

ამიაკურ არეში გამოტუტვის დიდი უპირატესობაა მისი სელექციურობა, განსაკუთრებით რკინასთან მიმართებაში. ასევე ის, რომ სულფიდები იჟანგება სწრაფად და შედარებით დაბალ ტემპერატურებსა და ჟანგბადის წნევებზე; ამიაკური გამხსნელები არ არიან აგრესიულები, რაც ამარტივებს პროცესის აპარატურულ გაფორმებას, თუმცა მათი, როგორც ტოქსიკური ნაერთების ($\text{ზღ}_{\text{NH}_3} = 20 \text{ მგ/მ}^3$), გამოყენებისას აუცილებელია ჰერმეტიკული აპარატურა და აირადი ნაკადების უტილიზაციის განვითარებული სისტემა. ამიაკური ხსნარების ორთქლის მაღალი დრეკადობა ზღუდავს სულფიდების გამოტუტვის ტემპერატურულ დიაპაზონს. ამიაკი O_2 -თან წარმოქმნის ფეთქებადსაშიშ ნარევეს $16 < \text{NH}_3 < 26,5$ შემცველობისას (მოცულობითი %). ტემპერატურისა და P_{O_2} -ის გაზრდისას ამიაკისა და ჟანგბადის აირნარევების თვითაალების არეები იზრდება.

ამიაკური ტექნოლოგიების დიდი ნაკლია ის, რომ სულფიდური გოგირდი ჟანგბადის წნევის ქვეშ კონცენტრატების გამოტუტვისას იჟანგება პოლითიონმჟავების ანიონების წარმოქმნით, რომელთა სრული დაჟანგვისათვის საჭიროა მაღალი ტემპერატურა და წნევა. მცირეა ელემენტური გოგირდის გამოსავალი. დარიბი ნედლეულის გადამუშავებისას აუცილებელი ხდება გაირეცხოს დიდი მოცულობის გადანაყარი კუდები, რაც ტექნიკურ სირთულეებთანაა დაკავშირებული, გარდა იმისა, რომ ზრდის გამრეცხი წყლების ხარჯს.

ამიაკური გამოტუტვა უფრო ეფექტურია სპილენძის მდიდარი და სუფთა კონცენტრატების გადასამუშავებლად, რადგან თანამდები ლითონების – თუთიის, ნიკელის და კობალტის – ამოწვლილვა კონცენტრატებიდან ამიაკური გამოტუტვისას ხდება არასრულად.

ნაკლოვანებებიდან აღსანიშნავია ისიც, რომ სულფიდური ნედლეულის გადამუშავების ამიაკური სქემები გამხსნელის მიხედვით შეკრული არ არის; წარმოების რენტაბელობისათვის საჭიროა იაფი ამიაკი.

მეორე არანაკლებ მნიშვნელოვანი ფაქტორი, რომელიც განსაზღვრავს ამიაკური გამოტუტვის ეფექტურობას, არის სპილენძთან ერთად ამონიუმის სულფატის მიღება და რეალიზაცია. ვინაიდან ამ მეთოდის გამოყენებისას გარდაუვალია ამონიუმის სულფატის მიღება, აუცილებელი ხდება ხსნარების გაწმენდა ლითონთა ნარჩენი იონებისაგან. ხსნარების გასაწმენდად, როგორც წესი, გამოიყენება გოგირდწყალბადი, რაც დაკავშირებულია დამატებით ოპერაციებთან. სასაქონლო ამონიუმის სულფატის მიღებაც ასევე მოითხოვს დამატებით ოპერაციებს (აორთქლება, კრისტალიზაცია, შრობა, დაფასოება). აქედან გამომდინარე, ამიაკური გამოტუტვის გამოყენებისას აუცილებელია არა მხოლოდ ამიაკის, არამედ ამონიუმის სულფატის წარმოების ორგანიზაციაც. ამდენად ამიაკური ტექნოლოგიის რენტაბელობა ბევრადაა დამოკიდებული ამიაკის ფასზე და ამონიუმის სულფატის გასაღებაზე.

ამგვარად, ამიაკური გამოტუტვის მეთოდის გამოყენება ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადასამუშავებლად მიზანშეწონილია მაშინ, როცა არის იაფი ამიაკი და ამონიუმის სულფატის წარმოება რენტაბელურია.

სქემები ქალკოპირიტული კონცენტრატების აქტივაციით მათი გამოტუტვის წინ

სქემები, რომლებშიც ქალკოპირიტული კონცენტრატების ავტოკლავურ გამოტუტვამდე აქტივაცია გამოიყენება, ხასიათდებიან ჟანგვითი გამოტუტვის სტადიაზე გამოტუტვის არახისტი პირობებით. საკმარისია 90-115⁰C და ჟანგბადის პარციალური წნევები 4-5 ატ-მდე Cu²⁺-ის მაღალი ხარისხით ამოსაწვლილვად. ასევე აღსანიშნავია გამოტუტვის ეტაპზე პროცესის ხანგრძლივობის მკვეთრი შემცირება. აქტივაცია იძლევა საშუალებას გამოყენებულ იქნას დაბალტემპერატურული გამოტუტვა და სასაქონლო ელემენტური გოგირდის მიღება.

მიუხედავად მნიშვნელოვანი დადებითი მხარეებისა, სქემებში წინასწარი აქტივაციით არ არის მოხსნილი რკინისაგან სპილენძის დაშორების პრობლემა, რის გამოც რკინის ჰიდროქსიდების შემცველი მყარი ნარჩენებიდან გართულებულია, ხშირ შემთხვევაში კი – შეუძლებელიც, ელემენტური გოგირდის და კეთილშობილი ლითონების ამოღება რაციონალური შედეგებით; რკინის(III) გადაყვანა იარაღიტში მხოლოდ დროებით ხსნის რკინის მოშორების პრობლემას; კონცენტრატები საჭიროებენ დამატებით დაფქვას -44·10⁻⁶ მ სისმხომდე, რაც ზრდის წარმოების დანახარჯებს; თერმული დამუშავება მაღალ ტემპერატურებზე მოითხოვს სპეციალურ ღუმელებს გახურებისთვის, რაც ასევე, სავარაუდოდ, გაზრდის ხარჯებს; აზოტმჟავას გამოყენება გამოტუტვის სტადიაზე მოითხოვს სქემის მიზმას აზოტმჟავას წარმოებაზე და ა.შ.

წინასწარი აქტივაციით სქემებს შორის დადებითი მხარეებით გამოირჩევა სქემა ვიბრაციულ წისქვილში დაფქვის გამოყენებით, რომელიც ითვალისწინებს ოპერაციის ჩატარებას გარემოს პირობებში. თუმცა ზემოთაღნიშნული ხარვეზები საერთოა ყველა სქემისათვის წინასწარი აქტივაციით.

სქემები მარილოვანი გამოტუტვით

ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავება მარილოვანი გამოტუტვის გამოყენებით ძირითადად ქლორიდულ და სულფატურ წყალხსნარებში ხდება. სქემები ქლორიდების გამოყენებით გამოირჩევიან ერთი მეტად მნიშვნელოვანი ნიშნით: მათი საშუალებით შესაძლებელია ლითონური სპილენძის, ელემენტური

გოგირდის და რკინის(III) ოქსიდის ერთდროულად მიღება სასაქონლო პროდუქტების სახით და მაღალი პროცენტული გამოსავლით.

უარყოფითი მხარეებიდან უნდა აღინიშნოს: ლითონური სპილენძის მიღების ეტაპის სირთულე; ქლორიდული არეების აგრესიულობა, განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურებზე; აპარატურის კოროზია ზოგადად ქლორიდებთან მუშაობისას.

მარილოვანი გამოტუტვის სქემებში რკინის მარილების გამოყენებისას ხსნარები მუდმივად დაბინძურებულია Fe(II,III)-იონებით. ტექნოლოგიურ პროცესს ნაწილობრივ ართულებს ის გარემოებაც, რომ Fe(II)- და Fe(III)-იონთა კონცენტრაციები უნდა იყოს გარკვეულ ზღვრებში ($12 \div 8$ გ/ლ და $4,5 \div 9,5$ გ/ლ, შესაბამისად). გადახრა ამა თუ იმ მხარეს მკვეთრად არღვევს როგორც გამოტუტვის, ისე ელექტროლიზის რეჟიმებს. მეორე სიძნელეა – Fe(III)-იონების მაღალი მგრძობიარობა pH-ის ცვლილების მიმართ; 3,5 pH-ზე იწყება რკინის(III) სულფატის ჰიდროლიზი და გამოილექება რკინის ფუძე-სულფატი.

ქიმიური თვისებების გამო სპილენძის(II) ნაერთების გამოყენება უფრო მიზანშეწონილია, ვიდრე რკინის(III) ნაერთების.

მარილოვან სქემებს შორის სიმარტივით გამოირჩევა სქემები სპილენძის სულფატის გამოყენებით. ქალკოპირიტის დაშლა მიმოცვლითი რეაქციით CuSO_4 -თან ურთიერთქმედებისას ადვილად მიიღწევა შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე ($150-220^\circ\text{C}$) ჰიდროსისტემებში. სქემები შეკრულია და ხასიათდებიან მაღალი ეკონომიური ეფექტით, განსაკუთრებით პირომეტალურგიულ პროცესებთან შედარებით. თუმცა ჟანგვითი გამოტუტვის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები დაბალია: გართულებულია ელემენტური გოგირდის ამოწვლილვა ნალექიდან მაღალი ხარისხით, მასში რკინის ოქსიდების არსებობის გამო; ზოგ სქემაში რკინა გადაჰყავთ იაროზიტში, რაც ქმნის გადანაყრებთან დაკავშირებულ პრობლემებს დიდი მოცულობების გამო. განხილულ სქემებში მარილოვანი გამოტუტვისათვის შერჩეული პარამეტრები ვერ უზრუნველყოფენ რკინის სრულ იზოლირებას კონცენტრატის სხვა შემადგენლებისაგან, რის გამოც მომდევნო სტადიებზე რკინის(II,III)-იონების თანაარსებობა საჭიროებს მათი მოცილებისათვის დამატებითი ოპერაციების ჩატა-

რებას. უდაოდ მნიშვნელოვანია სქემაში პირიტის ქიმიური პასიურობა და მასთან ერთად კეთილშობილი ლითონების სრულად ამოწვლილვის შესაძლებლობა.

ამგვარად, ტექნოლოგიური და ეკოლოგიური მაჩვენებლების მიხედვით უპირატესობა უნდა მიეცეს ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების იმ ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიულ სქემებს, რომლებიც:

- გამხსნელად იყენებენ გოგირდმჟავას, რომელიც ავტოგენურად მიიღება გამოტუტვის პროცესში;

- ითვალისწინებენ გოგირდის მიღებას სასაქონლო პროდუქტის – ელემენტური გოგირდის სახით. ეს, ერთის მხრივ, ხსნის ქალკოპირიტული კონცენტრატების დაჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი ჭარბი გოგირდმჟავას გამოყენების პრობლემას, მეორეს მხრივ, განაპირობებს სულფიდური გოგირდის უფრო რაციონალური სახით ამოღებას, ვიდრე თაბაშირის ან იაროზიტის სახით;

- ითვალისწინებენ კონცენტრატში არსებული სპილენძის და რკინის დაცილებას მათი სხვადასხვა ფაზაში გადაყვანის გზით. მაგალითად, სპილენძის გამოყოფას მარტივი სულფიდების სახით მყარ ფაზაში, ხოლო რკინისას – ხსნარში $FeSO_4$ -ის სახით;

- ხასიათდებიან, როგორც შედარებით მარტივი ტექნოლოგიური სქემები;

- ითვალისწინებენ ნედლეულის ყველა ღირებული კომპონენტის ამოწვლილვას.

თავი II. ექსპერიმენტული კვლევის ობიექტები და მეთოდები

2.1. საკვლევი ობიექტები

კვლევის ძირითადი ობიექტები იყო მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატი, ჭიათურის საბადოს პიროლუზიტის ნიმუშები და მათი ქიმიური გარდაქმნებით მიღებული თხევადი და მყარი პროდუქტები.

2.1.1. მინერალური ნედლეულის დახასიათება

ა) მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატი

მადნეულის ქალკოპირიტულ კონცენტრატს აწარმოებენ მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელ კომბინატში ამავე სახლწოდების სპილენძ-ბარიტულ-პოლიმეტალური საბადოს ბაზაზე, რომელიც განლაგებულია ბოლნისის რაიონში, საქართველოში.

სამრეწველო მადნები მადნეულის საბადოში ორი ძირითადი ტიპისაა: ბარიტულ-პოლილითონური და სპილენძ-სულფიდური ანუ სპილენძ-კოლჩედანური. სპილენძ-სულფიდური მადნები თავის მხრივ შედგება:

- ა) სპილენძ-თუთიის მადნებისაგან, რომლებიც განთავსებულია ბუდობის ზედა ჰორიზონტებში და აქვთ ძალიან შეზღუდული გავრცელება, და
- ბ) საკუთრივ სპილენძის ანუ სპილენძ-პირიტული მადნებისაგან, რომლებიც მოიცავენ უფრო ღრმა ჰორიზონტებს და შეადგენენ საბადოს ძირითად ნაწილს.

სულფიდები სპილენძ-კოლჩედანურ მადნებში წარმოდგენილი არიან უმთავრესად პირიტით და ქალკოპირიტით. ძირითადი ძარღვული მინერალია კვარცი სხვადასხვა ნაირსახეობებით. გრუნტის წყლების ცირკულაციისაგან დამოკიდებულებით სპილენძ-კოლჩედანური მადნების ორივე სახეობა შეიცავს სპილენძის მეორად სულფიდებს, ძირითადად, ქალკოზინის და კოველინის სახით. საბადოს ზედა ჰორიზონტებში პირიტი დაჟანგულია და ჩანაცვლებულია რკინის ჰიდროქსიდებით, ზოგჯერ იაროზიტითაც. ოქრო და ვერცხლი თან ახლავს მადნეულის საბადოს მადნების ყველა სახეობას. ისინი წარმოდგენილი არიან ძირითადად თვითნაბადი ლითონის სახით. ოქროს მარცვლები ასოცირებული არის როგორც სფალერიტთან, ისე ქალკოპირიტთან და პირიტთან, ხოლო ჟანგვის ზონაში განლაგებულია რკინის ჰიდროქსიდებს შორის.

მადნეულის სამთო გამამდიდრებელ კომბინატში ქალკოპირიტულ კონცენტრატს აწარმოებენ ფლოტაციური გამდიდრების მეთოდით. ნედლეულად გამოყენებულია სპილენძ-პირიტული მადნები: ფლოტაციური კონცენტრატის ძირითადი შემადგენელი მინერალებია ქალკოპირიტი და პირიტი, ძალიან მცირე რაოდენობით თან ახლავს კოველინი და ქალკოზინი. კონცენტრატის არამადნური შემადგენლები ძირითადად აგებულია კვარცულ-ჰიდროქარსული ქანებისაგან.

მადნეულის სგ კომბინატი ფუნქციონირებს 1974 წლიდან. საპროექტო სიმძლავრეა 75000 ტ კონცენტრატი/წ.

ამჟამად ქალკოპირიტული კონცენტრატი საექსპორტო საქონელია. კვლევებისათვის გამოვიყენეთ ქალკოპირიტის კონცენტრატის რამდენიმე ნიმუში. მათი შედგენილობები მოცემულია ცხრილებში 2.1-2.4.

ცხრილში 2.4 წარმოდგენილია ქალკოპირიტის 3 სინჯის რაციონალური ნივთიერი შედგენილობა, რომელიც შედგენილია ქიმიურ-მინერალოგიური ანალიზის საფუძველზე და ტიპურია ყველა სინჯისათვის.

ბ) ჭიათურის საბადოს პიროლუზიტის ნიმუშები

ჭიათურის მანგანუმის ჟანგეული ფლოტოკონცენტრატი, რომელიც გამოიყენება მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვის დროს, შეიცავს Mn(IV)-ის ოქსიდს მინერალ პიროლუზიტის სახით. აქ წარმოდგენილი ნიმუშები აღებულია იმ ბუდობებიდან, რომელთა მადნების ბაზაზე იწარმოება აღნიშნული ფლოტოკონცენტრატი.

პიროლუზიტის ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა მოცემულია ცხრილში 2.5.

2.2. კვლევების მეთოდები

2.2.1. საკვლევო ობიექტების ანალიზის მეთოდები

მინერალური ნედლეულის სინჯების გასაანალიზებლად გამოყენებულ იქნა ქიმიური [1], რენტგენული სტრუქტურული, სპექტრული, მინერალოგიური ანალიზის მეთოდები.

ქალკოპირიტული კონცენტრატის და სპილენძის სულფიდური კვების ფაზური ქიმიური ანალიზი სპილენძის ნაერთებზე შესრულდა [2]-ის მიხედვით. ხოლო პიროლუზიტის ფაზური ქიმიური ანალიზი მანგანიუმის ნაერთებზე – [3]-ის მიხედვით.

ცხრილი 2.1.

ქალკობირიტული კონცენტრატების სინჯების ქიმიური შედგენილობა (%)

სინჯი №	Cu _Σ	Cu _I	Cu _{II}	Fe	S _Σ	Zn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaSO ₄	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Au, გ/ტ	Ag, გ/ტ
1	21,50	18,80	2,70	25,90	30,30	0,07	5,86	1,02	0,18	1,91	0,20	<0,02	0,16	0,22	0,8	8,0
2	13,81	8,80	12,70	26,40	31,30	0,02	12,70	0,60	0,14	1,30	1,00	0,01	0,10	0,25	5,5	27,2
3	18,50	18,00	0,50	34,00	39,00	0,015	3,70	1,80	0,45	0,75	0,30	არ აღმოჩნდა	0,18	0,15	8,2	38,5

ცხრილი 2.2.

ქალკობირიტული კონცენტრატის №3 სინჯის სპექტრული ანალიზი (ნახევრად რაოდენობრივი, %)

Pb	Zn	Ni	Co	Mo	Sn	Cd	V	Cr	Ti	Sr	As	Ga
0,016	0,01	0,0001	0,0004	—	0,0002	0,0012	0,0004	0,002	0,0002	0,0008	0,011	კვალი*

* Ga_{კვ.} < 0,0001

ცხრილი 2.3

ქალკოპირიტული კონცენტრატის №3 სინჯის გრანულომეტრიული შედგენილობა

ფრაქცია, მმ	+0,1	-0,1+ +0,063	-0,063+ +0,050	-0,050+ +0,030	-0,030+ +0,015	-0,015
ფრაქციის გამოსავალი, %	2,5	11,0	28,5	22,0	20,6	15,4

ცხრილი 2.4

ქალკოპირიტული კონცენტრატის №3 სინჯის რაციონალური ნივთიერი შედგენილობა (%)

ნივთიერება	ელემენტები								სხვა	სულ
	Cu _I	Cu _{II}	Fe	S	CuO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
CuFeS ₂	18,00		15,83	19,92						51,92
Cu ₂ S+CuS		0,50		0,16						0,66
FeS ₂			18,17	20,82						39,00
CaCO ₃					1,8				1,41	3,20
MgCO ₃						0,45			0,50	0,95
Al ₂ O ₃							0,75			0,75
SiO ₂								3,70		3,70
სხვა									1,58	3,49
სულ	18,00	0,50	34,00	40,90	1,80	0,45	0,75	3,70	3,49	100,00

ჭიათურის საბადოს პიროლუზიტის ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა (%)

ნიმუშის დასახელება	MnO ₂	BaSO ₄	SiO ₂	(Ca, Mn)CO ₃ *	სხვა
№1 – კავკასიის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტის მუზეუმიდან, 1975 წ.	98,75	0,20	0,23	0,27	0,55
№2 – სანკტ-პეტერბურგის სამთო ინსტიტუტის მუზეუმიდან, 1968 წ.	98,48	0,24	0,52	0,30	0,46
№3 – მოპოვებულია ზედა რგანის საბადოზე, 1980 წ.	98,88	0,18	0,12	0,31	0,51
№4 – მოპოვებულია პეროქსიდულ გამამდიდრებელ ფაბრიკაში, 1980 წ.	99,04	0,25	0,18	0,24	0,29

* – მანგანოკალციტი და როდოქროზიტი

ქალკოპირიტული კონცენტრატის გრანულომეტრიული შედგენილობა განსაზღვრულ იქნა საცრითი [4] და სედიმენტაციური ანალიზებით.

ხსნარებში ლითონთა იონების და გოგირდმჟავას კონცენტრაციებს ვსაზღვრავდით ქიმიური ანალიზის მოცულობითი მეთოდებით; ლითონების იონების მცირე შემცველობების შემთხვევაში განსაზღვრისათვის გამოიყენებოდა ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრი.

რეაქციის მყარი პროდუქტების შედგენილობას ვადგენდით ქიმიური ანალიზის წონითი მეთოდებით და რენტგენული სტრუქტურული ანალიზით.

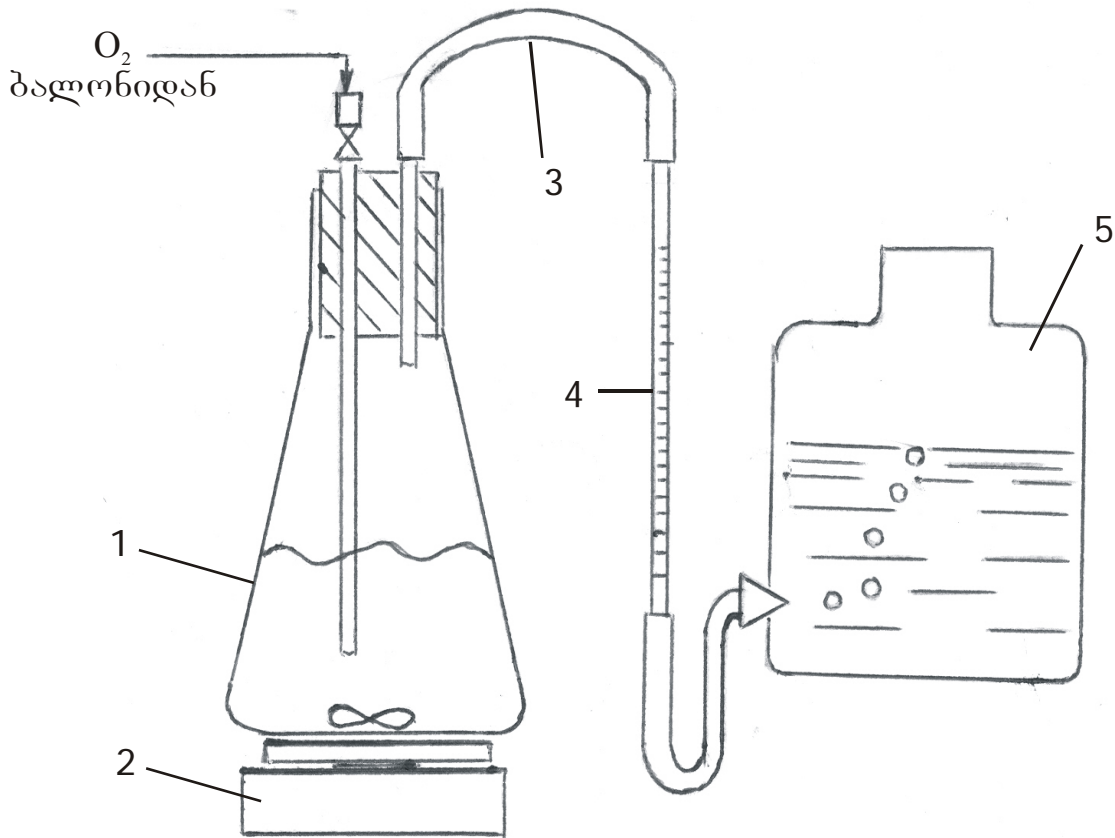
რენტგენული სტრუქტურული და მინერალოგიური ანალიზები ჩატარდა სანკტ-პეტერბურგის სამთო ინსტიტუტსა და კავკასიის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტში.

ქალკოპირიტული კონცენტრატის რაციონალური ნივთიერი შედგენილობა გათვლილ იქნა ქიმიური და მინერალოგიური ანალიზების შედეგების საფუძველზე.

2.2.2. ქალკოპირიტის დაჟანგვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი ოთახის ტემპერატურაზე

მადნეულის საბადოს ქალკოპირიტის მონომინერალური ფრაქციის ნიმუში დავაფხვიერეთ, გამოვყავით $-0,63 \pm 0,050$ მმ სიმსხოს გრანულომეტრიული ფრაქცია. სინჯის წონაკს ვიღებდით 10 გ-ის ოდენობით, ვათავსებდით 0,5 ლ-იან კონუსურ კოლბაში, ხოლო ხსნარს ვიღებდით – 250 მლ-ის ოდენობით. მორევას ვახორციელებდით მაგნიტური სარეველათი. ხსნარის ტემპერატურა იცვლებოდა 22-28°C ინტერვალში. ჟანგბადით დაჟანგვისას O_2 მიეწოდებოდა მაღალი წნევის ბალონიდან. მის რაოდენობას ვარეგულირებდით ჰიდროსტატიკური სვეტის (4) საშუალებით.

დანადგარის სქემა ნაჩვენებია სურ. 2.1.-ზე.



სურ. 2.1. დანადგარი ქალკოპირიტის დაჟანგვის კინეტიკის შესასწავლად
1 – 0,5 ლ ერლენმეიერის კოლბა; 2 – მაგნიტური სარეველა; 3 – რეზინის მილი;
4 – ბიურეტი; 5 – მათანაბრებელი ჭურჭელი წყლით.

ქალკობრიტის მონომინერალური ფრაქციის ნიმუშების შედგენილობა (%)

ნიმუ- შის №	ქიმიური შედგენილობა					ნივთიერი შედგენილობა			
	Cu _Σ	Cu _I	Fe	S	SiO ₂	CuFeS ₂	SiO ₂	FeS ₂	სხვა
1	31,97	31,97	28,10	32,23	7,50	92,30	7,5	0,2	0,2
2	33,00	33,00	30,70	35,18	0,90	95,23	0,90	3,65	0,22

2.2.3. FeSO₄-ის MnO₂-ით დაჟანგვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი

კვლევები ჩავატარეთ მბრუნავი დისკის მეთოდით [5]. დაკვირვების შედეგები დავამუშავეთ მსგავსების თეორიის ტერმინებით და კეტეგორიებით [6]. დისკები შევარჩიეთ ჭიათურის საბადოს პიროლუზიტის ნიმუშებიდან (ცხრ. 2.5). მათ ვაცემენტებდით ეპოქსიდური ფისით უჟანგავი ფოლადის გარსაკრში. მინარევები ნიმუშში ძირითადად წარმოდგენილი იყო ბარიტის, კალციტის და კვარცის წვრილი ჩანართების სახით. დისკების გახსნისას ისინი რჩებოდა უცვლელი. დისკების ბრუნვის სიხშირეს ვაკონტროლებდით სტრობოსკოპული ხელსაწყო საშუალებით და გახსნის შერჩეული ჰიდროდინამიკური რეჟიმის შეფასებას ვახდენდით რეინოლდსის კრიტერიუმით – $Re = nd^2/v$, სადაც: n არის დისკის ბრუნვის სიხშირე, წმ⁻¹; d–პიროლუზიტის პოლირებული ზედაპირის დიამეტრი, მ; v – სარეაქციო არეს დინამიკური სიბლანტე, რომელიც ყველა შემთხვევაში მიღებული იყო 1×10^{-6} მ²/წმ-ის (წყლის სიბლანტე 20⁰C-ზე) ტოლად. დისკები ბრუნავდა ოთხკუთხა ფორმის ღია აბაზანაში, რომელიც გამორიცხავდა სითხის დაგრეხას. ხსნარის მოცულობას ვინარჩუნებდით უცვლელად; მისი რაოდენობა იძლეოდა საშუალებას უგულვებელგვეყო რეაგენტების მასის დანაკარგი სინჯების აღებისას. თითოეულ ცდაში დისკები იხსნებოდა $20 \div 60 \times 10^{-6}$ მ სისქეზე, რაც იძლეოდა საშუალებას გამოგვერიცხა ნიმუშების პოლირების დეფექტებით გამოწვეული საწყისი წერტილების გაფანტვა მონაცემების გრაფიკული დამუშავებისას.

რკინის(II) სულფატის დაჟანგვის სიჩქარეს ვაკონტროლებდით Fe(II)-იონების კონცენტრაციის ცვლილების მიხედვით.

ადრე ჩატარებული კვლევების [7,8] თანახმად, პროცესის სიჩქარე ფორმალურად აღიწერება პირველი რიგის კინეტიკური განტოლებით $\lg(C_0/C_t) = K_p \cdot \tau$, სადაც: C₀ და C_t არის

Fe(II)-იონების საწყისი და საბოლოო კონცენტრაციები, კგ·მ⁻³; K_ფ – სიჩქარის ექსპერიმენტული მუდმივა, წმ⁻¹. ჩატარებულ ცდებში პიროლუზიტის ზედაპირი (S) დისკებში და ხსნარის მოცულობები აბაზანაში (V) სხვადასხვა იყო. ამიტომ, მათი შეპირისპირების მიზნით, ექსპერიმენტული მონაცემები გადავიყვანეთ სიჩქარის შედარებით მუდმივებში – K_{შედ}, რომლისთვისაც ზედაპირი S = 1 მ² და მოცულობა V = 1 მ³-ს. გადასათვლელად გამოვიყენეთ განტოლება K_{შედ} = K_ფ·V/S.

პირველი რიგის რეაქციის კინეტიკურ განტოლებას დიფერენციალურ ფორმაში აქვს სახე: dC_τ/= K_ფC_τ = K_{შედ}·S/V x C_τ, ამიტომ

$$VdC_{\tau}/SdC_{\tau}=dq/Sd_{\tau}=K_{\text{შედ}}\cdot C_{\tau}, \quad (2.1)$$

სადაც VdC_τ=dq არის რეაქციაში შესული რკინის(II) რაოდენობა, კგ. მთლიანობაში განტოლება (2.1) ახასიათებს რკინის(II) სულფატის დაჟანგვის ხვედრით სიჩქარეს, კგ·მ⁻²·წმ⁻¹.

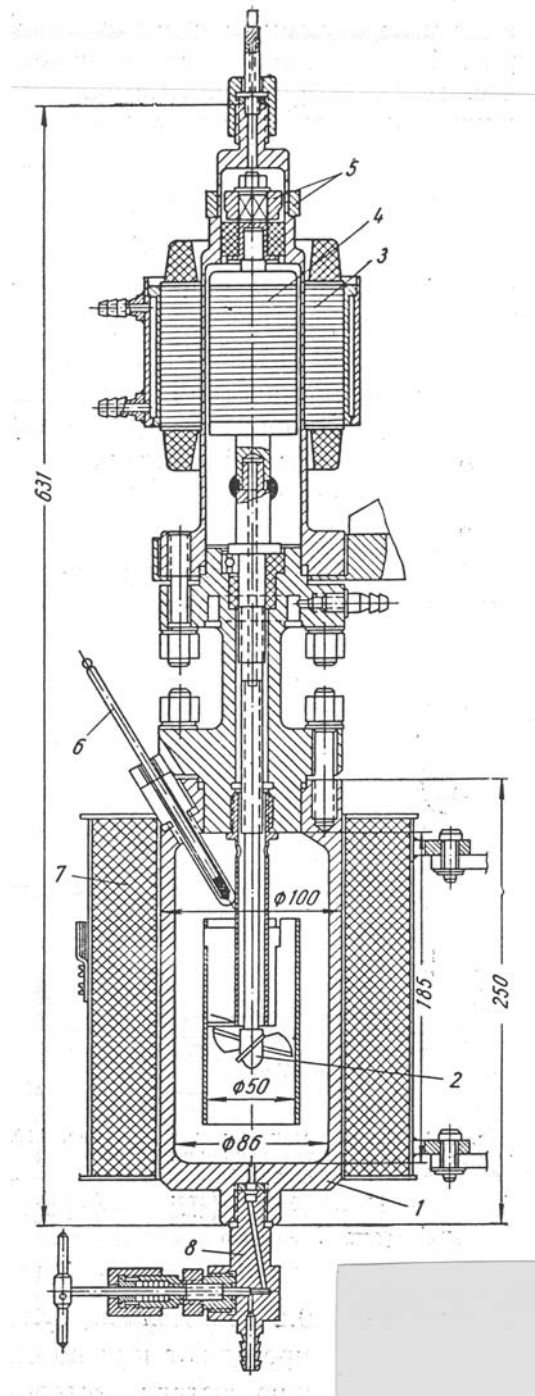
2.2.4. ქალკობირიტის მარილოვანი გამოტუტვის კინეტიკის შესწავლის მეთოდი

CuSO₄-ით ქალკობირიტის მარილოვანი გამოტუტვის პროცესის შესასწავლად გამოვიყენეთ 65 სმ³ მოცულობის ტიტანის ამპულები, რომელთაც ვამაგრებდით ჰაეროვან თერმოსტატში მბრუნავ დისკზე. ტემპერატურას ვინარჩუნებდით ±2⁰C-ის სიზუსტით. დისკი ამპულებთან ერთად ბრუნავდა 60-70 ბრ/წთ სიჩქარით და უზრუნველყოფდა ნაკადის ლამინარულ რეჟიმს, რომელიც ხასიათდებოდა Re-ის რიცხვით Re≈1300 (დავადგინეთ ექსპერიმენტულად [10]-ის მიხედვით). ამპულების შევსების კოეფიციენტი შეადგენდა 75%. პროცესის მსვლელობას ვაანალიზებდით Fe(II)-იონების, Cu(II)-იონების და თავისუფალი გოგირდმჟავას კონცენტრაციების ცვლილების მიხედვით.

2.2.5. ავტოკლავური ცდების ჩატარების მეთოდიკა

სულფიდური ნედლეულის გამოსატუტად გამოვიყენეთ ლაბორატორიული ავტოკლავები, 1 ლ-იანი (სურ. 2.2) და 5 ლ-იანი, დამზადებული ტექნიკური ტიტანისაგან და მომუშავე მაღალ ტემპერატურასა (300⁰C-მდე) და წნევაზე (100 ატ-მდე) [11, 12]. ავტოკლავები

აღჭურვილია ხრახნიანი სარეველებით (სარეველას ბრუნვის სიხშირეა 2800 ბრ/წთ). მათი მუშაობის ინტენსივობის შესაფასებლად მოვახდინეთ



სურ. 2.2. 100 ატ მომუშავე 1 ლ-იანი ავტოკლავი

1 – კორპუსი; 2 – სარეველა; 3 – ელექტროძრავას სტატორი წყლის მაცივრით;

4 – ელექტროძრავას როტორი; 5 – ტაქოგენერატორი; 6 – თერმომეტრი (თერმოსტერი); 7 – ელექტროლუმენი; 8 – ონკანი სინჯის ასაღებად

რეინოლდსის კრიტერიუმის სიდიდის განსაზღვრა ($Re \approx 18000$ და $Re \approx 38000$, შესაბამისად 1 ლ-იანი და 5 ლ-იანი ავტოკლავებისათვის). ავტოკლავების შევსების კოეფიციენტი (0,65) უზრუნველყოფდა აერირების მაღალ ინტენსივობას [13]. სუსპენზიას ვაცხელებდით გარედან, ელექტროლუმენის საშუალებით. ვაცხელებამდე ვახდენდით აირადი ფაზის განხერვას ჰელიუმით. ტემპერატურას ავტოკლავში ვარეგულირებდით პოზიციური რეგულატორის (MCP 1-01) გამოყენებით, რომლის საშუალებითაც სარეაქციო არეში ტემპერატურას ვინარჩუნებდით $\pm 2^{\circ}C$ საზღვრებში. ტემპერატურისა და მკვებავი აირადი ნივთიერებების წნევის რეგულირებას ვახორციელებდით დისტანციურად, ელექტროტექნიკური და მანომეტრული მართვის პულტებიდან. ავტოკლავში სუსპენზიის ვაცხელებისათვის საჭირო დრო არ აღირიცხებოდა გამოტუტვის პროცესის ხანგრძლივობის გამოთვლისას. მოცემული ტემპერატურის მიღწევისას ვრთავდით მომრევ მოწყობილობას და ვაწოდებდით ჟანგბადს (ჟანგვითი გამოტუტვისას). აირადი ნივთიერებები (ჰელიუმი და ჟანგბადი) ავტოკლავში მიეწოდებოდა მაღალი წნევის ბალონებიდან. გამოტუტვის კინეტიკის შესწავლის დროს ყველა ცდა იყო ბალანსური, რითაც უზრუნველყოფდით მაღალი სიზუსტის ექსპერიმენტული შედეგების მიღებას. ტექნოლოგიურ ცდებში სინჯებს ვიღებდით ავტოკლავზე დამონტაჟებული სინჯის ასაღები მოწყობილობის საშუალებით.

თავი III. წყალხსნარებში ქალკოპირიტული კონცენტრატების გამოტუტვის მექანიზმის შესახებ

ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავებას ჰიდრომეტალურგიული მეთოდებით საფუძვლად უდევს წყალხსნარებში ქალკოპირიტის გამოტუტვის დროს მიმდინარე ჟანგვითი რეაქციები, რომლებშიც დამჟანგავად გამოყენებულია სხვადასხვა აირადი თუ თხევადი რეაგენტები.

ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგიების ოპტიმიზაცია მოითხოვს ამ რეაქციების არა მხოლოდ კინეტიკური რაოდენობრივი დამოკიდებულებების განსაზღვრას, არამედ აგრეთვე დაჟანგვის პროცესების მექანიზმების ცოდნას. სულფიდური

მინერალების დაჟანგვის რეაქციების შესწავლისას უდიდესი როლი ენიჭება თვით ამ ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს. ამ მხრივ ძალზე სასარგებლოა ყურადღების გამახვილება სულფიდების ნახევრადგამტარულ ბუნებაზე.

ქვემოთ შევხებით სულფიდების სწორედ ამ თვისებას ჰიდრომეტალურგიულ პროცესებში მათი დაჟანგვისას მიმდინარე რეაქციების მექანიზმის ახსნის და შესაძლო მართვის მიზნით.

3.1. სულფიდების დაჟანგვის მექანიზმი ელექტროლიტების წყალხსნარებში

ელემენტთა პერიოდული სისტემის p- (Pb, Bi, As, Sb) და d- (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Pt, Hg) ელემენტების სულფიდების უმრავლესობა, რომლებიც ინტერესს წარმოადგენენ ჰიდრომეტალურგიისათვის, ნახევრად გამტარი ნაერთებია [1-7]. ბევრი მათგანი ფართოდ გამოიყენება ნახევრადგამტარულ ტექნიკაში. ასე, მაგალითად, CuS გამოიყენება გამმართველებში, PbS – ფოტომგრძობიარე შრეების მისაღებად, CdS – ბირთვული ნაწილაკების მთვლელებში [8], ZnS, CdS და PbS – ნახევრადგამტარულ ლაზერებში [9], CuFeS₂ – კრისტალური დეტექტორების დასამზადებლად [10].

აღნიშნული სულფიდების ნახევრადგამტარული მდგომარეობის განმსაზღვრელ ერთ-ერთ ფაქტორს წარმოადგენს გოგირდის და ლითონის ატომებში სავალენტო ელექტრონების ენერგეტიკულ მდგომარეობათა შორის განსხვავება [11]. თუმცა, რამდენადაც სულფიდების წარმოქმნის პირობები, როგორც წესი, შორსაა იდეალურისაგან, სულფიდები საკუთარი გამტარობით იშვიათად გვხვდება ნიმუშებს შორის. ნახევრად გამტარებში გამტარობის მექანიზმები და მატარებლების კონცენტრაციები ძალიან მგრძობიარენი არიან სტექიომეტრიის დარღვევებისა და დონორულ-აქცეპტორული მინარევების მიმართ, რომლებიც წარმოადგენენ დენის ძირითადი მატარებლების – თავისუფალი ელექტრონების და ელექტრონული ვაკანსიების – კონცენტრაციების განმსაზღვრელებს [12]. სინამდვილეში, როგორც დასტურდება გამოკვლევებით [2,12,13,14], სულფიდები გოგირდის (აქცეპტორის) დეფიციტით ელექტრონული გამტარობით ხასიათდებიან და წარმოადგენენ n-ტიპის

ნახევრად გამტარებს, ხოლო სულფიდებში გოგირდის სტექიომეტრული სიჭარბით მეტია თავისუფალი ორბიტალები, რომლებიც განაპირობებენ ხვრელურ გამტარობას. მაგალითად, ჭარბი გოგირდის შემცველი თუთიის სულფიდი წარმოადგენს p-ტიპის ნახევრად გამტარს, ვიურტციტს (ZnS); სფალერიტი (ZnS) კი, რომელშიც თუთიის (ელექტრონების დონორი) ზესტექიომეტრული რაოდენობაა, n-ტიპის ნახევრად გამტარია.

ნივთიერებების ნახევრადგამტარული ბუნება, რომელიც სხვა მოვლენებთან ერთად ვლინდება ზედაპირული დეფექტების არსებობაში, განმსაზღვრელ როლს თამაშობს ზედაპირზე მიმდინარე პროცესებში. პირველ რიგში, ზედაპირული დეფექტების ბუნებაზე და კონცენტრაციაზე დამოკიდებულია ფერმის დონის მდებარეობა, რომელიც განაპირობებს ზედაპირის ბევრ თვისებას (ელექტრონის გამოსვლის მუშაობას, ადსორბციის უნარს, კატალიზურ აქტივობას); მეორეს მხრივ, ზედაპირული დეფექტები შეიძლება ასრულებდნენ რეკომბინაციის ცენტრების, ქემოსორბციისას ადსორბციული ცენტრების, კატალიზის დროს – აქტიური ცენტრების როლს და ა.შ. [5,15].

აქედან გამომდინარე, ნახევრად გამტარების მონაწილეობით მოქმედ სისტემებში ფაზათა გაყოფის საზღვარზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნების ანალიზის დროს, ლიტერატურაში დიდი ყურადღება ეთმობა ნახევრად გამტარების ელექტრო-ფიზიკურ თვისებებს. ცნობილია შრომები, რომლებშიც ნივთიერებების ნახევრადგამტარული თვისებები გამოყენებულია კატალიზის [2,6,7], ფლოტაციის [3], აირების ადსორბციის [16] პროცესების აღწერისათვის.

იმასთან დაკავშირებით, რომ სულფიდების დაჟანგვა ელექტროლიტების წყალ-ხსნარებში ჰეტეროგენულ სისტემებში მიმდინარე პროცესებს განეკუთვნება, ვვარაუდობთ, სულფიდების – სისტემის მყარი შემადგენლის ნახევრადგამტარული ბუნება უნდა იყო განმსაზღვრელი ამ პროცესშიც.

როგორც ცნობილია, ნახევრად გამტარში მუხტის სხვადასხვა მატარებლის – ელექტრონებისა და ხვრელების – არსებობა თავის ასახვას პოულობს ნახევრად გამტარი/ხსნარი-ს საზღვარზე ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობაში. [17]-ის თანახმად, ადსორბირდებიან რა კრისტალის ზედაპირზე, ელექტროლიტის იონები იწვევენ ცვლილებას ნახევრად გამტარის ზედაპირული შრის ენერგეტიკულ სპექტრში; გაყოფის საზღვრის ახლოს მყარდება დენის მატარებლების დიფუზური განაწილება და წარმოიქმნება მოცულობითი მუხტი, რის

შედეგადაც ორმაგი ელექტრული შრე ნახევრად გამტარი/ხსნარი-ს საზღვარზე მოიცავს ორ დიფუზურ შრეს, – ერთია ხსნარში, ხოლო მეორე – ნახევრად გამტარში. პოტენციალის საერთო ნახტომი – φ , ხსნარის სიღრმეში არსებულ წერტილსა და ნახევრად გამტარის შიგნით, მოცულობითი მუხტის მიღმა მდებარე წერტილს შორის შედგება: პოტენციალის ვარდნისაგან ნახევრად გამტარში – φ_{Σ} , ჰელმჰოლცის შრეში – φ_1 და დიფუზურ შრეში – φ_2 ; ე.ი. $\varphi = \varphi_{\Sigma} + \varphi_1 + \varphi_2$.

[17]-ის თანახმად, სხვადასხვა მეცნიერთა კვლევები ადასტურებენ ორმაგი ელექტრული შრის ფორმირებაში ისეთი ფაქტორების მნიშვნელოვან გავლენას, როგორცაა: მყარი ნივთიერებების ზედაპირის მიკროარაერთგვაროვნება, რაც განაპირობებს უბნების არსებობას სხვადასხვა გამოსვლის მუშაობის მქონე ელექტრონებით; ნახევრადგამტარული ნივთიერებების ზედაპირზე ადსორბციის დონორულ-აქცეპტორული ცენტრების არსებობა; ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაცია; ხსნარის შედგენილობა და სხვა. თავის მხრივ, ორმაგი ელექტრული შრე იწვევს მთელ რიგ მნიშვნელოვან გვერდით ეფექტებს, რომლებიც ასევე ახდენენ გავლენას ზედაპირული ფაზის სტრუქტურაზე და აჩქარებენ ან ანელებენ ელექტროქიმიურ პროცესს.

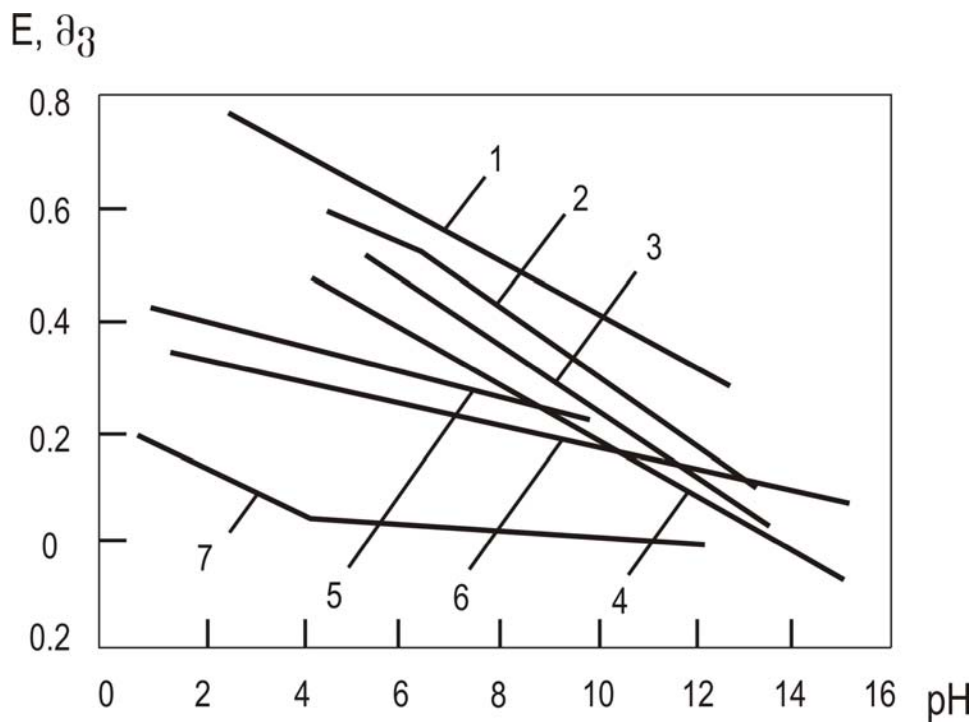
იმ ძალების ერთობლიობა, რომლებიც წარმოიქმნებიან ნახევრად გამტარის და ელექტროლიტის ხსნარის მოსაზღვრე შრეების ელექტრული ველების მუხტების ურთიერთქმედებისას, და განსაზღვრავენ ზედაპირულ ფაზაში ელექტრონის ენერგიას, საბოლოო ჯამში განაპირობებს ელექტრონის ფაზიდან ფაზაში გადასვლის შესაძლებლობას. თუკი ელექტრონული ზონა, რომელიც წარმოიშობა ნახევრად გამტართან ადსორბირებული იონების ურთიერთქმედების შედეგად, მდებარეობს გაცილებით მაღლა, ვიდრე ფერმის დონე ნახევრად გამტარში, მოხდება ელექტრონის გადასვლა ხსნარიდან (აღმდგენელიდან) ნახევრად გამტარზე; წინააღმდეგ შემთხვევაში, ელექტრონი გადაადგილდება ნახევრად გამტარის ზედაპირიდან ხსნარში (დამჟანგველზე). რამდენადაც ელექტრონის ენერგიას ნახევრად გამტარში ახასიათებს ფერმის დონე, ხოლო ხსნარის მოსაზღვრე შრეში მყოფი აქცეპტორის (დონორის) თავისუფალ (ან უჯერ) ელექტრონულ ზონაში ელექტრონის ენერგია დამოკიდებულია აქცეპტორის (დონორის) სწრაფვისაგან ელექტრონის მიმართ და პირველი მიახლოებით განისაზღვრება მისი ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალით, ამიტომ ენერგეტიკულ მდგომარეობებს შორის განსხვავება შეადგენს სხვაობას ნახევრად გამტარის

ფერმის დონესა და ადსორბირებული ნაწილაკის ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს შორის. რაც უფრო დიდია ენერგეტიკულ მდგომარეობებს შორის განსხვავება, მით მეტი იქნება პოტენციალთა ნახტომი ნახევრად გამტარი/ხსნარი-ს საზღვარზე და, შესაბამისად, მით მეტი იქნება თვითდინებით მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესის ემპ. იმ შემთხვევაში, როცა ფერმის დონე ნახევრად გამტარში მეტია, ვიდრე ადსორბენტის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი, ნახევრად გამტარი არ დაიჟანგება; უფრო სავარაუდოა, მოხდეს ელექტრონის გადასვლა ხსნარიდან ნახევრად გამტარზე, ე.ი. მისი აღდგენა. ერთიდაიგივე დამჟანგველის (როცა $C=const$) პოტენციალის საერთო ნახტომი ორმაგ ელექტრულ შრეში შეიძლება იცვლებოდეს ნახევრად გამტარის ზედაპირისპირა შრეში ფერმის დონის მდებარეობაზე დამოკიდებულებით. ფერმის დონის გადაადგილებისას ქვევით, პოტენციალთა სხვაობა ფა-ზათა გაყოფის საზღვარზე შემცირდება; ხოლო ფერმის დონის ზევით გადაადგილებისას, პირიქით, ენერგეტიკული მდგომარეობების სხვაობა იზრდება და პოტენციალთა ნახტომიც ორმაგ ელექტრულ შრეში გაიზრდება. რამდენადაც ელექტრონულ ცვლაში მონაწილეობა შეუძლიათ ნახევრად გამტარის მხოლოდ იმ დონეებს, რომლებიც სავალენტო ან თავისუფალ ზონებში იმყოფება, ელექტრონის გადასვლის ალბათობა ნახევრად გამტარიდან ხსნარში სწრაფად ეცემა ფერმის დონიდან ზონების დაშორების შესაბამისად. მაშასადამე, ფერმის დონის მდებარეობა ენერგეტიკული ზონების ნაპირების მიმართ ნახევრად გამტარის ზედაპირზე განსაზღვრავს ელექტრონის რეაქციისუნარიანობას ნახევრად გამტარში და შეიძლება განხილული იყოს როგორც ნახევრადგამტარული სულფიდის ელექტროქიმიური აქტივობის საზომი.

როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები, სისტემაში – ნახევრად გამტარი/ხსნარი ფერმის დონის მდებარეობა (ელექტრონის ელექტროქიმიური პოტენციალი) ნახევრად გამტარის ზედაპირზე განისაზღვრება ზედაპირული დეფექტებით; ამ დეფექტებით განპირობებული დონორული და აქცეპტორული ნაწილაკების ადსორბცია იწვევს ენერგეტიკული ზონების გადალუნვას და მასთან ერთად ფერმის დონის მდებარეობის გადანაცვლებას ნახევრად გამტარის ზედაპირზე [15]. ფერმის დონის გადანაცვლების ხარისხი და მიმართულება ადსორბციის შედეგად დამოკიდებულია ადსორბირებული ნაწილაკების ბუნებასა და რაოდენობაზე. გამტარობის ტიპზე დამოკიდებულებით ნახევრად გამტარის ზედაპირზე ადსორბირდება უპირატესად ესა თუ ის იონები: n-ტიპის ნახევრად გამტარი ადვილად მოახდენს თავის

ზედაპირზე აქცეპტორული ნაწილაკების ადსორბირებას, ხოლო p-ტიპის ნახევრად გამტარი – დონორული თვისებების ნაწილაკებისას. აქცეპტორების ადსორბცია, რაც განაპირობებს ნახევრად გამტარის ზედაპირის უარყოფით დამუხტვას, იწვევს ზედაპირზე ენერგეტიკული ზონების ზევით გადალუნვას და ფერმის დონის მონოტონურ გადანაცვლებას ქვევით; დონორული ნაწილაკების ადსორბციის დროს, რომელიც განაპირობებს ზედაპირის დადებითად დამუხტვას, ზონები გადაილუნება ქვევით და ფერმის დონე გადაინაცვლებს ზევით.

ნათქვამის დასამტკიცებლად გამოდგება ექსპერიმენტული მონაცემები, რომლებიც მიღებულ იქნა ნახევრადგამტარული სულფიდების კონტაქტისას სხვადასხვა pH-ის მქონე წყალხსნარებთან კონცენტრირებული ჟანგვა-აღდგენითი სისტემების არყოფნის შემთხვევაში (სურ. 3.1). სურათიდან ჩანს, რომ სულფიდების სტაციონარული პოტენციალი მცირდება ხსნარში წყალბადის მაჩვენებლის მნიშვნელობის გაზრდის შესაბამისად. მჟავა ხსნარებიდან ტუტე ხსნარებზე გადასვლისას, ადსორბირებული H^+ -იონების OH^- -იონებით თანდათანობით ჩანაცვლების შედეგად, ფერმის დონის მდებარეობა, და შესაბამისად, სულფიდების ელექტროდული პოტენციალი ეცემა.



სურ. 3. 1. არეს pH-ის გავლენა სულფიდების სტაციონარულ პოტენციალზე [18,19].

1,4,6 – FeS₂, 2 – CuS, 3 – Cu₂S, 5 – ბორნიტი, 7 – ZnS

გამოთვლებმა აჩვენეს [13], რომ დონორული და აქცეპტორული ნაწილაკების უმნიშვნელო ადსორბციასაც კი შეუძლია გამოიწვიოს ზედაპირული პოტენციალის ძალიან მკვეთრი ცვლილება. ასე, მაგალითად, იმისათვის, რომ O_2 -ის ადსორბციის შედეგად აქცეპტორულ ნახევრად გამტარზე – ZnO-ზე, რომლის დეფექტების სიმკვრივეა $10/სმ^3$, ზედაპირული პოტენციალის ცვლილებამ შეადგინოს 1 ვ, საკმარისია ადსორბირებული მოლეკულებით დაიფაროს ზედაპირის მხოლოდ 0,003 ნაწილი. ნახევრად გამტარის ზედაპირზე ქემოსორბირებული ნაწილაკების მაღალი კონცენტრაციის დროს წარმოიქმნება ინვერსიული შრე და ხდება n-p (ან p-n) გადასვლა: ელექტრონული ნახევრად გამტარი ადსორბირებული ფენით მოქმედებს როგორც ხვრელური, ხოლო ხვრელური ავლენს n-ტიპის ნახევრად გამტარის თვისებებს [15]. მაგალითად, ქალკოპირიტის ზედაპირის დამუშავება წყალბადის პეროქსიდით და შემდეგ მისი მოწამვლა HCl-ის ხსნარში იწვევს ზედაპირული შრის გამტარობის ხასიათის შეცვლას n-ტიპიდან p-ტიპში [14]. თხევად ფაზაში უმნიშვნელო რაოდენობით დამჟანგველების (H_2O_2 , $KMnO_4$, O_2) დამატება იწვევს ელექტრონული ვაკანსიების კონცენტრაციის გაზრდას მინერალის ზედაპირულ შრეში, ხოლო აღმდგენელების (H_2S , Na_2S , Na_2SO_3) დამატება, პირიქით – თავისუფალი ელექტრონების კონცენტრაციის გაზრდას. თავისუფალი ელექტრონების სიმკვრივის ელექტრონულ ვაკანსიებთან თანაფარდობის ცვლილებით მინერალის ზედაპირულ შრეში [3]-ის ავტორები სთავაზობენ ფლოტაციური პროცესის მართვას. სფალერიტის, გალენიტის, ქალკოპირიტის, ბორნიტის და პირიტის მაგალითზე მათ უჩვენეს, რომ თავისუფალი ვაკანსიების კონცენტრაციის გაზრდა ზრდის აღნიშნული მინერალების ფლოტაციურ აქტივობას. მაგალითად, სფალერიტის წინასწარი დამუშავება H_2O_2 -ის 30%-იანი ხსნარით 15 საათის განმავლობაში ზრდის ელექტრონული ვაკანსიების კონცენტრაციას ზედაპირულ შრეში 2,1-ჯერ, რაც განაპირობებს სფალერიტის ამოწვლილვის ხარისხის გადიდებას 26-30%-დან 100%-მდე.

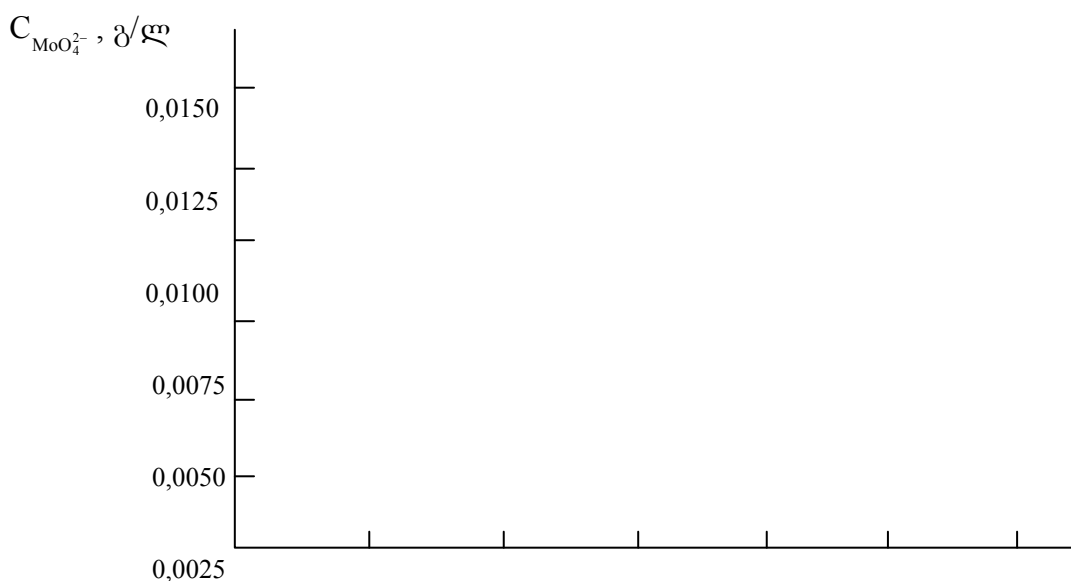
ამგვარად, ელექტროლიტის იონური შედგენილობის შეცვლით შესაძლებელია ვცვალოთ ფერმის დონის მდებარეობა ნახევრად გამტარის ზედაპირულ შრეში.

სისტემაზე – ნახევრად გამტარი/ხსნარი საკმაოდ მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ელექტროლიტების კონცენტრაცია. [17]-ის თანახმად, დენის გადამტანების კონცენტრაციის

შეცვლასთან ერთად იცვლება პოტენციალის ვარდნაც მოცულობითი მუხტის არეში. რა ცვლილებებია შესაძლებელი ამ მხრივ ნახევრადგამტარული სულფიდების დაჟანგვისას წყალხსნარებში? კონცენტრირებულ მჟავა ხსნარებში მოსალოდნელია სულფიდების დაჟანგვის დაბალი სიჩქარე, რადგან ელექტრონების კონცენტრაცია სულფიდის ზედაპირულ შრეში მცირე იქნება. ტუტე ხსნარების კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად იზრდება ელექტრონების კონცენტრაცია სულფიდის ზედაპირულ შრეში და მისი დაჟანგვის ალბათობა უნდა გაიზარდოს. მაგალითისათვის, n-ტიპის ნახევრად გამტარისათვის ეს ნიშნავს შემდეგს: წყალბადის იონებით კონცენტრირებულ ხსნარებში, სადაც სულფიდის (დონორის) ზედაპირზე H^+ -იონების (აქცეპტორების) ადსორბირების შედეგად ფერმის დონე გადაინაცვლებს ქვევით, სულფიდის ზედაპირულ შრეში ელექტრონების კონცენტრაცია დაეცემა და პოტენციალის საერთო ნახტომი ორმაგ ელექტრულ შრეში განისაზღვრება პოტენციალის ვარდნით სულფიდში; ამავე დროს, ტუტე არეში, სადაც ჰიდროქსილ-იონები განაპირობებენ ფერმის დონის გადაინაცვლებას ზევით, ანუ, რაც იგივეა, ელექტრონებით ნახევრად გამტარის ზედაპირული შრის გამდიდრებას, φ განისაზღვრება პოტენციალის ვარდნით ხსნარის მოსაზღვრე შრეში. სხვა სიტყვებით, სულფიდის აღმდგენი თვისებები უნდა გაძლიერდეს ჰიდროქსილის იონების კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად, ხოლო ხსნარში H^+ -იონების შემცველობის გადიდებით – შესუსტდეს. ამის დასამტკიცებლად გამოდგება მოლიბდენიტის (MoS_2 – n-ტიპის ნახევრად გამტარია) ელექტროქიმიური დაჟანგვა განზავებულ წყალხსნარებში (მჟავა და ტუტე ხსნარებში) მუდმივი დენის მონაწილეობით [20]. ნაჩვენებია, რომ მოლიბდენიტური ელექტროდების დაჟანგვის სიჩქარის დამოკიდებულება სარეაქციო არეზე განსხვავებულია მჟავა და ტუტე ხსნარებში; სიჩქარე ძლიერ არის დამოკიდებული ხსნარში მჟავას და ტუტის კონცენტრაციაზე: H_2SO_4 -ის კონცენტრაციის გაზრდასას სიჩქარე ეცემა, ხოლო ნატრიუმის ტუტის კონცენტრაციის გადიდებისას – იზრდება (სურ. 3.2). ასე მაგალითად, ერთი და იგივე დენის ძალის დროს, რომელიც 10 მა-ის ტოლია, ხსნარების კონცენტრაციის გაზრდასას 0,1-დან 1 ნ-მდე მოლიბდენიტის დაჟანგვის სიჩქარე გოგირდმჟავა ხსნარში ეცემა 2,5-ჯერ, იმ დროს, როცა NaOH-ის ხსნარში იმავე პირობებში MoS_2 -ის დაჟანგვის სიჩქარე იზრდება თითქმის 2-ჯერ. ასეთივე სურათი აღინიშნებოდა ქალკობირიტის ანოდური გახნისას მჟავა და ამიაკურ ხსნარებში [21]. გოგირდმჟავა არეში ელექტრული დენით ქალკობირიტის დაჟანგვის სიჩქარე

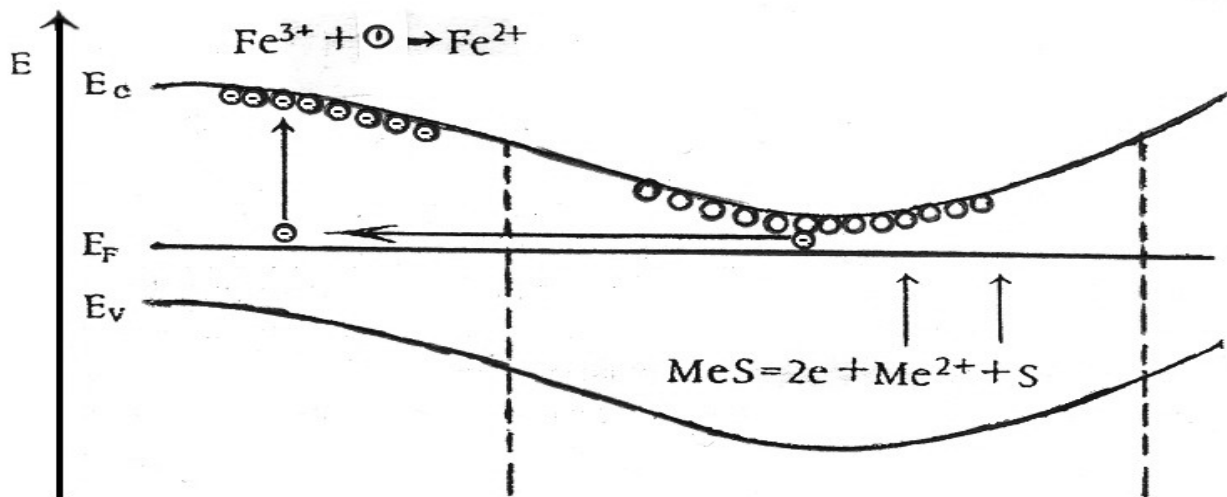
მცირდება H_2SO_4 -ის კონცენტრაციის გაზრდისას, ხოლო ამიაკურ ხსნარში NH_3 -ის შემცველობის გაზრდასთან ერთად – მნიშვნელოვნად იმატებს.

რეალურ პირობებში ზედაპირული დეფექტები ნახევრად გამტარზე განაწილებულია არათანაბრად. უბნებს დეფექტების მაღალი და დაბალი კონცენტრაციებით შეესაბამება ფერმის დონის განსხვავებული მდებარეობები (გამტარობის ზონის ქვეშ ფერმის დონის განლაგების სხვადასხვა სიღრმეები). ამიტომ ენერგეტიკული ზონები ზედაპირზე აღმოჩნდება გამრუდებული, ხოლო ზედაპირის თვისებები, რომლებიც ფერმის დონით განისაზღვრება, იქნება ცვალებადი ზედაპირზე გადაადგილებისას. ე.ი. ამ თვისებებთან მიმართებაში ზედაპირი არის არაერთგვაროვანი. ზედაპირის აღნიშნული არაერთგვაროვნება კონტაქტისას ნახევრადგამტარული სულფიდი/ხსნარი – ვლინდება მიკროსკოპული ზომების ლოკალური უბნების არსებობით, რომლებსაც აქვთ სხვადასხვა მდებარეობის ფერმის დონეები (სურ. 3.3). უბნებს, რომელთაც მაღალი ფერმის დონე აქვთ, ანუ რომელთაც მოცემულ ხსნარში უფრო უარყოფითი ელექტროქიმიური პოტენციალი ახასიათებთ, შეუძლიათ შეასრულონ ანოდის როლი, ხოლო უფრო დადებითი პოტენციალის მქონე უბნებს – კათოდის როლი. მაშასადამე, სისტემა – სულფიდი/ელექტროლიტის ხსნარი – გარდაიქმნება მოკლედ ჩართულ გალვანურ ელემენტად, სადაც გარე წრედის როლს შეასრულებს ნახევრად გამტარი, ხოლო შიგა წრედის როლს – ელექტროლიტის ხსნარი.



სურ. 3.2. მოლიბდენიტის დაჟანგვის სიჩქარის დამოკიდებულება $H_2SO_4(1)$ და $NaOH(2)$ კონცენტრაციებზე წყალხსნარებში 10 მა დენის ძალის დროს [20]

რამდენადაც ნახევრად გამტარის ზედაპირს და მოცულობას აქვს საერთო ფერმის დონე დამყარებული ელექტრონული წონასწორობის დროს, ნახევრად გამტარის ურთიერთშეხებაში მყოფ უბნებს შორის წონასწორობა უზრუნველყოფილი უნდა იქნეს ფერმის დონის ვარიაციებით; ამიტომ, ელექტრონები გადავლენ მაღალი ფერმის დონის მქონე არედან (უბანი I) არეში, სადაც იგი დაბალია (უბანი II). ამ შემთხვევაში ნახევრად გამტარის ანოდური უბანი მუდმივად იჟანგება, ხოლო კათოდური – აღდგება. ამასთან, რაც უფრო ძლიერად იქნება ფერმის დონე წანაცვლებული ნახევრად გამტარის ზედაპირისაკენ, მით უფრო აქტიურად დაიჟანგება იგი. ვიდრე ხსნარში იქნება დამჟანგველები (კათოდური დეპოლარიზატორები), მორევის პირობებში, რითაც შემცირებული იქნება კონცენტრაციული პოლარიზაცია, ფერმის დონეები არ გათანაბრდება, რადგანაც ანოდური არედან კათოდურში გადადინებულ ელექტრონებს ნახევრად გამტარის ზედაპირისპირა შრის (გარე წრედი) გავლით წარიტაცებენ დამჟანგველები II უბანთან. იმავდროულად, სულფიდი ანოდურ არეში გასცემს ელექტრონებს და დაიჟანგება. სულფიდის დაჟანგვას თან ახლავს სხვადასხვა დაჟანგვის ხარისხის გოგირდის და ლითონის იონების წარმოქმნა და მათი დიფუზია ხსნარში; ნახევრად გამტარის ანოდური და კათოდური არეების ზედაპირები შეიძენენ ურთიერთსაწინააღმდეგო მუხტებს – I უბანი დაიმუხტება დადებითად, ხოლო უბანი II – უარყოფითად, რაც განაპირობებს ნახევრად გამტარის ზედაპირულ შრეში ზონების გადალუნვის ხარისხის გაძლიერებას და ფერმის დონის მდებარეობის წანაცვლებას, შესაბამისად. ეს გამოიწვევს იონების გადაადგილებას შიგა წრედში (კათიონებისას – II უბნისაკენ, ანიონებისას – I უბნისაკენ) და მათი კონცენტრაციების შეცვლას.



სურ. 3.3. მიკროგალვანური ელემენტის მუშაობის სქემა ნახევრადგამტარული სულფიდის ზედაპირზე; მაგალითისათვის დეკლარიზატორად გამოყენებულია Fe(III)-იონებით

უბანი II

(კათოდური არე)

უბანი I

(ანოდური არე)

დენის მატარებლების ასეთი გადაადგილებების შედეგად შეიცვლება პოტენციალის ვარდნა ორმაგ ელექტრულ შრეში, როგორც ანოდურ, ისე კათოდურ არეებში. ასეთი გალვანური ელემენტის ემმ დამუხანგველების კონცენტრირებულ ხსნარებში მით მეტია, რაც მეტია პოტენციალის ვარდნა ნახევრად გამტარში, ე.ი. რაც მეტია ნახევრად გამტარის ზედაპირის არაერთგვაროვნების ხარისხი. ელექტროქიმიური პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება ელემენტის ემმ-ით: რაც უფრო მეტად განსხვავებული იქნება ფერმის დონეების მდებარეობა სულფიდის კათოდურ და ანოდურ არეებში, ან რაც მეტი იქნება პოტენციალების საერთო ვარდნების სხვაობა ორმაგ ელექტრულ შრეებში კათოდურ და ანოდურ უბნებთან, სხვა პარამეტრების თანაბარი მნიშვნელობების დროს, მით უფრო სწრაფად დაიქანგება სულფიდი.

სულფიდების დაქანგვის ელექტროქიმიური ბუნება დიდი ხანია აღარ იწვევს ეჭვს მკვლევარებში [7, 22-28]. ექსპერიმენტულად პირველად იგი დაამტკიცა ვუდკოკმა [29] პირიტის გამოტუტვისას შემჟავებულ ხსნარებში ჟანგბადის არეში, როცა მინერალის

ნაწილაკებზე აღმოჩენილ იქნა ანოდური და კათოდური უბნები. ანოდური უბნები წარმოდგენილი იყო ჩაღრმავებებით, რომლებიც წარმოიქმნა მინერალის გახსნის შედეგად; ზედაპირის დანარჩენ ნაწილზე, რომელიც ასრულებდა კათოდური უბნის როლს და შენარჩუნდა უცვლელად ნიმუშის სრულ დაშლამდე, ხდებოდა ჟანგბადის აღდგენა. ხაზაშის თანახმად, სფალერიტის [30] და ქალკოპირიტის [31] დაჟანგვა გოგირდმჟავა არეებში და NiS-ის დაჟანგვა ამიაკურ ხსნარებში [22] მათი გამოტუტვისას მიმდინარეობს ელექტროქიმიური მექანიზმით.

სულფიდების გახსნის ელექტროქიმიური ბუნება განსაკუთრებით ნათლად ვლინდება სხვადასხვა სულფიდების ნარევების გამოტუტვისას. ცნობილია, რომ სხვადასხვა ფერმის დონის მქონე ორი სხეულის კონტაქტისას ხდება მუხტების გადანაწილება და წარმოიქმნება პოტენციალთა ვარდნა მათ შორის საზღვარზე, ე.წ. პოტენციალთა შიგა კონტაქტური სხვაობა, რომელიც ტოლია ამ სხეულების იზოლირებული ნაწილების ფერმის ენერგიების სხვაობის. როცა კონტაქტში მყოფი სხეულები ნახევრად გამტარს წარმოადგენენ, კონკრეტულად კი სულფიდებს, მაშინ პოტენციალების შიგა კონტაქტური სხვაობა წარმოადგენს სულფიდების ელექტროქიმიური პოტენციალების სხვაობას. კონტაქტში მყოფი სულფიდების შეხებისას ელექტროლიტის ხსნართან, რომელიც კათოდურ დეპოლარიზატორს შეიცავს, წარმოიქმნება გალვანური ელემენტი, რომლის ემმ მით მეტია, რაც მეტად განსხვავდება სულფიდები ერთმანეთისაგან ელექტროქიმიური პოტენციალით. ამასთან, უფრო უარყოფითი სულფიდი შეასრულებს ანოდის როლს გალვანურ წყვილში და დაიჟანგება უფრო სწრაფად, ხოლო მეორე სულფიდი «უხსნადი» კათოდის როლში – ბევრად უფრო ნელა, ვიდრე ცალ-ცალკე თითოეული მათგანი.

გოტშალკმა და ბიუჩლერმა [32] ჯერ კიდევ 1912 წელს უჩვენეს, რომ მარკაზიტი (FeS_2) სფალერიტთან კონტაქტისას წყალ-ჰაერის არეში იჟანგება 4-6-ჯერ ნელა, ხოლო სფალერიტი 10-14-ჯერ ჩქარა, ვიდრე იმავე პირობებში თითოეული ცალ-ცალკე. პირიტის და ქალკოპირიტის დანამატების ამჩქარებელი გავლენა სუფთა სფალერიტის გახსნის სიჩქარეზე და თვით პირიტის და ქალკოპირიტის გამოტუტვის დამუხრუჭება მჟავა ხსნარებში დაადგინეს ფუმიმიმ და ოკამურამ [3]. ხიზამაცუმ და მაზუკომ უჩვენეს [3], რომ სფალერიტის დაჟანგვა გოგირდმჟავას ხსნარში კოველინის თანაობისას მიმდინარეობს ანოდურად მაშინ, როცა თვით CuS ასრულებს აქტიური კათოდის როლს გახსნილი

ქანგადისთვის. სვეშნიკოვმა, რომელიც სწავლობდა მეორადი სულფიდური გამდიდრების ზონების წარმოშობის პროცესს, დაადგინა, რომ ერთი და იგივე სულფიდის დაქანგვის სიჩქარე მჟავა, ნეიტრალურ და ტუტე არეებში დამოკიდებულია სულფიდების ნარევეზე და მით მეტია, რაც უფრო მეტად განსხვავდება ერთმანეთისაგან კონტაქტში მყოფი სულფიდები ელექტროქიმიური პოტენციალით [18]. ქალკოზინთან გალვანურ წყვილში მყოფი პირიტი, როგორც უფრო ელექტროდადებითი სულფიდი, ასრულებს კათოდის როლს და აჩქარებს მის დაქანგვას [26]. თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ სულფიდების მიკროგალვანური წყვილის ემპ, და შესაბამისად, მათგან უფრო ელექტროუარყოფითი სულფიდის ანოდური დაქანგვის სიჩქარე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ელექტროლიტის შედგენილობაზე. განმსაზღვრელ გავლენას სულფიდების ელექტროქიმიურ პოტენციალზე ახდენს როგორც H^+ - და OH^- -იონები, ისე სხვა ანიონები და კათიონებიც. მაგალითად, [2]-ში ნაჩვენებია, რომ გოგირდმჟავურ ხსნარში $Cu(II)$ -იონების თანაარსებობა დიდი კონცენტრაციებით (0,02 M-ზე მეტი) იწვევს ქალკოზინის დაქანგვის სიჩქარის დაცემას Cu_2S -ის პოტენციალის გაზრდის შედეგად უფრო დადებითი მიმართულებით; ეს მოვლენა, როგორც ჩანს, შეიძლება აიხსნას $Cu(II)$ -იონების ადსორბციით Cu_2S -ის ზედაპირზე, რაც გამოიწვევდა ქალკოზინის ზედაპირულ შრეში ფერმის დონის მდებარეობის გადანაცვლებას ქვევით. უდავოდ, გარკვეულ როლს თამაშობს პოტენციალის გაზრდაც Cu_2S -ის კონცენტრაციის ამაღლებისას, ნერნსტის განტოლების თანახმად.

ამგვარად, p- და d- ელემენტების სულფიდების დაქანგვისას ელექტროლიტების წყალხსნარებში განმსაზღვრელი როლი აქვს მათ ნახევრადგამტარულ ბუნებას, რაც დასტურდება მრავალრიცხოვანი ლიტერატურული მონაცემებით. ამასთან, ელექტროლიტის იონური შედგენილობის ცვლილებით შეიძლება ფერმის დონის მდებარეობის ცვლა ნახევრადგამტარული სულფიდის ზედაპირისპირა შრეში, რაც შეიძლება გამოყენებული იქნას ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნების რეგულირებისათვის სულფიდებში მოცემული მიმართულებით. p-ტიპის ნახევრად გამტარის, მაგალითად, პირიტის, თანაობისას დამქანგველ არეში n-ტიპის ნახევრადგამტარულ სულფიდებთან ერთად, როგორებიცაა სპილენძის, კადმიუმის, ნიკელის, მოლიბდენის, კობალტის სულფიდები, მოსალოდნელია მათი დაქანგვის სიჩქარის გაზრდა როგორც მჟავა, ისე ნეიტრალურ და ტუტე არეებში.

სულფიდების ნახევრადგამტარული ბუნება შეიძლება განხილული იქნეს როგორც განმსაზღვრელი ფაქტორი სულფიდების დაქანგვისას ელექტროლიტების წყალხსნარებში.

იგი განაპირობებს მიკროგალვანური წყვილების წარმოქმნას სულფიდების კონტაქტისას ელექტროლიტის ხსნართან და განსაზღვრავს ამ წყვილების ემპ-ს.

არსებული მონაცემების ანალიზით დადგინდა, რომ სისტემაში – სულფიდი/ხსნარი ხსნარის იონური შედგენილობის ცვლილებით შეიძლება ვცვალოთ ენერგეტიკული სპექტრის აღნაგობა სულფიდის ზედაპირულ შრეში. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ხსნარის pH-ის გავლენა გამოყენებულ იქნეს ამა თუ იმ სულფიდის დაჟანგვის პროცესის მიმართულებისა და სიჩქარის სიდიდის რეგულირებისათვის.

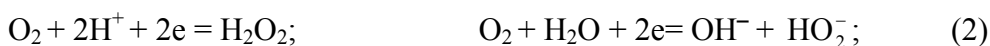
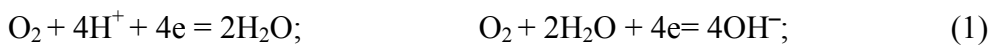
მაგალითისათვის განვიხილოთ ხსნარის pH-ის, ანუ H^+ -იონების კონცენტრაციის, ცვალებადობის გავლენა ქალკოპირიტის დაჟანგვის პროცესზე. ქალკოპირიტი n-ტიპის ნახევრად გამტარი ნივთიერებაა, დონორის თვისებებით.

ზემოთაღნიშნულის თანახმად, კონცენტრირებულ მჟავურ ხსნარებში ქალკოპირიტის ზედაპირზე H^+ -იონების (აქცეპტორების) ადსორბირების შედეგად ფერმის დონე გადაინაცვლებს ქვევით, ქალკოპირიტის ზედაპირულ შრეში ელექტრონების კონცენტრაცია დაეცემა და მისი აღმდგენი თვისებები შესუსტდება. ამის შედეგად უპირატესად წარიმართება დაჟანგვა ელემენტურ გოგირდამდე; მაღალმჟავურ ხსნარებში არ მოხდება ქალკოპირიტის სრული დაჟანგვა (SO_4^{2-} -იონამდე). მაშასადამე, ქალკოპირიტის გამოტუტვა სულფატების სრული გამოსავლით უნდა წარიმართოს დაბალი მჟავიანობისას, ხოლო ელემენტური გოგირდის მისაღებად – პირიქით, საჭიროა მჟავას კონცენტრაციის გაზრდა სარეაქციო არეში. პროცესების ასეთი მიმდინარეობა დასტურდება პრაქტიკაში ქალკოპირიტული კონცენტრატების გადამუშავებისას, სადაც სამიზნე პროდუქტის გამოსავლიანობის დასარეგულირებლად, მჟავას კონცენტრაციის კორექციას ახდენენ გამოტუტვის პროცესში ნეიტრალიზატორის თანამონაწილეობით (იხ. თავი I.)

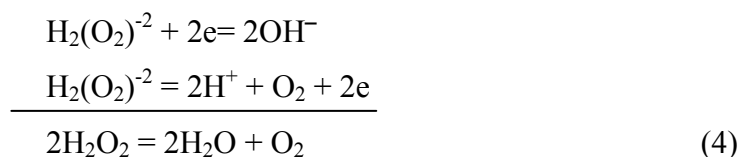
3.2. რკინისშემცველი სულფიდური კონცენტრატების ჟანგვითი გამოტუტვის მექანიზმი ჟანგბადის არეში

სულფიდური კონცენტრატების გამოტუტვისას ჟანგბადი წარმოადგენს ერთ-ერთ ძირითად დამჟანგავ რეაგენტს. ამ პროცესებში მოლეკულური ჟანგბადის ქცევა – აღდგენა, უშუალოდ H₂O-ს მოლეკულამდე ან წყალბადის პეროქსიდამდე - შეიძლება გამოყენებულ იქნეს წყალხსნარებში სულფიდების დაჟანგვის მექანიზმის ასახსნელად. მივმართოთ ჟანგბადის კათოდური აღდგენის კვლევის შედეგებს, რადგანაც სულფიდების გამოტუტვისას გამოყენებული სისტემების ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები, როგორც წესი, თავსდება ჟანგბადის კათოდური აღდგენის პოტენციალის არეში.

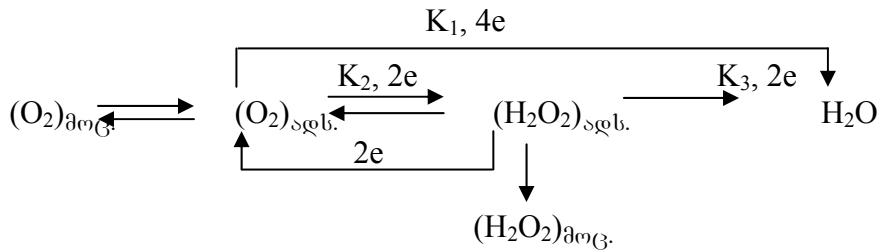
ლითონის ელექტროდებზე მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროაღდგენის შესწავლას დიდძალი სამუშაო მიემდგნა. განსაკუთრებით საინტერესო და საიმედო მონაცემები იქნა მიღებული რგოლური მბრუნავი დისკური ელექტროდის გამოყენებით, რომელიც პირველად შემოთავაზებული იქნა ფრუმკინისა და ნეკრასოვის მიერ [33]. მიღებული მონაცემების თანახმად, რომლებიც განზოგადოებულია [33-39]-ში, ჟანგბადი ელექტროქიმიურად აღდგება უშუალოდ H₂O-მდე (1) ან შუალედური პროდუქტის – წყალბადის პეროქსიდის წარმოქმნით (2,3):



წარმოქმნილი H₂O₂ შეიძლება გადაადგილებულ იქნას ხსნარის მოცულობაში ან გარდაიქმნას რამდენიმე შესაძლო მექანიზმით, როგორცაა: აღდგენა წყლამდე, დაჟანგვა შებრუნებული რეაქციის მიხედვით ან კატალიზურად დაშლა. დადგენილია [40], რომ წყალბადის პეროქსიდის კატალიზური დაშლა მიმდინარეობს O – O კავშირის გახლეჩით. ამიტომ, არაელექტროქიმიური მექანიზმით H₂O₂-ს დაშლის პროცესი შეიძლება განხილული იქნას როგორც დისპროპორციონირების რეაქცია [36]:



მოლეკულური ჟანგბადის აღდგენის შეუღლებული რეაქციების (4) საერთო სქემას გამოსახავენ შემდეგი სახით [40]:



ამ პროცესებიდან თითოეულის ფარდობითი წვლილი დამოკიდებულია პოტენციალზე, ხსნარის მჟავიანობაზე, ელექტროლიტის შედგენილობასა და სხვა ფაქტორებზე [41-48].

დისკური ელექტროდის საკმარისად დადებითი პოტენციალების დროს ($\varphi_{\text{ფ}} > 0,7\text{ვ}$) O_2 -ის აღდგენის ჯამური პროცესის სიჩქარე ძირითადად განისაზღვრება (2) რეაქციით, რამდენადაც H_2O_2 -ის სიდიდე ასეთ პირობებში დაახლოებით ერთი რიგით აჭარბებს O_2 -ის სიდიდეს. $\varphi_{\text{ფ}}$ -ის დადებითი სიდიდის შემცირებასთან ერთად იცვლება ორივე სტადიის როლები და « 0,3 ვ-ის ქვევით ადგილი აქვს შეზღუდვებს [35]. [42]-ის თანახმად, შედარებით მაღალი პოტენციალების დროს ($\varphi_{\text{ფ}} > 0,85\text{ვ}$) სიჩქარე განისაზღვრება მხოლოდ კინეტიკური შეზღუდვებით: $\varphi = 0,7 \div 0,85\text{ვ}$ დიაპაზონში O_2 -ის აღდგენა მიმდინარეობს დიფუზიურ-კინეტიკურ არეში, ხოლო $\varphi < 0,7\text{ვ}$ პოტენციალებზე მიიღწევა ზღვრული დიფუზიური დენი ჟანგბადის მიმართ და ამიტომ O_2 -ის აღდგენის სიჩქარე დამოკიდებული ხდება ჟანგბადის პარციალურ წნევაზე და ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე. დაბალი წნევების დროს (1-3 ატ) მორევის ინტენსივობის გავლენა უმნიშვნელოა. P_{O_2} -ის შემდგომ გაზრდას თან ახლავს მოლეკულური ჟანგბადის აღდგენის სიჩქარის ზრდა და მით მეტია, რაც მაღალია ჟანგბადის წნევა – P_{O_2} .

მოლეკულური ჟანგბადის აღდგენის მექანიზმზე ძლიერ გავლენას ახდენს არეს კ. [35]-ის მონაცემების მიხედვით, ელექტროდის ზედაპირზე მჟავა ხსნარებში, როცა დისკური ელექტროდის პოტენციალი $\varphi_{\text{ფ}} < 0,6\text{ვ}$, O_2 აღდგება მხოლოდ O_2 -მდე. H_2O_2 სიჩქარის მუდმივების შედარება ტუტე და მჟავა არეებში [34,35]-ის მიხედვით, უჩვენებს, რომ $\varphi_{\text{ფ}} = 0,5\text{ვ}$ დროს (3) რეაქციის სიჩქარე «20-ჯერ მეტია ტუტე არეში, ხოლო O_2 -ის აღდგენის სიჩქარე O_2 -მდე – 100-ჯერ და უფრო მეტად აჭარბებს იგივე სიდიდეს მჟავა არეში. O_2 -ის O_2 -მდე პირდაპირი აღდგენის სიჩქარის გაზრდა მჟავა ხსნარებიდან ტუტე ხსნარებზე გადასვლისას დაკავშირებულია ელექტროდის ზედაპირთან მოლეკულური

ჟანგბადის ბმის სიმტკიცის გაზრდასთან [37,50,51]. [50]-ში დადგენილია, რომ ელექტროდების ზედაპირის შევსება ადსორბირებული ჟანგბადის მოლეკულებით (θ_{O_2}) დამოკიდებულია არეს მჟავიანობაზე და იზრდება κ -ის ზრდასთან ერთად. მაგალითად, დაბალი პოტენციალების დროს ტუტე ხსნარებში θ_{O_2} შეადგენს «0,3 და 3-ჯერ აღემატება ზედაპირის შევსებას მჟავა არეებში [37], რაც ემთხვევა მონაცემებს ელექტროდის ზედაპირთან ჟანგბადის ბმის ენერჯიის გაზრდის შესახებ ხსნარის κ -ის გაზრდის დროს [51].

[35-37, 41,44-47,51]-ის თანახმად, მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროაღდგენის მექანიზმსა და კინეტიკაზე ზემოქმედებას ახდენენ სხვადასხვა კათიონები და ანიონები. ანიონების დამამუხრუჭებელი გავლენა α -ის აღდგენის სიჩქარეზე იზრდება რიგში $SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < Cl^-$, ანუ მათი ადსორბირების უნარის ზრდის მიხედვით [35]. ამასთან, დადგენილია [45], რომ სულფატ- (SO_4^{2-})-იონებისა და ჰიდროსულფატ- (HSO_4^-)-იონების ხსნარიდან ადსორბირების ხარისხი 0,01 -დან 1 μM -ზე გადასვლისას შედარებით მცირეა დაბალი პოტენციალების დროს (0,3ვ-ზე მცირე) და იზრდება 25%-ით $\phi = (0,4-0,8) V$ არეში. $\theta_{HSO_4^-}$ -ის გაზრდა იწვევს ჟანგბადის მოლეკულის უშუალოდ α -მდე აღდგენის სიჩქარის შენელებას და α -ის შემდგომ გარდაქმნას. მაგრამ აჩქარებს რეაქციას, რომელიც მიმდინარეობს შუალედური პროდუქტის α -ის წარმოქმნით [46]. წყალბადის პეროქსიდი კატალიზურად იშლება ბევრი მძიმე ლითონის იონების თანაობისას [44]. მათ შორისაა Fe^{2+} და Fe^{3+} -ონებიც.

მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროაღდგენის მექანიზმში მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ელექტროდული მასალის ბუნება [38]. იმ ელექტროდული მასალების შემთხვევაში, რომლებიც გამოირჩევიან ჟანგბადისადმი დაბალი სწრაფვით, α -ის ადსორბირებას თან არ ახლავს უარყოფითი მუხტის მნიშვნელოვანი ლოკალიზაცია ელექტროდზე და რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული κ -ზე ამ უკანასკნელის მნიშვნელობების ფართო ინტერვალში, ხოლო α -ის აღდგენა მიმდინარეობს შუალედური პროდუქტის α -ის გავლით. პირიქით, ჟანგბადისადმი მაღალი სწრაფვის მქონე მასალების შემთხვევაში, იქმნება პირობები α -მდე პირდაპირი რეაქციის რეალიზაციისათვის, შუალედური ნაერთის – წყალბადის ზეჟანგის წარმოქმნის გარეშე.

ჟანგბადის პარციალური წნევების 0,01-დან 100 ატ-მდე დიაპაზონში და $\phi_{\text{ფ}} > 0,7$ -ს დროს აღდგენის პროცესი წარმოადგენს პირველი რიგის რეაქციას მოლეკულური ჟანგბადის მიხედვით [37-39]; დაბალი პოტენციალების დროს რეაქციის რიგი 2-ის მიხედვით მცირდება 0,5-მდე [49].

მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროაღდგენის კვლევების ზემოთაღნიშნული შედეგებიდან გამოვყოფთ შემდეგს:

1. ზედაპირის დაფარვა ჟანგბადის აღსორბირებული მოლეკულებით იზრდება β -ის ზრდასთან ერთად.
2. მჟავა ხსნარებში $\phi_{\text{ფ}} < 0,6$ ვ დისკის პოტენციალებისას 2 აღდგება მხოლოდ 2-მდე. ტუტე ხსნარებში უფრო ადვილად მიდის 2-ის აღდგენის ორივე სტადია, რის შედეგადაც $\beta > 8$ დროს, 2-მდე აღდგენის სიჩქარე გაცილებით («100-ჯერ») აჭარბებს სიჩქარეს მჟავა ხსნარებში.
3. $\phi_{\text{ფ}} < 0,7$ ვ დიაპაზონში 2-ის აღდგენის სიჩქარე დამოკიდებულია ჟანგბადის პარციალურ წნევასა და ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე. დაბალ წნევებზე (1-3 ატ) მორევის გავლენა უმნიშვნელოა, მაგრამ P_{O_2} -ის შემდგომი გაზრდისას 2-ის აღდგენა იზრდება და მით მეტად, რაც მაღალია წნევა P_{O_2} .
4. 2 კატალიზურად იშლება კათიონების – H_2^{2+} , e^{2+} მცირე შემცველობის დროსაც კი.
5. სულფატ- და ჰიდროსულფატ-იონები ანელებენ 2-ის აღდგენის სიჩქარეს. გავლენა დიდია ძლიერმჟავა ხსნარებში ($C_{\text{H}^+} \rightarrow 1$) $\phi_{\text{ფ}} = (0,4-0,8)$ ვ-ის დიაპაზონში.
6. $\phi_{\text{ფ}} < 0,7$ ვ დროს ჟანგბადის პარციალური წნევების 0,01-დან 100 ატ-მდე დიაპაზონში რეაქციის რიგი მოლეკულური ჟანგბადის მიხედვით შეადგენს 0,5-ს.
7. 2-ის აღდგენა პირდაპირი რეაქციით 2-მდე მიმდინარეობს მოლეკულური ჟანგბადის 2 ელექტროდის ზედაპირზე მტკიცე ბმით აღსორბციის შედეგად. სუსტი ბმით აღსორბირებული 2 აღდგება მხოლოდ წყალბადის ზეჟანგამდე.
8. ელექტროდის ზედაპირზე აღსორბირებული 2 მოლეკულის ბმის ენერგია იზრდება მჟავა ხსნარებიდან ტუტე ხსნარებზე გადასვლისას.

ამ დამოკიდებულებების საფუძველზე შეიძლება გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნები:

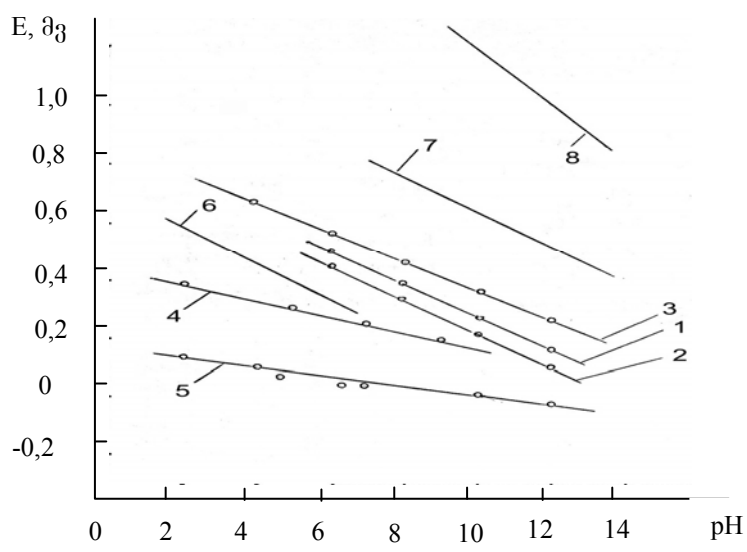
შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მოლეკულური ჟანგბადის ადსორბციის ხარისხი დაკავშირებულია ელექტროდის ზედაპირულ შრეში კრისტალის ელექტრონის გამოსვლის მუშაობის ცვლილებასთან. რაც უფრო ნაკლებია ელექტრონის გამოსვლის მუშაობა, მით უფრო ადვილად მონაწილეობს იგი ჟანგბადის სავალენტო ელექტრონების შეწყვილებაში და მით უფრო მტკიცე ბმა მყარდება γ -სა და ელექტროდის ზედაპირს შორის. მჟავა ხსნარებიდან ტუტე ხსნარებზე გადასვლისას ელექტრონის გამოსვლის მუშაობა ლითონის ზედაპირულ შრეში მცირდება, რაც, როგორც ჩანს, განპირობებულია H^+ -იონების კონცენტრაციის შემცირებით ჰელმჰოლცის გარე სიბრტყეში. იმდენად, რამდენადაც ელექტრონის გამოსვლის მუშაობა ლითონში დამოკიდებულია ფერმის დონის მდებარეობაზე (იგი მით მეტია, რაც უფრო დაბლაა ფერმის დონე), შეიძლება დავასკვნათ, რომ ხსნარის pH -ის გაზრდასთან ერთად ელექტროდული მასალების ზედაპირულ შრეში ფერმის დონე ზევით იწევს. ამგვარად, მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროაღდგენის მექანიზმი და სიჩქარე განისაზღვრება ფერმის დონის მდებარეობით – მისი დაბალი მდებარეობისას ბმის ენერგია ზედაპირსა და ჟანგბადს შორის სუსტია და γ -ის აღდგენა მიდის ორელექტრონიანი მექანიზმით, ე.ი. γ -ის მოლეკულაში – ბმის გახლეჩის გარეშე. ფერმის დონის აწევისას γ -ის ბმა ელექტროდთან მტკიცდება და იქმნება პირობები ჟანგბადის აღდგენისათვის უშუალოდ წყლის მოლეკულამდე.

ფერმის დონის მდებარეობის განმსაზღვრელი მნიშვნელობა ნახევრადგამტარული სულფიდების ზედაპირულ შრეში ელექტრონის აქტივობის დასახასიათებლად, რაც ნაჩვენებია იყო ზემოთ, საშუალებას იძლევა, წყალხსნარებში ლითონურ ელექტროდებზე მოლეკულური ჟანგბადის აღდგენის პროცესზე დაკვირვებისას გამოვლენილი კანონზომიერებანი გამოყენებული იქნას ნახევრადგამტარულ სულფიდებში მიმდინარე ელექტროქიმიური გარდაქმნების მიმართ. კერძოდ კი, წყალხსნარებში pH - და E -ელემენტების სულფიდების დაჟანგვის პროცესის მიმართ, რომლებიც წარმოადგენენ ნახევრად გამტარებს როგორც ელექტრონული, ისე ხვრელური გამტარებლობით.

ზემოთაღნიშნულის გათვალისწინებით, სულფიდების დაჟანგვისას კათოდური დეპოლარიზაცია მოლეკულური ჟანგბადით შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგ ჰიპოთეტურ ვარიანტში: მჟავა არეებში წყალბადის კათიონებით ჰელმჰოლცის გარე სიბრტყის ფორმირების შედეგად ფერმის დონე გადაინაცვლებს ქვევით (ელექტროქიმიური

პოტენციალი იზრდება) და სულფიდების ზედაპირული შრე გაღარიბდება ელექტრონებით, რაც გამოიწვევს სულფიდის ზედაპირსა და Zn -ს შორის ბმის ენერჯის შემცირებას; ჟანგბადის მოლეკულა არ გაიხლიჩება და აღდგება მხოლოდ წყალბადის ზეჟანგამდე. Zn -ის შემდგომი გარდაქმნა, სარეაქციო ზონაში Zn^{2+} და H_2O_2 -ონების თანაობისას, რომლებიც ყოველთვის არსებობენ ბუნებრივი სულფიდების გამოტუტვის ხსნარებში ამა თუ იმ რაოდენობით, უპირატესად წარიმართება კატალიზური დაშლის მიმართულებით. ტუტე ხსნარებში ჰიდროქსილ-იონები განაპირობებენ ფერმის დონის გადაადგილებას ზემოთ (ელექტროქიმიური პოტენციალი მცირდება), რითაც უზრუნველყოფენ სულფიდის ზედაპირული შრის გამდიდრებას ელექტრონებით. ასეთი ზედაპირისადმი მოლეკულურ ჟანგბადს აქვს დიდი სწრაფვა და წარმოქმნის მასთან მტკიცე ბმას. გაზრდილი გარე ელექტრონული სიმკვრივის ზემოქმედებით კოვალენტური ბმა – Zn -ის მოლეკულაში სუსტდება და იხლიჩება, რასაც შემდგომში მოჰყვება Zn -ის მოლეკულის წარმოქმნა. მოლეკულური ჟანგბადით ზედაპირის შევსების ხარისხის გაზრდის შესაბამისად, pH -ის აწევისას Zn -ის წყალამდე (Zn^{2+}) აღდგენის საერთო სიჩქარე გაიზრდება. Zn -მდე აღდგენის ასეთი მექანიზმი, ვფიქრობთ, მისაღებია წყალბადის ზეჟანგის მოლეკულების მიმართაც.

ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების დამოკიდებულებები ხსნარის pH -გან, რომლებიც შეესაბამება Zn -ის აღდგენას ორ- და ოთხ-ელექტრონიანი მექანიზმებით, გრაფიკულად ნაჩვენებია სურ. 3.4-ზე.

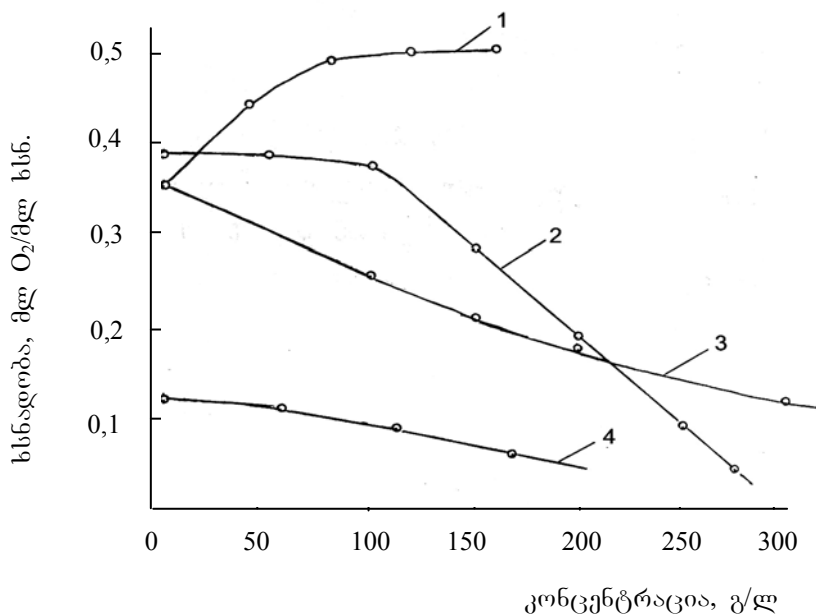


სურ. 3.4. სულფიდების და $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ სისტემის პოტენციალების ცვლილება ხსნარის pH -ზე დამოკიდებულებით 298 K და $P_{\text{O}_2} = 1$ ატ. დროს.
 1 – CuS , 2 – Cu_2S , 3 – FeS_2 , 4 – ბორნიტი [52]; 5 – ZnS [53]; 6 – $\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$,
 $a_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1 \text{ M}$; 7 – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$; 8 – $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$.

მრუდების შედარება გვიჩვენებს ტუტე ხსნარებში ემ-ის დაჟანგვისა და 2-ის აღდგენის შეუღლებულ რეაქციებს შორის პოტენციალთა სხვაობის მნიშვნელოვან გადაჭარბებას. გარდა ამისა, უნდა ვივარაუდოთ, რომ წყალხსნარებში 2 2 არსებობს მხოლოდ უმნიშვნელო რაოდენობით: ვინაიდან, როგორც ზემოთ აღინიშნა, მჟავა არეებში იგი კატალიზურად იშლება (4) განტოლების მიხედვით, ხოლო ტუტე არეებში – აღდგება დიდი სიჩქარით მაღალი ჟანგვითი უნარის გამო. ამიტომ, 2-ის აღდგენა 2 - მდე მჟავა ხსნარებში, თუმცა კი მიდის უფრო მაღალ პოტენციალებზე, ვიდრე ტუტე ხსნარებში, ჯამური პოტენციალი (3) და (4) მიმდევრობითი რეაქციებისა ტუტე არეებში იქნება უფრო დიდი.

ეს ვარაუდები დასტურდება ექსპერიმენტული მონაცემებით, რომლებიც მიღებულ იქნა დაკვირვებების შედეგად სხვადასხვა მკვლევარის მიერ სულფიდების ჟანგბადით დაჟანგვისას. მაგალითად, ბევრი მკვლევარი აღნიშნავს სიჩქარის გაზრდას მჟავა ხსნარებიდან ტუტე ხსნარებზე გადასვლისას. [54]-ის თანახმად, ბორნიტი, ისევე როგორც სპილენძის სხვა სულფიდები, იჟანგება და გამოიტუტება ძალიან სწრაფად და სრულად ტუტე ხსნარებში, განსხვავებით სხვა ხსნარებისაგან. ქალკოზინის [55-57] და კოველინის [54-58] ჟანგვითი გამოტუტვა ამიაკურ არეში მიმდინარეობს გაცილებით უფრო მაღალი სიჩქარით, ვიდრე მჟავა ან ნეიტრალურ არეებში. [59]-ის ავტორებმა დაადგინეს, რომ ჩუ ემ₂-ის ამიაკური გამოტუტვისას სპილენძი ხსნარში გადადის სრულად და მაღალი სიჩქარით უკვე 85-95^oჩ-ზე მაშინ, როცა მჟავა ხსნარებში შედარებით მაღალ ტემპერატურებზეც კი ქალკოპირიტი ქიმიურად ძალიან პასიური სულფიდია [60]. [61,62]-ის მონაცემებით, ქალკოპირიტის დაჟანგვა ამიაკურ ხსნარებში მიმდინარეობს 8-12-ჯერ უფრო სწრაფად, ვიდრე მჟავა ხსნარებში იმავე პარამეტრების დროს. დადგენილია [63], რომ ხსნარში პროტონების კონცენტრაციის გაზრდისას სფალერიტის დაჟანგვის სიჩქარე მიიღევა. გოგირდმჟავა ხსნარში თუთიის სულფიდის მეტისმეტად ნელი დაჟანგვის შესახებ აღნიშნავს ბიორლინგიც [64]. კონცენტრატების დაჟანგვის ხარისხზე ჰიდროქსილიონების ძლიერი გავლენის შესახებ მოწმობენ მოლიბდენიტის წნევის ქვეშ გამოტუტვის კვლევების შედეგები [54], რომელთა თანახმად, დაჟანგვის სიჩქარე უმცირესია ამიაკის ხსნარში, უფრო მაღალია სოდის ხსნარში და გაცილებით დიდია მწვავე ტუტის ხსნარში.

შევნიშნავთ, რომ ჟანგბადის წნევის ქვეშ სულფიდების დაჟანგვის სიჩქარის გაზრდა მჟავა არედან ტუტე არეში გადასვლისას ვერ აიხსნება ამ ხსნარებში O_2 -ის ხსნადობით. როგორც სურ. 3.5-ზეა ნაჩვენები, ჟანგბადის ხსნადობა განზავებულ მჟავა ხსნარებში მეტია და ეცემა როგორც მჟავას, ისე ტუტის კონცენტრაციის გაზრდისას. თუმცა, ნივთიერებების «100 გ/ლ-ზე მაღალი კონცენტრაციისას ხსნარებში ჟანგბადის ხსნადობა მეტია გოგირდმჟავა არეებში. გამონაკლისს წარმოადგენს ამიაკური ხსნარი, რომელშიც ჟანგბადის ხსნადობა იზრდება ამიაკის შემცველობის ზრდასთან ერთად.



სურ. 3.5. $NH_3(I)$, H_2SO_4 (2), $(NH_4)_2SO_4$ (3) და KOH (4) კონცენტრაციების გავლენა წყალში ჟანგბადის ხსნადობაზე. $P_{O_2}=20$ ატ; $t=110 \div 130^{\circ} C$ [24, 28]

სულფიდების დაჟანგვის კინეტიკის კვლევამ გამოავლინა სხვა, არანაკლებ საინტერესო დამოკიდებულებები. მაგალითად,

სარეაქციო არეში SO_4^{2-} -იონების დამატება ანელებს ძნშ-ის დაჟანგვის სიჩქარეს [65], მოლეკულური ჟანგბადის ელექტროდდგენის მსგავსად. ბევრი სულფიდის დაჟანგვისა

და α -ის აღდგენის პროცესებში α -ის პარციალურ წნევაზე დამოკიდებულება $\varphi < 0,6$ ვ დროს ვლინდება ერთი და იმავე ხარისხით – ამ რეაქციების სიჩქარეები იზრდება $P_{O_2}^{0,5}$ -ის პროპორციულად (ცხრილი 3.1). სულფიდების დაჟანგვის რეაქციების აქტივაციის ენერგიების დაბალი მნიშვნელობები ($\approx 20,9-50,2$ კჯ/მოლი), α -ის აღდგენისა და სულფიდებისათვის დამახასიათებელი დაჟანგვის რეაქციების სიჩქარეების ერთნაირი დამოკიდებულება ჟანგბადის პარციალურ წნევაზე $\varphi < 0,6$ ვ დროს ($n=0,5$) (სურ. 3.1), აგრეთვე სულფიდების α -ით დაჟანგვის სიჩქარეების მიახლოებული მნიშვნელობები მჟავა, ამიაკურ-კარბონატულ და ამიაკურ-სულფატურ ხსნარებში [58] საშუალებას იძლევა დავასკვნათ, რომ სულფიდების დაჟანგვის სიჩქარე განისაზღვრება მოლეკულური ჟანგბადის აღდგენის კინეტიკით. ამიტომ, რომ ჟანგბადი ძლიერ მჟანგავ თვისებებს სულფიდების მიმართ ავლენს მხოლოდ ტუტე ხსნარებში.

ცხრილი 3.1

ზოგიერთი სულფიდის დაჟანგვის კინეტიკური დამოკიდებულებები

სულფიდი	სარეაქციო არე	რეაქციის რიგი P_{O_2} -ის მიხედვით, n	E_a , კჯ/მოლი	შენიშვნა	ლიტერატურა
CuFeS ₂	მჟავა	0,5	21,5		[61]
CuFeS ₂	მჟავა	0,5	30,0		[60]
Cu ₂ S	მჟავა	0,5	40,6-47,7	Fe ³⁺ იონები	[66]
Cu ₂ S	NH ₃	0,5	31,4	არ არის	[58]
Cu ₂ S	მჟავა	0,5	47,7	- ,, -	[55]
შტეინი	მჟავა	0,5	47,3	- ,, -	[58]
ZnS	მჟავა	0,5	51,5	- ,, -	[67]
Ni ₃ S ₂	მჟავა	0,5	27,2	- ,, -	[68]
PbS	NaOH	0,5	26,4	- ,, -	[54]
Ag ₂ S	ტუტე	0,5	26,9	- ,, -	[65]

ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავებისათვის გამოყენებული ფერადი ლითონების სულფიდური კონცენტრატები, როგორც პოლიმეტალური, ისე სუფთა, გამოტუტვისას განსაზღვრული რაოდენობით ყოველთვის შეიცავენ რკინისშემცველ მინერალებს. ამ კონცენტრატების ჟანგვითი გამოტუტვისას მჟავა არეებში რკინა(II) გადადის ხსნარში, ხოლო ამიაკურ ან ტუტე არეებში – გამოილექება ჰიდრატირებული ოქსიდების სახით.

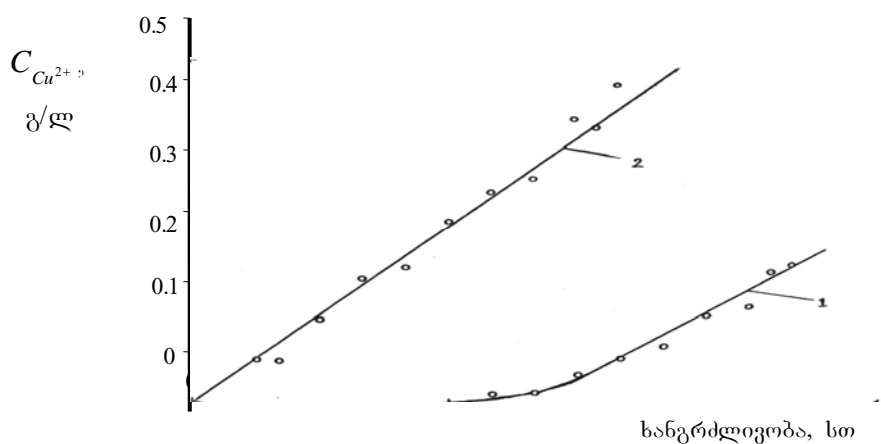
e^{3+}/e^{2+} სისტემის მაღალი ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი განაპირობებს ე(III)-ის წყალში ხსნადი მარილების ფართო გამოყენებას სულფიდების დაჟანგვის მიზნით ჰიდრომეტალურგიულ სქემებში. იმის გამო, რომ ე(III)-იონები ჰიდროლიზს განიცდიან P -ის შედარებით დაბალი მნიშვნელობებისას, მათი გამოყენება შესაძლებელია მხოლოდ მჟავა ხსნარებში.

ე(III)-იონების რეგენერირება მჟავა ხსნარებში, სავარაუდოდ, ხდება მოლეკულური ჟანგბადით ოთხელექტრონიანი მექანიზმით, რამდენადაც, როგორც ზევით იყო ნათქვამი, ამ სისტემებში e^{2+} -ის არსებობა ნაკლებად მოსალოდნელია. დადგენილია [60,69-71,72], რომ ე(II)-ის დაჟანგვის სიჩქარე ჟანგბადის პარციალური წნევის – P_{O_2} -ის პირდაპირ-პროპორციულია, ძლიერ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე ($\ln k = 73,7 - 3000/T$) და ეცემა მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას. მაშინ, როცა სულფიდების დაჟანგვის სიჩქარე დამოკიდებულია P_{O_2} -ზე 0,5 ხარისხში, ე(II)-ის დაჟანგვის რეაქციის პირველი რიგი P_{O_2} -ის მიხედვით, მიუთითებს, რომ ე(II)-იონების დაჟანგვა ჟანგბადით მიმდინარეობს უფრო დიდი სიჩქარით, ვიდრე სულფიდების დაჟანგვა.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, აგრეთვე იმის გათვალისწინებით, რომ მჟავა არეებში e^{2+}/e^{3+} სისტემის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი დაბალია და ე(III)-იონებს უკეთესი ადსორბციული შესაძლებლობები გააჩნიათ (როგორც მაღალი მუხტის და მცირე რადიუსის მქონე აქცეპტორს), შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კათოდური დეპოლარიზაცია სულფიდების წყალხსნარებში დაჟანგვისას ძირითადად ხდება ე(III)-იონებით. ლიტერატურაში ბევრგან დასტურდება პროცესის ასეთი მიმდინარეობა. ასე, მაგალითად [58]-ის ავტორებმა დაადგინეს, რომ ე(III)-იონების დამატება სარეაქციო არეში 4-6%-ის ოდენობით 6-ჯერ ზრდის სუფთა სფალერიტისა და კოველინის ჟანგბადით დაჟანგვის სიჩქარეს; სუფთა ჩუშ-ს დაჟანგვა მიდის ძალიან ნელა ჟანგბადის ატომოსფეროში და მნიშვნელოვნად ჩქარდება ე(III)-ის დამატებისას. [70]-ის თანახმად, ე(III)-იონების დამატება სარეაქციო არეში ზრდის ქალკობირიტის გახსნის სიჩქარეს 13%-ით. [73]-ის მონაცემებით, ბშ-ის დაჟანგვა e^{2+} -ის წნევის ქვეშ გოგირდმჟავა ხსნარებში მიმდინარეობს ძალიან ნელა რკინის(III) იონების გარეშე. [60]-ის თანახმად, ქალკობირიტის კონცენტრატის ავტოკლაფური გამოტუტვის კინეტიკის შესწავლისას ქალკობირიტის

დაჟანგვის სიჩქარე იზრდება მხოლოდ მას შემდეგ, რაც ხსნარში ე(III)-იონები გამოჩნდება.

ჰიდრომეტალურგიულ პროცესებში ე(III)-იონების უფრო მაღალ დაჟანგვის უნარს, მოლეკულურ ჟანგბადთან შედარებით, ადასტურებს ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემებიც (სურ.3.6). დაკვირვება ვაწარმოეთ ე(III) სულფატით და მოლეკულური ჟანგბადით ქალკობირიტის მონომინერალური ფრაქციის ($-63 \cdot 10^{-6} + 50 \cdot 10^{-6}$ მ) დაჟანგვის პროცესზე გოგირდმჟავა ხსნარში (დანართი 2). ქალკობირიტის დაჟანგვის ხარისხის მკვეთრი გაზრდა ჟანგბადის ატომოსფეროში (სურ. 3.6, მრუდი 1) განპირობებულია ე(III)-იონებით, რომლებიც წარმოიქმნებიან ქალკობირიტული ე(II)-იონების 2-ით დაჟანგვის შედეგად (დანართი 2, ცხრ. 2.1). მიუხედავად ე(III)-იონების მცირე კონცენტრაციებისა, e^{3+}/e^{2+} სისტემის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის სიდიდე (0,815 ვ) საკმარისად მაღალია ქალკობირიტის დასაჟანგად ($\varphi < 0,365$ ვ).



სურ. 3.6. ქალკობირიტის დაჟანგვის კინეტიკა მოლეკულური ჟანგბადით (1) და Fe(III)-იონებით (2) გოგირდმჟავას ხსნარში. $P_{O_2} = 1$ ატ; $C_{Fe_2(SO_4)_3} = 0,12$ M; $C_{He,SO_2} \approx 0,085$ M; $t = 22 \div 27^\circ C$.

წინა პარაგრაფში ვეცადეთ აგვეხსნა მიკროგალვანური ელემენტის წარმოქმნის მექანიზმი ელექტროლიტების წყალხსნარებში

პ- და დ-ელემენტების სულფიდების კონტაქტისას დამჟანგავებთან, რომელშიც ნახევრადგამტარული სულფიდი ასრულებს ხსნადი ანოდის როლს. ამ სისტემაში სულფიდის გახსნის სიჩქარე დამოკიდებულია ელემენტის ემპ-ზე, რომელიც განისაზღვრება სულფიდის და მისი დამჟანგავის – კათოდური დეპოლარიზატორის – ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალებით. ამ პროცესში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს სულფიდში გოგირდის დაჟანგვის ხარისხი.

როგორც ცნობილია, სულფიდში გოგირდი იმყოფება მინიმალური დაჟანგვის ხარისხის მდგომარეობაში, S^{2-} . სულფიდის ანოდური გახსნისას, სავარაუდოა, რომ სულფიდური გოგირდი იჟანგება საფეხურებრივად, გადასცემს ორ ელექტრონს კათოდურ დეპოლარიზატორს და გადადის მარტივი ნივთიერების მდგომარეობაში; გადავა რა ახალ ფაზაში (მყარში) და გამოეყოფა რა სულფიდის კარკასს, გოგირდი შემდგომში, დიდი ალბათობით, იჟანგება ქიმიური რეაქციით. მისი დაჟანგვის ხარისხი დამოკიდებულია პროცესის პირობებზე: არეს მჟავიანობაზე, ტემპერატურაზე, სისტემის ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალზე და სხვა ფაქტორებზე.

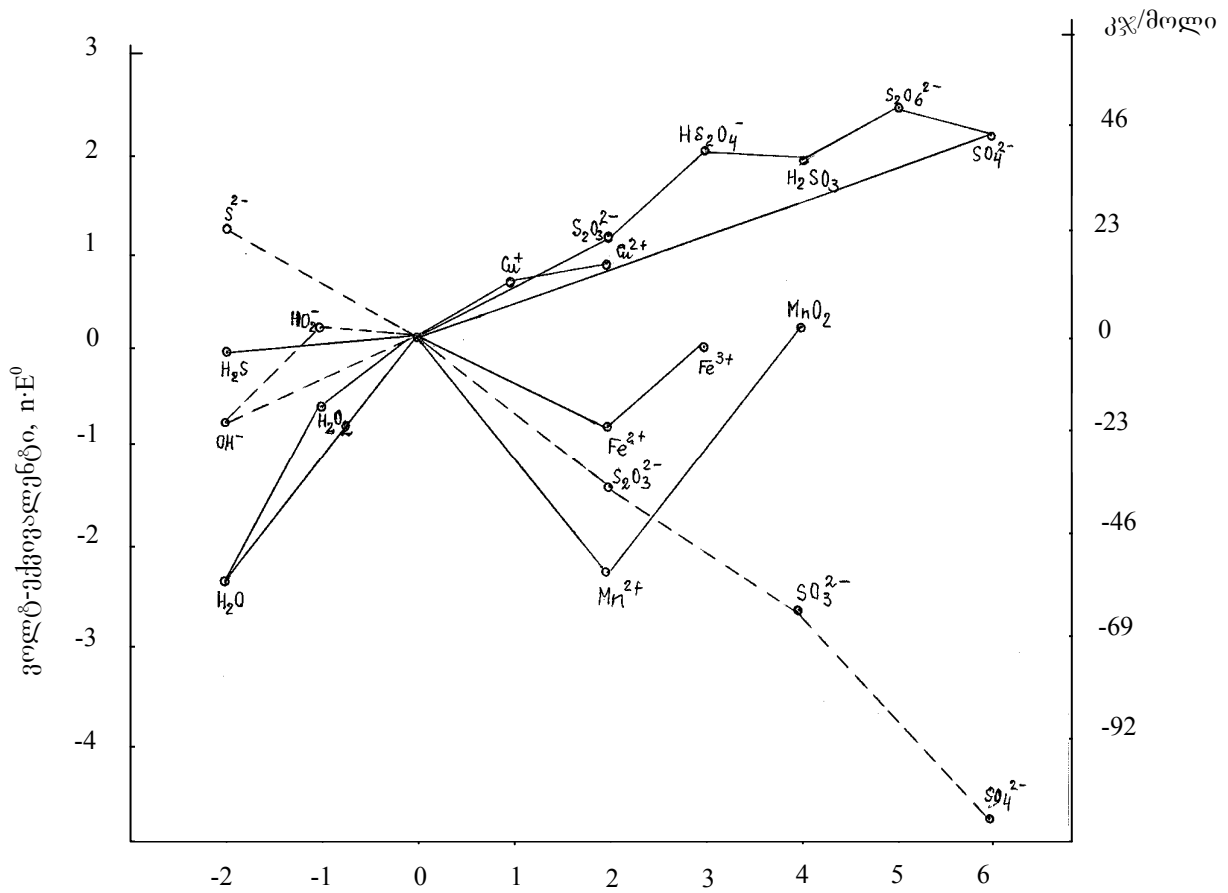
სულფიდების დაჟანგვის სტადიურობის და დაჟანგვის პირველ სტადიაზე ელემენტური გოგირდის წარმოქმნის შესახებ შემჟავებულ ხსნარებში აღნიშნავენ ს. სობოლი [54] და ფ. ხაბაში [74-75].

ასეთი ჰიპოთეტური მექანიზმი კარგად ეთანხმება ექსპერიმენტულ მონაცემებს, რომლებიც მიღებულ იქნა სულფიდების ჟანგვითი გამოტუტვისას სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების მქონე სისტემებში. მართლაც, ბევრი მკვლევარის მონაცემებით, სულფიდების გამოტუტვის დროს, დამჟანგავის ჟანგვითი უნარისაგან დამოუკიდებლად, მჟავა არეებში წარმოიქმნება სულფიდური გოგირდის დაჟანგვის ერთადერთი პროდუქტი – ელემენტური გოგირდი. ასე, მაგალითად, გოგირდი გამოიყოფა ე(III)-იონებით ქალკოპირიტის დაჟანგვისას [76-78]; სფალერიტისა და გალენიტის [63,84] ავტოკლავური გამოტუტვისას S^{2-} -ის არეში 120°C -ზე დაბალ ტემპერატურებზე ჟანგბადის წნევის ქვეშ; ბმ-ის გამოტუტვისას მმარმჟავა ამონიუმის ხსნარში [76] ჟანგბადის არეში, ჩუჩლ₂-ის ხსნარით ქალკოპირიტისა [85] და სპილენძ-თუთია-ტყვიის სულფიდური მადნის [86] გამოტუტვისას; აზოტმჟავათი კოველინისა [81] და ქალკოპირიტის [75] გამოტუტვისას; კონცენტრირებული გოგირდმჟავათი სულფიდების უმეტესობის გამოტუტვისას [81], ქლორიანი წყლით და კალიუმის ბიქრომატით

ქალკოპირიტის გამოტუტვისას; მოლიბდენიტის დაჟანგვისას ტუტე არეში ჰიპოქლორიტის განზავებული ხსნარით [81]; ელექტრული დენით – სხვადასხვა ძალის დენის გატარებისას (1-დან 30 მა-მდე) ქალკოპირიტულ ანოდში ტუტე, ამიაკურ და გოგირდმჟავა არეებში [90].

გოგირდის(0) დაჟანგვის პროცესის შესწავლამ უჩვენა, რომ პროცესის სიჩქარე ძლიერ არის დამოკიდებული არეს მჟავიანობაზე [87,88]. რაც უფრო მაღალია მჟავას კონცენტრაცია, მით უფრო ნელა იჟანგება გოგირდი. დაჟანგვისათვის ხელშემწყობი პირობები იქმნება ნეიტრალურ და ტუტე არეებში. [54,55]-ის თანახმად, ნეიტრალურ ხსნარებში გოგირდი სწრაფად იჟანგება 2მ^4 -მდე, ხოლო ამიაკურ ხსნარებში – გოგირდის დაჟანგვა მკვეთრად ჩქარდება. ტუტე არეში დაჟანგვისას, გოგირდი წარმოქმნის პოლითიონმჟავას ანიონებს გოგირდის სხვადასხვა დაჟანგვის ხარისხით. დაჟანგვის მაღალი სიჩქარის გამო ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში სულფიდების გამოტუტვისას ძნელია ელემენტური გოგირდის კვალის აღმოჩენა.

არეს გავლენა გოგირდის(0) ჟანგვადობაზე კარგად ჩანს ფროსტის დიაგრამაზე გოგირდისათვის მჟავა და ტუტე ხსნარებში (სურ. 3.7) [89]. იგი უჩვენებს, რომ გოგირდის გადასვლისას დაბალი დაჟანგვის ხარისხის მდგომარეობიდან უფრო დადებითში, ანუ (მ^2 -დან მ^6 -ში), სისტემის პოტენციალი მჟავა არეში იზრდება, ხოლო ტუტე არეში – ეცემა. ფროსტის დიაგრამა უჩვენებს, აგრეთვე, სულფიდების და გოგირდის დაჟანგვის რეაქციების სხვადასხვა დამჟანგავების აღდგენის რეაქციებთან შეთავსების თერმოდინამიკურ შესაძლებლობას. ამ სურათიდან გამომდინარეობს, რომ 2 -ის წნევის ქვეშ სულფიდური კონცენტრატების გამოტუტვისას მჟავა არეებში სულფიდების და გოგირდის(0) უფრო სავარაუდო დამჟანგავს წარმოადგენს ე(III)-ის იონები, ხოლო ტუტე ხსნარში – ჟანგბადი; ამასთან, ტუტე არეებში მათი დაჟანგვა მიდის გაცილებით ენერგიულად, ვიდრე მჟავა არეებში.



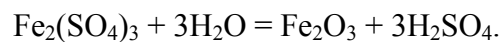
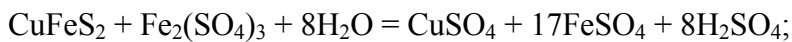
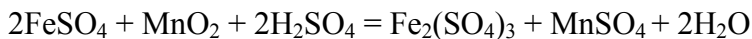
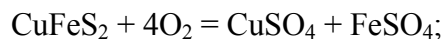
სურ. 3.7 ფროსტის დიაგრამა გოგირდის, სულფიდებისა და ზოგიერთი დამჟანგავისათვის მჟავა (-) და ტუტე (---) ხსნარებში

ამგვარად, რკინის (II,III)-იონების შემცველ სისტემებში სულფიდების დაჟანგვა ხორციელდება ე(III)-ის იონებით, ხოლო ჟანგბადი წარმოადგენს მათ რეგენერატორს. ამასთან, მჟავა არეებში მოლეკულური ჟანგბადი სულფიდების სუსტი დამჟანგავია (აღდგება 2 2-მდე), მაშინ, როცა ტუტე ხსნარებში იგი ენერგიულად ჟანგავს მათ (აღდგება 2 -მდე).

სულფიდების დაჟანგვა ჟანგვითი გამოტუტვისას ელექტროქიმიური მექანიზმით მიდის ელემენტურ გოგირდამდე. გოგირდის(0) შემდგომი დაჟანგვა ხდება ქიმიურად და განისაზღვრება პროცესის პირობებით: მჟავა არეებში იგი უკიდურესად ნელა ვითარდება, ხოლო ნეიტრალურსა და ტუტე ხსნარებში მიმდინარეობს მაღალი სიჩქარით.

3.3. FeSO₄-ის დაჟანგვა პიროლუზიტით გოგირდმჟავა არეში პროცესის კინეტიკა და სამრეწველო მოდელირების საკითხი

მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ჰიდრომეტალურგიული სქემა ჭიათურის მანგანუმის ოქსიდურ კონცენტრატთან ერთად ითვალისწინებს, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ქალკოპირიტის და მანგანუმის ოქსიდური კონცენტრატების ერთობლივ ავტოკლავურ გამოტუტვას. პროცესს ატარებენ 165 - 170⁰C-ზე ჟანგბადის წნევის ქვეშ, $P_{O_2}=3$ ატ, ხსნარის ინტენსიური მორევის ($Re \approx 0,2 \cdot 10^6$) პირობებში. სპილენძის სულფიდური და მანგანუმის ოქსიდური ფლოტოკონცენტრატების ერთობლივი ავტოკლავური გამოტუტვისას მიმდინარე რეაქციები, რომლებიც დაკავშირებულია ამ კონცენტრატების მთავარ შემადგენლებთან, შეიძლება, სავარაუდოდ, შემდეგი განტოლებებით გამოისახოს:



ამ რეაქციებიდან ქალკოპირიტის დაჟანგვა მოლეკულური ჟანგბადით და Fe(III)-იონებით საკმარისადაა შესწავლილი. დადგენილია [91-94] რომ, სუსტმჟავა არეში, 10-15 გ/ლ H₂SO₄, 120-185⁰C ტემპერატურულ ინტერვალში და $P_{O_2}=3$ ატ-ზე ქალკოპირიტის დაჟანგვა მიმდინარეობს კინეტიკურ არეში, სიჩქარე პროპორციულია ჟანგბადის პარციალური წნევისა 0,5 ხარისხში. აქტივაციის ენერჯის სიდიდე განსაზღვრულია 50-84 კჯოული/მოლი ზღვრებში.

ქალკოპირიტის დაჟანგვა Fe(III)-იონებით ასევე მიმდინარეობს კინეტიკურ არეში [95,96]. იგი არ არის დამოკიდებული ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე; აქტივაციის ენერჯია 70-84 კჯოული/მოლი-ის დიაპაზონშია, სხვადასხვა ლიტერატურული წყაროს მიხედვით. მაღალმჟავურ ხსნარებში ქალკოპირიტი იჟანგება ელემენტური გოგირდის(0) წარმოქმნით, მაღალ ტემპერატურებზე სუსტმჟავურ ხსნარებში, როცა $C_{Fe^{3+}}$ დაბალია (<1 გ/ლ), რკინა(III) მაინც რჩება ქალკოპირიტის ეფექტურ დამჟანგავად; მაშინაც კი, როცა თანაფარდობა

$C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ რიგისაა, $E^0 = 0,4$ ვ-ს, რაც თეორიულად საკმარისია ქალკოპირიტის დასაჟანგად ($E^0 = 0,364$ ვ).

რკინის დაჟანგვა პიროლუზიტით არასაკმარისადაა შესწავლილი. მიუხედავად ამ რეაქციის დიდი გამოყენებითი მნიშვნელობისა (თუთიის(II) ხსნარების გაწმენდა რკინის იონებისაგან, პიროლუზიტის მადნის გამოტუტვა მომწამლავი ხსნარებით და სხვა), საიმედო მონაცემები მისი სიჩქარის შესახებ ლიტერატურაში ვერ მოვიძიეთ. რამდენად მნიშვნელოვანია ამ რეაქციის როლი ქალკოპირიტის დაჟანგვის პროცესში, უცნობია. შესაბამისად, ძნელია ზემოთაღნიშნული ერთობლივი ავტოკლავური პროცესის სავარაუდო მექანიზმის აღწერაც. ამიტომ, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა პიროლუზიტისა და $FeSO_4$ -ის ურთიერთქმედების რეაქციის კინეტიკა გოგირდმჟავა ხსნარებში:



კვლევის მეთოდის შესახებ იხ. თავი II.

ცდების პირობები და შედეგები წამოდგენილია ცხრილში 3.2. მიღებული მონაცემები საშუალებას იძლევა გამოვყოთ (3.3.1) რეაქციის სიჩქარის შემდეგი განმსაზღვრელი ფაქტორები.

სიჩქარის მუდმივას – $K_{შედ}$ – დამოკიდებულებას ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე ჰიდროდინამიკური კრიტერიუმის $Re = 930-62800$ ინტერვალში, ანუ ლამინარული რეჟიმიდან ზომიერ ტურბულენტურ რეჟიმამდე არეში, აქვს მაჩვენებლიანი ხასიათი (სურ. 3.8 და 3.9) და აღიწერება განტოლებით $K_{შედ} = A_1 Re^{0,43}$. ექსპონენტას სიდიდე (0,43) აღმოჩნდა დიფუზიური მასაცვლისათვის დამახასიათებელ თეორიულ მნიშვნელობასთან (0,50) მიახლოებული სიდიდე [97]. ამასთან, Re -ის კრიტერიუმის ზემოთაღნიშნული მნიშვნელობებისათვის გამოთვლილი შერვუდის კრიტერიუმის სიდიდეები $Sh = K_{საშ} \cdot d/D = 450 \div 2850$, სადაც D დიფუზიის კოეფიციენტია, სრულიად შეესაბამებინა წყალში არაორგანული ნივთიერებების ფიზიკურ გახსნას [98].

ექსპერიმენტული მონაცემები (3.3.1) რეაქციის სიჩქარეზე ტემპერატურის გავლენის შესახებ ნაჩვენებია სურათზე 3.10. ემპირიულ განტოლებას, რომელიც აღწერს ტემპერატურულ დამოკიდებულებას $FeSO_4$ -ის პიროლუზიტით დაჟანგვის პროცესში, აქვს სახე:

$K_{საშ} = A_2 \exp(-12000)/RT = A_2 \exp(-1467/T)$, სადაც 12200 ჯ/მოლი არის რეაქციის აქტივაციის ენერგია. ეს სიდიდეც ასევე კარგად ეთანხმება მარტივი დიფუზიური პროცესების კინეტიკურ მახასიათებლებს [97].

FeSO₄-ის MnO₂-ით დაჟანგვის პროცესზე გოგირდმჟავას გავლენის ექსპერიმენტული მონაცემები აპროქსიმირებულია განტოლებით $K_{საშ} = A_3 C_{H_2SO_4}^{0,25}$ (სურ. 3.11), სადაც $C_{H_2SO_4}$ არის მჟავას შემცველობა ხსნარში, კმოლი·მ⁻³.

თუ შევაჯამებთ პროცესის ძირითადი განმსაზღვრელი ფაქტორების გავლენას (3.3.1) განტოლების მიხედვით, მივიღებთ:

$$dC_{Fe^{2+}} / d\tau = A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \cdot K_{საშ} \cdot \frac{S}{V} C_{Fe^{2+}} \cdot Re^{0,43} \cdot \exp(-1467/T) C_{H_2SO_4}^{0,25}, \quad (3.3.2)$$

სადაც სიჩქარის საერთო მუდმივას საშუალო მნიშვნელობა ტოლია

$$K_{საერთო} = A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \cdot K_{საშ} = 13,0 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma^{1,75} \cdot \text{კმოლი}^{0,25} \cdot \text{წმ}^{-1}.$$

რკინის(II) სულფატით პიროლუზიტის აღდგენის რეაქციის (3.3.1) განტოლებაში სტექიომეტრული კოეფიციენტების გათვალისწინებით, პიროლუზიტის გახსნის საერთო სიჩქარე $dq_{MnO_2} / d\tau$ (კმოლი·წმ⁻¹) განისაზღვრება გამოსახულებით:

$$\frac{dq_{MnO_2}}{d\tau} = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot S \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot Re^{0,43} \cdot \exp(-1467/T) C_{H_2SO_4}^{0,25}. \quad (3.3.3)$$

(3.3.1) რეაქციის სიჩქარეზე გოგირდმჟავას გავლენის შესწავლისას მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების რამდენადმე გადახრა საერთო მნიშვნელობებისაგან, როგორც ჩანს, გამოწვეულია იმით, რომ H₂SO₄-ის ტრანსპორტირების ან წარმოქმნილი რკინის(III) სულფატის არინების სიჩქარეები არ იყო საკმარისი. ამ ნაწილში უფრო ობიექტური დასკვნების გაკეთება, სამწუხაროდ, შეუძლებელია, რადგან არ არსებობს საიმედო მონაცემები დიფუზიის კოეფიციენტების შესახებ.

რკინის(II) სულფატის დაჟანგვის სიჩქარის წრფივი დამოკიდებულება Fe⁺²-ის კონცენტრაციაზე მარტივად აიხსნება (3.3.1) რეაქციის დიფუზიურ არეში მიმდინარეობით. რაც შეეხება სიჩქარის შემცირებას ხსნარში გოგირდმჟავას შემცველობაზე დამოკიდებულებით 1/4 ხარისხში, იგი საჭიროებს განმარტებას.

როგორც ცნობილია [99], ფიკის პირველი კანონის თანახმად, დიფუზიურ პროცესებში მასაგადაცემის სიჩქარე მოსაზღვრე ლამინარულ შრეში მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული

მორეაგირე ნივთიერებების დიფუზიის კოეფიციენტებზე. დამყარებული სტაციონარული პროცესის დროს იგი გამოისახება განტოლებით:

$$-dq/d\tau = \frac{DS}{\delta} (C_s - C_r)$$

მეორეს მხრივ, ფიზიკურ-ქიმიური ჰიდროდინამიკის თეორიის თანახმად, მბრუნავი დისკისათვის [100], მოსაზღვრე დიფუზიური შრის სისქის განმსაზღვრელი ძირითადი სიდიდე ასევე არის დიფუზიის კოეფიციენტი:

$$\delta = 0,65 \cdot D^{0,33} \cdot \gamma^{0,16} \cdot n^{-0,5} \tag{3.3.4}$$

ამ განტოლებებიდან გამომდინარე, დიფუზიის კოეფიციენტის $K_{საშ}$ -ზე დამოკიდებულებას ექნება შემდეგი სახე:

$$D = 0,52 \cdot k_{საშ}^{1,5} \cdot \gamma^{0,25} \cdot n^{0,75} \cdot m^{1,5} \tag{3.3.5}$$

სადაც m არის რეაქციის სტექიომეტრული კოეფიციენტი.

ექსპერიმენტული მონაცემების გრაფიკულმა ანამორფოზამ კოორდინატთა სისტემაში $საშ - \sqrt{n}$ უჩვენა წრფივი დამოკიდებულება რეაქციის სიჩქარის მუდმივასა და დისკის ბრუნვის სიხშირის კვადრატულ ფესვს შორის (სურ.3.12), რაც გამოყენებული იქნა $საშ$ -ს საშუალო მნიშვნელობების საპოვნელად.

ცხრილი 3.2

პირობულიტით ემ 4-ის დაქანგვის პირობები და სიჩქარის მუდმივების მნიშვნელობები

ნიმუშის №	შემცველობა ხსნარში, კმოლი მ ³		შ 1 0 ⁶ , მ ²	V 10 ³ , მ ³	ტ, 0 ⁶	ღე	დაქანგვის სიჩქარის მუდმივები		
	ემ 4	2შ 4					10 ⁻⁵ , მ ³ წმ ⁻¹	სა შ. 1 0 ⁻⁵ , მ ³ წ ⁻¹	საერო ო. 10 ⁻⁵ , მ ³ წ ⁻¹
1	0.3681	0.1968	1020	0.3	25	930	4.28	1.26	13.7
1	0.3681	0.1968	1080	0.3	24	1410	4.54	1.26	11.6
1	0.3681	0.1968	1460	0.3	24	12740	15.8	3.24	11.6
1	0.1869	0,2039	1600	0.3	25	39040	30.3	5.68	12.3

1	0.3681	0.1968	1423	0.3	24	41360	28.7	6.05	13.4
1	0.1599	0.2070	1435	0.3	25	44870	27.6	5.77	11.7
1	0.3681	0.1968	1424	0.3	24	62800	31.6	6.68	12.1
1	0.3760	0.2090	1442	0.3	45	44550	40.0	8.32	12.4
1	0.1769	0.2101	1458	0.3	45	44550	43.1	8.87	13.2
1	0.1791	0.2101	1455	0.3	70	44550	56.3	11.6	12.4
1	0.1400	0.2090	1387	0.3	93	44550	78.9	17.1	13.9
1	0.1581	0.2080	1387	0.3	93.5	44550	75.1	16.2	13.1
3	0.0252	0.0336	1141	1.8	25	36094	2.26	3.57	12.5
4	0.0251	0.0336	1706	1.8	25	39038	4.16	4.39	14.9
3	0.0363	0.0887	1141	1.8	25	36094	2.43	3.83	10.6
4	0.0231	0.0887	1683	1.8	25	36094	3.65	3.90	10.8
2	0.1800	0.1234	992	0.3	25	38980	17.1	5.56	13.6
3	0.0269	0.1264	1193	1.8	25	36094	3.20	4.83	12.2
4	0.0206	0.2090	1701	1.8	25	37550	6.27	6.63	14.5
3	0.0261	0.2101	1141	1.8	25	36094	3.58	5.64	12.5
3	0.0274	0.4721	1195	1.8	25	36094	4.65	7.00	12.7
3	0.0236	0.9350	1179	1.8	25	33264	5.80	9.00	14.2
1	0.1689	0.9687	1600	0.3	25	39430	36.0	6.75	9.8
3	0.0265	1.8762	1160	1.8	25	39094	6.96	10.8	13.9
2	0.1825	0.1254	1498	0.3	25	38980	29.3	5.87	14.4
2	0.2059	0.7179	1467	0.3	25	39430	31.7	6.48	10.2

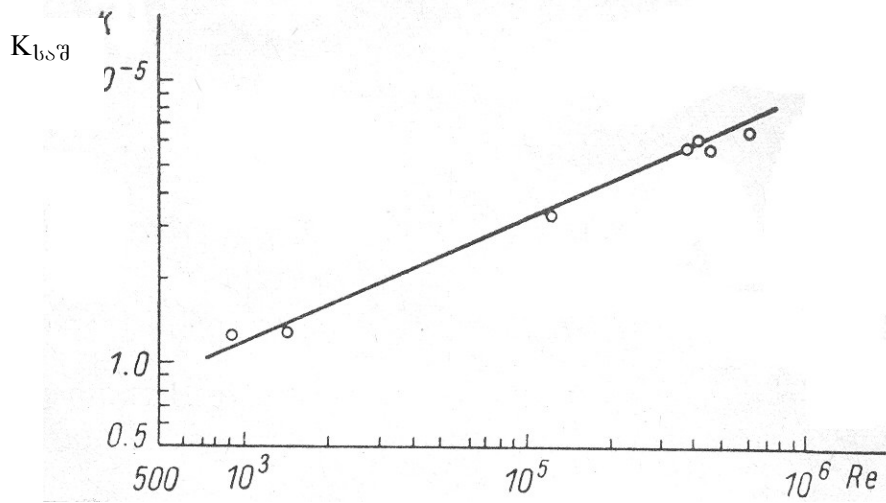
საშუალო 13.0

$C_{Fe^{2+}}$,
კგ·მ⁻³

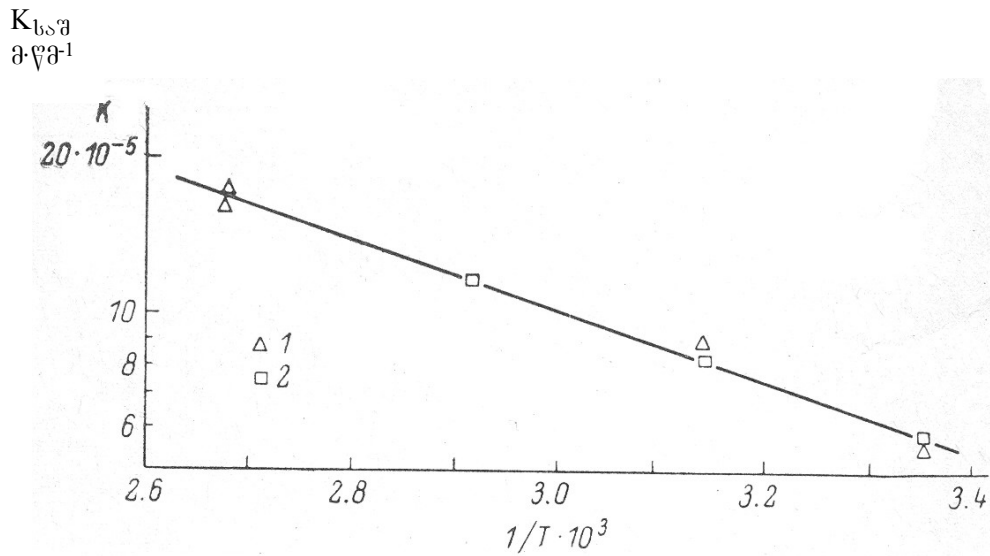
ხანგრძლივობა,

სურ. 3.8. Fe^{2+} შემცველობის დამოკიდებულება ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე (Re) 298 K და $C_{H_2SO_4} \approx 0,2 M$ დროს:

Re: 1 – 930; 2 – 1410; 3 – 12740; 4 – 39040; 5 – 41360; 6 – 62870



სურ. 3.9. FeSO_4 -ის პიროლუზიტით დაუანგვის სიჩქარის მუდმივას $K_{საშ}$ (მ·წმ⁻¹) დამოკიდებულება ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე. 298 K, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0,2 \text{ M}$

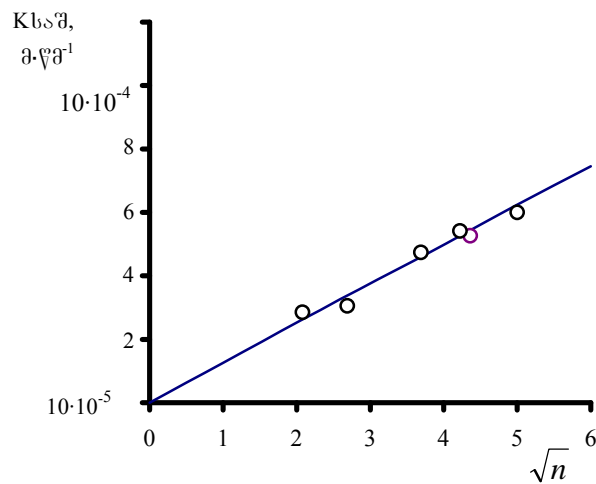


სურ. 3.10. პიროლუზიტით FeSO_4 -ის დაუანგვის სიჩქარის მუდმივას $K_{საშ}$ (მ·წმ⁻¹) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (K) $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0,2 \text{ M}$ და $Re = 44550$ დროს $C_{\text{Fe}^{2+}}$, კგ·მ⁻³: 1 – 9, 9, 10. 2 – 20, 21

$K_{საშ}$,
მ·წმ⁻¹

$$C_{H_2SO_4}, \text{ კმოლი}\cdot\text{მ}^{-3}$$

სურ. 3.11. პიროლუზიტით $FeSO_4$ -ის დაჟანგვის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება ხსნარში გოგირდმჟავას შემცველობაზე 298 K, $Re \approx 39\ 000$.
 $C_{Fe^{2+}}, \text{ კგ}\cdot\text{მ}^{-3}$: 1 – 1,2. 2 – 9,10.

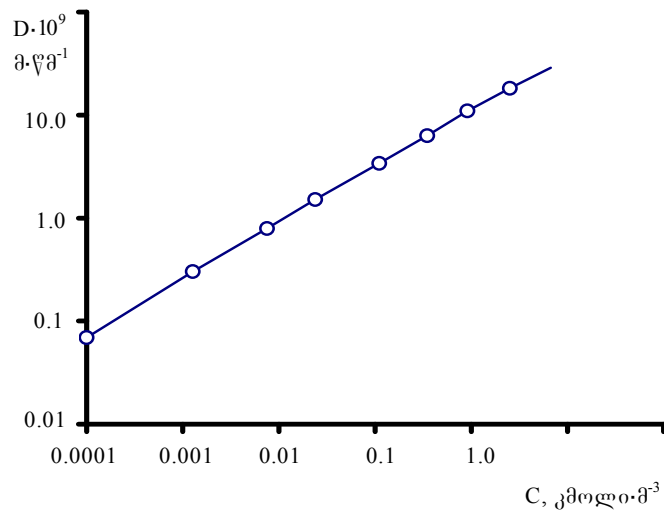


სურ. 3.12. დისკის ბრუნვის სიხშირის გავლენა რკინის(II) სულფატის პიროლუზიტით დაჟანგვის სიჩქარის მუდმივაზე 0,2 M H_2SO_4 და 298 K დროს

(3.3.5) განტოლების მიხედვით განსაზღვრული H_2SO_4 -ის დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობების მათემატიკური დამუშავებით (სურ. 3.13) მოვახდინეთ გოგირდმჟავას კონცენტრაციასა და დიფუზიის კოეფიციენტს შორის ფუნქციონალური დამოკიდებულების აპროქსიმაცია გამოსახულებით:

$$D = 2,94 \cdot 10^{-9} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,38}$$

იმავე განტოლებით განსაზღვრული რკინის(II) სულფატის დიფუზიის კოეფიციენტი შეადგენს $0,74 \cdot 10^{-9}$ მ²/წმ $C_{\text{FeSO}_4} = 1$ კმოლი/მ³-ის დროს. დიფუზიის კოეფიციენტების შეპირისპირება $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{FeSO}_4} = 1$ კმოლი/მ³ შემცველობისას უჩვენებს, რომ მორეაგირე ზედაპირისაკენ H₂SO₄-ის დიფუზია მიმდინარეობს 4-ჯერ უფრო სწრაფად, ვიდრე რკინის(II) სულფატისა. ეს გარემოება ხსნის გოგირდმჟავას წილადურ მაჩვენებელს (3.3.3) განტოლებაში და იძლევა საფუძველს დავასკვნათ, რომ (3.3.1) რეაქციის მიმდინარეობისას დიფუზიური ხასიათი თანაბარი ძალით ვლინდება როგორც რკინის(II) სულფატის, ისე გოგირდმჟავას მიხედვით ჩვენს მიერ შესწავლილი პარამეტრების დიაპაზონში.



სურ. 3.13. გოგირდმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე 20⁰C დროს

ამგვარად, რკინის(II) სულფატის პირობებით დაქანგვა გოგირდმჟავა არეში შესწავლილ დიაპაზონში მიმდინარეობს დიფუზიურად და მორევის ინტენსივობის, ტემპერატურისა და ხსნარის მჟავიანობის მუდმივობის დროს ხასიათდება პირველი რიგის კინეტიკური განტოლებით. შეპირისპირებულ პირობებში პირობებით გახსნის სიჩქარე რკინის(II) სულფატის შემჟავებულ ხსნარებში არის მარტივი არაორგანული ნივთიერებების

წყალში გახსნის სიჩქარის რიგის და პროცესის კინეტიკური კანონზომიერებანი შეიძლება აღწეროს ფიზიკური მოდელირების ჩვეულებრივი განტოლებებით.

როგორც ცნობილია [97], მსგავსების თეორიის დებულებების გამოყენებით შესაძლებელია მასაცვლის პროცესების სამრეწველო რეალიზაციის განხორციელება რეაქციების რაოდენობრივი დამოკიდებულებების სრული იგივეობით. [98]-ის თანახმად, ფიზიკური თვისებებისა და გეომეტრიული ზომების მსგავსების სიმპლექსების მსგავსობის პირობებში, რეინოლდსის კრიტერიუმის მნიშვნელობების $0,1 \div 1 \cdot 10^6$ დიაპაზონში, დიფუზიური პროცესების კინეტიკა აპროქსიმირებულია მსგავსების კრიტერიალური განტოლებით:

$$Sh = 25 + 2,5 Re^{0,65}. \quad (3.3.6)$$

ეს დამოკიდებულება ერთმანეთთან აკავშირებს დიფუზიური მასაცვლისა და მორევის ინტენსივობებს და იძლევა რეაქციების კინეტიკური თავისებურებების აღწარმოების საშუალებას ნებისმიერ მასშტაბში.

ზემოთ ნაჩვენებია იყო, რომ ზომიერად განვითარებული ტურბულენტობის პირობებში ($Re \approx 1 \div 6 \cdot 10^4$) $FeSO_4$ -ის დაჟანგვის სიჩქარე პირობულუზიტით გოგირდმჟავა ხსნარებში განისაზღვრება მასაგადაცემით მიმდებარე ლამინარულ შრეში. კრიტერიალური დამოკიდებულება $Sh=f(Re)$ ჰიდროდინამიკური რეჟიმის ზემოთაღნიშნულ დიაპაზონში სრულადაა შეპირისპირებული დიფუზიური მაკროსკოპული კინეტიკის საერთო განტოლებასთან (3.3.6) (ნახ. 3.14). ეს გარემოება მიუთითებს, რომ მორევის ინტენსივობის ზემოთ დადგენილი გავლენა დიფუზიური მასაცვლის ინტენსივობაზე ვრცელდება ჰიდროდინამიკური რეჟიმის შესწავლილი დიაპაზონის მიღმაც, რაც იძლევა საშუალებას გაფართოებულ იქნას (3.3.5) კინეტიკური განტოლების განსაზღვრის არე და ადვილად განხორციელდეს იმ სამრეწველო აპარატების მუშაობის მოდელირება, რომლებიც უზრუნველყოფენ არეს მაღალ ტურბულენტობას კონსტრუქციების სრული გეომეტრიული მსგავსების დროს.

სურ. 3.14. მორევის ინტენსივობის გავლენა დიფუზიური მასაცვლის ინტენსივობაზე FeSO_4 -ის დაჟანგვისას პიროლუბიტით 298 K და $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0,2 \text{ M}$ დროს (მრუდი 1);

$$\text{Sh} = 25 + 2,5 \text{ Re}^{0,65} \text{ (მრუდი 2).}$$

მსგავსების თეორიის თანახმად, სიჩქარის მუდმივების ცალსახობის მიღწევისათვის სარეველიან რეაქტორებში ტექნოლოგიური მასალის ფიზიკური თვისებების იგივეობის დროს, საკმარისია ორი ძირითადი პარამეტრის შეფასება, მაგალითისათვის ეს შეიძლება იყოს სარეველას ბრუნვის სიხშირე (n) და სარეველას დიამეტრი (d) [98]. ინვარიანტობის პირობებში რეაქციის სიჩქარის მუდმივები მოცემული (K_1) და მსგავსი (K_2) სისტემებისათვის $K_1=K_2 = \text{idem}$; გაშლილი ფორმით კინეტიკური დამოკიდებულების განტოლებიდან გვაქვს:

$$n_2 = n_1 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^{\frac{1-2m}{m}}, \text{ სადაც } m=0,65. \text{ პიროლუბიტით } \text{FeSO}_4\text{-ის დაჟანგვის სიჩქარის შედარებითი}$$

შეფასებისათვის განვიხილოთ MnO_2 -ის გახსნის შემთხვევა ტურბინული სარეველათი აღჭურვილ სამრეწველო აპარატში, როცა სიჩქარის მუდმივა ტოლია $K_1 = K_2 = 10,8 \cdot 10^{-5} \text{ x მ}\cdot\text{წმ}^{-1}$. ნორმალის მიხედვით შევარჩიეთ რეაქტორი ნომინალური მოცულობით $V = 12,5 \text{ მ}^3$; მისი სარეველას დიამეტრი ტოლია $d=0,7 \text{ მ}$. ასეთი რეაქტორისათვის $n_2=11,73\text{წმ}^{-1}$, ანუ კინეტიკური მაჩვენებლების სრულ აღწარმოებას ადგილი ექნება სარეველას ბრუნვისას 11,73 ბრუნი/წმ-ში სიხშირით, რაც შეესაბამება განვითარებულ ტურბულენტურ დინებას რეინოლდსის კრიტერიუმის მნიშვნელობით $\text{Re} \approx 0,6 \cdot 10^6$. სარეველიანი სამრეწველო ავტოკლავები ხასიათდებიან ხსნარის მორევის მაღალი ინტენსივობით, რეინოლდსის მოდიფიცირებული რიცხვით $\text{Re}_a = 0,2 \div 2,7 \cdot 10^6$. ჰიდროდინამიკური ნაკადის ეს დიაპაზონი მოიცავს

ზემოთაღნიშნული, მოდელირებისათვის გამოთვლილი რეინოლდსის კრიტერიუმის მნიშვნელობასაც. მაშასადამე, სპილენძის და მანგანუმის კონცენტრატების ერთობლივი გამოტუტვის სამრეწველო ავტოკლავებშიც, ნაკადის განვითარებული ტურბულიზაციით, FeSO_4 -ის დაჟანგვა პიროლუზიტით განხორციელდება დიფუზიური დამუხრუჭებით. ვინაიდან ერთობლივი გამოტუტვისას ავტოკლავში ოპტიმალური რეჟიმის პირობებში ($165\text{-}175^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2}=3$ ატ) რკინის(III) რეგენერაცია ჟანგბადით მიმდინარეობს გაცილებით ნელა, ვიდრე პიროლუზიტით, ცხადია, რომ ქალკოპირიტის დაჟანგვის პროცესში MnO_2 -ის მონაწილეობა მნიშვნელოვანია. ამას ადასტურებს ერთობლივი ჟანგვითი გამოტუტვის კინეტიკის შესასწავლად ჩატარებული კვლევების შედეგები [101], რომლის თანახმად, ქალკოპირიტული კონცენტრატის გამოტუტვის ხანგრძლივობა მცირდება 7-8 საათამდე, ნაცვლად 10-12 საათისა, რაც საჭირო იყო კირთან ერთად გამოტუტვისას [102].

3.4. გოგირდმჟავა ხსნარებში ქალკოპირიტული კონცენტრატების მაღალტემპერატურული ჟანგვითი გამოტუტვის შესაძლო მექანიზმი და რეკომენდაციები მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადასამუშავებლად

არსებული ლიტერატურული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება, რომ კ- და დ- ელემენტების სულფიდების ნახევრადგამტარული მდგომარეობა შეიძლება განხილული იქნეს როგორც განმსაზღვრელი ფაქტორი მათი დაჟანგვისას ელექტროლიტების წყალხსნარებში. ხსნარის იონური შედგენილობის ცვლილებით შეიძლება ვცვალოთ ფერმის დონის მდებარეობა გამტარობისა და სავალენტო ენერგეტიკული ზონების მიმართ სულფიდის ზედაპირულ შრეში, ანუ სულფიდში ელექტრონის რეაქციისუნარიანობა. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ხსნარის კ გამოყენებულ იქნას ამა თუ იმ სულფიდის დაჟანგვის პროცესის მიმართულებისა და სიჩქარის სიდიდის რეგულირებისათვის. მაგალითად, გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გაზრდა ხელს უშლის ქალკოპირიტის სრულ დაჟანგვას (SO_4^{2-} -მდე) და ხელს უწყობს მის დაჟანგვას ელემენტურ გოგირდამდე, $S(0)$. მაშასადამე, ქალკოპირიტის გამოტუტვა სულფატების სრული გამოსავლით უნდა წარიმართოს დაბალი მჟავიანობისას, ანუ ნეიტრალიზატორის თანაობისას, ხოლო ელემენტური გოგირდის მისაღებად – პირიქით, მჟავას კონცენტრაციის გაზრდით სარეაქციო არეში, რაც დასტურდება კიდევ პრაქტიკულად.

მჟავას კონცენტრაცია გავლენას ახდენს ჩუ ემ₂-ის დაჟანგვის კინეტიკაზეც. სისტემაში დამჟანგველების – 2 და ე(III)-ის – არსებობისას, სავარაუდოა, უფრო ადვილად მოხდეს სულფიდის დაჟანგვა ე(III)-ით, ვიდრე 2-ით, რომელსაც, როგორც 2-ის აღდგენის კინეტიკის შესახებ არსებული ლიტერატურული მონაცემების ანალიზმა უჩვენა, მხოლოდ ატომურ მდგომარეობაში აქვს ემ₂-ის დაჟანგვის უნარი. იქედან გამომდინარე, რომ ე(II)-ის დაჟანგვა ჟანგბადით ხდება უფრო სწრაფად, ვიდრე ემ₂-ის, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მოლეკულური ჟანგბადის «მტკიცე» აქცეპტორული ბმა სულფიდთან არ ხორციელდება მჟავურ არეში (ნახევრადგამტარის დადებითად დამუხტულ ზედაპირზე მცირდება ზედაპირის აქცეპტორული ბმით დაკავშირებული ნაწილაკების რიცხვი) და, შესაბამისად, არც ატომებად მისი დახლეჩა. ამრიგად,

სისტემაში ე(III)-იონების თანაობისას სულფიდების დაჟანგვა ხორციელდება ე(III)-იონებით, ხოლო γ -ით ხდება მათი რეგენერირება.

მოლეკულურ ჟანგბადთან შედარებით, Fe(III)-იონების მაღალ ჟანგვით უნარზე მიუთითებს მონაცემები, რომლებიც მივიღეთ ქალკოპირიტის მონომინერალური სინჯის დაჟანგვისას მოლეკულური ჟანგბადით და $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ით.

ქალკოპირიტის და მანგანუმის ჟანგეული კონცენტრატების ერთობლივი ავტოკლავური გამოტუტვის პროცესში პიროლუზიტის ფუნქციის გარკვევის მიზნით გოგირდმჟავა ხსნარებში პიროლუზიტით ემ 4-ის დაჟანგვის კინეტიკის შესწავლამ უჩვენა, რომ ემ 4-ის პიროლუზიტით დაჟანგვა გოგირდმჟავა არეში მიმდინარეობს დიფუზიურად. კინეტიკური განტოლების განსაზღვრის არეს გაფართოებით შესაძლებელი გახდა დაგვედგინა, რომ დიფუზიურ დამუხრუჭებას ადგილი ექნება პროცესის რეალიზაციისას სამრეწველო ავტოკლავებშიც, თუმცა ისინი ხასიათდება ხსნარის ნაკადის მაღალი ინტენსიურობით ($u \approx 10^6$). მიუხედავად ამისა, იმის გამო, რომ ერთობლივი გამოტუტვისას ავტოკლავში ე(III) იონების რეგენერაცია ჟანგბადით მიმდინარეობს გაცილებით ნელა, ვიდრე პიროლუზიტით, ქალკოპირიტის დაჟანგვის პროცესში γ -ის როლი მეტად მნიშვნელოვანია.

მეორეს მხრივ, ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ქალკოპირიტი იჟანგება უპირატესად პიროლუზიტის ხარჯზე, მასთან ერთად იჟანგება პირიტიც, რომლის შემცველობას ქალკოპირიტულ კონცენტრატებში მზარდი ტენდენცია ახასიათებს მადნების გაღარიბების გამო. მაშასადამე, ამ სულფიდების დაჟანგვით ავტოკლავური გამოტუტვისას მაღალ ტემპერატურაზე ($t=165-170^\circ\text{K}$), ჟანგბადის წნევის ქვეშ ($P_{\text{O}_2} \geq 3$ ატ) მიღებული გოგირდმჟავა გამოიყენება ჭიათურის ოქსიდური კონცენტრატის გამოსატუტად და ნმ 4-ის წყალხსნარის მისაღებად, რაც რა თქმა უნდა, არარენტაბელურია.

აღსანიშნავია ისიც, რომ სპილენძის და მანგანუმის კონცენტრატების ერთობლივად გამოტუტვის შედეგად მყარი ფაზის გამოსავალი მაღალია, რაც, რკინის ოქსიდებთან ერთად, ქმნის დამატებით სირთულეებს ავტოკლავური კვებიდან კეთილშობილი ლითონების (უ, გ) ამოწვლილვის შემთხვევაში.

საბოლოოდ, ჩატარებული კვლევებიდან გამომდინარე, დადგენილ იქნა, რომ მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავება უფრო რაციონალური იქნება იმ შემთხვევაში, როცა:

- ა) ქალკოპირიტული კონცენტრატის გახსნის შედეგად მოხდება სპილენძის და რკინის სრული დაცილება მათი სხვადასხვა ფაზაში განაწილებით, კერძოდ, სპილენძისა – მყარ ფაზაში, რკინისა – თხევად ფაზაში;
- ბ) რკინის(II) სულფატური მჟავური ხსნარი გამოყენებული იქნება მანგანუმის ჟანგეული კონცენტრატის გამოსატუტად ცალკე პროცესის სახით;
- გ) სულფიდური გოგირდი დაიჟანგება SO_4^{2-} -მდე მხოლოდ იმ რაოდენობით, რაც საჭიროა ჩუმ 4-ის წარმოსაქმნელად; ხოლო მისი ჭარბი რაოდენობა გამოიყოფა ელემენტური ფორმით. სელექციურად დაიჟანგება ჩუმ ეშ₂ და არ დაიჟანგება პირიტი, რომელიც არის ჭარბი რკინის(II, III) და 2შ 4-ის მთავარი წყარო სქემის ტექნოლოგიურ ნაკადებში.

თავი IV. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავება მარილოვანი გამოტუტვის გამოყენებით

მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს ნედლეულის რაციონალური გადამუშავების მიზნით, რომელიც მეცნიერული ანალიზის საფუძველზეა შედგენილი და წარმოდგენილია III თავში, პასუხობს ქალკობირიტული კონცენტრატების მარილოვანი გამოტუტვის მეთოდი სპილენძის სულფატის გამოყენებით.

ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავების ტექნოლოგიები სპილენძის სულფატის გამოყენებით ცნობილია (იხ. თავი I). ერთ-ერთი პირველი ქარხანა ამ მეთოდის გამოყენებით 1970-იანი წლებიდან ამოქმედდა Sherritt Cominco-ს მიერ. ამ პროცესებში სათავო ოპერაციაა ქალკობირიტული კონცენტრატის გამოტუტვა CuSO_4 -ის მჟავური ხსნარით, რომლის შედეგად მიიღება სპილენძის მეორადი სულფიდების (Cu_{2-x}S ზოგადი ფორმულით) ნალექი და FeSO_4 -ის ხსნარი. ქალკობირიტული კონცენტრატების მარილოვან გამოტუტვას CuSO_4 -ის წყალხსნარით ატარებენ $160-180^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე მოლური თანაფარდობისას $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2 = 0.85/1$. სპილენძის სულფიდური ნალექის გადასამუშავებლად იყენებენ ჟანგვით გამოტუტვას გოგირდმჟავა არეში, რომლის დროსაც სულფიდური გოგირდი იჟანგება ელემენტურ ფორმამდე, სპილენძი (II) გროვდება ხსნარში, ხოლო ქალკობირიტის რკინა გადადის ოქსიდში. მომდევნო სტადიაზე ხდება სპილენძის ამოწვლილვა ხსნარიდან ელექტროლიზით. FeSO_4 -ის ხსნარში რკინას(II) ჟანგავენ და გამოყოფენ იაროზიტის $[\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ სახით. ამ დროს H_2SO_4 ნაწილობრივ რეგენერირდება. პირიტი არ იხსნება ავტოკლავური გამოტუტვების სტადიებზე და რჩება ნალექში, რომლიდანაც ფლოტაციით აცილებენ რკინის ჰიდრატს და ფუჭ ქანს, ხოლო შემდეგ გამოყოფენ ელემენტურ გოგირდს. სქემა შეკრულია და ხასიათდება მაღალი ეკონომიკური ეფექტით პირომეტალურგიულ ვარიანტთან შედარებით. თუმცა, გამოტუტვის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები დაბალია: სპილენძის ამოწვლილვა შეადგენს $\sim 87-90\%$, გოგირდის – $87-85\%$; გაძნელებულია S(0)-ის ამოწვლილვა ნალექიდან მასში წვრილდისპერსული რკინის ოქსიდის არსებობის გამო. ამ ხარვეზების მიზეზია მარილოვანი გამოტუტვის რეჟიმი, რომელიც გამოყენებულია ქალკობირიტული კონცენტრატების გადამუშავებისას. იგი ვერ უზ-

რუნველყოფს ქალკოპირიტის სრულ დაშლას; ქალკოპირიტი რჩება მყარ ფაზაში სპილენძის მარტივ სულფიდებთან ერთად, სპილენძის სულფიდური კვების ჟანგვითი გამოტუტვისას ნაწილობრივ იჟანგება პირიტთან ერთად; Fe(II) გადადის ხსნარში და აბინძურებს მთელ ტექნოლოგიურ სქემას. შუალედური ტექნოლოგიური ხსნარები შეიცავს 5-35 გ/ლ რკინას. ასეთი ოდენობით რკინის იონების შემცველობა ძლიერ ამცირებს სპილენძის ამოწვლილვის ტექნოლოგიურ მაჩვენებლებს, ხოლო მარილოვანი გამოტუტვის სტადიაზე ამცირებს ძირითადი მოწყობილობების წარმადობას და განაპირობებს ხსნარების მოცულობების გაზრდას, რაც თავის მხრივ დაკავშირებულია დიდ ცირკულაციურ დატვირთვებთან.

ქალკოპირიტული კონცენტრატების CuSO_4 -ით მარილოვანი გამოტუტვის ტექნოლოგიური სქემის გაუმჯობესების მიზნით, შემდგომში მისი გამოყენებისათვის მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადასამუშავებლად, შევისწავლეთ ქალკოპირიტის მარილოვანი გამოტუტვის პროცესი CuSO_4 -ის გამოყენებით. კერძოდ, კვლევების მიზანი იყო მარილოვანი გამოტუტვის ისეთი რეჟიმის შერჩევა, რომელიც უზრუნველყოფდა რკინის სრულ დაცილებას სპილენძისაგან.

4.1. მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვა სპილენძის სულფატით

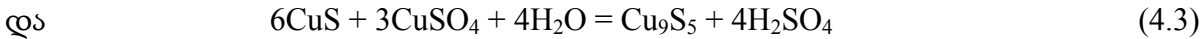
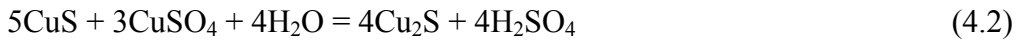
ცნობილია [1,2], რომ ქალკოპირიტის გამოტუტვისას გოგირდმჟავა არეში მაღალ ტემპერატურაზე სპილენძის სულფატით მიმდინარეობს ჩანაცვლების რეაქცია. პროცესი შეიძლება გამოისახოს განტოლებით:



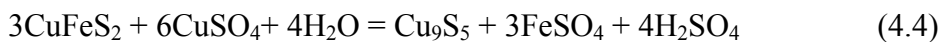
წარმოქმნილი კოველინი (CuS) ურთიერთქმედებს სპილენძის(II) სულფატთან და, სარეაქციო არეში მისი არსებობისას, გარდაიქმნება სპილენძის(I) სულფიდად – Cu_{2-x}S , რომელიც, პროცესის პირობებისაგან დამოკიდებულებით, შედგენილობის მიხედვით უახლოვდება დიგენიტს (Cu_9S_5) ან ქალკოზინს (Cu_2S). [3,4]-ის თანახმად, ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლისას, x -ის სიდიდე მერყეობს $0,15 > x > 0$ ზღვრებში. [2]-ის ავტორები,

რომლებმაც შეისწავლეს პროცესი 180-200°C ტემპერატურისას, ვარაუდობენ დიგენიტის წარმოქმნას; [3,4]-ის მონაცემებით კი, 180°C-ის ქვემოთ – წარმოიქმნება ქალკოზინი.

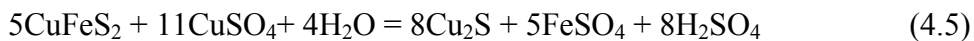
ამ დაკვირვების გათვალისწინებით, ქალკოზინის და დიგენიტის წარმოქმნის რეაქციები შეიძლება გამოისახოს განტოლებებით:



[2]-ის ავტორები გვთავაზობენ, ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლის საერთო რეაქცია გამოვსახოთ განტოლებით:



[3,4]-ის თანახმად კი, ქალკოპირიტის დაშლის რეაქცია სპილენძის სულფატით აღიწერება განტოლებით:

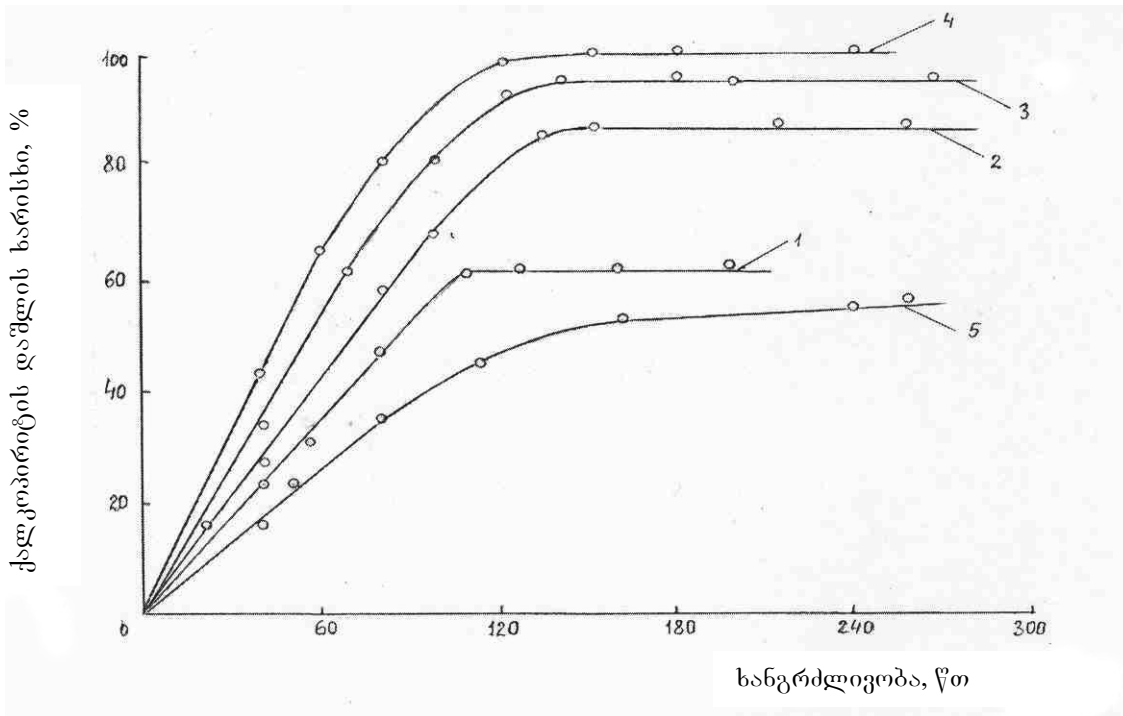


ორივე რეაქციით ქალკოპირიტის დაშლა მიმდინარეობს წყალში ხსნადი რკინის(II) სულფატის და სპილენძ-სულფიდური ნალექის წარმოქმნით.

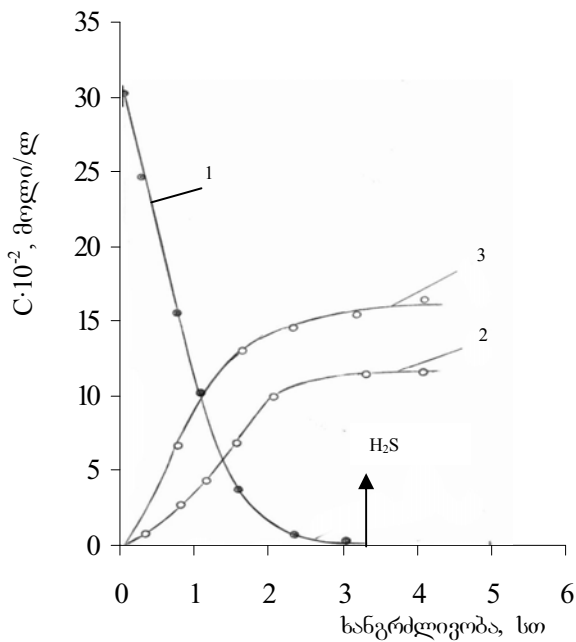
კვლევები ჩატარდა მადნეულის სგკ-ის ქალკოპირიტულ კონცენტრატზე და მისგან ფლოტაციით გამოყოფილ ქალკოპირიტის მონომინერალურ ფრაქციაზე (ცხრ.2.1, სინჯი 3 და ცხრ.2.6, სინჯი 2).

ცდებს ვატარებდით მექანიკური მომრეველით აღჭურვილ 1-ლიტრიან და 5-ლიტრიან ავტოკლავებში და 65 სმ³-ის მოცულობის ტიტანის ამპულაებში (იხ. თავი II).

შესწავლილ იქნა $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2$ მოლური თანაფარდობის გავლენა ქალკოპირიტის დაშლაზე $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=1\div 3,3$ დიაპაზონში 200°C ტემპერატურაზე. ცდების ჩასატარებლად გამოყენებული იქნა ამპულები. მიღებული მონაცემებიდან (სურ. 4.1) ჩანს, რომ ქალკოპირიტის დაშლის ხარისხი მაქსიმუმს აღწევს თანაფარდობისას $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,2$, რაც მცირედით აღემატება ქალკოპირიტის სპილენძთან ურთიერთქმედების სტექიომეტრულ კოეფიციენტს (4.2) რეაქციის მიხედვით. Cu(II)-იონების კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა იწვევს ქალკოპირიტის დაშლის ხარისხის შემცირებას და გოგირდმჟავას შემცველობის გაზრდას. თანაფარდობისას $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2<2,2$, $C_{\text{Cu}^{2+}}$ -ის და $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ -ის ზრდის შეწყვეტის შემდეგ შეიმჩნეოდა გოგირდწყალბადის გამოყოფა, რაც ნიშნავს იმას, რომ სარეაქციო არეში CuSO_4 -ის გამოლევის შემთხვევაში ვითარდებოდა სპილენძის(I) დაბალი სულფიდების გოგირდმჟავასთან ურთიერთქმედების პროცესი (სურ. 4.2).



სურ. 4.1 $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2$ თანაფარდობის გავლენა ქაღკოპირიტის დაშლის ხარისხზე CuSO_4 -თან ურთიერთქმედების დროს.
 $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,2$; $\text{Re}=13800$; $t=200^\circ\text{C}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4,0} = 0,06$ მოლი/ლ. $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2$: 1 – 0.9; 2 – 1.3; 3 – 1.8; 4 – 2.2; 5 – 3.3

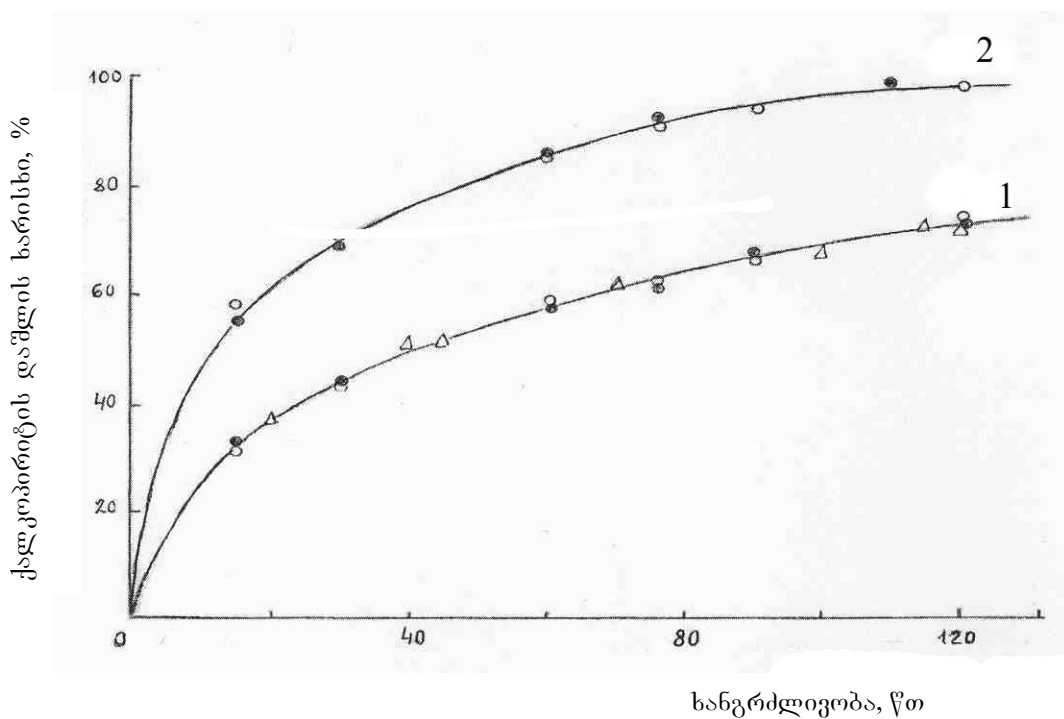


სურ. 4.2 დროის გავლენა ქაღკოპირიტის დაშლის პროცესზე CuSO_4 -ით გამოტუტვის დროს $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,2$; $t=200^\circ\text{C}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4,0} = 0,3$ გ/ლ. C: 1 - $C_{\text{Cu}^{2+}}$, 2 - $C_{\text{Fe}^{2+}}$, 3 - $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

ხსნარის ნაკადის ჰიდროდინამიკური რეჟიმის გავლენა ქალკობირიტის მიმოცვლით დაშლაზე ნაჩვენებია სურ. 4.3-ზე. ცდები ჩავატარეთ ამპულებში და ორ ავტოკლავში სხვადასხვა მორევის ინტენსივობით 165°C და 185°C ტემპერატურისას. როგორც ცდების შედეგებმა აჩვენა, დიფუზიურ დამუხრუჭებას პრაქტიკულად ადგილი არა აქვს.

არეს მჟავიანობის შესწავლის მიზნით ჩატარებულმა ცდებმა აჩვენა, რომ H₂SO₄-ის საწყისი კონცენტრაცია 5-42 გ/ლ ინტერვალში ვერ ახდენს ზემოქმედებას Fe(II)-ის ხსნარში ამოწვლილვაზე (სურ. 4.4. მრუდი 1), მაგრამ იწვევს H₂SO₄-ის ნამატის შემცირებას (სურ. 4.4. მრუდი 2). ეს დამოკიდებულება განსაკუთრებით შესამჩნევია ტემპერატურის გაზრდისას.

ტემპერატურის გავლენა 140-220°C დიაპაზონში ნაჩვენებია სურ 4.5-ზე. აქტივაციის მოჩვენებითი ენერგია, რომელიც განვსაზღვრეთ გრაფიკული მეთოდით 140-185°C ინტერვალისათვის ტემპერატურისაგან მასაგადაცემის სიჩქარის დამოკიდებულების $dC_r/dt = A \cdot \exp[-1000E/RT]$ გამოყენებით [5], (4.1) რეაქციისათვის შეადგენს 113



სურ. 4.3. ხსნარის მორევის ინტენსივობის გავლენა ქალკობირიტის დაშლის ხარისხზე CuSO₄-თან ურთიერთქმედების დროს.

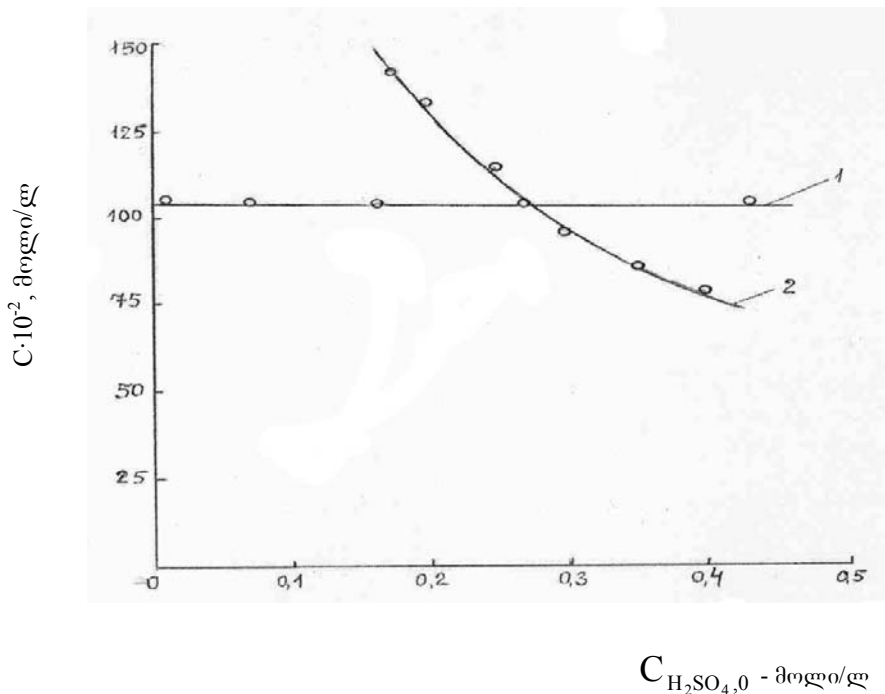
CuSO₄/CuFeS₂=2,2; Re: ° - 1300; Δ - 13800; C_{H₂SO₄,0} • - 38000. 1 – 165°C, 2 – 185°C

კვ/მოლს, ხოლო (4.3) რეაქციისათვის – 73 კვ/მოლს. 185°C-ზე მეტი ტემპერატურისას ტემპერატურული აჩქარება იმდენად დიდია, რომ პროცესის კინეტიკაზე დაკვირვების წარმოება ტექნიკურად შეუძლებელი იყო. ამიტომ დაშლის სიჩქარე განვსაზღვრეთ E_s-ს მიხედვით. გამოთვლილი კინეტიკური დამოკიდებულების შემოწმებამ 1 ლ-იან ავტოკლავში უჩვენა სრული თანხვედრა ექსპერიმენტულ მონაცემებთან.

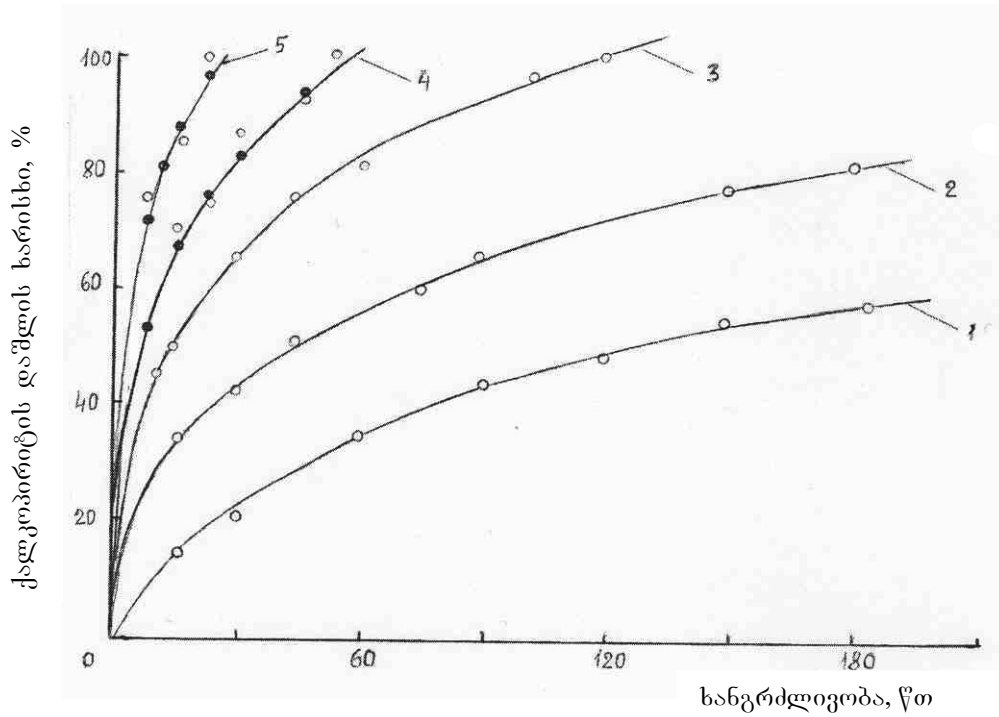
უნდა აღინიშნოს, რომ ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლის შესწავლილ პირობებში პირიტის გახსნა შემჩნეული არ ყოფილა.

რენტგენოფაზურმა ანალიზმა უჩვენა, რომ თანაფარდობისას CuSO₄/CuFeS₂=2,2, 220°C ტემპერატურაზე, დამყარებული წონასწორობის დროს, მყარ ფაზას ძირითადად წარმოადგენს დიგენიტი; არის კოველინი მცირე რაოდენობით, აგრეთვე პირიტი და კვარცი; აღმოჩენილ იქნა ქალკოპირიტის კვალი.

ჩვენს მიერ გამოვლენილი კინეტიკური დამოკიდებულებები ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლისა სპილენძის სულფატით გოგირდმჟავა არეში 140-220°C-ზე იძლევა რამდენიმე მნიშვნელოვანი თეორიული და პრაქტიკული ხასიათის დასკვნის გაკეთების საშუალებას:



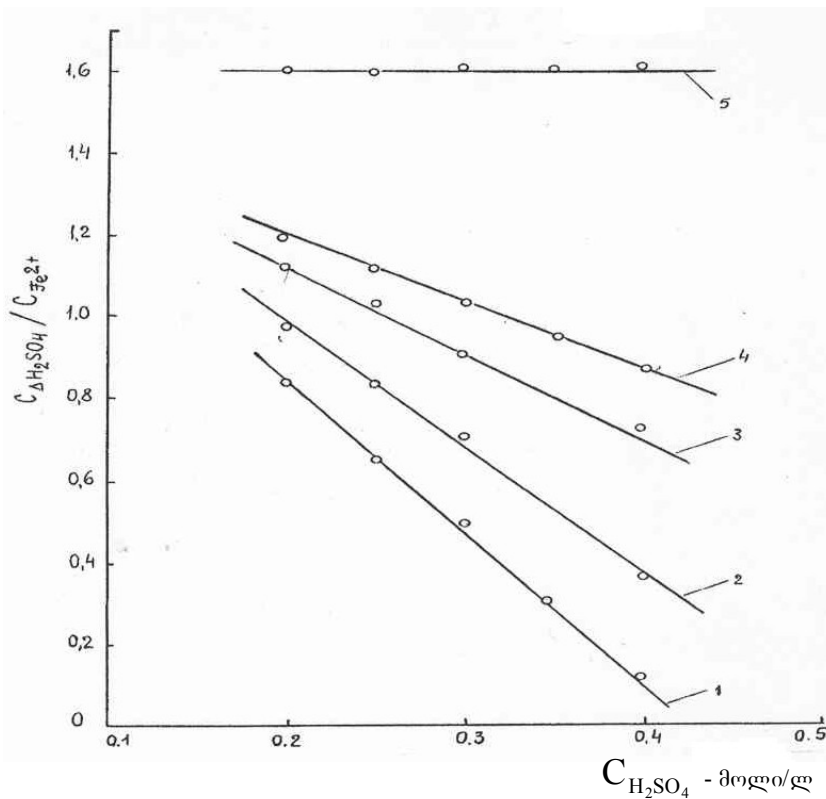
სურ. 4.4 დროის გავლენა ქალკოპირიტის დაშლის პროცესზე CuSO₄-ით გამოტუტვის დროს CuSO₄/CuFeS₂=2,1; Re=1300; t=200°C; τ = 4 სთ; 1 - C_{Fe²⁺}; 2 - C_{ΔH₂SO₄}.



სურ. 4.5 ტემპერატურის გავლენა ქალკობრიტის დაშლის ხარისხზე CuSO_4 -თან ურთიერთქმედების დროს.

$\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,2$; $\text{Re}=1300$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4,0} = 0,08$ მოლი/ლ. $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 140; 2 – 165; 3 – 185; 4 – 200; 5 – 220.

○ - ექსპერიმენტული მონაცემები; • - გამოთვლილი E_s -ს მიხედვით



სურ. 4.6 $\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} / C_{\text{Fe}^{2+}}$ თანაფარდობის დამოკიდებულება მუავას კონცენტრაციაზე CuSO_4 -ის ქალკობრიტთან ურთიერთქმედების დროს

$\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,2$; $\text{Re}=1300$; $\tau = 4$ სთ, $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 140; 2 – 165; 3 – 185; 4 – 200; 5 – 225.

1. სხვადასხვა მორევის ინტენსივობისას გახსნის მუდმივი სიჩქარე და აქტივაციის ექსპერიმენტული ენერჯის სიდიდე ($E_{(4,3)}=113$ კჯ/მოლი, $E_{(4,2)}=73$ კჯ/მოლი. $E_{\text{საშ}}=90$ კჯ/მოლი) – წარმოადგენს ქალკოპირიტის კინეტიკურ რეჟიმში გამოტუტვის მიმდინარეობის დადასტურებას.
2. H_2SO_4 -ის წარმოქმნა, $Fe(II)$ -ის ამოწვლილვასთან ერთად და კვკში დიგენიტის არსებობა $220^{\circ}C$ -ზე, მიუთითებს იმაზე, რომ (4.1) და (4.2) რეაქციები მიმდინარეობს პარალელურად (სურ. 4.6). $180^{\circ}C$ -ზე დაბალი ტემპერატურისა და გოგირდმჟავას ზომიერი კონცენტრაციების ($<0,25$ მოლი/ლ) დროს უპირატესად მიმდინარეობს რეაქცია (4.2). არეს მჟავიანობის გაზრდა, როგორც მოსალოდნელი იყო, მკვეთრად ამცირებს კოველინის აღდგენის ხარისხს. თუმცა, ტემპერატურის გაზრდისას $225^{\circ}C$ -მდე და მოლური თანაფარდობისას $CuSO_4/CuFeS_2=2,2$ ორივე რეაქციის სიჩქარეები უტოლდება ერთმანეთს და ქალკოპირიტის გარდაქმნა დიგენიტად ხდება სრულად.
3. ქალკოპირიტის სრული დაშლა და მისი არარსებობა სპილენძ-სულფიდურ ნალექში წარმოადგენს ქალკოპირიტული კონცენტრატის ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების მთელი ტექნოლოგიური სქემის გაუმჯობესების განმაპირობებელ ფაქტორს; ოპტიმალურ მოლურ თანაფარდობად უნდა ჩაითვალოს სტექიომეტრული თანაფარდობა $CuSO_4/CuFeS_2=2,2$, მიუხედავად იმისა, რომ ამ დროს $CuSO_4$ -ის ხარჯი ორჯერ იზრდება. აქედან გამომდინარეობს, რომ არეს საწყისი მჟავიანობის გაზრდა კოველინის აღდგენის ბლოკირების მიზნით არამიზანშეწონილია; ხსნარის შემჟავება უნდა მოხდეს 10-15 გ/ლ-მდე, რაც აუცილებელია სპილენძის სულფატის კრისტალიზაციის თავიდან ასაცილებლად მაღალ ტემპერატურაზე.
4. ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლის რეაქციის განვითარება კინეტიკურ არეში მიუთითებს იმაზე, რომ პროცესის სიჩქარის განმსაზღვრელი ფაქტორი არის ტემპერატურული აჩქარება. თუმცა, პროცესის ჩატარება $225^{\circ}C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე არაა სასურველი $Fe(II)$ -ის სულფატის ხსნადობის კოეფიციენტის შემცირებასთან დაკავშირებით და ტექნიკური მოსაზრებებით.
5. ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლის დადგენილი კანონზომიერებები (პროცესის კინეტიკური რეჟიმი, მცირე ხანგრძლივობა აირადი ფაზის მონაწილეობის გარეშე)

საშუალებას იძლევა, შერჩეულ იქნას სამრეწველო გამოყენებისათვის აპარატურა მორევის ზომიერი ინტენსივობით, მაგალითად, სვეტებიანი ტიპის ავტოკლავები. გამოტუტვისთვის სუსპენზიების სიმკვრივის შერჩევა განისაზღვრება სპილენძის(II) სულფატისა და რკინის(II) სულფატის ხსნადობით შერჩეულ ტემპერატურაზე და დამოკიდებულია ქალკობირიტის კონცენტრატის შედგენილობაზე.

ამგვარად, სპილენძის სულფატით ქალკობირიტის დაშლის კინეტიკური დამოკიდებულებების გათვალისწინებით, განისაზღვრა ქალკობირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვის შემდეგი ოპტიმალური რეჟიმი: ტემპერატურა – 215-220°C; მოლური თანაფარდობა $\text{CuSO}_4/\text{CuFeS}_2=2,1\div 2,2$; ხსნარის საწყისი მჟავიანობა 10-15 გ/ლ H_2SO_4 , ხანგრძლივობა – 30-45 წთ.

ქალკობირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვის ოპტიმალური რეჟიმის ტექნოლოგიური გამოცდები ჩატარებულ იქნა მსხვილლაბორატორიულ ავტოკლავურ დანადგარზე, რომელიც მოიცავს 5-ლიტრიან ავტოკლავს.

მიღებული მონაცემებიდან (ცხრ. 4.1) ჩანს, რომ შერჩეულ პირობებში ქალკობირიტი იშლება ფაქტობრივად სრულად; ამის შედეგად ქალკობირიტული რკინა(II) გადადის თხევად ფაზაში და გამოეყოფა სპილენძ-სულფიდურ კეკს, რომელშიც სპილენძის მარტივ სულფიდებთან ერთად კონცენტრირდება პირიტი და კეთილშობილი ლითონები, Au და Ag. უქალკობირიტო სპილენძის კეკები განაპირობებს სპილენძ-სულფიდური კეკის შემდგომი გადამუშავებისას რკინის (II, III)-იონებისაგან სუფთა ხსნარების მიღებას, რაც იმავდროულად უზრუნველყოფს ტექნოლოგიური სქემის გამარტივებას და ღირებული შემადგენლების ამოწვლილვის ხარისხის გაზრდას.

ამგვარად, მარილოვანი გამოტუტვის ჩატარება ზემოთაღნიშნულ ოპტიმალურ რეჟიმში უზრუნველყოფს ქალკობირიტის სრულად დაშლას და რკინის და სპილენძის გადანაწილებას სხვადასხვა ფაზებში, რის შედეგადაც მიიღება: მყარი ფაზა სპილენძის სულფიდური კეკის სახით, რომელშიც ქალკობირიტული სპილენძი გამოლექილია მთლიანად, და თხევადი ფაზა, FeSO_4 -ის ხსნარი, რომელიც შეიცავს ქალკობირიტულ რკინას სრულად.

4.2. მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ჰიდრომეტალურგიული ტექნოლოგიური სქემა

ქალკობირიტული კონცენტრატის CuSO_4 -ით მარილოვანი გამოტუტვის ჩვენს მიერ დადგენილი ოპტიმალური პარამეტრები დაედო საფუძვლად მადნეულის სგკ-ის ქალკობირიტული კონცენტრატის უნარჩენო გადამუშავების პრინციპულ ჰიდრომეტალურგიულ სქემას (სურ. 4.7).

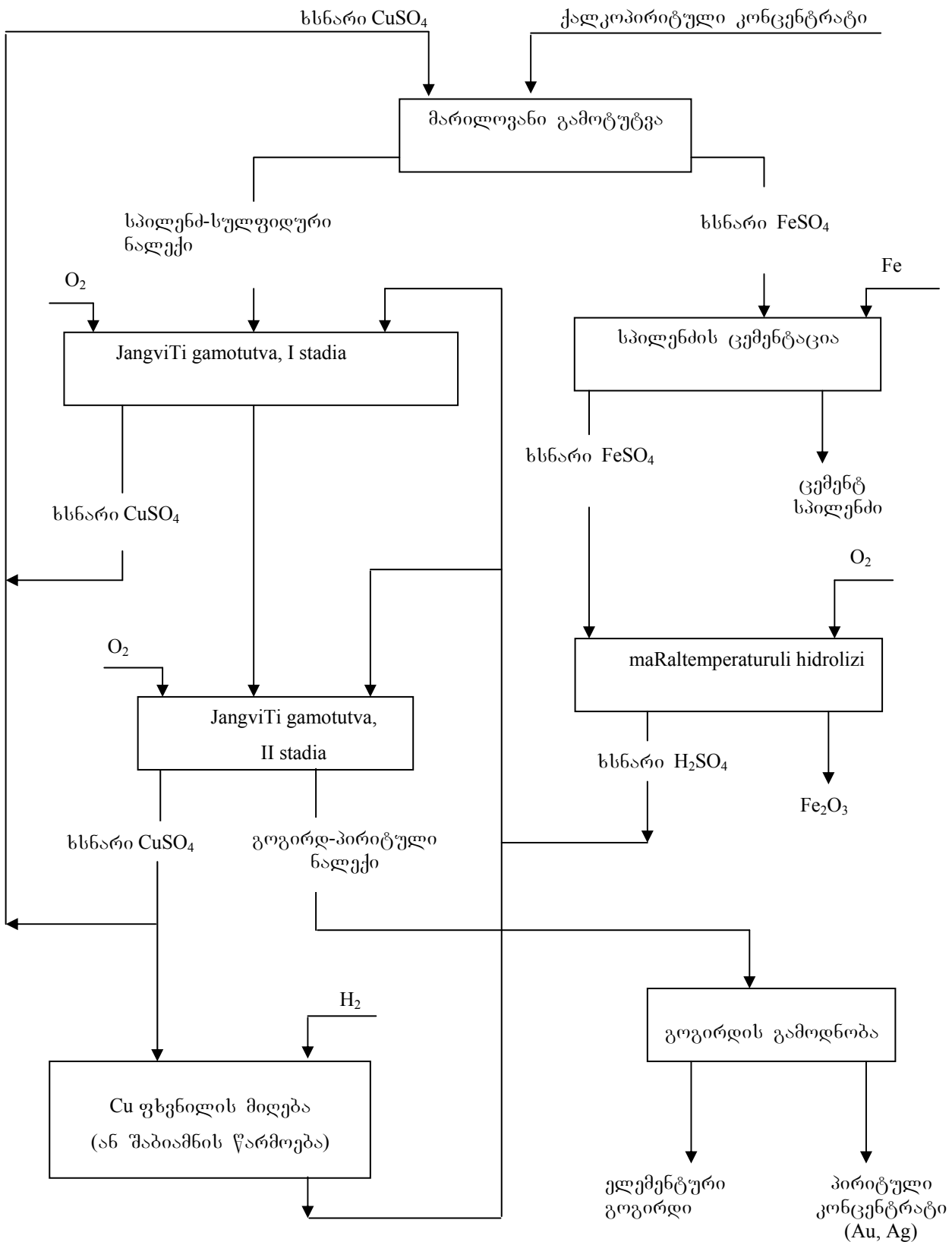
სქემის სათავო ოპერაციაა ქალკობირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვა, რომლის შედეგად მიიღება FeSO_4 -ის გოგირდმჟავური ხსნარი და სპილენძის მარტივი სულფიდების ნალექი. გამოტუტვის პროდუქტების შემდგომი გადამუშავებისათვის გავითვალისწინეთ წარმოებაში ათვისებული ან ნახევრადსაქარხნოგამოცდებგავლილი მეთოდების გამოყენება.

სპილენძ-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვისათვის და მისი ნარჩენებიდან ელემენტური გოგირდის ამოწვლილვისათვის სქემაში ჩავრთეთ Sherritte Cominco-ს ქარხანაში (ფორტ-სასკაჩევანში – (კანადა)) [6] გამოყენებული მეთოდი და ინსტიტუტ Гипроцветмет –ის (მოსკოვი) მიერ კომბინატ «Североникель»-ში [7] სპილენძის წარმოების შუალედური პროდუქტების გადამამუშავებლად ჩანერგილი მეთოდები; წყალბადით აღდგენის და ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესების პარამეტრები, რომლებიც შემუშავდა 1970-74 წლებში საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის სამეცნიერო დაწესებულებებში მადნეულის სბკ ერთად [8, 9].

საწყისი ნედლეულის სპეციფიკიდან გამომდინარე, შემოწმებულ იქნა სპილენძის-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვის მაჩვენებლები. სქემის სხვა ოპერაციების შემოწმება არ ჩაგვიტარებია, იმდენად, რამდენადაც მაღალხარისხოვანი პროდუქტების მიღება (სპილენძის ფხვნილი, ელექტროლიზური მანგანუმის ოქსიდი, რკინის ოქსიდი, ელემენტური გოგირდი) შესაბამის სტადიაზე ეჭვს არ იწვევდა, შუალედური პროდუქტების იდენტურობის გამო.

სპილენძ-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვა

სპილენძ-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვა ჩავატარეთ ორსტადიანი სქემით 1 ლიტრიან ავტოკლავში შემდეგ პირობებში:

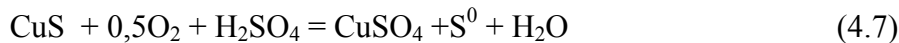
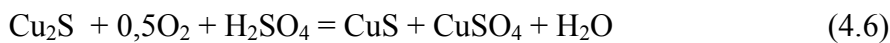


სურ. 4.7 მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით გადამუშავების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა

I სტადიაზე: ტემპერატურა 105-107⁰C; ჟანგბადის პარციალური წნევა $P_{O_2}=0,5-1,0$ ატ; მჟავას საწყისი კონცენტრაცია - სტექიომეტრულად აუცილებელზე 10-12 გ/ლ-ით მეტი.

II სტადიაზე: ტემპერატურა 105-108⁰C; $P_{O_2}= 6-8$ ატ; ჟანგვითი გამოტუტვისათვის გამოყენებული ნალექი შეიცავდა (%): 53,4 Cu; 19,16 Fe; 21,91 S; 3,80 SiO₂; 1,56 CaO; მჟავას საწყისი კონცენტრაცია - სტექიომეტრულად აუცილებელზე 10-12 გ/ლ-ით მეტი.

ცნობილია [35], რომ ქალკოზინის დაჟანგვა ორ სტადიად მიმდინარეობს:



(4.6) სტადია მიმდინარეობს სწრაფად. რეაქცია (4.7) ნელია და ჩქარდება Fe(III)-იონების თანაობისას.

გოგირდის(0) გაღობის და გამოუტუტავი სულფიდების გაღობილი გოგირდით ოკლიუზიის თავიდან ასაცილებლად (4.7) რეაქცია უნდა ჩატარდეს 105-108⁰C-ზე.

გამოტუტვისათვის კაზმს ვამზადებდით ისეთი თანაფარდობით, რომ ხსნარის საბოლოო კონცენტრაცია ყოფილიყო (გ/ლ) : 75-85 Cu(II)-და 10-15 H₂SO₄.

I და II სტადიაზე სპილენძ-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვის შედეგები წარმოდგენილია 4.2 და 4.3 ცხრილებში.

სპილენძის ჯამური ამოწვლილვა ხსნარში ორსტადიური გამოტუტვის შემდეგ შეადგენდა ~98,4%, მყარი ფაზის გამოსავალი I სტადიაზე 78-83%, II სტადიაზე – 70-74%. I სტადიის ხანგრძლივობა 1 სთ, II სტადიის – 4 სთ.

მყარი ფაზების საშუალო სინჯების შედგენილობა ასეთია (%):

	Cu	FeS ₂	S _Σ	S ⁰	Au გ/ტ	Ag გ/ტ
I სტადიის შემდეგ	33,2	29,1	57,5	–	10,8	48,0
II სტადიის შემდეგ	1,3	44,2	82,1	57,5	14,7	65,2.

ამგვარად, სპილენძ-სულფიდური ნალექის ჟანგვითი გამოტუტვით მიღებულ სულფიდურ ნალექში კონცენტრირდება ოქრო და ვერცხლი პირიტთან ერთად. ოქროს გამოსავალი ნალექში შეადგენს 92-94%-ს, ვერცხლის – 90-93%. მოსალოდნელია, რომ სულფიდური ნალექიდან ელემენტური გოგირდის ამოღების შემდეგ ოქროს, ვერცხლის და

პირიტის შემცველობა გაიზრდება 2-ჯერ. პირიტული პროდუქტის სავარაუდო შედგენილობა იქნება საშუალო ხარისხის პირიტის კონცენტრატის შესაბამისი.

მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ჰიდრომეტალურ-რეგიული ტექნოლოგიური სქემის აღწერა

ტექნოლოგიური სქემის არსი მდგომარეობს შემდეგში:

მადნეულის სგკ-ის ქალკობირიტული კონცენტრატი, რომელიც შეიცავს 18,5%Cu; 34,0 Fe; 39,0 S, სპილენძის სულფატის საბრუნ ხსნარში რეპულპაციის შემდეგ მიეწოდება მარილოვანი გამოტუტვის ავტოკლავში. გამოტუტვა მიმდინარეობს 215-220°C-ზე, მოლური თანაფარდობისას $CuSO_4/CuFeS_2=2,1-2,2$ და გოგირდმჟავას საწყისი კონცენტრაციისას 10-15 გ/ლ 30-45 წთ განმავლობაში.

მიღებული პულპა იფილტრება; ნალექი, რომელიც შედგება ძირითადად სპილენძის მარტივი სულფიდებისა და პირიტისაგან, შეერევა ნამუშევარ გოგირდმჟავა ხსნარს და მიეწოდება ავტოკლავში ჟანგვითი გამოტუტვის I სტადიაზე, სადაც იტუტება 104-107°C-ზე და $P_{O_2} < 1$ ატ-ზე 1 სთ განმავლობაში. დაყოვნების შემდეგ გადააქვთ შემსქელებელში. წმინდა გადანადენი იფილტრება და გროვდება ხსნარების საცავში, ხოლო ქვედა ჩამონასხამი მიეწოდება ავტოკლავში გოგირდმჟავას ნამუშევარ ხსნართან ერთად, რომელიც რჩება სპილენძის ლითონური სახით ამოღების შემდეგ. ჟანგვითი გამოტუტვის II სტადიაზე, სადაც გამოტუტვა გრძელდება 4 სთ განმავლობაში 104-107°C-ზე ჟანგბადის წნევის ქვეშ $P_{O_2} = 6-8$ ატ. მზა პულპა მიეწოდება შემსქელებელს. ზედა გადანადენი იფილტრება და გროვდება ხსნარების საცავში. შემსქელებლის ქვედა ჩამონასხამი იფილტრება და გადაეცემა ელემენტური გოგირდის ამოღების სტადიაზე, რომელიც ტარდება 125-130°C-ზე 15წთ განმავლობაში. მყარი ნალექი წარმოადგენს პირიტულ პროდუქტს, შეიცავს პირიტს მთლიანად და ოქროს და ვერცხლს. შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სპილენძის მეტალურგიაში.

ხსნარების საცავიდან $CuSO_4$ -ის ხსნარის ნაწილი მიეწოდება ავტოკლავური აღდგენის სტადიაზე, სადაც 140-150°C-ზე წყალბადის წნევის ქვეშ $P_{O_2} = 30-32$ ატ, 1 სთ განმავლობაში აღდგება 98-99% სპილენძის ფხვნილი. ნამუშევარი მჟავა ხსნარი გამოიყენება ახალი პულპის

მოსამზადებლად. ხსნარის ნაწილი CuSO_4 -ის საცავიდან გამოიყენება მარილოვანი გამოტუტვის სტადიაზე.

FeSO_4 -ის ხსნარი, რომელიც მარილოვანი გამოტუტვის შემდეგ მიიღება, გამოიყენება ჭიათურის მანგანუმის ოქსიდური კონცენტრატის გამოსატუტად და მისგან MnSO_4 -ის მისაღებად, ან ჰაერით დაჟანგვის შემდეგ მისგან გამოილექება ჰიდრატული ოქსიდები 190-200°C-ზე გაცხელებისას მაღალტემპერატურული ჰიდროლიზის შედეგად. გამოთავისუფლებული მჟავა გამოიყენება მარილოვანი გამოტუტვის სტადიაზე.

ცხრილი 4.2

სპილენძ-სულფიდური კეკის ჟანგვითი გამოტუტვის I სტადიის შედეგები

ცდის პირობები				τ, წთ	ხსნარის შედგენილობა, გ/ლ			მყარი ფაზის გამოსავალი, %	Cu-ის ამოწვდილება, %
°C	მყ/თხ	P_{O_2} , ატ	$C_{H_2SO_4,0}$, გ/ლ		$C_{Cu^{2+}}$	$C_{H_2SO_4}$	C_{Fe_x}		
105	4,5	0,7	124	60	81,3	12,7	0,36	79,7	58,0
106	4,5	0,7	124	50	83,8	11,8	0,15	78,2	59,8
106	4,5	0,6	124	45	81,8	13,6	0,12	80,6	58,5
106	4,5	0,7	124	50	82,5	6,6	0,80	79,2	58,9
108	4,5	0,8	124	60	85,7	10,6	0,17	78,0	61,2
110	4,5	0,8	124	60	76,8	13,8	0,20	82,3	54,8
107	4,5	0,7	124	50	77,1	13,6	0,30	81,0	55,0

ცხრილი 4.3

სპილენძ-სულფიდური კეკის ჟანგვითი გამოტუტვის II სტადიის შედეგები

ცდის პირობები				τ, წთ	ხსნარის შედგენილობა, გ/ლ			მყარი ფაზის გამოსავალი, %	Cu-ის ამოწვდილება, %
°C	მყ/თხ	P_{O_2} ატ	$C_{H_2SO_4,0}$, გ/ლ		$C_{Cu^{2+}}$	$C_{H_2SO_4}$	C_{Fe_x}		
105	4	8	122	4	81,9	7,8	0,86	71,5	98,6
104	4	8	122	4	82,0	8,3	1,17	70,0	98,7
107	4	6	122	4	79,8	6,8	1,20	73,0	98,0
107	4	7	122	4	81,2	7,2	0,84	72,0	97,8

ამგვარად, შემოთავაზებული სქემით მიიღება სპილენძის ფხვნილი, პირიტული კონცენტრატი, ელემენტური გოგირდი და ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდი.

სქემა იძლევა საშუალებას: მიღებულ იქნას შაბიამანი ან სპილენძი; ელემენტური გოგირდი; FeSO₄-ის ხსნარიდან გამოიყოს რკინის ჰიდროქსიდი, რომელიც კონდიციური ნედლეულია მაღალი სისუფთავის დაფუჭვილი რკინის ან პიგმენტის მისაღებად; გამოთავისუფლებული გოგირდმჟავა გამოყენებულ იქნას მანგანუმის კარბონატული კონცენტრატის გამოსატუტად, მისგან ელექტროლიზური დიოქსიდის წარმოებისთვის; მანგანუმის კარბონატული კონცენტრატის გამოტუტვის შედეგად დარჩენილი თაბაშირშემცველი შლამის გამოყენება რეკომენდირებულია პორტლანდცემენტის წარმოებაში თაბაშირის შემცვლელად.

სქემა უნარჩენოა, მატერიალურად შეკრული; მისი გამოყენებით შესაძლებელია ნედლეულის კომპლექსური გადამუშავება გარემოს პროგრესირებადი დაბინძურების გარეშე.

ქალკოპირიტის კონცენტრატის $CuSO_4$ -ით მარილოვანი გამოტუტვის შედეგები

ცდების პირობები				τ, წთ	გამოტუტვის შედეგები					საქეპის ამოსავალი, %	CuFeS ₂ -ის გახსნის რისხი, %
					სნარის შედგენილობა, გ/ლ			მყარი ფაზის შედგენილობა, %			
t, °C	მყ/თხ	$\frac{CuSO_4}{CuFeS_2}$	H_2SO_4 20% გ/ლ		$C_{Cu^{2+}}$	$C_{H_2SO_4}$	$C_{Fe^{2+}}$	Cu	Fe		
215	4,2	2,0	12,3	45	0,80	92,2	2,8	57,5	21,4	85,0	(100,0)
225	4,2	2,0	10,0	25	0,31	87,0	0,3	58,8	20,1	83,8	(100,0)
220	4,2	2,2	11,2	30	0,04	93,2	3,2	62,2	18,5	87,8	99,8
225	4,2	2,2	12,1	25	1,22	89,8	4,0	60,5	22,2	83,6	(100,0)
220	4,2	2,1	15,0	30	2,14	83,5	8,0	59,2		88,5	99,8

თავი V. მარილოვანი გამოტუტვის გამოყენებით მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემის ტექნიკურ-ეკონომიკური შეფასება

მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვის მსხვილლაბორატორიული კვლევების შედეგები გამოყენებულ იქნა საწყის მონაცემებად მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელი კომბინატის შემადგენლობაში ჰიდრომეტალურგიული ქარხნის მშენებლობის ტექნიკური შედგენისას [1-4].

ტექნიკური შედგენილი იქნა შემოთავაზებული სქემის შესადარებლად სპილენძისა და მანგანუმის კონცენტრატების ერთობლივი ავტოკლავური გამოტუტვის მეთოდით გადამუშავების სქემასთან, რომელიც, თავის მხრივ, ხასიათდება მაღალი ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლებით [1]. I ვარიანტად განიხილება სწორედ ეს სქემა. II ვარიანტით აღნიშნულია შემოთავაზებული ტექნოლოგიური სქემა.

ორივე ქარხანა შედგება ჰიდრომეტალურგიული წარმოებისა და ქიმიური წარმოების ნაწილისაგან. ქიმიური ნაწილი მოიცავს ემპ-ს წარმოებას.

I და II სქემების მიხედვით შედგენილი ძირითადი ტექნიკურ ეკონომიკური მაჩვენებლებიდან (ცხრილი 5.1) ჩანს პირველი ვარიანტის გარკვეული უპირატესობა, თუმცა მონაცემების ანალიზით ვლინდება, რომ ეს უპირატესობა განპირობებულია სასაქონლო პროდუქტის – ემპ-ს დიდი მოცულობით, II ვარიანტთან შედარებით. ამის გამო, სპილენძის ფხვნილის წარმოების უფრო მაღალი ეკონომიკური მაჩვენებლების მქონე ვარიანტის განსაზღვრის მიზნით, შედარება მოვახდინეთ იმ დანახარჯების მიხედვით, რომელიც ეკუთვნის ქარხნის მხოლოდ ჰიდრომეტალურგიულ ნაწილს. შედეგები (ცხრილი 5.2) უჩვენებს მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის შემოთავაზებული სქემით გადამუშავების აშკარა უპირატესობას.

ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ:

1. ტექნიკური უჩვენებს მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის მარილოვანი გამოტუტვის მეთოდის გამოყენებით ჰიდრომეტალურგიული ქარხნის მშენებლობის ეკონომიკურ მიზანშეწონილობას;
2. II ვარიანტით გადამუშავებისას ეკონომიკური ეფექტურობის გაზრდა განპირობებულია ნედლეულიდან ღირებული კომპონენტების ამოწვლილვის უფრო

მაღალი ხარისხით და ტექნოლოგიური სქემის გაუმჯობესების შედეგად პროდუქციის თვითღირებულების შემცირებით.

ცხრილი 5.1

ქარხნის ძირითადი ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლები

მაჩვენებლების დასახელება	ვარიანტები	
	I ვარიანტი	II ვარიანტი
ნედლეული		
- Cu კონცენტრატი	75,000 ტ.	75,000 ტ.
- მაგნიუმის ჟანგ. კონცენტრატი	53,360 ტ.	-
სასაქონლო პროდუქცია		
- ნატურალური გამოსახულებით ემდ	88,000 ტ.	8,200 ტ.
- ავტოკლავური სპილენძის ფხენილი	12,600ტ.	13,200 ტ.
დანახარჯები სასაქონლოპროდუქციის ღირებულების ერთეულზე	0.54	0.95
გვერდითი პროდუქცია		
- ცემენტური სპილენძი	126 ტ.	270 ტ.
- სპილენძის კონცენტრატი მასში: Cu კეთილშობილი ლითონები, Au+Ag	585 ტ. ε = 52%	- -
- ელემენტური გოგირდი	-	10,200 ტ.
- პირიტული კონცენტრატი მასში: კეთილშობილი ლითონები, Au+Ag	- -	36,750 ტ. ε = 93%

ძირითადი ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლები ქარხნის ჰიდრომეტალურგიული ნაწილის მიხედვით

მაჩვენებლების დასახელება	ვარიანტები	
	I ვარიანტი	II ვარიანტი
- სასაქონლო პროდუქციის წლიური გამოშვება		
ნატურალური გამოსახულებით	12,560 ტ. ε=92%	13,200 ტ. ε=95.2%
ავტოკლავური სპილენძის ფხვნილი		
- კაპიტალური დანახარჯი სასაქონლო პროდუქციის ღირებულების ერთეულზე	1.12	0.83
- კაპიტალდაბანდების უკუგების ვადა	-	4.6 წელი
- წლიური მოხმარება		
• ელექტროენერჯის	109,615 ათასი კვ/სთ	68,070 ათასი კვ/სთ
• სუფთა წყლის	605,000 მ ³	358,000 მ ³
• საბრუნო წყლის	6,000,000 მ ³	900,000 მ ³
• თბოენერჯის	111,860 გკალ	263,520 გკალ
• წყალბადის	8,400,000 მ ³	8,850,000 მ ³
• ბუნებრივი აირის	28,280,000 მ ³	28,460,000 მ ³

დასკვნები

1. მადნეულის ქალკოპირიტული და ჭიათურის მანგანუმის ჟანგეული კონცენტრატების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების სქემის სრულყოფის მიზნით შესაბამისი ძირითადი რეაქციების ანალიზისა და კინეტიკური მახასიათებლების განსაზღვრის შედეგად დადგინდა აღნიშნული სქემის სათავო სტადიის (ერთობლივი გამოტუტვის) პროცესის თეორიული საფუძვლები.

2. გოგირდმჟავა ხსნარებში ემ 4-ის პიროლუზიტით დაჟანგვის პროცესის შესწავლის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს დიფუზიურ არეში ($\mu=12,2$ კვ/მოლი) და სიჩქარე აღიწერება პირველი რიგის კინეტიკური განტოლებით.

3. არსებული ლიტერატურული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება, რომ კ- და დ- ელემენტების სულფიდების ნახევრადგამტარული ბუნება შეიძლება განხილულ იქნეს როგორც ელექტროლიტების წყალხსნარებში მათი დაჟანგვის განმსაზღვრელი ფაქტორი. ნაჩვენებია, რომ ხსნარის იონური შედგენილობის გავლენა ფერმის დონის მდებარეობაზე სულფიდის ენერგეტიკულ შრეში შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ამა თუ იმ სულფიდის დაჟანგვის პროცესის მიმართულებისა და სიჩქარის რეგულირებისათვის.

4. განისაზღვრა ქალკოპირიტის დაჟანგვის პროცესის მექანიზმი მჟავურ არეში მაღალ ტემპერატურაზე (170-175⁰ჩ) 2-ის, ე(III)-იონების და ნ 2-ის თანაობისას: ქალკოპირიტის დაჟანგვა ხორციელდება ე³⁺-იონებით, ხოლო 2-ით და ნ 2-ით ხდება მათი რეგენერირება.

5. ქალკოპირიტის ჟანგვითი გამოტუტვის ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების გაანალიზების შედეგად დადგინდა, რომ მადნეულის ქალკოპირიტის კონცენტრატის გადამუშავება მიზანშეწონილია ჩუმ 4-ით მარილოვანი ავტოკლავური გამოტუტვის მეთოდის გამოყენებით გოგირდმჟავურ ხსნარებში მაღალ ტემპერატურაზე (215-220⁰ჩ).

პროცესის კინეტიკის შესწავლის საფუძველზე დადგინდა, რომ ქალკოპირიტის მიმოცვლითი დაშლა ჩუმ 4-ით სპილენძის(I) სულფიდური კვკისა და ემ 4-ის ხსნარის წარმოქმნით მიმდინარეობს კინეტიკურ არეში. პროცესი უზრუნველყოფს სპილენძის და რკინის სრულ დაცილებას. განისაზღვრა ქალკოპირიტის მარილოვანი გამოტუტვის

ოპტიმალური პარამეტრები, რომლებიც საფუძვლად დაედო ქალკოპირიტის კონცენტრატის გადამუშავების ტექნოლოგიურ სქემას.

6. შემუშავებულია მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამუშავების ავტოკლავურ-ჰიდრომეტალურგიული სქემა (იხ. სურ.6), რომლის რეალიზაციით შესაძლებელია: ქალკოპირიტის კონცენტრატიდან სპილენძის(II) ამოწვლილვა ხსნარში «98%-ით, პირიტული კვკის მიღება, რომელშიც კონცენტრირებულია 92-95% ეშ₂, 92-94% უ, 90-93% გ; « 50% რკინის ამოწვლილვა ჰემატიტის (ე₂ 3) სახით და სულფიდური გოგირდის « 30% ამოწვლილვა ელემენტური გოგირდის სახით.

შემოთავაზებული სქემა ხასიათდება მაღალი ტექნოლოგიური და ეკონომიკური მაჩვენებლებით, კომპაქტურობით, არის უნარჩენო და ეკოლოგიურად უსაფრთხო.

ლიტერატურა

თავი 1-ის ლიტერატურა

1. А. Гонглиашвили. К вопросу извлечения меди из сульфидных руд. Сообщения АН ГССР, 1962, 29, №4, 405-412.
2. ჰ. გოგორიშვილი, თ. გელეიშვილი, ჰ. კუპერმანი, ნ. ზარქუა, გ. დობროხოტოვი, ნ. ონუჩკინა, გ. კასრადე, გ. ნიკოლიშვილი, რ. დუნდუა, მ. არემიძე, ნ. სვინტიძე. ჰაერის გამოყენებით კონცენტრატებიდან სპილენძის ავტოკლავური გამოყოფის ნახევრად საქარბნო გამოცდა. ტექნიკური ინფორმაცია, ქიმიური მრეწველობა, 1971, 6, 1-8.
3. Г.М. Куперман, П.В. Гогоришвили, Г.Н. Доброхотов, А.Н. Гонглиашвили, Н.П. Заркуа, Р.Е. Сивой. Извлечение меди из сульфидной руды Маднеули. Труды Института химии им. П.Г. Меликишвили, 1963, т.17, 13-37.
4. П.В. Гогоришвили, Т.П. Гелейшвили, Н.П. Заркуа, Г.Г. Касрадзе, Г.А. Николишвили, М.И. Арешидзе, Р.Г. Дундуа. Использование слабых сернокислых растворов автоклавного выщелачивания медных концентратов для получения сульфата марганца. Сообщения АН ГССР, 1970, 57, №3, 593-596.
5. Р.И. Агладзе, К. Е. Габуния. Сообщения АН ГССР, 1969, т.55, №3.
6. П.В. Гогоришвили, Т.П. Гелейшвили, Р.Д. Дундуа, Г.Г. Касрадзе. Совместное автоклавное выщелачивание халькопиритного и марганцевого окисного флотоконцентратов. Сообщения АН ГССР, 1986, 122, №2, 333-336.
7. Т.П. Гелейшвили, И. А. Терентьев, Р.Г. Дундуа. Ожидаемая эффективность гидрометаллургической переработки маднеульских концентратов. Цветные металлы, 1976, 8, 16-17.
8. Gogorishvili P, Geleishvili T., Zarkua N., Nikolishvili G., Dundua R., Svintidze N., Onuchkina N., Kasradze G., Kuperman G. Method for Preparing Copper Together with Manganese sulphate. №31012367, jun, 21, 1977.
9. A. Vizsolyi, H Veltman, V.N. Mackiv, J.H. Warren. Copper and elemental Sulfur from Chalcopyrite by Pressure Leaching. J. Metals, 1967, 19, 52-59.
10. С.С. Набойченко, Л. П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург, изд. Уральского Гос. ун-та, 2002.
11. А.В. Осина, Ю.С. Пресс. Состояние гидрометаллургической переработки сульфидного медного сырья за рубежом. Цветные металлы, 1978, №3, с. 25-30.
12. J. Ferron. Base Metal Recovery. Patent US 6 280501 B1. Aug. 28, 2001.

13. F. Habashi. *Chalcopyrite, its Chemistry and Metallurgy*. New York. 1978.
14. Применение автоклавной технологии в цветной металлургии за рубежом. М., Цветметинформация, 1975.
15. M.H. Stanezyk, C. Rampacek. Oxidation Leaching of Copper Sulfides in Ammonical Pulps at Elevated Temperatures and Pressures. U.S. Bur. Mines Rept. Invert. , 6808, 1996.
16. A.G. Fonseca. Ammonia-oxidative of chalcopyrite. Can. Mining and Met. Bull. 1974, 67, №2747, 105-110.
17. Biangardi S., Pietsch. Verarbeitung Sulfidischer Kupfererze nach dem Lurgi-Mitterberg Verfahren, *Erzmetall*, 1976, 29, №92, 73-76.
18. K.J. Catro. Recovery of Copper from Chalcopyrite Concentrate by means of Sulfur Activation, Cupric Chloride Leach and Electrolysis. *Proc. Austr. Inst. Min. and Metall*, 1974, 252, 1-11.
19. J.H. Warren, A. Vizsolyi, F.A. Forward. The Pretreatment and Leaching of Chalcopyrite. *Bull. Can. Inst. Min. and Met.* 1968, 61, 637-640.
20. Г. Бьёрлинг, П. Лесидренский. Активация сульфидных минералов для гидрометаллургической обработки. С.23-34 в книге – VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. Л., изд. Ин-та Механообр, 1969.
21. F. Habashi. *Hydrometallurgy – Its Past, Present and Future*. *Proc. Intern. Metal. Sci. Conf.*, Varanasi, India, 1977.
22. С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. *Гидрометаллургия меди*. М., изд. „Металлургия“, 1974.
23. T. Chmielewski, W.A. Chazewicz. A news Hydrometallurgical method for the processing of cooper concentrate using ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 1984, 13, №1.
24. Patent US №3816105. Hydrometallurgical process for Extraction of Copper and Sulfur from Copper Iron Sulphides. 1974.
25. G.M.Swinkels, R.M.G.S. Berezovsky. The Sherritt-Cominco Copper Process. Part I: The Process. *Canadian Institute of Metalurgy*. February, 1978, 105-121.
26. С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, И.Ф. Худяков. Гидрометаллургическая активация халькопиритных концентратов. *Цветные металлы*, 1976, 36, с. 20-21.

თავი 2-ის ლიტერატურა

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю.Н. Книповича, Ю.В. Марачевского. Л., изд. „Химической лит-ры“. 1956.
2. С.Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Госуд. научно-техн. изд., 1953.
3. Методы химического анализа минерального сырья. М., изд. „Недра“, 1970.
4. Ф.Ю. Рачинский, М.Ф. Рачинская. Техника лабораторных работ. Л., изд. „Химия“, 1982.
5. Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. М., изд. „Наука“, 1972.
6. Г.Н. Доброхотов. Моделирование гидрометаллургических реакций и реакторов. Изв. вуз-ов, Цвет. металлургия, 1979, №3, с. 65-79.
7. D.T.A. Koch. Kinetics of the reaction between Manganese Dioxide and Ferrous ion. Austral.; J. Chemistry, v.10, №2, 1957, 150-159.
8. R.J. Cornelius and J.T. Woodcock. The Leaching of manganese ore in the pressure. Proc. Austr. Min. Met. №185, 1958, 65.
9. Никон когё кайси. Восстановительное растворение двуокиси марганца в присутствии ионов Fe^{2+} . J. Mining a Met. Inst. Japan, №1118, 97, 1981, 267-271.
10. Р. Дундуа, Е. Белоцерковская, Г. Доброхотов. Способ определения гидрометаллургического (аэродинамического) состояния систем. Ленинград. горн. ин-т.- Л., 1987.- 8 с.: ил. – Библиогр. 3 назв. – Рус.- Деп. в Груз. НИИНТИ, с. 1-18
11. Н.Е. Вишневский, А.П. Глуханов, И.С. Ковалев. Аппаратура высокого давления с экранированным электродвигателем. М., Л., „Мир“, 1956.
12. И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский, Г.Н. Доброхотов, С.И. Соболев, Л.В. Чугаев, В.В. Беликов. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., изд. „Металлургия“, 1969.
13. Г.Н. Доброхотов, А.Ф. Самсонова. Аэрационные характеристики автоклавов различных конструкций. Труды Ин-та Гипрникель, вып. 24, Л., 1965, с. 3-22.

თავი 3-ის ლიტერატურა

1. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М., изд. стандартов, 1973.
2. Д. Воган, Дж. Крейг. Химия сульфидных минералов. М., изд. „Мир”, 1981.
3. И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия. Взаимосвязь между энергетическим строением кристаллов минералов и их флотационными свойствами. В кн.: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. В 2-х томах. Л., изд. института Механообр., 1969, т. I, с. 235-245.
4. Большая Советская Энциклопедия. Т. 20. М., изд. „Советская Энциклопедия”, 1970.
5. Физический энциклопедический словарь. М., изд. „Советская Энциклопедия”, 1984.
6. Fl. Oprea, P. Moldovan. Catliza Heterogens in procesele Hidrometalurgice Sub Presiune. Bul. Inst. Polytechnic „Gheorghe Gheorghin –Dej”. Bucuresti. 1971, 33, №5, 147-156.
7. Fl. Oprea, D. Taloi, P. Moldovan. Mecanismul Solubilizării in autoclavă a monosulfurilor de Cupru. St. cerc. Metallurg., Т. 16, №1, 1971, 13-26.
8. А.А. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М., изд. „Высшая школа”, 1979.
9. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., „Высшая школа”, 1982.
10. А.Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М., Л-д, 1957.
11. Б.И. Болтакс, Н.Н. Тарновский. Электрические свойства халькопирита. Влияние поверхностной обработки на выпрямляющие свойства кристаллов. Журнал технической физики. Т. XXV, вып. 3, 1955, с. 402-409.
12. Ф.Ф. Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводников. М., изд. „Наука”, 1973.
13. А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. М., изд. „Мир”, 1979, с. 528.
14. В.А. Мямлин, Ю.Ю. Плесков. Электрохимия полупроводников. М., изд. „Наука”, 1965.
15. Г.Б. Свешников. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., изд. Ленигр. ун-та, 1967.
16. Ю.М. Лошкарев, В.Ф. Варгалюк, А.А. Рысаков, В.В. Трофименко. Исследование кинетики электровосстановления ионов меди из сульфатных и перхлоратных растворов. Электрохимия, т. 11, вып. 11, 1975, с. 1702-1704.
17. Н.И. Ягн, В.Г. Соколова. Определение электрохимической растворимости молибденита в водных растворах. Зап. Всесоюзн. минералогического общества, ч. 88. вып. I, 1959, с. 72-80.

18. Н.И. Ягн, В.Г. Соколова. Анодное растворение халькопирита в водных растворах. Зап. Всесоюз. минералогического общества, ч. 91. вып. I, 1962, с. 30-37.
19. Ф. Хабаш. Основы прикладной металлургии. В 2-х томах, т. 2. Гидрометаллургия. М., изд. „Металлургия”, 1975.
20. A.R. Burkin. The Chemistry of Hydrometallurgical Processes. E. & F.n. Spon LTD, London, 1966.
21. Х. Мажима, Е. Питерс. Электрохимия растворения сульфидов в гидрометаллургических системах. В кн.: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. В 2-х томах. Л., изд. института Механобр., 1969, с. 5-23.
22. Г.Н. Доброхотов. Гидрометаллургические расчеты. Л., изд. ЛГИ, 1980.
23. Х.Х. Измайлов, Ю.И. Огородников, Е.И. Пономарева. Электрохимическое поведение пирита и халькозина в сернокислых растворах. Компл. использование минерального сырья. №3, 1983, с. 39-42.
24. Peter A., Yn. Charles K. Hansen, Milton E. Wadsworth. A kinetic study of the Leaching of Chalcopyrite at Elevated Temperatures. Met. Trans., v.4, September, 1973, 2137-2144.
25. Houillier Roland Le, Ghali Edward. Hydrometallyrgy, 1982, 9, №2, 169-194.
26. F. T. Woodcock. Some Aspects of the Oxidation of Sulfide Minerals in Aqueous Suspension. Proc. Aus. Inst. Mining of Met. №198, 1961, 47-84.
27. F. Habashi. The Mechanism of Oxidation of Sulfide Ores in Nature. Economic Geology, v. 61, 1966, 587-591.
28. F. Habashi. Chalcopyrite, its Chemistry and Metallurgy. New York, 1978.
29. Э.Н. Эрлих. О преобразовании медно-сульфидных минералов в электрическом поле. Зап. Всесоюз. минералогического общества, ч. 86, вып. 4, 1957, с. 445-453.
30. М. Родо. Полупроводниковые материалы. М., изд. „Наука”, 1971.
31. А.Н. Фрумкин, Л.Н. Некрасов. О кольцевом дисковом электроде. ДАН СССР, т.126, №1, 1959, 115-118.
32. Л.Н. Некрасов, Л. Мюллер. Исследование процесса катодного восстановления кислорода на платине в щелочных растворах с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. ДАН СССР, т.149, №5, 1963, 1107-1110.
33. Л. Мюллер, Л.Н. Некрасов. Исследование процесса электровосстановления кислорода на гладкой платине в кислых растворах методом вращающегося дискового электрода с кольцом. ДАН СССР, т. 154, №2, 1964, 437-440.
34. В.С. Багоцкий, Л.Н. Некрасов, Н.А. Шумилова. Электрохимическое восстановление кислорода. Успехи химии, т. 34, вып. 10, 1965, 1697-1720.

35. М.Р. Тарасевич. Исследование параллельно-последовательных стадии реакций кислорода и перекиси водорода. IX. Механизм электровосстановления кислорода на платиновых металлах. Электрохимия, т.9, вып. 5, 1973, 599-605.
36. М.Р. Тарасевич. Обобщенное кинетическое уравнение электровосстановления молекулярного кислорода. Электрохимия, т.17, вып. 8, 1981, 1208-1212.
37. М.Р. Тарасевич, В.С. Багоцкий. О механизме реакций перекиси водорода на металлических электродах. Электрохимия, т.14, вып. 9, 1978, 1340-1345.
38. М.Р. Тарасевич, Г.И. Захаркин, Р.М. Изучение реакций кислорода и перекиси водорода с помощью O^{18} . Смирнова. Электрохимия, т.8, вып. 4, 1972, 627-629.
39. В.С. Багоцкий, М.Р. Тарасевич, В.Ю. Филиновский. Расчет кинетических параметров сопряженных реакций кислорода и перекиси водорода. Электрохимия, т.5, вып. 10, 1969, 1218-1222.
40. Х.Х. Измайлов, Ю.И. Огородников, Е.И. Пономарева. Электрохимическое поведение пирита и халькозина в сернокислых растворах. Комплексное использование минерального сырья. №3, 1983, 39-42.
41. М.Р. Тарасевич, В.Я. Шепелев, Р.Х. Бурштейн. Влияние давления на ионизацию кислорода на платиновом электроде. Электрохимия, т.9, вып. 11, 1973, 1693-1696.
42. Н.Д. Меркулова, Б.Н. Ефремов, Г.В. Жутаева, Н.А. Шумилова, В.С. Багодский. Влияние рН раствора на скорость восстановления кислорода на серебре. Электрохимия, т.11, вып. 5, 1975, 815-818.
43. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. Пер. с англ., М., изд. „Мир”, 1979.
44. О.А. Петрий, Д.А. Свешникова. Определение адсорбции анионов серной кислоты на платинированной плптине из 1 N H_2SO_4 . Электрохимия, т.12, вып. 6, 1976, 985-988.
45. А.В. Южанина, В.И. Лукьяничева, Б.И. Ленцер, Л.Л. Кноц, Н.А. Шумилова, В.С. Багодский. Влияние аниона HSO_4^- на гладком платиновом электроде в 1 N H_2SO_4 . Электрохимия, т.8, вып. 6, 1972, 877-880.
46. Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. М., изд. „Наука”, 1972.
47. Л. Мюллер, В.В. Соболев. Влияние двухзарядных катионов на процесс восстановления кислорода на платине в щелочном растворе. Электрохимия, т.1, вып. 1, 1965, 111-112.
48. В.Я. Шепелёв, М.Р. Тарасевич, Р.Х. Бурштейн. Влияние давления на ионизацию кислорода на платиновом электроде. II. Восстановление кислорода на электродах с различной шероховатостью. Электрохимия, т.8, вып. 2, 1973, 189-191.
49. А.Н. Фрумкин, А.И. Шалыгин. О платиновом электроде. Роль адсорбированных атомов и ионов в возникновении скачка потенциала на платиновом электроде. Изв. АН СССР, отд хим. наук, 1936, 773-791.

50. Г.В. Жутаева, Н.А. Шумилова. Исследование адсорбции водорода и кислорода на серебре, восстановительным электрохимическим методом. *Электрохимия*, т.4, вып. 1, 1968, 99-101.
51. Р.Г. Дундуа, Т.И. Лежава. *Известия АН Грузии. сер. хим.* №1-2, 2006.
52. Г.В. Свешников. *Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях.* Изд. ЛГИ, Л., 1967.
53. F. T. Woodcock. Some Aspects of the Oxidation of Sulfide Minerals in Aqueous Suspension. *Proc. Aus. Inst. Mining of Met.* №198, 1961, p. 47-84.
54. И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский, Г.Н. Доброхотов, С.И. Соболев, Л.В. Чугаев, В.В. беликов. *Автоклавные процессы в цветной металлургии.* Изд. Металлургия, М., 1969.
55. Г.Н. Доброхотов, Е.В. Майорова. Кинетика автоклавного выщелачивания белого матта. *ЖПХ*, т.36, №10, 1963, 2148-2154.
56. А.В. Ключева, И.Ф. Худяков, В.И. Смирнов. Изучение кинетики окисления сульфида некоторых цветных металлов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, №1, 1964, 61-65.
57. А.Я. Наумов, А.А. Цейдлер. Растворимость сульфидов меди, никеля, кобальта и железа при выщелачивании в аммиачных растворах под давлением. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, №4, 1958, 83-90.
58. С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. *Гидрометаллургия меди.* Изд. „Металлургия”. М., 1974.
59. И.М. Нелень, С.И. Соболев. В сб.: „Обогащение и металлургия цветных металлов”. Гинцветмет, М., №15, 1959, 476-480.
60. Г.Н. Доброхотов, Е.В. Майорова. Кинетика автоклавного выщелачивания халькопирита. *ЖПХ*, т.35 №8, 1962, 1702-1709.
61. Г.М. Куперман, П.В. Гогоришвили, Г.Н. Доброхотов, А.Н. Гонглиашвили, Н.П. Заркуа, Р.Е. Сивой. Извлечение меди из сульфидной руды Маднеули. *Труды Института химии им. П.Г. Меликишвили*, т.17, 1963, 13-37.
62. Г.М. Куперман, П.В. Гогоришвили, Н.П. Заркуа, А.Н. Гонглиашвили. Извлечение меди из сульфидных руд автоклавным методом. *Сообщ. АН ГССР*, т.25, №5, 1960, 533-538.
63. Г.Н. Доброхотов, Н.И. Онучкина. Кинетика автоклавного выщелачивания сфалерита. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, №5, 1964, 51-57.
64. Г.Ж. Бёрлинг. *Проблемы современной металлургии.* №3, 1956, 49-
65. Л.В. Чугаев, И.Н. Масленицкий. *Труды Института Гипроникель*, вып. 24, Л., 1965, 31-47.
66. И.М. Нелень, С.И. Соболев. В сб.: „Обогащение и металлургия цветных металлов”. Гинцветмет, М., №15, 1959, 447-475.
67. Г.Н. Доброхотов. Автореферат. Докторская диссертация. ЛГИ. Гипроникель, 1965.

68. И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. Кинетика процессов растворения. М., изд. „Металлургия”, 1975.
69. В.В. Сысоева, Г.Н. Доброхотов, И.А. Строева, А.Л. Ротинян. Кинетика окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха и хлором. ЖПХ, том 41, №9, 1968, с. 1946-1950.
70. Peter H. Iu, Charles K. Hansen, Milton E. Wadsworth. A Kinetic Study of the Leaching of Chalcopyrite at Elevated Temperatures. Met. Trans., v.4, September, 1973, 2137-2144.
71. И.И. Никишева, В.В. Сысоева. К вопросу о порядке реакции окисления ферро-сульфата газообразными окислителями. ЖПХ, том 44, №3, 1971, с. 648-651.
72. К.А. Kobe, W. Dickey. Oxidation of Ferrous Sulfate Solutions with Oxygen. Industr. and Eng. Chem., v.37, №5, 1945, 429-431.
73. Г.Н. Доброхотов. Процессы и аппараты гидрометаллургических производств. Л., 1978.
74. A. Vizolyi, H Veltman, V.N. Mackiv, J.H. Warren. Copper and elemental Sulfur from Chalcopyrite by Pressure Leaching. J. Metals, 1967, 19, 52-59.
75. F. Habashi. Chalcopyrite, its Chemistry and Metallurgy. New York. 1978.
76. F. Habashi. Action of Nitric Acid on Chalcopyrite. Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 1973, v. 254, №3, 224-228.
77. J.E. Dutrizac, R.J.C. MacDonald, T.R. Ingraham. The kinetics of Dissolution of Synthetic Chalcopyrite in Aqueous Acidic Ferric Sulfate Solutions. Trans met. Soc. of AIME, v.245, 1969, №5, 955-959.
78. J.E. Dutrizac, R.J.C. MacDonald. Ferric ion as a leaching medium. Miner. Sci. & Eng., v.6, №2, 1974, 59-100.
79. P.B. Mynoz, J.D. Miller, M.E. Wadsworth. Reaction Mechanisms for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. Met. Trans., v. 10 B, June, 1979, 149-158.
80. И.Н. Кузминых, Е.Л. Яхонтова. Действие раствора сульфата окиси железа на сульфид цинка. ЖПХ, т.23, 1950, вып. 11, 1121-1126.
81. Л.С. Ярославцев В.М. Пискунов. Сб. тр. ВНИИ цвет. мет., №25, 255-258.
82. Ф. Хабаша. Основы прикладной металлургии. В 2-х томах. Т.2. Гидрометаллургия. М., изд. „Металлургия”, 1975, 111.
83. A. Vizolyi, H. Veltman, I.H. Warren, V.N. Mackiv. Copper and elemental sulphur from Chalcopyrite by pressure Leaching. J. of Metals. November, 1967, 52-59.
84. Majima Hiroshi, Awakura Iasuhiro, Hirato Tetsuji. Can. Met. Quart., 1985, 24, №4, 282-291.
85. Т.Р. Скотт. Непрерывное прямоточное кислотное автоклавное выщелачивание цинково-свинцовых концентратов. В кн.: Гидрометаллургия. Изд. „Металлургия”, М., 1977.
86. U. Bonan, F. M. Demarthe, H. Renon, F. Baratin. Met. Trans., 1981, B12, №2, 269-274.
87. Guy S., Broadbent C.P., Hawson G.J. Jackson J.D. Hydrometallurgy, 1983, 10, №2, 243-255.

88. F. Habashi, E.L. Bauer. *Ind. Eng. Chem., Fundamentals Quart.*, 1966, v.5, №4.
89. Г.Н. Доброхотов. Химизм кислотного автоклавного выщелачивания моносulfидов никеля, кобальта и железа. *ЖПХ*, т. 32, вып. 11, 1959, 2456-2462.
90. У. Слейбо, Т. Персонс. *Общая химия*. Изд. Мир., 1979.
91. A. Vizsolyi, H Veltman, V.N. Mackiv, J.H. Warren. Copper and elemental Sulfur from Chalcopyrite by Pressure Leaching. *J. Metals*, 1967, 19, 52-59.
92. Г.Н. Доброхотов, Е.В. Майорова. Кинетика автоклавного выщелачивания халькопирита. *ЖПХ*, т.35 №8, 1962, 1702-1709.
93. Peter H. Iu, Charles K. Hansen, Milton E. Wadsworth. A Kinetic Study of the Leaching of Chalcopyrite at Elevated Temperatures. *Met. Trans.*, v.4, September, 1973, 2137-2144.
94. J.H. Warren. Acid Pressure Leaching of Chalcopyrite and Covelline. *Austral. J. Appl. Sci.*, 1958, 9, 36-51.
95. J.E. Dutrizac, R.J.C. MacDonald, T.R. Ingraham. The kinetics of Dissolution of Synthatic Chalkopyrite In Aqueous Acidic Ferric Sulfate Solutions. *Trans. Met. Soc. AIME*, 245, 1969, №5, 955-959.
96. P.B. Munoz, J.D. Miller, M.E. Wedsworth. Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. *Metallurg. Trans.*, 10B, №2, 1979, 149-158.
97. Г.Н. Доброхотов. Процессы и аппараты гидрометаллургических производств. Л., изд. ЛГИ, 1978.
98. Г.Н. Доброхотов. Моделирование гидрометаллургических реакций и реакторов. *Изв. вуз-ов, Цвет. металлургия*, 1979, №3, с. 65-79.
99. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., изд. „Химия“, 1971.
100. Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. М., изд. „Наука“, 1972.
101. П.В. Гогоришвили, Т.П. Гелеишвили, Р.Д. Дундуа, Г.Г. Касрадзе. Совместное автоклавное выщелачивание халькопиритного и марганцевого окисного флотоконцентратов. *Сообщения АН ГССР*, 1986, 122, №2.
102. პ. გოგორიშვილი, თ. გელიშვილი, ჰ. კუპერმანი, ნ. ზარქუა, გ. დობროხოტოვი, ნ. ონუჩკინა, გ. კასრადე, გ. ნიკოლიშვილი, რ. დუნდუა, მ. არეშიძე, ნ. სვინთიძე. ჰაერის გამოყენებით კონცენტრატებიდან სპილენძის ავტოკლავური გამოყოფის ნახევრად საქარხნო გამოცდა. 1971, ტექნიკური ინფორმაცია, ქიმიური მრეწველობა, 6, 1-8.

თავი 4-ის ლიტერატურა

1. McKay, D.R., G.M.Swinkels and K.R.V. Szarmes: „Hydrometallurgical Extraction of Cu, Fe and S from Sulfide Ores by CuSO_4 ”. German Patent 2, 207, 382 (1972).
2. Johnson R.K. and E.L. Coltrinari. Recovery of Copper for Chalcopyrite utilizing Copper Sulfate Leach for Iron Removal”. U.S. Patent 3,957,602 (1976). CA 85. 66305 g.
3. С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, В. К. Пинигин, И.Ф. Худяков. О гидротермальном взаимодействии халькопирита с сульфатом меди. Цветные металлы, 1978, №6, с. 8-11.
4. С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, И.Ф. Худяков. Гидрометаллургическая активация халькопиритных концентратов. Цветные металлы, 1976, 36, с. 20-21.
5. Г.Н.Доброхотов. Процессы и аппараты гидрометаллургических производств. ЛГИ, 1978;
6. G.M.Swinkels, R.M.G.S. Berezovsky. The Sherritt-Cominco Copper Process. Part I: The Process. Canadian Institute of Metallurgy. February, 1978, p. 105-121.
7. С.И. Соболев. Разработка и внедрение гидрометаллургической технологии комплексной переработки медных полупродуктов комбината "Североникель" с получением медных порошков автоклавным способом и изделий из них. Отчёт "Гинцветмет". Москва, 1976.
8. Т.Н. Зашихина, К.К. Белоглазов, П.В. Гогоришвили, Т.П. Гелейшвили, С.С. Набойченко. Восстановление ионов меди водородом из раствора автоклавным выщелачиванием медного концентрата маднеульского месторождения. Известия АН Груз. ССР, серия химическая, 1975, т. 1, № 4, с. 390-395.
9. Комплексная автоклавно-гидрометаллургическая переработка маднеульской медной руды и чиагурских низкосортных марганцевых руд и флотоконцентратов. Отчёт. Тбилиси. Ленинград. Свердловск. Казрети. 1974.

თავი 5-ის ლიტერატურა

1. Технично-экономическое обоснование гидрометаллургического завода в составе Маднеульского ГОКа (Грузинская ССР). МЦМ, Гипроникель, Ленинград, 1975
2. Р.Г. Дундуа, Разработка безотходной технологии переработки медно-сульфидных концентратов Маднеульского месторождения. Отчёт, КИМС, Тбилиси, 1983

3. С.И. Соболев. Разработка и внедрение гидрометаллургической технологии комплексной переработки медных полупродуктов комбината "Североникель" с получением медных порошков автоклавным способом и изделий из них. Отчёт "Гинцветмет". Москва, 1976.
4. Т.Н. Зашихина, Т.П. Гелеишвили. Разработать технологию получения медных порошков из концентратов и полупродуктов Маднеульского ГОКа. Отчёт, Гипроникель, Ленинград, 1979.

დანართი 1-ის ლიტერატურა

1. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М., изд. стандартов, 1973.
2. Д. Воган, Дж. Крейг. Химия сульфидных минералов. М., изд. „Мир“, 1981.
3. И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия. Взаимосвязь между энергетическим строением кристаллов минералов и их флотационными свойствами. В кн.: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. В 2-х томах. Л., изд. института Механобр., 1969, т. I, с. 235-245.
4. Большая Советская Энциклопедия. Т. 20. М., изд. „Советская Энциклопедия“, 1970, с. 271.
5. Физический энциклопедический словарь. М., изд. „Советская Энциклопедия“, 1984.
6. Fl. Oprea, P. Moldovan. Catliza Heterogens in procesele Hidrometalurgice Sub Presiune. Bul. Inst. Polytechnic „Gheorghe Gheorghin –Dej“. Bucuresti. 1971, 33, №5, p. 147-156.

დანართი 2-ის ლიტერატურა

1. F. Nabashi. Chalcopyrite, its Chemistry and Metallurgy. New York. 1978, 129.
2. Г.Н. Доброхотов. Гидрометаллургические расчеты. Л., изд. ЛПИ, 1980.
3. Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.

დანართი 3-ის ლიტერატურა

1. ქართული საბჭოთა ენციკლოპედია. ტომი 2, თბილისი, 1977.
2. Л.М. Газарян. Прирометаллургия меди. М., изд. „Металлургия“, 1965.

3. Н.Н. Севрюков, Б.А. Кузьмин, Е.В. Челищев. Общая металлургия. М., изд. „Металлургия“, 1976.
4. F. Habashi. Hydrometallurgy – Its Past, Present and Future. Proc. Intern. Metal. Sci. Conf., Varanasi, India, 1977.
5. Ф. Монен. Кислые дожди. Мир науки. 1989, №1, с. 8-12.
6. А.В. Осина, Ю.С. Пресс. Состояние гидрометаллургической переработки сульфидного медного сырья за рубежом. Цветные металлы, 1978, №3, с. 25-30.
7. И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский, Г.Н. Доброхотов, С.И. Соболев, Л.В. Чугаев, В.В. Беликов. М., изд. „Металлургия“, 1969.
8. Г.Н. Доброхотов. Процессы и аппараты гидрометаллургических производств. Л., изд. ЛГИ, 1978.
9. Б. Ласкорин. Создание безотходных технологий – основа защиты природной среды. Мир науки. 1989, №2, с. 12-14.
10. С.С. Набойченко, Л. П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург, изд. Уральского Гос. ун-та, 2002.
11. ფ. გოგიჩაიშვილი. ხელოსნობა საქართველოში. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1976.
12. F.A. Forward, J. Halpern. The Hydrometallurgical processes at Elevated Pressures. AIME Trans., 1955, v.205, 463-487.
13. ჰ. კუპერმანი, პ. გოგორიშვილი, ნ. ზარქუა, ა. გონგლიაშვილი. სპილენძის გამოყოფა სულფიდური მადნებიდან ავტოკლავური მეთოდით. საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, ტ. 25, 5, 1960, 533-538.
14. Г.М. Куперман, П.В. Гогоришвили, Н.П. Заркуа, А.Н. Гонглиашвили. Извлечение меди из сульфидных руд автоклавным методом. Сообщ. АН ГССР, т.25, №5, 1960, 533-538.

დაწართები

დანართები

დანართი I

სულფიდების ზოგიერთი კრისტალურ-ქიმიური და ელექტრო-ფიზიკური თვისებები

სულფიდები	სინგონია	გამტარობის ტიპი	აკრძალული ზონის სიგანე 0 ⁰ K-ზე, ΔE ₀ , ევ	აკრძალული ზონის სიგანე 300 ⁰ K-ზე, ევ
1	2	3	4	5
ქალკოპირიტი CuFeS ₂	ტეტრაგონალური	n[2,3]		0,5; 0,53 [1]; 0,5; 0,33; 0,6 [2] 0,895 [3]
პირიტი FeS ₂	კუბური	p		1,2 [1] 0,9; 1,0 [2]
სფალერიტი ZnS	კუბური	p	3,54 [1]	2,26 [3], 3,6 [2]
ვიურტციტი ZnS	ჰექსაგონალური	n		3,7 [2], 3,67 [1]
გალენიტი ZnS	კუბური	n [2,3]	0,34 [4]	0,39; 0,41 [1]; 0,37 [2]; 0,195 [3]; 0,41 [4]
ბორნიტი Cu ₅ FeS ₄		n [2] p [3]		
ქოულიტი CdS	კუბური	n [5]		2,4 [3]; 2,5 [2]
გრინოკიტი CdS	ჰექსაგონალური	n	2,56 [4]	2,3; 2,45 [2]; 2,42 [1]; 2,42 [4]
სინგური HgS	კუბური	p [2,3]		1,97; 2,02 [2]; 1,78; 2,5 [1]
არგენტიტი Ag ₂ S	მონოკლინური	n [2]	1,2 [1]	1,3 [1]
მოლიბდენიტი MoS ₂		n 3]		
ბისმუტინი Bi ₂ S ₃				
ქიზლევუდიტი Ni ₃ S ₂		n [2]		

დანართი 1
(გაგრძელება)

1	2	3	4	5
კატერიტი CoS_2		n [2]		
ანთიმონიტი Sb_2S_3		p [3]		
პიროტინი (ბუნებრივი) FeS		ლითონური		
პიროტინი (სინთეზური) FeS		p $\leq 225^\circ\text{C}$ -ზე n $\geq 225^\circ\text{C}$ -ზე [2]		
ქალკოზინი Cu_2S	რომბული	n [2,6]		1,7; 1,93 [1]
დიგენიტი Cu_9S_5		n [2]		
კოველინი CuS		n [2]		
ჯარლეიტი $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$		n [2]		

დანართი II

გოგირდმჟავა ხსნარში CuFeS_2 -ის ჟანგბადით და $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ით დაჟანგვის კინეტიკა

მოლეკულური ჟანგბადის და Fe(III)-ის გამოყენებით ქალკობირიტის დაჟანგვისას მათი ჟანგვითი უნარის გამოსავლენად შევისწავლეთ პროცესების კინეტიკა ქალკობირიტის მონომინერალურ ფრაქციაზე.

ექსპერიმენტის მეთოდის აღწერა

ქალკობირიტის მონომინერალურ ფრაქციას, რომელიც მოვიპოვეთ მადნეულის საბადოზე და შეიცავდა 92,3% CuFeS_2 და 7,5% კვარცს, $-63 \cdot 10^{-6} + 50 \cdot 10^{-6}$ მმ სიმსხომდე დაწვრილმანების შემდეგ ვათავსებდით 0,5 ლ-იან მინის კონუსურ კოლბაში გოგირდმჟავას წყალხსნართან ერთად. წონაკს ვიღებდით 10 გ ოდენობით; ხსნარის მოცულობა შეადგენდა 250 მლ-ს. მორევას ვახდენდით მაგნიტური სარეველათი. ცდებს ვატარებდით ოთახის ტემპერატურაზე. ხსნარის ტემპერატურა იცვლებოდა 22-28°C ფარგლებში.

კინეტიკის შესასწავლად გამოყენებული დანადგარი იხ. მ.ა.წი. 2-ში.

სარეაქციო არეში გოგირდმჟავას კონცენტრაცია შეადგენდა $\sim 0,08$ M-ს. ჟანგბადი მიეწოდებოდა ბალონიდან. 1 ატ წნევას ვინარჩუნებდით წყლიანი მათანაბრებელი ჭურჭლის საშუალებით.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ის საწყისი კონცენტრაციის სიდიდე სპეციალურად არ შეგვირჩევია, რადგან ცნობილია [1], რომ ქალკობირიტის Fe(III)-იონებით დაჟანგვის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მის კონცენტრაციაზე. დამჟანგველად Fe(III)-იონების გამოყენებისას ცდების დაწყების წინ კოლბაში აირადი გაზის განბერვას ვახდენდით ჰელიუმით.

ცდების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილებში – დ.2,1 და დ.2,2 და სურათებზე – დ.2,2, და დ.2,3.

შედეგების განხილვა

როგორც ცხრ. დ.2,1 და სურ. დ.2,2-დან ჩანს, მოლეკულური ჟანგბადის არეში ქალკობირიტის გახსნა იწყება ცდის დაწყებიდან 6-7 სთ შემდეგ. იგი დროში ემთხვევა ხსნარში Fe(III)-იონების დაფიქსირებას. ვიდრე სარეაქციო არეში მხოლოდ O_2 იყო დამჟანგავი, CuFeS_2 -ის დაჟანგვა არ მომხდარა.

ცხრილი დ.2.1

ქალკოპირიტის მოლეკულური ჟანგბადით დაჟანგვის შედეგები

$$P_{O_2}=1 \text{ ატ}; C_{H_2SO_4,0} = 8,4 \text{ გ/ლ}; t = 22\pm 25^{\circ}C$$

τ, სთ	$C_{Cu^{2+}} \cdot 10^{-4}$, მოლი/ლ	$C_{Fe^{3+}} \cdot 10^{-4}$, მოლი/ლ	$C_{Fe^{2+},თ} \cdot 10^{-4}$, მოლი/ლ	$\varepsilon_{Cu^{2+}}$, %	φ _კ , B
6	–	–	–	–	–
7	1,58	–	–	0,08	
8	2,06	–	1,60	0,10	
9	6,03	4,54	1,45	0,30	0,800
10	10,00	8,00	1,98	0,50	0,807
11	13,00	11,60	1,27	0,65	0,828
12	20,00	16,30	3,63	1,00	0,810
13	22,00	18,90	3,00	1,10	0,818
14	32,20	28,00	4,18	1,60	0,820

$$\varphi_{კ, \text{საშ.}} = 0,815$$

ცხრილი დ.2.2

ქალკოპირიტის Fe(III)-იონებით დაჟანგვის შედეგები

$$C_{Fe^{3+},0} = 6,2 \text{ გ/ლ}; C_{H_2SO_4,0} = 89,6 \text{ გ/ლ}; t = 24\pm 27^{\circ}C$$

τ, სთ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{Cu^{2+}}$, გ/ლ	–	0,006	0,12	0,18	0,20	0,27	0,32	0,35	0,42	0,47
მოლი/ლ	–	0,00095	0,0019	0,0028	0,0032	0,00428	0,0051	0,0055	0,0066	0,0074
$\varepsilon_{Cu^{2+}}$, %		0,48	0,96	1,44	1,57	2,10	2,45	2,60	3,30	3,70

Fe(II)-იონების და Fe(III)-იონების ჯამური კონცენტრაციები და Cu(II)-იონების კონცენტრაცია შეესაბამება CuFeS₂-ში მათ თანაფარდობას.

CuFeS₂-ის დაჟანგვის სიჩქარე (სურ. დ.2,2, მრუდი 1) უმნიშვნელოდ იზრდება დროში Fe(III)-იონების კონცენტრაციის ზრდის ფონზე.

სურ. დ.2,2-დან ჩანს, რომ Fe(II)-იონების დაჟანგვა O₂-ით უფრო ჩქარა ხდება, ვიდრე Fe(III)-იონებით CuFeS₂-ის დაჟანგვა (ამაზე მეტყველებს Fe(III)-იონების კონცენტრაციის გაზრდა ხსნარში).

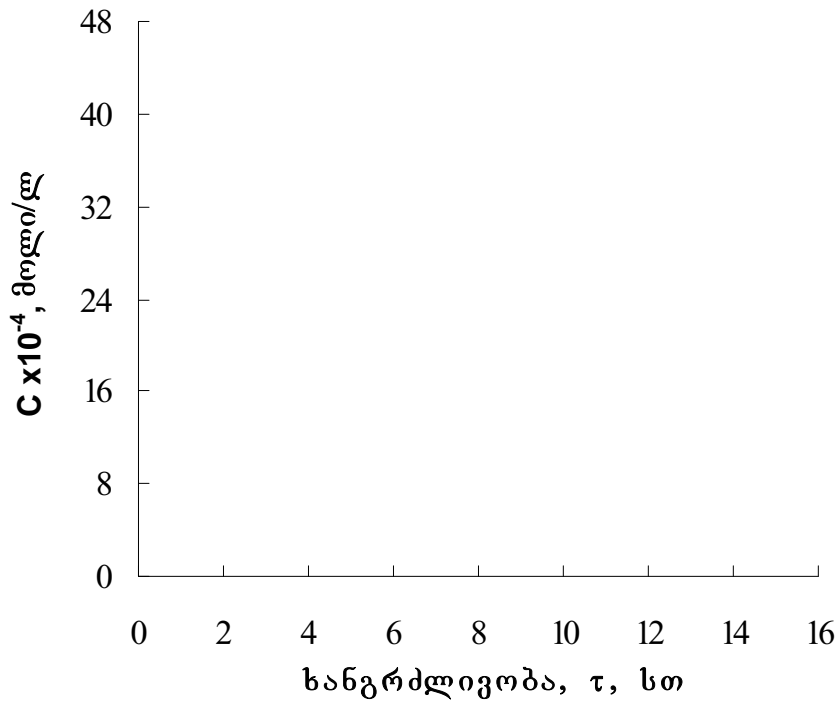
სურ. დ.2,3-დან ჩანს, რომ Fe(III)-იონებით ქალკოპირიტის დაჟანგვა იწყება ცდის დაწყებისთანავე, დაყოვნების გარეშე.

CuFeS₂-ის დაჟანგვის პროცესს განვიხილავთ, როგორც მის ზედაპირზე მიმდინარე ელექტროქიმიურ პროცესს. გაღვანური მიკროწყვილებისათვის, რომლებიც ქალკოპირიტის ზედაპირზე წარმოდგენილი არიან ანოდური და კათოდური უბნებით, ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები გამოვთვალეთ [2,3]-ის მიხედვით. ცდის პირობებში ქალკოპირიტის ანოდური დაჟანგვის წონასწორული პოტენციალი შეადგენს ~0,333 B, ხოლო Fe³⁺/Fe²⁺ სისტემის კათოდური წონასწორული პოტენციალი – ~0,815 B.

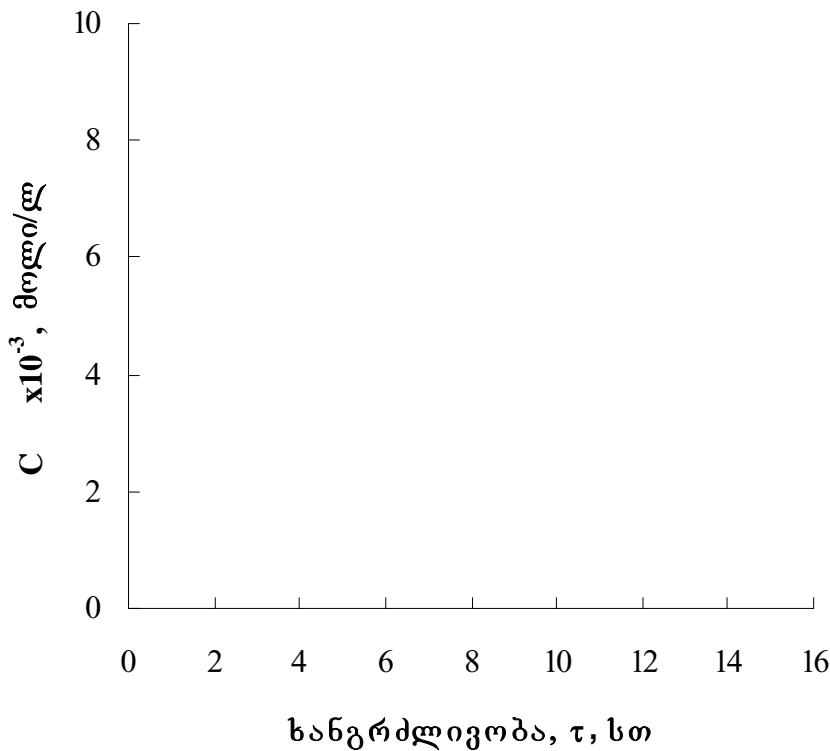
როგორც სურ. 3-დან ჩანს, ქალკოპირიტის დაჟანგვის სიჩქარის მკვეთრი გაზრდა ჟანგბადის არეში უკავშირდება ხსნარში Fe(III)-იონების გამოჩენას, ხოლო CuFeS₂-ის დაჟანგვის სიჩქარეებს შორის განსხვავება, რაც შეიმჩნევა 1 და 2 მრუდებს შორის, ჩვენი აზრით, აიხსნება ანალიზის უზუსტობით Cu(II)-იონების მცირე კონცენტრაციების გამო.

დასკვნა

ქალკოპირიტი იჟანგება Fe(III)-იონებით; მათი რეგენერაცია კი ხდება მოლეკულური ჟანგბადით.



სურ. დ. 2,2. ქალკობირიტის დაჟანგვის კინეტიკა ჟანგბადის არეში გოგირდმჟავა ხსნარში
 $P_{O_2}=1$ ატ; $C_{H_2SO_4} \approx 0,85$ M; $t = 22 \div 25^{\circ}C$; C, მოლი/ლ: 1 – $C_{Cu^{2+}}$; 2 – $C_{Fe^{3+}}$; 3 – $C_{Fe^{2+}}$.



სურ. დ. 2,3. ქალკობირიტის დაჟანგვის კინეტიკა გოგირდმჟავა ხსნარში

Fe(III)-იონებით $C_{Fe^{2+},0} = 6,2$ გ/ლ; $C_{H_2SO_4,0} = 9,6$ გ/ლ; $t = 24 - 27^{\circ}C$;

დ.3. დამატებითი ინფორმაცია

დ.3.1. სპილენძის ჰიდრომეტალურგიული წარმოების განვითარების ისტორიიდან

სპილენძს კაცობრიობა უძველესი დროიდან იცნობს. სპილენძმა და მისმა შენადნობებმა, განსაკუთრებით ბრინჯაომ (90% Cu, 10% Sn), დიდი როლი შეასრულა კაცობრიობის კულტურის განვითარებაში. ამას მეტყველებს ბრინჯაოს ხანა (ძვ.წ. IV-III ათასწლეულები) – ისტორიული პერიოდი, როცა საბრძოლო და სამუშაო იარაღების დასამზადებლად ძირითადი მასალა ბრინჯაო იყო [1]. XVIII საუკუნემდე სპილენძის გამოდნობა ძალზე შეზღუდული რაოდენობით ხდებოდა. მადნებს მოიპოვებდნენ მხოლოდ მდიდარი საბადოებიდან. XVIII საუკუნეში სპილენძის წარმოებამ მსოფლიოში შეადგინა მხოლოდ 1800 ტ, XIX საუკუნეში კი მისი წარმოება მკვეთრად გაიზარდა და შეადგინა 3,5÷4,0 მლნ ტ, რაც განაპირობა სამრეწველო რევოლუციამ და ახალი და ახალი სპილენძის საბადოების აღმოჩენამ ამერიკაში, აფრიკასა და რუსეთში.

[2]-ის თანახმად, განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით სპილენძს აწარმოებდა აშშ. XX საუკუნის 30-იან წლებამდე მსოფლიოში სპილენძის წარმოების 50%-ზე მეტი მასზე მოდიოდა. 30-იანი წლებიდან ეს მაჩვენებელი დაეცა და 60-იან წლებში აშშ-ში იწარმოებოდა მსოფლიო წარმოების 28-29%. ქვეყანაში მოხმარებული სპილენძის 48-52% იხარჯებოდა ელექტრომრეწველობაში. აშშ სპილენძის მუდამ მძლავრი მწარმოებელი და ამავე დროს მომხმარებელიც იყო. 1950-იან წლებში იგი მოიხმარდა 1,0-1,2 მლნ ტ/წ, საიდანაც 66-67%-ს აწარმოებდა თავისივე მადნებიდან.

სპილენძის ძირითადი ნედლეული სპილენძ-კოლჩედანური მადნებია, რომლებშიც სპილენძი ქალკოპირიტის სახითაა წარმოდგენილი. 1850-1860 წლებში გადასამუშავებლად გამოყენებული მადნები შეიცავდა საშუალოდ 20%-მდე სპილენძს, 1914-1930 წლებში – ~1,5%-მდე შემცირდა, ხოლო უკვე 1952 წელს, მაგალითად, აშშ-ში მუშავდებოდა 0,85%-იანი მადნები [2].

XX საუკუნის 50-იან წლებამდე სპილენძის გამოდნობა ხდებოდა შახტურ ღუმელებში. ცნობილია [3], რომ პირომეტალურგის გამოყენება სპილენძის წარმოებაში რენტაბელურია სულფიდური მადნების მხოლოდ მასიურად გადამუშავებისას შახტურ ღუმელებში შებერვით. ასეთი ღუმელები უზრუნველყოფენ სითბოს მაქსიმალურ გამოყენებას. მტვერთან (დაკავშირებული პრობლემებიც მინიმალურია, რამდენადაც კაზმი შედგება მსხვილი ნატეხებისაგან.

XX საუკუნის 50-იან წლებში, იმის გამო, რომ კონდიციური სულფიდური მადნები იწურებოდა, სპილენძის მწარმოებელ ქვეყნებში მეტალურგებმა დაიწყეს უფრო დარიბი მადნების გადამუშავებაზე გადასვლა. ახალმა ტექნოლოგიამ მოითხოვა მადნების ინტენსიური დაწვრილმანება და სულფიდების ფლოტაცია სელექციური კონცენტრატების მიღების მიზნით. ასეთი წვრილდისპერსიული ნედლეულის გამოსადნობად შახტური ღუმელები აღარ გამოდგებოდა. გამოდნობისათვის გამოიყენეს ამრეკლი ღუმელები, რომლებშიც ღუმელების გათბობა ხდება მტვრისებრი ქვანახშირით. ქვანახშირის დაწვამ განაპირობა აირების დიდი მოცულობების წარმოქმნა. როგორც ხაბაში აღწერს [4], ამრეკლი ღუმელების აირები, ელექტროფილტრების გავლის შემდეგ, შეიცავდა დიდი რაოდენობით მტვერთან ერთად 0,1-0,2% SO₂-ს, რაც ძალიან დაბალია გოგირდმჟავას მისაღებად, და გაიტყორცნებოდა ატმოსფეროში.

ქარხნიდან გამონაბოლქვი მავნე აირებით გარემოს დაბინძურებამ კატასტროფულ მასშტაბებს მიაღწია. 1950-იანი წლების ბოლოს გახშირდა მჟავური წვიმები [5]. ბევრ რაიონში განადგურდა ფლორა და ფაუნა. გოგირდის ორჟანგით და აზოტის ოქსიდებით გარემოს დამაბინძურებელი მეტალურგიული და ქიმიური საწარმოები აშშ-ში გარემოცული აღმოჩნდნენ მკვდარი ტყეებით. ხშირ შემთხვევაში მომაკვდავი ტყეები და დაავადებული წყალსატევები იმყოფებოდა ასობით კმ-ის დაშორებით დაბინძურების წყაროდან. დიდი წილი ამ საქმეში მოდიოდა სპილენძის მრეწველობის ხარჯზე. [2]-ის მიხედვით, მაგალითად, 1946 წლის განმავლობაში მხოლოდ აშშ-ში სპილენძსადნობი ქარხნიდან ატმოსფეროში გამოიტყორცნა ~3,67 მლნ ტ SO₂.

ჰაერის სამრეწველო დაბინძურების გამო განსაკუთრებული განგაში ატყდა აშშ-ში, გფრ-ში და კანადაში. არაერთი სპილენძსადნობი ქარხანა დაიხურა და დაჯარიმდა საპროტესტო აქციების შედეგად მეზობელი სახელმწიფოს მოსახლეობისათვის SO₂-ის გამონაბოლქვით

მიყენებული ზარალის გამო. 1975 წლიდან აშშ-ში ამოქმედდა «ფედერალური კანონი სუფთა ჰაერის შესახებ». მთელ რიგ სხვა ქვეყნებშიც მიღებულმა კანონებმა ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებისაგან დასაცავად მნიშვნელოვნად შეზღუდა სპილენძის მწარმოებელი ქარხნების მფლობელების ინტერესები. [6]-ის თანახმად, ისინი იძულებული გახდნენ ეძებნათ სპილენძის წარმოების უფრო ეკოლოგიური ტექნოლოგიები. შექმნილმა გარემოებამ ბიძგი მისცა სპილენძის სულფიდური ნედლეულის გადამუშავების ტექნოლოგიაში ჰიდრომეტალურგიული მეთოდების დანერგვას.

სამეცნიერო კვლევით ცენტრებში გაძლიერდა მუშაობა სპილენძის სულფიდური ნედლეულის ჰიდრომეტალურგიული გზით გადამუშავების მიმართულებით. კვლევის ობიექტი უფრო მეტად გახდა ქალკოპირიტი და მისი შემცველი მასალები, რასაც განაპირობებდა ის, რომ სპილენძის სულფიდური ნედლეული უმთავრესად კოლჩედანური იყო და, ამავე დროს ძნელად გადასამუშავებელი ქალკოპირიტის ქიმიური მდგრადობის გამო. ბუნებრივად დადგა დღის წესრიგში სპილენძის მისაღებად ავტოკლავური პროცესების გამოყენების საკითხი.

ჰიდრომეტალურგიული პროცესების კვლევები განსაკუთრებით დიდი მასშტაბით გაჩაღდა აშშ-ში. [6]-ის თანახმად, ამას რამდენიმე მიზეზი ჰქონდა: გარემოს დაცვის შესახებ მკაცრი კანონების შემოღება; ელექტროენერჯიასა და საწვავზე მაღალი ფასები, რის გამოც, სპილენძის მწარმოებელი ქარხნები მეტად მძიმე პირობებში აღმოჩნდნენ ჩაყენებული; და მესამე, შეზღუდული მოთხოვნილება H_2SO_4 -ზე სპილენძსადნობი ქარხნებით გაჯერებულ რაიონებში, რაც არანაკლებ არარენტაბელურს ხდიდა ტექნოლოგიური აირების გადამუშავებას ტრადიციული მეთოდით.

ჩატარებულ ღონისძიებებს შედაგად მოჰყვა ის, რომ სპილენძის სულფიდური კონცენტრატებისათვის შემუშავდა ავტოკლავურ პროცესებზე დამყარებული ჰიდრომეტალურგიული სქემები და მოხდა მათი სამრეწველო რეალიზაცია. XX საუკუნის ბოლოს მსოფლიოში სპილენძის წარმოებამ ჰიდრომეტალურგიული გზით მიაღწია საერთო მოცულობას ~15%-ს. საზღვარგარეთის ქვეყნებში მუშაობს 8 ჰიდრომეტალურგიული ქარხანა და 10-ზე მეტი ნახევრადსაქარხნო დანადგარი, რომლებიც გადაამუშავებენ სპილენძის სულფიდურ მადნებს და კონცენტრატებს.

დ. 3.2. ჰიდრომეტალურგიული პროცესების მოკლე დახასიათება

ჰიდრომეტალურგია ლითონების მიღების უძველესი ხელოვნებაა. უხსოვარი დროიდან ადამიანებმა ისწავლეს ლუმელების აშენება, ცეცხლის საშუალებით მადნების გამოდნობა და ლითონების მიღება. წყლის და წყალხსნარების გამოყენებით ლითონების წარმოება, ნაცვლად მშრალი მაღალტემპერატურული მეთოდებისა, გაცილებით გვიან გახდა შესაძლებელი. ამ დარგს ჰიდრომეტალურგია ეწოდა.

თანამედროვე ჰიდრომეტალურგია ფაქტობრივად განვითარდა XIX საუკუნის ბოლოს აღმოჩენილი ორი ტექნოლოგიის მაგალითზე [4]. ესენია: ციანიდური პროცესი – ოქროს გახსნა ნატრიუმის ციანიდის განზავებული ხსნარით და გამოლექვა თუთიის ფხვნილით (ტექნოლოგია შემუშავდა ინგლისში. თეორიული საფუძვლები შეიქმნა 1843 წელს კ. ბაგრატიონის მიერ რუსეთის იმპერიაში), და ზაიერის პროცესი – ბოქსიტების გამოტუტვა ნატრიუმის ჰიდროქსიდით მაღალ ტემპერატურასა და წნევაზე თიხამიწის (Al_2O_3) მისაღებად, ალუმინის წარმოებაში (ეს პროცესიც რუსეთის იმპერიაში შემუშავდა). მეორე მნიშვნელოვანი გარდატეხა მოხდა XX საუკუნის 40-იან წლებში, როდესაც ჩაინერგა იონგაცვლითი მეთოდით ურანის მადნების გამოტუტვა ურანის მისაღებად ატომური ბომბების დამზადების მიზნით. ამ დროიდან მოყოლებული ჰიდრომეტალურგია ინტენსიურად ვითარდება და თანდათანობით ენაცვლება ტრადიციულ პირომეტალურგიულ პროცესებს.

როგორც ცნობილია, ზოგადად ჰიდრომეტალურგია შედგება ორი ძირითადი პროცესისაგან: მყარი მასალების (მადნები, კონცენტრატები, წარმოების შუალედური პროდუქტები, ნადნობები, შტეინები და სხვა) ფასეული კომპონენტების შერჩევითი გახსნისაგან – ოპერაცია ცნობილია გამოტუტვის სახელით, და ამ კომპონენტების ხსნარიდან ამოწვლილვის პროცესისაგან. ამ ორ ძირითად პროცესს შორის მიღებული ხსნარები შეიძლება გაიწმინდოს და კონცენტრირდეს: ტექნოლოგიურ სქემებში გამოყენებულია აგრეთვე გაფილტვრის და გარეცხვის ოპერაციები.

გარდა წყლისა, გამოტუტვის ოპერაციაში გამოიყენება სხვადასხვა რეაგენტები: მჟავები, ტუტეები, მარილების წყალხსნარები, დამჟანგველები და აღმდგენელები, მათ შორის აირადი ნივთიერებები – ჟანგბადი, წყალბადი, ამიაკი, ნახშირჟანგი და სხვა.

არსებობს გამოტუტვის ბევრი მეთოდი, რაც დაკავშირებულია სხვადასხვა მოწყობილობების გამოყენებასთან: გროვითი გამოტუტვა, პერკოლაციური გამოტუტვა, გამოტუტვა შემრევ აპარატებში როგორც ატმოსფერულ წნევაზე, ისე გადიდებულ წნევებზე. მაღალ წნევებსა და $t > 100^{\circ}\text{C}$ -ზე მომუშავე შემრევ აპარატებს ავტოკლავები ეწოდება. ჰიდრომეტალურგიაში გამოყენებული ავტოკლავები საკმარისადაა აღწერილი ლიტერატურაში [7,8]. აქ მოკლედ მიმოვიხილავთ მათ. გამოტუტვის ავტოკლავები შეიძლება იყოს ვერტიკალური, ჰორიზონტალური, სფერული ან ჰქონდეს გრძელი ჰორიზონტალური მილების ფორმა. ავტოკლავებში მომრევი მოწყობილობებიც სხვადასხვაგვარია. მათზეა მთლიანად დამოკიდებული ავტოკლავში მორევის ინტენსივობის ($Re = 1 \div 10 \cdot 10^6$) და სუსპენზიის აერირების მაჩვენებლები. ჰორიზონტალურ ავტოკლავებში სუსპენზია გადაადგილდება მექანიკური სარეველებით ან საკუთარი ჰორიზონტალური ღერძის გარშემო თვით ავტოკლავების ბრუნვის შედეგად. ვერტიკალურ ავტოკლავებში სუსპენზიის მორევა ჩვეულებრივ ხდება ორთქლის ან აირის საშუალებით.

ავტოკლავების დასამზადებლად გამოიყენება მაღალი მექანიკური სიმტკიცის და პლასტიკურობის მასალები კარგი ქიმიური, ეროზიული და თერმული მედეგობით. ჩვეულებრივ ავტოკლავები მზადდება რბილი ფოლადისაგან (ზოგ შემთხვევაში მათ ამოაგდებენ რეზინით ან მჟავაგამძლე აგურით), უჟანგავი ფოლადისაგან ან ტიტანისაგან).

ავტოკლავური პროცესები ხასიათდება მთელი რიგი ტექნოლოგიური უპირატესობებით პოლილითონური ნედლეულის გადამუშავების სხვა საშუალებებთან შედარებით. კერძოდ, შესაძლებელია პროცესის ინტენსიფიკაცია ავტოკლავში მასაგადაცემის და სუსპენზიის აერაციის ხარისხის გაზრდის ხარჯზე; ტემპერატურის და წნევის აწევის შედეგად, რაც, როგორც წესი, ზრდის ქიმიური რეაქციების სიჩქარეს, ისეთი პროცესების განხორციელება, რომლებიც სხვა პირობებში მიმდინარეობს უკიდურესად ნელა და არასრულად; ჰერმეტიკული მოწყობილობების და ჰიდროსისტემების გამოყენება გამორიცხავს ჰაერის დაბინძურებას მტვრის და მავნე აირების გამონაბოლქვებით; პირომეტალურგიულ მეთოდთან შედარებით ხასიათდებიან დაბალი კაპიტალური და ექსპლუატაციური დანახარჯებით, დაბალი ენერგოტევადობით, ნაკლები სტადიურობით (შრომა, არეკვლითი დნობა, კონვერტორული დნობა, პირველადი სპილენძის ელექტროლიზური რაფინირება, კათოდური სპილენძის ელექტროლიზი), აგრეგატების უწყვეტ რეჟიმში მუშაობით, და აქედან გამომდინარე,

წარმოების ფართო მექანიზაციის და ავტომატიზაციის გამოყენების შესაძლებლობით, და აგრეთვე შრომის პირობების მნიშვნელოვანი გაუმჯობესებით.

ავტოკლავური პროცესების საფუძველზე შემუშავებული მეთოდების გამოყენება მიჩნეულია საბადოების ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების კომპლექსურობის ამაღლებისა და ქიმიური და მეტალურგიული მრეწველობების ეკოლოგიურად უსაფრთხო დარგებად გადაქცევის უმნიშვნელოვანეს საშუალებად [9].

ზემოთ თქმულის გამო, ავტოკლავური ჰიდრომეტალურგია განიხილება როგორც პერსპექტიული ტექნოლოგია. 50 წელზე მეტია, მუშაობენ ამ დარგის განვითარებისათვის მსოფლიოს წამყვანი უნივერსიტეტები და სამეცნიერო-კვლევითი ცენტრები. დიდი სამეცნიერო და საინჟინრო მუშაობა გასწიეს და ამჟამად აგრძელებენ მუშაობას ამ მიმართულებით აშშ-ში, კანადაში, სსრკ-სა და მის სამართალმემკვიდრე ქვეყნებში, იაპონიაში, გერმანიაში, სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკაში, ინგლისში, ჩინეთში, რუმინეთში და ა.შ. სპეციალისტთა აზრით [10], ავტოკლავური პროცესების უფრო ფართო მასშტაბური სამრეწველო რეალიზაციისათვის აუცილებელია გამარტივდეს ავტოკლავების კონსტრუქციები და მოძიებულ იქნეს ხელმისაწვდომი საკონსტრუქციო მასალები უფრო მაღალი ტემპერატურების გამოყენების მიზნით.

ავტოკლავური პროცესების უმრავლესობა სამფაზიანი მრავალკომპონენტური ჰეტეროგენული სისტემებია. [7]-ის თანახმად, მათი კინეტიკა შედგება მთელი რიგი თანმიმდევრული და სივრცობრივად გაყოფილი სტადიებისაგან, როგორცაა: აირადი რეაგენტების სორბცია ხსნარით, გახსნილი ნივთიერების გადატანა ხსნარის საერთო მასიდან მყარი ფაზის ზედაპირისაკენ, მყარი მასალის ნაწილაკების ზედაპირის მოსაზღვრე შრეში რეაგენტების დიფუზიური გადაადგილება, საკუთრივ ქიმიური რეაქცია (ან რეაქციები) მყარი ფაზის ზედაპირზე, რეაქციების პროდუქტების გადატანა ხსნარის მოცულობით ნაწილში და სხვა. ამ ელემენტარული სტადიებიდან თითოეული ხასიათდება თავისი ინდივიდუალური სიჩქარით. პროცესის საერთო წინაღობა განისაზღვრება მათი ჯამური წინაღობით. იდეალურად კონსტრუირებულ ავტოკლავში დიფუზიური სტადიების შესაძლო წინააღმდეგობები არ უნდა არსებობდეს და მასაცვლის საერთო სიჩქარე უნდა განისაზღვროს მხოლოდ საკუთრივ ქიმიური რეაქციის სიჩქარით. მსგავსი იდეალური

რეჟიმების რეალიზაცია იშვიათია და უმეტეს შემთხვევაში ავტოკლავური პროცესების სიჩქარეებს განსაზღვრავს უფრო ნელი დიფუზიური უბნების კინეტიკა.

აღნიშნულის გამო, ავტოკლავური პროცესების ტექნოლოგიური მაჩვენებლები არსებითად არის დამოკიდებული მორევის ინტენსივობასა და სუსპენზიის აერირებაზე, რაც, თავის მხრივ, უშუალოდ უკავშირდება ავტოკლავების კონსტრუქციულ თავისებურებებს.

კინეტიკური კანონზომიერებების და ტექნოლოგიური ნაკადების აგრესიულობის გათვალისწინებით, სხვადასხვა ავტოკლავური ოპერაციები და ტექნოლოგიური სქემები ითხოვენ სხვადასხვა აპარატურულ გაფორმებას. ავტოკლავები და მათთან დაკავშირებული დამატებითი მოწყობილობები (ფილტრები, მაღალი წნევის ტუმბოები, თბომცვლელები და სხვა), როგორც ცნობილია, რთული და ძვირადღირებული აპარატებია. ამიტომ, ავტოკლავური პროცესების გამოყენებისას მკაცრად და დასაბუთებულად ხდება კონსტრუქციების შერჩევა კინეტიკური და ეკონომიკური მონაცემების ანალიზის შედეგების მიხედვით. წინააღმდეგ შემთხვევაში, გარდაუვალია, ჰიდრომეტალურგიული ტექნოლოგიების სამრეწველო რეალიზაციის შემდეგ თავი იჩინოს საფრთხეებმა უკვე არა ჰაერის, არამედ ბუნებრივი ზედაპირული წყლების დაბინძურებაში თხევადი ნარჩენებით, რაც ჰიდრომეტალურგიის სუსტ ადგილად რჩება რიგი ტექნოლოგიური სქემებისათვის.

სამართლიანადაა მიჩნეული [9], რომ წარმოების ნარჩენები წარმოიქმნება ტექნოლოგიური სქემის არასრულყოფილების შედეგად და წარმოადგენს მისი სამეცნიერო-ტექნიკური დონის ობიექტურ მაჩვენებელს, და, რომ გარემოს დაცვის საფუძველი – უნარჩენო ტექნოლოგიების შექმნაა.

დ. 3.3. საქართველოში სპილენძის წარმოების შესახებ

საქართველოში, ისევე როგორც მსოფლიოს სხვა ცივილიზაციის ცენტრებში, სპილენძს უხსოვარი დროიდან აწარმოებდნენ. ისტორიამ შემოგვინახა სპილენძის და ბრინჯაოს ნაკეთობები არქეოლოგიური ნიმუშების სახით საქართველოს მთელს ტერიტორიაზე. როგორც [11]-შია აღნიშნული, სპილენძის მთავარი მომხმარებლები მესპილენძეები იყვნენ, რომლებიც სპილენძს ქვეყნის შიგნით მოიპოვებდნენ და მისგან ამზადებდნენ საყოფაცხოვრებო დანიშნულების ნივთებს.

XVIII ს-ში, 1770 წელს ერეკლე II-ის მეფობის დროს, საქართველოს ისტორიულ მხარეში – ლორეში სპილენძის წვრილი სარეწების ბაზაზე აშენდა ორი ქარხანა, ალავერდსა და შამლულში. ორივე ქარხანა ერთად წლიურად ~240 ტ სპილენძს იძლეოდა.

XIX ს დამლევს (1897 წ) ალავერდის ქარხანა უცხოელ მოიჯარეებს (ფრანგულ სააქციო საზოგადოებას) გადაეცა ფულადი სახსრების უქონლობის გამო. ამ დროიდან დაიწყო მისი ინტენსიური განვითარება. XX ს. დასაწყისში ალავერდის სპილენძის საწარმო ერთ-ერთი უმსხვილესი სამრეწველო საწარმო იყო რევოლუციამდელ საქართველოში. ქარხანაში დასაქმებული იყო 2800 მუშა; სპილენძის საშუალო წლიური გამოდნობა 3800 ტ-ს შეადგენდა.

1921 წლის თებერვალში საბჭოთა მთავრობამ ქარხანა ჩამოართვა უცხოელ მოიჯარეებს და საბჭოთა სომხეთს გადასცა ლორეს მხარესთან (ახლანდელი სტეფანავანის და კალინინოს რაიონები) ერთად [12].

1950-იანი წლების ბოლოს ალავერდის სპილენძსადნობი ქარხანა, რომელიც სპილენძ-კოლჩედანურ კონცენტრატებს გადაამუშავებდა, დაიხურა გაფართოებასთან და რეკონსტრუქციასთან დაკავშირებით. ამ დროისათვის ალავერდის სპილენძსადნობი ქარხნის მიმდებარე ტერიტორიაზე განადგურებული იყო ტყეები, გარემო – გახრიოკებული, ქარხნიდან წლების განმავლობაში გამონაბოლქვი გოგირდოვანი აირების შედეგად.

სწორედ ამ წლებში გადაწყდა სამთო გამამდიდრებელი კომბინატის აშენება მადნეულის სპილენძ-კოლჩედანური მადნის ბაზაზე ქალკოპირიტული კონცენტრატის წარმოების მიზნით, რომელიც შესანიშნავი ნედლეული იყო საქართველოში სპილენძის მეტალურგიის განვითარებისათვის. საქართველოს სამეცნიერო დაწესებულებებში დაიწყეს

მუშაობა ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე ლითონური სპილენძის და შაბიამნის წარმოების მიზნით. გაითვალისწინეს რა SO₂-თან დაკავშირებით მსოფლიოში შექმნილი ვითარება, აგრეთვე ალავერდის ქარხნის მაგალითი, ქართველმა მეცნიერებმა ქალკოპირიტული კონცენტრატის გადამამუშავებლად აირჩიეს ჰიდრომეტალურგიული მეთოდი ავტოკლავური გამოტუტვის გამოყენებით.

პირველი კვლევები ამ მიმართულებით ჩატარდა გასული საუკუნის 50-იან წლებში, ავტოკლავური ჰიდრომეტალურგიის, როგორც დარგის, განვითარების დასაწყისში, ავტოკლავური მეთოდის შესახებ პირველივე ინფორმაციის [13] კვალდაკვალ. კვლევები ჩატარდა ქალკოპირიტული მადნის სინჯებზე მბრუნავ ავტოკლავში. მიღებული შედეგები დაედო საფუძვლად შაბიამნის მიღების ტექნოლოგიურ სქემას [14], რომელიც ოდნავ მოგვიანებით შემუშავდა საქართველოს ქიმიის ინსტიტუტის და ინსტიტუტ Гипროникель-ის (სანკტ-პეტერბურგი) თანამშრომლობით.

მომდევნო წლებში გამოტუტვის ავტოკლავური მეთოდის გამოყენებით მადნეულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის ჰიდრომეტალურგიული გადამამუშავების რამდენიმე ტექნოლოგიური სქემა შემუშავდა და გამოიცადა ნახევრად საქარხნო პირობებში.