

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ ТЕХУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

С.Г. Агбалян, А.В. Авагян

Национальный политехнический университет Армении

Комплексная переработка медного сырья – одно из важных направлений развития промышленности Республики Армения. Такая переработка позволит более эффективно использовать сырье, соблюдать экологические нормы, оптимизировать производственные процессы и получить продукцию, соответствующую международным стандартам. Однако значительная часть медных руд в Армении содержит смешанные и окисленные минералы, которые не обогащаются, следовательно, большинство запасов минерального сырья месторождений не используется и переходит в отвальные хвосты.

В данной работе разработана современная технология механохимического и металлотермического сульфидирования и получения концентрата при измельчении окисленных медных руд Техутского месторождения, которая дает возможность перерабатывать не только окисленные минералы, обеспечивая степень извлечения меди до 82%, но и накопленные в отвальных хранилищах РА порядка 400 млн тонн отвальных хвостов со средним содержанием меди около 0,12%, тем самым решая некоторые вопросы охраны окружающей среды.

Разработана также технология сульфидирования окисленных медных минералов азурита ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$), малахита ($\text{Cu}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$), куприта (Cu_2O) и тенорита (CuO) сульфидом кремния (SiS_2), тиокомплексом натрия ($\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$) и серой (S) и получения из них медного концентрата в шаровых мельницах. В результате комплексных исследований было установлено, что механохимическое разложение материала уникально по своей природе и отличается от термического и других видов разложения.

Показано, что можно упростить технологические условия сульфидирования за счет совмещения процессов сульфидирования и дробления, а также снизить затраты на осуществление процесса сульфидирования.

Представленные в работе процессы считаются перспективными и направлены на преобразование окисленной формы меди в легкофлотируемые сульфиды.

Ключевые слова: медь, окисленная руда, сульфидизатор, минерал, дробление, механохимическая активация, сульфидирование, сульфидная пленка, обогащение, флотация, концентрат.

Введение. В настоящее время изучение методов переработки трудно-обогащаемых, окисленных и смешанных медных руд является одной из важных научно-технических задач цветной металлургии, поскольку применение традиционных методов не обеспечивает требуемых технологических и экономических показателей. Поэтому необходима разработка новых технологических методов и схем обогащения окисленных и смешанных руд, что является актуальной задачей.

Для решения указанной задачи в металлургических процессах ведутся работы по обработке концентратов сочетанием механохимического и металлотермического методов восстановления. В этом случае происходит интенсификация процессов окислительно-восстановительных процессов и получаются материалы принципиально новых модификаций. Механическая активация увеличивает степень измельчения материала, поверхностную энергию и вызывает искажения кристаллической решетки. Реакционная способность твердых веществ увеличивается, что способствует повышению скорости химической реакции. Перспективными считаются те процессы, которые направлены на преобразование окисленной формы меди в легко-флотируемые сульфиды.

Исходя из вышесказанного, **целью данной работы** является разработка современной технологии сульфидирования и получения концентрата окисленной медной руды методом механохимической активации, выявление основных закономерностей, а также механизма и кинетики процесса флотации полученных сульфидов.

Постановка задачи и обоснование методики. В настоящее время обогатительные фабрики Республики Армения методом флотации из сульфидных минералов производят концентрат с 24...25% содержанием меди. Окисленные и смешанные медные руды не обогащаются, но в горнодобывающей промышленности РА значительная часть медного сырья содержит именно смешанные и окисленные руды, которые трудно обогащаются. Следовательно, большая часть минерально-сырьевых ресурсов месторождений не используется из-за отсутствия обогащения.

В то же время существующие технологии в отношении труднообогащаемых, окисленных, смешанных и некондиционных руд не обеспечивают их обогащения, и эти руды оказываются в отвальных хвостах. Зона окисленных горных пород на Техутском месторождении представляет собой массив площадью около 250 гектаров и глубиной 70 метров с относительно богатой минерализацией, задача разработки которого является приоритетной.

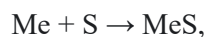
Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что в металлургии уже разрабатывается новое направление, согласно которому обработка концентратов осуществляется сочетанием механохимического и металлотермического методов восстановления [1, 2]. В этом случае усиливаются окислительно-восстановительные процессы и получаются материалы принципиально новых модификаций. Механическая активация увеличивает степень измельчения материала, поверхностную энергию, вызывает искажения кристаллической решетки. Реакционная способность твердых веществ увеличивается, что способствует увеличению скорости химической реакции.

Перспективными считаются работы, направленные на преобразование окисленной формы меди (окиси, карбонаты, сульфаты и т.д.) в легкофлотируемые сульфиды. При механической активации значительные изменения происходят особенно в сложных окислах, двойных солях, что открывает возможности для выявления методов нетепловой обработки минерального сырья.

Конец 20-го столетия можно считать эрой механохимии. Основные исследования в области механохимии были выполнены на твердых материалах. В конце 20-го века значительный вклад в развитие механохимии внесли В. Оствальд [3], Г. Таман [4], Ф. Боуден [5] (Великобритания), Т. Кубо [6] (Япония), К. Ткачева [7] (Чехословакия), П. Тиссен, К. Майер и Г. Хайникен [8] (Германия).

В работе [9] показано, что для гидротермального сульфидирования окисленных минералов тяжелых цветных металлов элементарной серой обязательно должен происходить непосредственный контакт взаимодействующих веществ, что требует равномерного распределения компонентов в смесях. Техническим средством смешивания материалов до такой степени могут быть мельницы. Были изучены энергетические характеристики механохимического процесса [10]. Комбинированию процессов сульфидирования и измельчения также способствует то, что максимальный эффект от воздействия энергии механической активации ожидается при ее выделении в момент прямого контакта взаимодействующих веществ.

Твердофазный процесс сульфидообразования протекает в соответствии со следующей реакцией [11]:



где Me - это Cu, Mg, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi и т.д. Показано, что при тонком и сверхтонком измельчении в мельницах можно добиться подобного синтеза.

В результате механохимической активации снижается энергетический барьер реакции, увеличиваются каталитическая активность и энергетический

потенциал измельченного вещества, ускоряются окислительно-восстановительные реакции, снижаются температуры синтеза веществ, радикально меняется характер химических реакций [12].

Существующие способы сульфидирования поверхности минералов не обеспечивают необходимой эффективности, поскольку сульфидные пленки образуются в слабокислых средах, нестабильны и легко разрушаются при флотации, проводимой в слабоосновной среде. Вот почему эффективным решением проблемы является изменение минералогического состава ценных компонентов руды путем ее измельчения. Необходимо добиться количественных и качественных изменений в характере связей и химическом составе твердых веществ.

Реакция и синтез новых соединений также входят в число направлений механохимии. Например, механохимическая обработка солей с несколькими ионными структурами приводит к получению твердых растворов (например, $KCl + KBr$, $NaCl + NaBr$ и т.д.) [13].

Особое место в механохимии занимают окислительно-восстановительные реакции при восстановлении металлических оксидов и сульфидов углем, которые описаны в работе Груна с соавторами [14].

Наиболее эффективным решением рассматриваемых проблем является изменение минералогического состава ценных компонентов руды с целью улучшения флотационных свойств - путем глубокого сульфидирования поверхности окисленных минералов с использованием сульфидирующих систем S, SiS_2 или $Na_2[SiS_3]$, в процессе измельчения руды.

Разработана технология получения медного концентрата путем сульфидирования сульфидом кремния (SiS_2), тиокомплексом натрия ($Na_2[SiS_3]$) и серой (S) окисленных минералов меди, таких как куприт (Cu_2O), азурит ($Cu_3(OH)_2[CO_3]_2$), малахит ($((CuOH)_2CO_3)$) и тенорит (CuO), в шаровых мельницах. В результате комплексных исследований установлено, что механохимическое разрушение материала уникально по своей природе и отличается от термического и других видов разрушения. Показано, что можно упростить процесс и технологические условия сульфидирования за счет совмещения процессов сульфидирования и измельчения, а также снизить экономические затраты на сульфидирование.

Изучены окислительно-восстановительные процессы, при которых происходят количественные и качественные изменения в природе связи и химическом составе твердых веществ, в результате чего получают вещества с принципиально новыми модификациями. В сильно размельченном состоянии материалы претерпевают принципиально новые изменения. Это

обусловлено физическими особенностями концентрированного состояния, своеобразным составом элементов, формой связей, изменением физических свойств и т.д. Изучены взаимосвязь между процессами измельчения и активации твердых веществ, а также механохимическое оборудование для дисперсного измельчения твердых веществ. Механическая активация характеризуется изменением свободной энергии системы под действием механических сил, что можно выразить в следующей форме [15]:

$$G_{\text{акт}} = G_{\text{пов}} + G_{\text{деф}},$$

где $G_{\text{акт}}$ - изменение свободной энергии во время измельчения; $G_{\text{пов}}$ - изменение поверхностной энергии во время измельчения; $G_{\text{деф}}$ - изменение внутренней энергии за счет деформации и, частично, разрушения кристаллической решетки. Измельчение относится к наиболее энергоемкой стадии всей технологической цепочки обработки. Примерно 25...30% затрат электроэнергии преобразуется в энергию механической активации минералов. Показано, что для измельчения наиболее целесообразно использовать центробежные шаровые мельницы, в которых скорость вращения может быть значительно увеличена, и процесс может быть очень эффективным, обеспечивая более высокую степень измельчения [16].

Результаты исследования. Были отобраны и обоснованы исходные материалы, необходимые для исследований, в том числе минералы меди - малахит $((\text{CuOH})_2\text{CO}_3)$, азурит $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2)$, тенорит (CuO) , хризокола $(\text{Cu}(\text{OH})_2.\text{Si}_4\text{O}_{10}.n\text{H}_2\text{O})$, бирюза $(\text{CuAl}_6(\text{OH})_8[\text{PO}_4]_4.4\text{H}_2\text{O})$, куприт (Cu_2O) , а в качестве сульфидизаторов - сульфид кремния (SiS_2) , сульфид натрия $(\text{Na}_2\text{S}.9\text{H}_2\text{O})$, тиокомплекс натрия $(\text{Na}_2[\text{SiS}]_3)$ и сера (S).

Были проведены исследования процесса механического измельчения руд в шаровых мельницах и выявлены особенности процесса [17]. Показано, что важными показателями при измельчении руды в мельницах являются скорость вращения, оптимальная масса и диаметр шаров, начальные размеры и объем минерала, а также структура и свойства шаров. Обосновано, что для повышения эффективности измельчения в шаровых мельницах, особенно при измельчении хрупких материалов и руд цветных металлов, процесс следует проводить в жидкой среде - для предотвращения распыления и защиты окружающей среды. В дополнение к сказанному, жидкость во время измельчения, проникая в микротрещины в руде, создает высокое капиллярное давление, способствующее процессу измельчения. В табл. 1 приведены гранулометрические характеристики (ситовый анализ) окисленной медной руды.

Таблица 1

Гранулометрическая характеристика окисленной медной руды

Класс крупности, мм	Содержание, %	
	до измельчения, мм	после измельчения и сульфидирования, мм
-3+2,5	0,22	-
-2,5+1,5	5,4	-
-5+0,63	30,62	-
-0,63+0,315	25,08	0,02
-0,315+0,2	5,12	0,04
-0,2+0,16	2,7	0,5
-0,16+0,1	4,65	6,72
-0,1+0,074	2,18	10,52
-0,047+0,044	3,38	19,54
-0,044	20,65	62,66
Итого	100	100

Термодинамическими расчетами [18] обоснованы технологические процессы глубокого поверхностного сульфидирования техутских окисленных минералов меди, выполненные сульфидом кремния (SiS_2), сульфидом натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), тиокомплексом натрия ($\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$) и серой (S), при дроблении и измельчении азурита, малахита, куприта и тенорита.

Ниже приведены основные реакции взаимодействия минералов из окисленной зоны меди Техутского месторождения - тенорита (CuO), куприта (Cu_2O), азурита ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$) и малахита ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$) с серой, на стадии дробления.

1. $2\text{CuO} + 2\text{S} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$.
2. $2\text{CuO} + 3\text{S} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2$.
3. $3\text{Cu}_2\text{O} + 7\text{S} + \text{H}_2\text{O} = 6\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
4. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3] + 2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$.
5. $2/3\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2 + 3\text{S} + 2/3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2 + 4/3\text{H}_2\text{CO}_3$.

На рис. 1 показана зависимость энергии Гиббса от температуры, согласно которой взаимодействие протекает с большим отрицательным значением энергии Гиббса, что и необходимо для получения сульфидов меди [19].

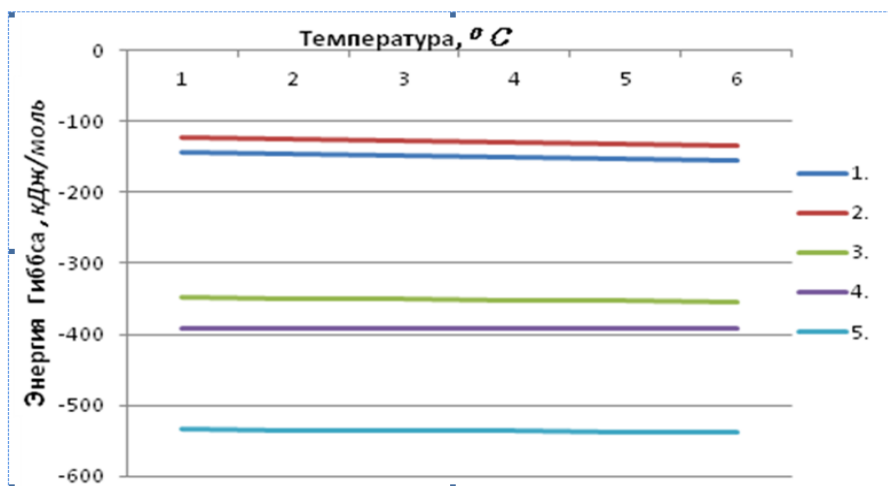


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры; в качестве сульфидизатора использована сера: реакция 1, реакция 2, реакция 3, реакция 4, реакция 5

Анализ результатов и полученных зависимостей (рис. 2) процесса сульфидирования окисленных минералов сульфидом кремния, тиокомплексом натрия и серой показал, что на процесс сульфидации окисленных минералов влияют продолжительность сульфидации, температура, расход сульфидизатора, а также степень измельчения минералов.

Показано, что увеличение продолжительности процесса и расхода сульфидизатора увеличивает степень сульфидирования окисленных минералов, таких как азурит, куприт, тенорит и малахит, степень сульфидирования которых прямо пропорциональна расходу сульфидизатора [20].

Результаты исследований показывают, что как в случае тенорита, так и в случае куприта, азурита и малахита степень сульфидизации, в зависимости от расхода сульфидизатора серы и продолжительности процесса, выше, чем в случае сульфидизатора кремния и тиокомплексного сульфидизатора натрия. Поэтому сера была выбрана в качестве сульфидирующего агента для дальнейших исследований [21].

Показано, что сульфидирование окисленных минералов меди сульфидом кремния и тиокомплексом натрия замедляется из-за образования сульфидных пленок на поверхности минералов. В этом процессе наблюдается усиление внутренней диффузии, поскольку процесс лимитируется сульфидной пленкой Cu_2S , образованной диффузией сульфида кремния, тиокомплекса натрия или серы.

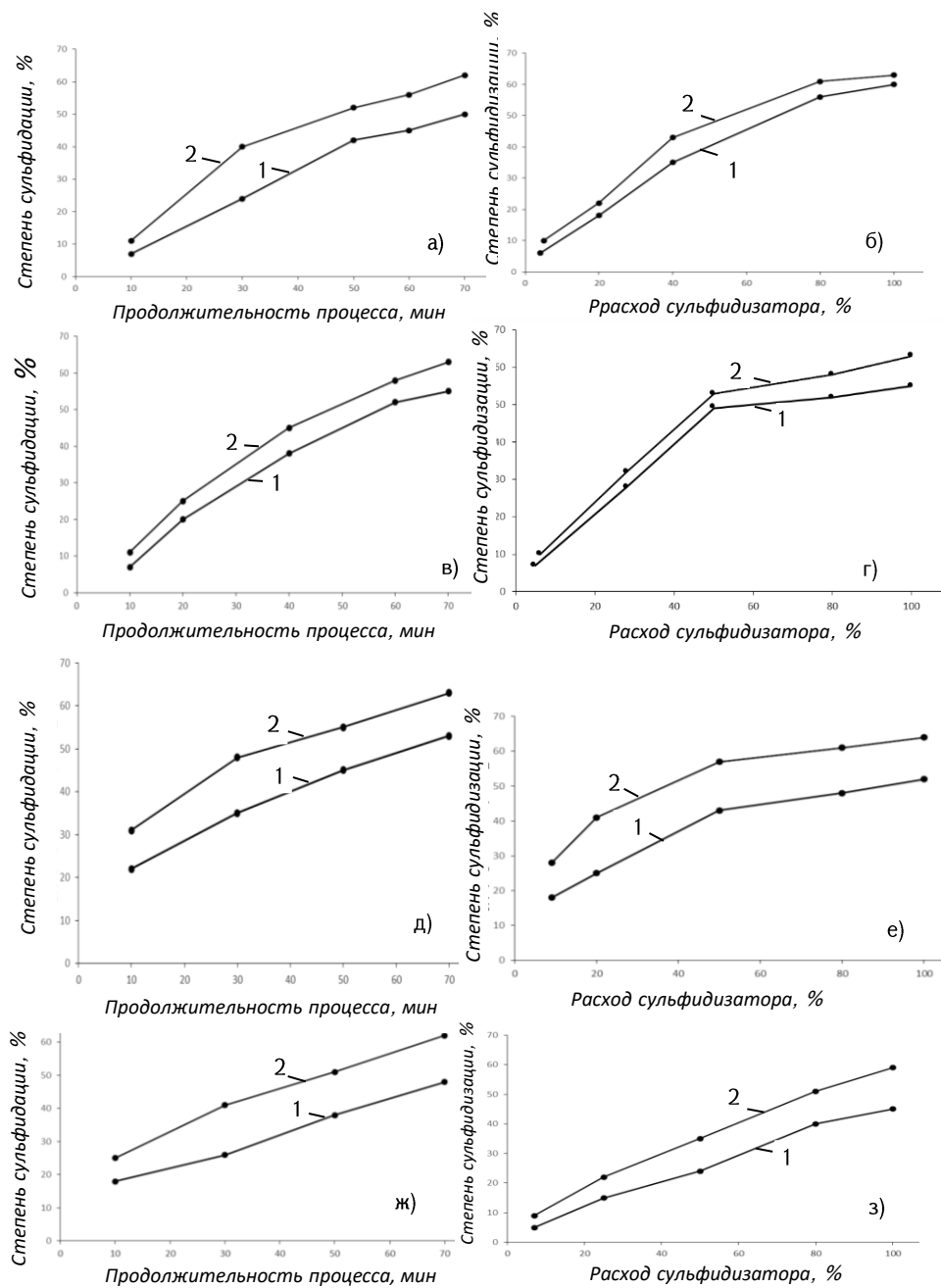


Рис. 2. Зависимость процесса сульфидирования окисленных минералов меди серой от продолжительности процесса (а, в, д, з) и расхода сульфидизатора (б, г, е, з), а, б - куприт, в, г - азурит, д, е - малахит, ж, з - тенорит (1-298 К, 2-358 К)

Обнаружено, что процесс механической активации дает возможность повысить реакционную способность твердых тел за счет образования дефектов в кристаллической структуре и ускорения процесса диффузии.

Разработаны теоретические и технологические основы процессов глубокого поверхностного сульфидирования окисленных минералов меди Техута для процессов обработки сульфидом кремния, тиокомплексом натрия и серой азурита, малахита, куприта и тенорита при их измельчении в шаровой мельнице. Сульфидирование проводилось при нагревании, а эксперименты по измельчению и сульфидированию минералов окисленных руд - с помощью специально разработанного оборудования на базе лабораторной шаровой мельницы марки А091-02.

Применение механической активации в процессе измельчения, при котором в результате удаления сульфидного слоя образуются свежие поверхности окисленных минералов, позволяет перейти из режима внутренней диффузии в кинетический режим. В результате скорость процесса увеличивается, и доля сульфидированной меди также увеличивается. Таким образом, скорость реакции сульфидирования определяется скоростью образования поверхностей. Процесс сульфидирования представляет собой типичную твердофазную реакцию, которая начинается с измельчения гранул минералов. Воздействие механической энергии на минерал с целью направленного изменения его технологических свойств основано на процессе дефектообразования и структурно-химического преобразования. При обогащении медных минералов более приемлемыми видами поверхностной активации являются процессы механоактивации с добавлением комбинаций разных реагентов.

На рис. 3 показана упрощенная технологическая схема переработки техутских окисленных и смешанных медных руд, где основные операции остались базовыми, то есть не изменились.

Как видно из рисунка, образуются сульфиды меди, что подтверждается уменьшением интенсивности теноритных пиков после сульфидирования, и появляются сульфидные пики Cu_2S и CuS . Показано, что сульфидизация тенорита серой протекает в соответствии с кинетическим режимом.

На рис. 4 представлена рентгенограмма тенорита Техутского месторождения до сульфидирования, согласно которой преобладающим является тенорит, а в табл. 2 и на рис. 5 - рентгенограммы и расшифровка рентгеновских снимков после сульфидирования серой.

Исследования показали, что для разных минералов в оптимальных условиях концентрация необходимых сульфид-ионов различна, и минералы

имеют разную скорость сульфидирования. Стабильные сульфиды меди образуются при $\text{pH} \leq 7$ среды, то есть в кислой среде [22].

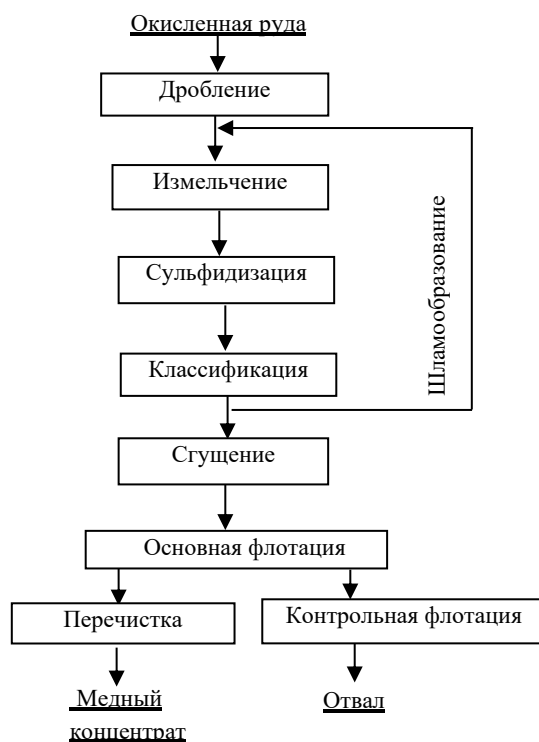


Рис. 3. Схема переработки окисленных медных руд

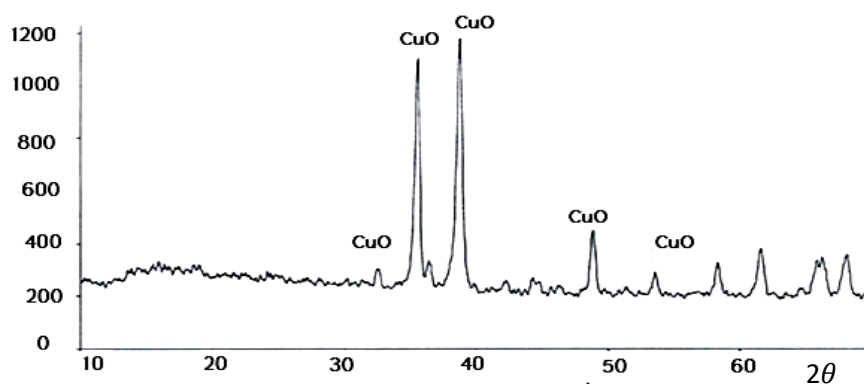


Рис. 4. Рентгенограмма тенорита до сульфидизации

Сульфидирование окисленных серой минералов меди протекает более активно, поэтому сера была выбрана в качестве сульфидирующего агента.

Раскрыты механизм и кинетика реакций сульфидирования окисленных серой минералов.

Таблица 2

Расшифровка рентгенограммы тенорита после сульфидации

Вид	Код	Название соединения	Химическая формула
Синий	98-002-7261	Сера	S ₈
Зеленый	98-001-6025	Тенорит	CuO
Голубой	96-900-8370	Ковелин	Cu ₆ S ₆
Красный	98-062-8801	Халькозин	Cu ₂ S

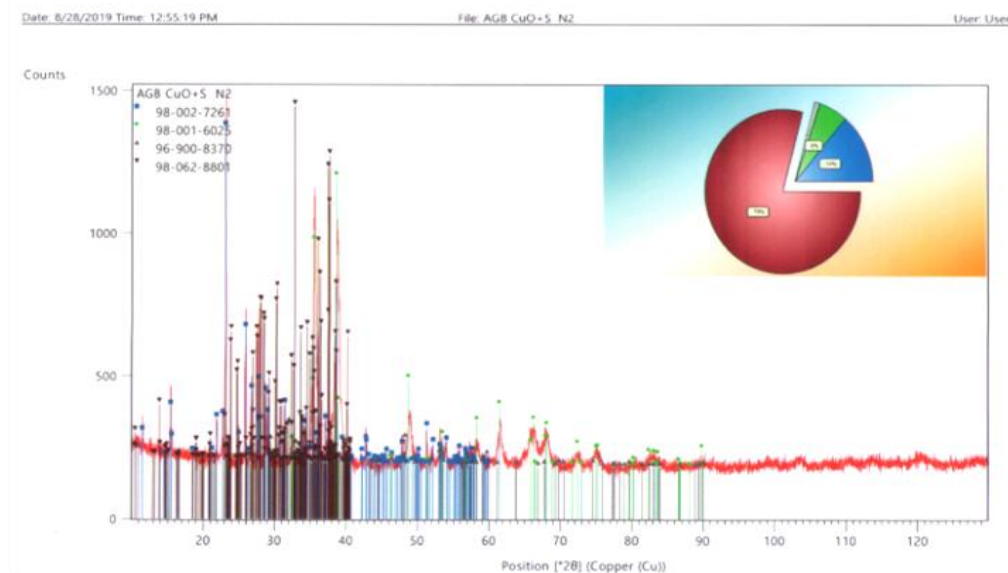


Рис. 5. Рентгенограмма тенорита после сульфидации серой

Определено влияние расхода, времени воздействия и температуры сульфидизатора на степень сульфидирования окисленных минералов меди.

В результате исследований были определены оптимальные условия поверхностного сульфидирования окисленных минералов меди в процессе измельчения, при которых обеспечиваются степень сульфидации - 70%; продолжительность процесса - 70 мин; температура - 343 K; расход сульфидизатора - 100% по массе окисленной меди.

Совершенствование и оптимизация процессов флотации на действующих фабриках, без капитальных вложений и с незначительными

эксплуатационными затратами, являются основным резервом для увеличения количества извлекаемой меди и комплексного использования сырья [23].

В работе также был изучен процесс флотации сульфидных концентратов, полученных из техутских минералов окиси меди, проводимый на механической флотационной машине типа 237ФЛ.

На рис. 6 приведена схема переработки окисленных и смешанных медных руд. Технологическая схема максимально адаптирована к технологиям действующих предприятий по обогащению полезных ископаемых, добавлен только процесс сульфидирования при измельчении. Оборудование также не меняется.

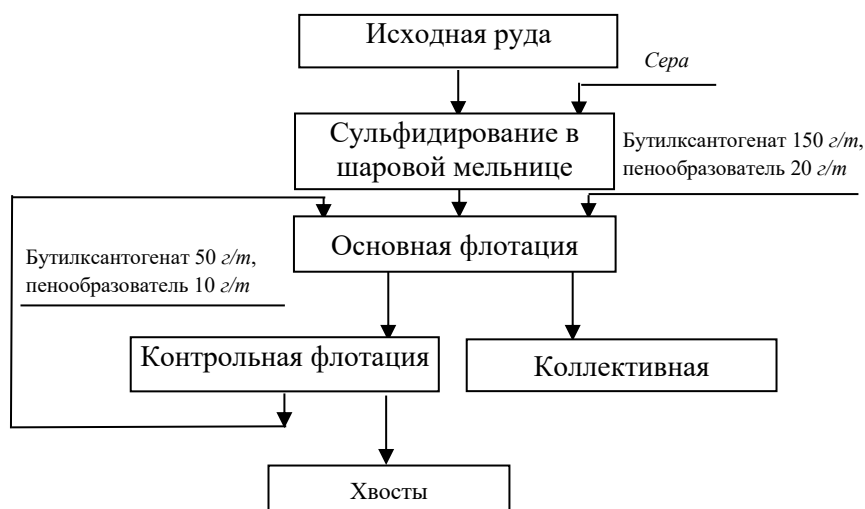


Рис. 6. Технологическая схема получения медных сульфидов из окисленных медных руд

В результате проведенных комплексных исследований разработана технология сульфидирования окисленных минералов меди и флотации полученных сульфидных соединений путем механохимической активации.

Заключение. Изучены минеральный состав Техутского медно-молибденового месторождения, а также минералы зоны окисленной меди, такие как малахит, азурит, тенорит, куприт, хризокола и бирюза, и их характеристики. В качестве сульфидизаторов были выбраны сульфид кремния, тиокомплекс натрия и сера.

Термодинамическими расчетами обоснован технологический процесс глубокого поверхностного сульфидирования техутских окисленных минералов меди, который осуществлялся в процессах измельчения и дробления азурита, малахита, куприта и тенорита в присутствии серы (S), сульфида

кремния (SiS_2) и тиокомплекса натрия ($\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$). Показано, что взаимодействие протекает с большим отрицательным значением энергии Гиббса, которое необходимо для получения сульфидов меди. Определены оптимальные условия для поверхностного сульфидирования окисленных минералов меди в процессе дробления, при которых обеспечиваются: степень сульфидации - 70%, продолжительность процесса - 70 мин, температура нагрева – 343K, расход сульфидизатора - 100% по массе окисленной меди. Определены кинетика и механизм реакций сульфидирования окисленных минералов меди тиокомплексом натрия, сульфидом кремния и серой, а также оптимальные условия сульфидирования и флотации окисленных минералов меди в процессе измельчения, обеспечивающие степень сульфидации ~63%. Исследованы процессы флотации сульфидированных окисленных минералов меди. Определен расход реагентов, необходимых для флотации при выборе серы (S) в качестве активного сульфидирующего агента.

В результате проведенных комплексных исследований разработаны технологии сульфидирования окисленных медных минералов механохимической активацией и флотации полученных сульфидных соединений.

Исследование проводилось в базовых научно-исследовательских лабораториях "Материаловедение и металлургия" и "Рентгеноструктурные исследования" Национального политехнического университета Армении.

Литература

1. **Danielyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V.** X-ray Investigation of Metal Reduction by Mechanical Alloying and Solid State Reaction // Modern Physics Letters B.- 1991.- 5(20).- P.1355-1359. DOI:10.1142/S0217984991001659.
2. **Danielyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V. and Yenikolopyan N.S.** Slow Burning Transition Into Detonation un M_0S_2 -Mg Mixture as a Result of Mechanical Alloying // Modern Physics Letters B.-1991.- 5(19).- P. 1301-1305. DOI: 10.1142/S0217984991001593.
3. **Ostwald W.** Lehrbuch der allgemeine Chemie Band.2.- Stchiometrie: Engelmann.- Leipzig, 1891.- 1163 p.
4. **Tammann G.** Lehrbuch der Metallurgie.- Leipzig, 1932.- 4.- 536 p.
5. **Bowden F., Yoffe A.** Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids.- Cambridge University Press, Cambridge, 1952.- 104 p. Identifier LC : 52010886.
6. **Kubo T.** Mechanochemistry of inorganic substances // Journal of the Chemical Society of Japan- 1968.- 71.- P. 1301-1309.
7. **Tkachova K.** Mechanical Activation of Minerals.- Amsterdam: Elsevier, 1989.- 186 p.
8. **Thiessen P.A., Mayer K., Heinicke G.** Grundlagen der Triebochemie.- Berlin: Akademie Verlag, 1966.- 1.- 191 p. DOI: 10.1002/crat.19700050420.

9. **Павлюхин Ю.Т., Медиков Я.Я., Болдырев В.В.** Исследование кристаллохимических последствий механической активации некоторых ферритов с помощью ЯГР // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук.- 1983.- 4(2).- Р. 8-13.
10. **Бутягин П.Ю.** Энергетические аспекты механохимии // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук.- 1987.- Вып. 5, N 17. – С. 48-58.
11. **Butjagin P.Yu., Pavlychev J.K.** The estimation of the mechanochemical energy yields // In Extended Abstracts of 10th International Symposium on the reactivity of solid.- Dijon, 1984.- P. 322-323.
12. **Ward J. S.** The structure and properties of some iron sulphides // Reviews of Pure and Applied Chemistry.- 1970.- 20.- P. 175-206.
13. **Pai Verneher V.R., Seetharamatharyulu D., Mallya R.M.** Mechanoformation of ammonium perchlorate-potassium perchlorate solid solutions // Journal of Solid State Chemistry.- 1981.- 39.- P. 227–231. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90325-X
14. **Grohn H., Paudert R., Fridrich H.** Über die mechanochemische reduktion einiger Metalloxide durch Kohlenstoff // Journal of Inorganic and General Chemistry,- 1966.- 348.- P. 21-29. DOI: 10.1002/zaac.19663480104.
15. **Бабышев А.А., Радцинг В.А.** Свободные радикальные центры заданной структуры на поверхности диоксида кремния и их реакционная способность в реакциях замещения: I. Радикалы $\equiv\text{SiO}$ // Кинетика и катализ.- 1990.- 4(31).- С. 925-930.
16. **Агбальян С.Г., Авагян А.В., Агамян Т.С.** Разработка технологии сульфидирования окисленных медных минералов механохимической активацией и получения концентрата // Вестник Национального политехнического университета Армении: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2024.- N1.- С. 9-24. DOI:10.53297/18293395-2024.1-9.
17. **Папоян Р.С.** Исследование и особенности процесса механического измельчения руд в шаровых мельницах // Вестник Национального политехнического университета Армении: Сборник научных статей.- Ереван, 2019.- 2.- С. 483-490. ISBN 978-9939-72-794-3.
18. **Дорогокунец П.И., Карпов И.К.** Термодинамика минералов и минеральных равновесий.- Новосибирск: Наука, 1984.-184 с.
19. **Авагян А.В.** Термодинамическое обоснование процесса сульфидирования окисленных медных минералов серой // Вестник НПУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2018.- N2.- С. 34-44.
20. **Авагян А.В.** Исследование процесса сульфидирования окисленной медной руды механохимической активацией // Известия НАН РА и НПУА. Серия ТН.- Ереван, 2023.- Т. 76, N3.- С. 286-297. DOI 10.53297/0002306X-2023.v76.3-286.
21. Исследование процесса флотации сульфидного концентрата техутских окисленных медных руд / **С.Г. Агбальян, Э.Р. Аракелова, А.В. Авагян, Т.С. Агамян, С.Л. Григорян** // Вестник Национального политехнического

университета Армении: Металлургия, материаловедение, недропользование.- 2023.-N 2.- С. 9-18. DOI:10.53297/18293395-2023.2-9.

22. **Андреев С.Е., Зверев В.В., Перов В.А.** Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых.- 3-е издание.- М.: Недра, 1980.- 416 с.
23. **Абрамов А.А.** Флотационные методы обогащения.- Третье издание.- М.: МГТУ, 2008.- 710 с. ISBN: 978-5-7418-0218-4.

*Поступила в редакцию 11.03.2026.
Принята к опубликованию 26.05.2026.*

ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՄԲ ԹԵՂՈՒՏԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՑՎԱԾ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԻ ՍՈՒԼՖԻԴԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս.Գ. Աղբալյան, Հ.Վ. Ավագյան

Պղնձային հումքի համալիր վերամշակումը Հայաստանի Հանրապետության արդյունաբերության զարգացման կարևոր ուղղություններից է: Այն հնարավորություն է կտա ավելի արդյունավետ օգտագործել հումքը, պահպանել բնապահպանական նորմերը, լավարկել արտադրական գործընթացները և ստանալ միջազգային ստանդարտներին բավարարող արտադրանք: Սակայն ՀՀ պղնձի հանքանյութերի զգալի մասը պարունակում է խառը և օքսիդացած միներալներ, որոնք չեն հարստացվում: Հետևապես՝ հանքավայրերի հանքահումքային պաշարների զգալի մասը հարստացման չենթարկվելու պատճառով չի օգտագործվում և անցնում է թափոնային պոչեր:

Աշխատանքում մշակվել է Թեղուտի հանքավայրի պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի մանրացման ընթացքում մեխանաքիմիական և մետաղաջերմային ակտիվացմամբ սուլֆիդացման և խտանյութի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա, որը հնարավորություն է տալիս վերամշակելու ոչ միայն պղնձի օքսիդացած հանքանյութերը՝ ապահովելով պղնձի ~82% կորզման աստիճան, այլ նաև ՀՀ թափոնային պահեստարաններում կուտակված պղնձի մոտավորապես 0,12% միջին պարունակությամբ, ~400 մլն տոննա թափոնակույտային պոչանքներ՝ լուծելով շրջակա միջավայրի պաշտպանության որոշ հարցեր:

Մշակվել է գնդադացներում պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի՝ կուպրիտի (Cu_2O), ազուրիտի ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$), մալախիտի ($\text{Cu}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$) և տենորիտի (CuO)՝ սիլիցիումի սուլֆիդով (SiS_2), նատրիումի թիոկոմպլեքսով ($\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$) և ծծմբով (S) սուլֆիդացման և դրանցից պղնձի խտանյութի ստացման տեխնոլոգիա: Համալիր հետազոտությունների արդյունքում բացահայտվել է, որ նյութի մեխանաքիմիական քայքայումն իր բնույթով յուրահատուկ է և տարբերվում է ջերմային ու այլ տիպի քայքայումներից:

Ցույց է տրվել, որ հնարավոր է պարզեցնել սուլֆիդացման գործընթացի տեխնոլոգիական պայմանները՝ ի հաշիվ սուլֆիդացման ու մանրացման գործընթացների

համատեղման, ինչպես նաև նվազեցնել սուլֆիդացման գործընթացի իրականացման տնտեսական ծախսերը:

Աշխատանքում ներկայացված գործընթացները համարվում են հեռանկարային և նպատակաուղղված են պղնձի օքսիդային ձևի փոխակերպմանը հեշտ ֆլոտացվող սուլֆիդների:

Առանցքային բառեր. պղինձ, օքսիդացած հանքաքար, սուլֆիդարար, միներալ, մանրացում, մեխանաքիմիական ակտիվացում, սուլֆիդացում, սուլֆիդային թաղանթ, հարստացում, ֆլոտացում, խտանյութ:

RESEARCH ON THE SULFIDATION PROCESS OF TEGHUT MINE OXIDIZED COPPER ORE BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

S. G. Aghbalyan, H.V. Avagyan

Complex processing of copper raw materials is one of the important directions of industrial development of Republic of Armenia. It will allow to use raw materials more efficiently, to maintain environmental standards, to improve production processes and to obtain a product that meets international standards. However, a significant part of copper ores in Armenia contains mixed and oxidized minerals, which are not enriched. Consequently, a significant part of the mines' mineral resources is not used due to the fact that they are not subject to enrichment and go to waste tailings.

The work develops a modern technology for sulfidation and concentrate production by mechanical-chemical and metallothermal activation during the crushing the Teghut mine oxidized copper ores, which makes it possible to process not only oxidized copper ores, ensuring 82% of copper recovery rate, but also 400 million tons of tailings with an average copper content of approximately 0,12%, that is accumulated in the RA waste storage facilities, solving in this way some issues of environment protection.

A technology for the sulfidation of oxidized copper ores – azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$), malachite ($\text{Cu}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$), cuprite (Cu_2O), and tenorite (CuO) - with silicon sulfide (SiS_2), sodium thiocomplex ($\text{Na}_2[\text{SiS}_3]$) and sulfur (S) in ball mills and the production of copper concentrate from them has also been developed. As a result of comprehensive research, it was revealed that the mechanochemical decomposition of the material is unique in its nature and differs from thermal and other types of decomposition. The processes that are considered promising, that is aimed at converting the oxide form of copper into easily floatable sulphides, are characterized. It has been shown that it is possible to simplify the technological conditions of the sulfidation process by combining the sulfidation and grinding processes, as well as to reduce the economic costs of implementing the sulfidation process.

Keywords: copper, oxidized ore, sulfidizer, mineral, grinding, mechanochemical activation, sulfiding, sulfide pellicle, enrichment, flotation, concentrate.