



Зэсийн техноген баяжмалыг сульфатжуулан шатааж, зэс ялгаж авах боломж

Ширчиннамжил Нямдэлгэр^{1*}, Түмэн-Өлзий Нарангарав¹, Даваадорж Нэмэхбаяр¹, Пүрэвсүрэн Саранцэцэг¹, Сүрэнжав Энхтуул¹, Гүнчин Бурмаа¹, Сидам.Ален¹, Түмэндэлгэр Аззаяа¹, Бямбасүрэн Хулан¹, Эрдэнэбат Өлзийбадрах¹

¹Органик бус химийн лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

*E-mail: nyamdelger_sh@mas.ac.mn
ORCID: [0000-0003-1242-7776](https://orcid.org/0000-0003-1242-7776)

Хүлээн авсан: 15.10.2022

Хяналтанд: 01.11.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 16.12.2022

Хураангуй: Тетраэдритийн баяжмал дахь Bi, Sb, As-ийг шүлт-сульфидын холимогт уусгахад зэсийн сульфид (халькопирит, ковеллин, халькозин ба пирит) агуулсан хатуу үлдэгдэл буюу зэсийн техноген баяжмал үүсдэг. Техноген баяжмалд Cu-33.45%, Fe-14.14%, Ag-0.73%, S-23.87% агуулагдана. Түүнийг агаарын орчинд сульфатжуулан шатаах, зэсийг уусгах тохиромжтой горимыг тогтоох судалгааг хийв. Зэсийн техноген баяжмалыг нам температурт сульфатжуулан шатаахад үүссэн дээжийг XRD, SEM-EDS-ээр шинжлэхэд зэсийн сульфат давамгайлж, гётит, гематит, магнетит илрэв. Шатаасан дээжний найрлаганд Cu-28.12%, Fe-20.52%, Ag-0.65%, S-14.34% агуулагдаж буйг ICP-OES болон химийн шинжилгээний аргаар тодорхойлов. Хатуу үлдэгдлийг сульфатжуулан шатаахад ус болон хүхрийн хүчил (H₂SO₄)-ийн уусмалд хялбар уусдаг зэсийн нэгдлүүд үүсдэг байна. Тэдгээрийн уусалтанд нөлөөлөх уусгагчийн концентраци, температур, хугацаа, хатуу ба шингэн фазын харьцаа, хутгах хурд зэрэг үзүүлэлтүүдийг судалсан. Уусгалтын дүнгээс үзэхэд ус (25°C, 500 эрг/мин, 1:50, 60 мин) болон хүчлийн (1.6 M H₂SO₄, 25°C, 200 эрг/мин, 1:8, 60 мин) уусгалтын оновчтой нөхцлүүдэд Cu харгалзан 91.68% ба 97.19% хүртэл уусмалд шилжиж, хатуу үлдэгдэлд Fe-61.47% ба 29.18% агуулагдаж байна. Үүнээс гадна XRD-ийн шинжилгээгээр гематит, гётит, магнетит, альбит илэрсэн. Зэсийн нэгдлүүдийн ус болон хүчилд уусах уусалтын процесс нь диффузийн зүй тогтлоор явагдаж байгааг тогтоон, идэвхжиллийн энергийг харгалзан 6.05 ба 8.70 кЖ/моль гэж тооцоолов.

Түлхүүр үг: уусгалт, кинетик, зэсийн сульфидүүд

ОРШИЛ

Хүдэр, баяжмалыг боловсруулан зэс гаргаж авахад ихэвчлэн пирометаллурги ба гидрометаллургийн аргуудыг хэрэглэдэг. Зэсийн сульфидын баяжмалыг боловсруулдаг уламжлалт пирометаллургийн процессын үед ялгарсан янз бүрийн хий нь агаарын бохирдол үүсгэдэг. Түүнчлэн үйлдвэрлэлийн өртөг өндөр, тоног төхөөрөмж нь байнга элэгдэлд ордог гэх мэт дутагдалтай талуудтай [1]. Гидрометаллургийн процесст хамгийн өргөн хэрэглэдэг урьдчилан боловсруулалтын үйл явц нь уусгахын өмнө шатаах процесс юм. Исэлдүүлэн шатаах, хлоржуулан шатаах, сульфатжуулан шатаах гэсэн гурван түгээмэл шатаалтын аргууд байдаг. Исэлдүүлэн шатаах арга нь өндөр температурт шатаах шаардлагатай бөгөөд зэс нь феррит (CuFe₂O₄) үүсгэх замаар алдагдалд ордог сөрөг үр дагавартай. Хлоржуулан шатаах процессын үед ялгарах хий (SO₂, Cl₂, HCl)-нүүд нь хүрээлэн буй орчинд аюул учруулдаг. Сульфатжуулан шатаах аргаар шатаасны дараа зэс ихэвчлэн ус эсвэл шингэрүүлсэн хүчилд уусдаг сульфат үүсгэдэг. Энэ аргыг ихэвчлэн хүхрийн их агуулга бүхий зэсийн баяжмалыг урьдчилан боловсруулахад хэрэглэдэг. Сульфат үүсгэгч нь хүхэрлэг хийг ялгаруулж, металлын исэл ба сульфидыг металлын уусдаг

сульфат болгон хувиргах замаар шатаалтын орчинг исэлдүүлэхээс ангижруулах процесс хүртэл өөрчлөх боломжтой [2]. Сульфатжуулан шатаах процессын фазын оновчтой шилжилт, гарц ба шилжилтийн горимыг ойлгох талаар судалгааны олон ажлууд хийгдсэн байдаг.

Зэс, төмрийн сульфид агуулсан синтетик дээжийг сульфатжуулан шатаахад уур-хүчилтөрөгчийн холимгийг ашигласан байна [3]. Энэ синтетик дээжийг 574 К-д хийн холимгоор үйлчлэхэд зэсийн сульфат үүсдэг. Харин төмрийн сульфид энэ температурт ихэвчлэн гематит (Fe₂O₃)-д шилждэг ажээ. Зэс, төмрийн сульфидын холимог (10%-ийн төмрийн исэл оролцсон)-с зэсийн сульфат үүсэх хэмжээ (92.5%), дан зэсийн сульфидынхээс их байгаа нь ажиглагджээ. CuS-FeS системийг 673-773 К температурын мужид уур-хүчилтөрөгчийн холимгоор үйлчлэн зэсийн сульфат үүсгэх процессын кинетикийг судалсан. Сульфат үүсэх урвал топохимийн загвараар явагдаж, идэвхжиллийн энерги нь 30.36 кЖ/моль байгааг тооцооны аргаар тогтоосон байна.

Халькопиритын баяжмалыг сульфатжуулан шатаах процессын механизмыг 773-898 К температурын мужид TG-DSC дулааны болон XRD шинжилгээний

аргаар харьцуулан тодорхойлсон байна [4]. Сульфатжуулан шатаах процесс нь сульфидын задрал, сульфат ба исэл үүсэх гэсэн гурван үе шаттай болохыг энэ судалгаагаар тогтоожээ. Халькопиритээс хамгийн их зэсийн сульфат үүсэх оновчтой нөхцлийг 848 К температурт 30 минут шатаана гэж тогтоож, энэ нөхцөлд зэсийн 92% нь усанд уусдаг сульфат хэлбэрт шилжинэ. Харин баяжмал дахь төмрийн зөвхөн 0.5% нь усанд уусдаг хэлбэрт байгааг илрүүлсэн.

Яминг Жао нар зэсийн сульфидын баяжмалаас зэсийг сульфатжуулан шатаах аргаар гарган авах судалгааг хийхдээ [5] натрийн сульфит (Na_2SO_3) нэмээд янз бүрийн температурт шатааж, хүхрийг бүрэн зайлуулахын тулд зэс авалтыг шатаах температур, хугацаа ба натрийн сульфитын хэмжээнээс хамааруулан судалсан. Шатаалтын температур 500-550°C, хугацаа 2 цаг байхад зэсийн 96%-ийг уусгаж авна. Сульфатжих процессыг дэмжигч Na_2SO_3 зөвхөн өндөр температурт зэсийн гарцыг ихэсгэж байна гэж дүгнэсэн.

Бид энэхүү ажлын хүрээнд Асгатын тетраэдритийн баяжмал дахь сурьма, висмут, хүнцлийг шүлт-сульфидын холимогт уусгахад үүссэн зэсийн сульфид агуулсан хатуу үлдэгдэл (зэсийн техноген баяжмал)-ийг агаарын орчинд сульфатжуулан шатааж, зэсийн сульфат хамгийн их үүсэх нөхцлийг олох, улмаар зэсийг ус болон хүхрийн хүчлийн уусмалд уусах тохиромжтой горимыг тогтоож, зэсийн нэгдлийн уусах процессын кинетикийн тооцоо хийсэн үр дүнг дурдсан болно. Зэсийн сульфидын баяжмалаас зэсийг ялгаж авах шатаалт-уусгалтын процессын явцад төмрийг ус болон хүхрийн хүчлийн уусмалд муу уусдаг ислийн хэлбэрт шилжүүлснээр зэс авалтыг нэмэгдүүлж байгаа юм.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Материал: Асгатын полиметаллын баяжмалыг шүлт-сульфидын холимогт уусгаж хортой бүрдэл болох сурьма, висмут, хүнцэлийг салгаж авахад үлдсэн хатуу үлдэгдэл [6] (зэсийн сульфидын эрдсүүд болон пирит агуулж байгаа учраас цаашид зэсийн техноген баяжмал гэж нэрлэх болно)-ийг сульфатжуулан шатаах туршилтанд ашигласан. Мөн ОХУ-д үйлдвэрлэсэн химийн цэвэр зэрэглэлийн хүхрийн хүчил (<96% H_2SO_4 (CAS 7664-93-9)) ашигласан.

Шатаах туршилт: Шатаах туршилтыг нэмэлтээр кварцан хоолой байрлуулсан Nabertherm зууханд явуулсан. Nabertherm зуух 60 см урт хоолой хэлбэртэй, зуухны дотор талын диаметр 7 см бөгөөд дотор нь байрлуулсан кварцан хоолой нь 54 см урт, диаметр нь 3 см, хоолойн 2 тал агаар чөлөөтэй нэвтэрч байхаар байв. Дээжийг кварцан хоолойн төвд байрлуулж, дээж шатаах температурын хурдыг 12.5°C/мин-аар тохируулсан. Шатаах туршилтыг

50°C-ийн интервалтайгаар 400-650°C-ийн температурын хязгаарт, хугацааг 15, 60, 120, 180 мин-аар авсан. Шатаалт бүрийн дараа дээжийг зуухнаас гаргаж хөргөөд жинлэсэн. Шатаасан дээж болон түүнийг ус, хүхрийн хүчлийн уусмалд уусгахад үлдсэн хатуу хэсгийн эрдсийн найрлагыг SEM/EDS (HITACHI TM-1000), XRD (Enraf Nonius Delft) багажаар, элементийн агуулгыг ICP-OES (iCAP7000) аргаар шинжилсэн. Эрдсийн найрлагыг графит-монокроматжуулсан Cu-K α цацраг ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) ашиглан, дифракцийн зургийг 0.05(2°) интервалд 2 θ -ийн 8°-70° хязгаарт рентген шинжилгээ хийж тодорхойлов. SEM-EDX-ийн хэмжилтийг нунтаг дээжийг шилэн самбарт жигд тарааж 1 см хэмжээтэй хөнгөнцагааны сорьц баригчид наалдуулан авч, 15 нм хүртэл алтаар 3 минутын турш бүрж, дээжийг хэмжсэн.

Уусгах процесс: Уусах туршилтыг 50 мл багтаамжтай, тодорхой хугацаанд шингэн хэсгээс таслан авахад зориулагдсан таг, термометр суулгасан хоёр амсартай шилэн колбонд гүйцэтгэв. Колбыг соронзон хутгагчид байрлуулан, хутгалтын хурдыг тохируулна. Уусгагч уусмалыг колбонд хийн халааж, шаардлагатай температурт хүрэх үед дээжээс тодорхой харьцаатайгаар нэмэн уусгалтыг явуулав. Уусгалтын явцад хугацаанаас хамааруулан уусмалаас таслан авч ууссан металлуудын агуулгыг химийн болон ICP-OES-ийн аргаар тодорхойлсон. Уусгалтын хугацааны төгсгөлд хатуу, шингэн фазыг шүүж салгаад хатуу үлдэгдлийг нэрмэл усаар сайтар угааж хатаана. Химийн болон SEM/EDS, XRD-ын аргуудаар найрлага, шинж чанарыг нь тодорхойлов. Уусгалтыг дараах нөхцлүүдээс хамааруулан судлав. Усанд 25, 50, 70°C-д, хугацаа 30, 60, 90 мин, хатуу шингэний харьцаа X:Ш= 1:25, 1:50, 1:75, хутгалтын хурд 200, 300, 400, 500 эрг/мин.

Уусгалтын кинетик: Уусгах механизмыг ойлгохын тулд янз бүрийн температурт олж авсан уусгалтын үр дүнг ашиглан зэсийг уусгах кинетикийг судлав. Уусгалтын процессыг “Shrinking core” загвар ашиглан хатуу ба уусгагч бодисын хоорондох харилцан үйлчлэл дээр явагдаж буй гетероген урвалаар тайлбарлаж болно. Энэ нь элементийн уусах процессыг гадаргуугийн химийн урвал, тархалт эсвэл холимог механизмаар зохицуулагдаж буй эсэхийг тодорхойлох [7, 8] ба доорх тэгшитгэлүүд (Тэгшитгэл 1, 2)-ийн дагуу илэрхийлнэ.

Химийн урвалын загвар:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_r t \quad (1)$$

Тархалт (эзэлхүүн)-ын загвар

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_d t \quad (2)$$

Энд: α - урвалд орсон элементийн хэмжээ, k_r ба k_d - кинетик тогтмол, t - хугацаа.

Урвалын идэвхжилийн энергийг Аррениусын тэгшитгэлийг (Тэгшитгэл 3) ашиглан тооцоолдог.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Энд: E_a - идэвхжилийн энерги (Ж/моль)
 k - хурдны тогтмол
 A - урьдчилсан илтгэгчийн коэффициент
 R - хийн тогтмол (Ж/мольК)
 T - үнэмлэхүй температур (К).

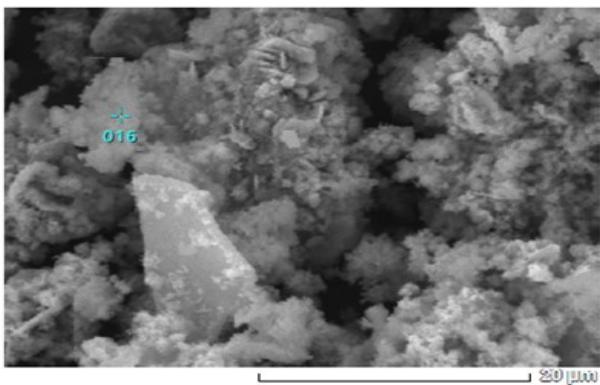
ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Зэсийн техноген баяжмалын бүтэц, найрлага:
 Тетраэдритийн баяжмал дахь Bi, Sb, As-ийг шүлт-сульфидын холимогт уусгахад зэсийн сульфид (халькопирит, ковеллин, халькозин ба пирит) агуулсан хатуу үлдэгдэл буюу зэсийн техноген баяжмал үүсдэг. Энэ техноген баяжмалын химийн найрлагыг 1-р хүснэгтэд үзүүлэв.

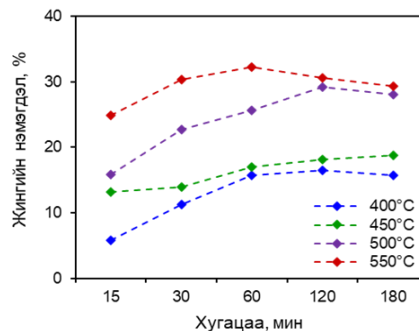
Хүснэгт 1. Зэсийн техноген баяжмалын химийн найрлага

Хатуу үлдэгдэл дэх элементүүд, %						
Cu	Fe	Ag	S	Si	Al	Na
33.45	14.14	0.73	23.87	3.26	4.76	0.93

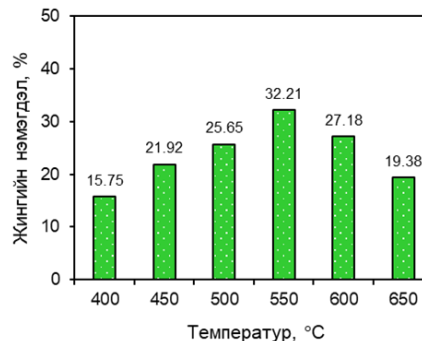
Техноген баяжмалыг SEM/EDS-ийн аргаар шинжилсэн дүнг 1-р зурагт үзүүлэв. Зурагт тэмдэглэсэн цэг дэх EDS-ийн дүнгээс харахад баяжмалд зэс-25.39%, төмөр-12.41%, хүхэр-16.34%, хүчилтөрөгч-30.35%, цахиур-1.61% тус тус илэрсэн. **Агаарын орчинд техноген баяжмалын шатаалт:** Сульфатжуулан шатаах процессын гол хүчин зүйлийн нэг бол шатаалтын температур юм. Зэсийн нийлмэл сульфид хангалттай задарч, үүссэн зэсийн сульфат задрахгүй, тогтвортой байх нь зэсийг өндөр гарцтайгаар гарган авах гол алхам болдог. Шатаах температур 650°C-ээс ихгүй үед голчлон металлын сульфат ба хүхрийн хоёрч исэл үүсдэг. Эсвэл сульфатууд 650°C-ээс дээш температурт задарч металлын исэл ба хүхрийн гуравч исэл болж задардаг [9]. Баяжмалыг 550°C-д 60-180 минутад шатаахад эхний 60 минутад



Зураг 1. Зэсийн техноген баяжмалын электрон сарнилын дүрс ба энергийн спектрограмм

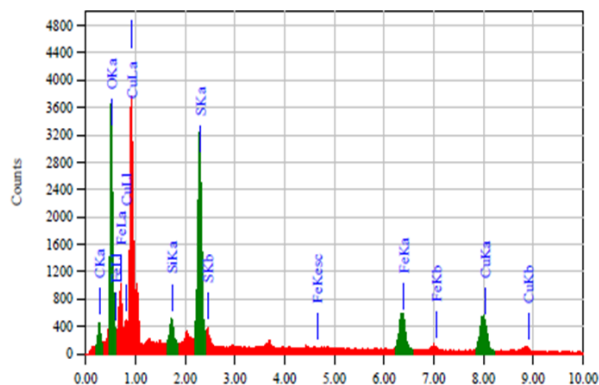


Зураг 2. 400°C; 550°C-д шатаах үеийн жингийн нэмэгдэл ба хугацааны хамаарал

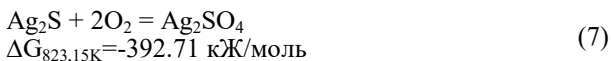
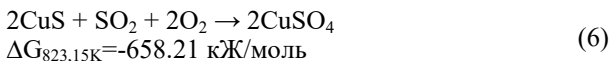


Зураг 3. 60 минутын хугацаанд шатаах үеийн жингийн нэмэгдэл ба температурын хамаарал

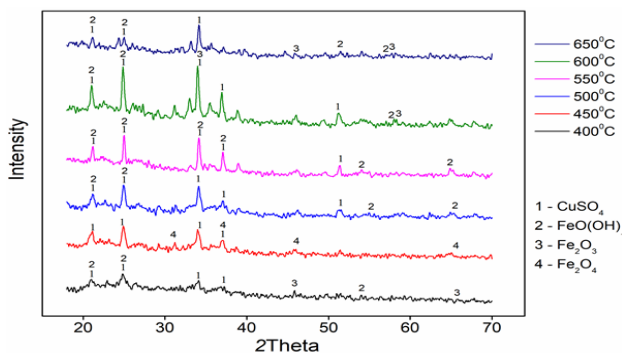
жингийн өсөлт хамгийн их буюу 32.21%, хугацааг 120-180 минут болгож нэмэгдүүлэхэд харгалзан 30.60 ба 29.30% хүрч буурсан (Зураг 2). Агаар чөлөөтэй нэвтрэх орчинд 550°C-д, 60 минут шатаахад жин 32.21% хүртэл нэмэгдэж байгаа (Зураг 3) нь сульфидын хүхэр исэлдэн сульфатад бараг бүрэн (Урвал 5-7) шилжиж байна. Иймд зэсийн сульфидүүд агуулсан техноген баяжмалыг агаарын орчинд исэлдүүлэн шатаах процессын тохиромжтой нөхцөл (550°C, 60 мин) гэж үзэв. Харин 600°C ба 650°C-д 60 мин шатаахад жингийн хамгийн их өсөлт харгалзан 27.18% ба 19.38% болж буурсан. Энд исэлдэх процессын зэрэгцээ хүхэрлэг хий ялгаруулах урвал (Урвал 4) явагдаж буйг харуулж байна [10].



Техноген баяжмалыг хугацаа болон температураас хамааруулан агаарын орчинд шатаахад дараах урвал явагдана:



Эдгээр урвалын Гиббсийн чөлөөт энергийг (ΔG°) тооцож үзэхэд хасах утгатай байгаа нь агаарын орчинд дээжийг шатаахад дээр үзүүлсэн урвалууд явагдсаныг бататгаж байна. Зэсийн сульфидүүд агуулсан техноген баяжмалыг агаарын орчинд 400-650°C-д 60 минут исэлдүүлэн шатаасны дараах дээжүүдэд гарсан хувирлыг XRD шинжилгээний аргаар судалж, рентгенграммыг Зураг 4-т үзүүлэв.



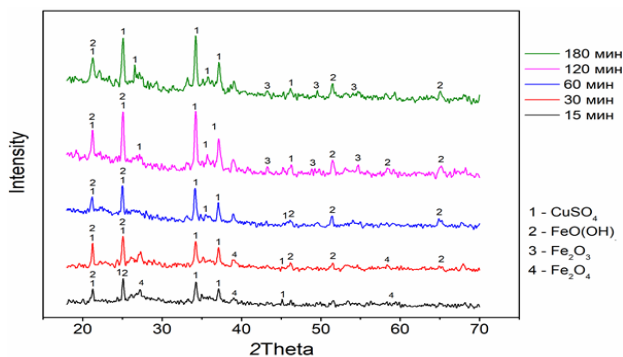
Зураг 4. Агаарын орчинд 400-650°C-д 60 минут шатаасан дээжийн рентгенграмм

Шатаасан дээжүүдийн эрдэс бүрдлийг рентгенграммаас олж, 2-р хүснэгтэнд үзүүлэв. Хүснэгтийн үр дүнгээс үзвэл, зэсийн техноген баяжмал дахь эрдсүүд агаар чөлөөтэй нэвтрэх орчинд 400-650°C-д исэлдэн шатаж, янз бүрийн агуулгатай зэсийн сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) үүссэн байна. Зэсийн сульфат 500, 550°C-д хамгийн их буюу харгалзан 78.4 ба 67.8%-ийн агуулгатай үүсэж, температур 600-650°C хүрч нэмэгдэхэд 45% хүрч буурсан. Энэ нь дээр дурдсан урвал (5) явагдсантай холбоотой. Баяжмал дахь халькопирит, пиритээс бусад сульфидүүд 400°C-ээс эхлэн исэлдэн задарсан байна. Халькопирит, пирит 450°C-ээс дээш температурт исэлдсэн байна. Харин 650°C-д халькозин илэрсэн нь зэсийн сульфатын задрал урвал (1)-аар үүссэн нэгдлүүд болон шатаах урвалын бүтээгдэхүүнүүд харилцан үйлчлэлд орж, халькозин зэрэг нэгдлүүд үүсгэдэг [10]. Зэсийн техноген баяжмалыг агаарын орчинд исэлдүүлэн

Хүснэгт 2. Шатаасан дээжийн эрдэс бүрдэл

Температур, °C	400	450	500	550	600	650
	Эрдсийн агуулга, %					
Альбит, Na[AlSi ₃ O ₈]	16.5	24.5	-	-	22.3	18.9
Зэсийн сульфат, CuSO ₄	49.7	49.4	78.4	67.8	59.0	45.2
Магнетит, Fe ₃ O ₄	-	8.7	-	-	-	-
Төмрийн сульфат, Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	7.1
Гётит, FeO(OH)	5	-	10.7	27.2	3.3	4.9
Халькозин, Cu ₂ S	-	-	-	-	-	6.0
Ортоклаз, K[AlSi ₃ O ₈]	5.1	-	-	-	-	4.7
Халькопирит, CuFeS ₂	-	4.2	-	-	-	-
Анортоклаз, (Na,K)[AlSi ₃ O ₈]	6.4	-	-	4.8	4.7	-
Пирит, FeS ₂	-	4.2	-	-	-	-
Гематит, Fe ₂ O ₃	11.2	-	-	-	10.5	12.1
Кварц, SiO ₂	5.8	9.4	-	-	-	-

шатаах тохиромжтой температур 550°C гэж дээр дурдсан. Энэ температурт баяжмалыг янз бүрийн хугацаа (15; 30; 60; 120; 180 мин)-гаар шатааж, дээжийг XRD аргаар судлан рентгенграммыг 5-р



Зураг 5. Хугацаанаас хамааруулан 550°C-д шатаасан дээжийн рентгенграмм

зурагт үзүүлэв. Хугацаанаас хамааруулан 550°C-д шатаасан дээжийн эрдэс бүрдлийг рентгенграммаас олж, 3-р хүснэгтэнд үзүүлэв. Сульфидын эрдсүүдээс халькозин, акантит 15-30 минутад бүрэн исэлдэхгүй байна. Хугацаа 15-60 минут хүртэл нэмэгдүүлэхэд үүссэн зэсийн сульфатын агуулга 27.4%-иас 67.8% хүрч өсөөд 120, 180 минутад 64.9%-иас 51.1% хүрч буурсан үр дүн үзүүлээ. Энэ дүн, техноген баяжмал дахь сульфидын эрдсүүд 550°C-д 60 минутын турш шатаахад бүрэн исэлдэж байгааг дахин гэрчилж байна. Шатаалтын хугацаа 60 минутаас дээш 120, 180 минут болгон нэмэгдүүлэхэд зэсийн сульфатын агуулга буурч байгаа нь урвал (4) болон урвалын бусад бүтээгдэхүүнтэй зэсийн сульфат харилцан үйлчилж байгааг илтгэнэ [10]. Зэсийн техноген баяжмалыг 550°C-д 60 минут шатааж, дээжийг SEM/EDS аргаар шинжилсэн дүнг 6-р зурагт үзүүлэв. Шатаасан техноген баяжмалын

Хүснэгт 3. Хугацаанаас хамааруулан 550°C-д шатаасан дээжийн эрдэс бүрдэл

Хугацаа, мин	Эрдсийн агуулга, %				
	15	30	60	120	180
Альбит, Na[AlSi ₃ O ₈]	11.5	14.4	-	4.6	7.8
Зэсийн сульфат, CuSO ₄	27.4	45.4	67.8	64.9	51.1
Магнетит, Fe ₃ O ₄	6.6	3.2	-	9.1	6.4
Төмрийн сульфат, Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	6.4	-	-	-
Гётит, FeO(OH)	38.8	16.3	27.2	3.7	3.6
Халькозин, Cu ₂ S	-	7.9	-	-	-
Ортоклаз, K[AlSi ₃ O ₈]	3.3	-	-	-	3.9
Акантит, Ag ₂ S	-	2.7	-	-	-
Анортоклаз, (Na,K)[AlSi ₃ O ₈]	3.4	3.2	4.8	-	14.8
Гематит, Fe ₂ O ₃	-	-	-	5.1	7.4
Кварц, SiO ₂	-	-	-	12.2	4.7

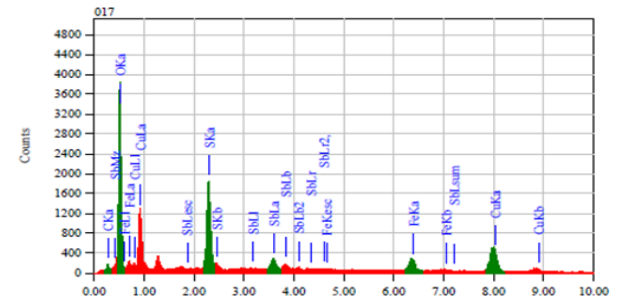
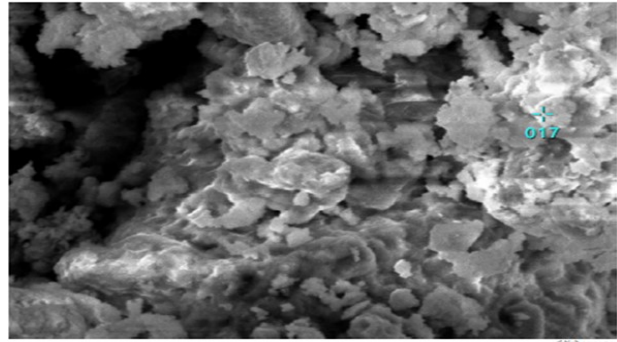
EDS-ийн шинжилгээний дүнгээс харахад зэс-29.46%, төмөр-0.9%, хүхэр-18.91%, хүчилтөрөгч-39.29% тус тус илэрсэн.

Исэлдүүлэн шатаасан дээж дэх зэсийг усанд уусгах туршилт: Зэсийн техноген баяжмалыг тохиромжтой нөхцөл (550°C, 60 мин)-д агаарын орчинд исэлдүүлэн шатаахад үүссэн зэсийн сульфат ба төмрийн нэгдлүүдийг тасалгааны температур (25 °C)-т нэрмэл усаар уусгах туршилтыг хугацаа, температур, хутгалтын хурд ба Х:Ш-ий харьцаанаас хамааруулан туршиж, үр дүнг 7 ба 8-р зурагт үзүүлэв.

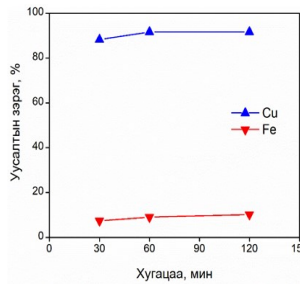
Дээжин дэх зэс, төмрийн усанд уусах хугацааг 30, 60, 120 мин хүртэл нэмэгдүүлэхэд 60 минутад зэсийн уусалт хамгийн их буюу 91.68%, төмрийн уусалт ерөнхийдөө бага (1.86%), харин уусаагүй хатуу үлдэгдэлд төмрийн 61.47% нь үлдсэн байна (Зураг 7). Зэс, төмрийн усанд уусах температурыг 25°C-аас 70°C хүргэхэд зэсийн уусалт 91.68%-89.00% болж буурах хандлага ажиглагдаж байна. Төмрийн уусалт нь температураас бага хамааралтай, төмрийн 53.27 - 57.44% нь өмнөх үр дүнтэй адил, хатуу үлдэгдэлд үлдэж байна (Зураг 8).

Уусгалт явуулахад хутгалтын хурд чухал нөлөөтэй байдаг. Иймд тохиромжтой нөхцөлд шатаасан дээж дэх зэс, төмрийн уусалтыг хутгалтын хурд (200 - 500 эрг/мин)-аас хамааруулан туршихад 300, 400 эрг/минутадад зэсийн уусалт бараг тогтмол (84.74%), 500 эрг/минутадад зэсийн уусалт 91.68%-д хүрч, өмнөх туршилтын үр дүнг давтаж байв (Зураг 9).

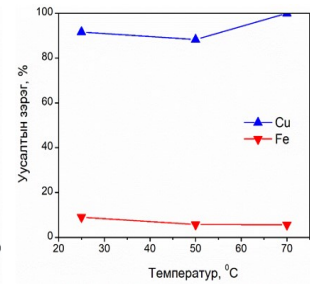
Шатаасан дээж дэх зэс, төмрийн усанд уусалтыг Х:Ш-ий харьцаа (1:25, 1:50, 1:75)-наас хамааруулан туршив. Зэсийн уусалт Х:Ш=1:50-д хамгийн их буюу 91.68% байгаа нь шатаасан дээжинд усанд уусдаггүй зэсийн бусад нэгдлүүд байх магадлалтайг харуулж байна. Төмрийн уусалт Х:Ш-ий харьцаа ихсэхэд өсөх хандлагатай боловч харгалзан 36.52%, 61.47%, 62.27% нь мөн л хатуу үлдэгдэлд үлдэж байна.



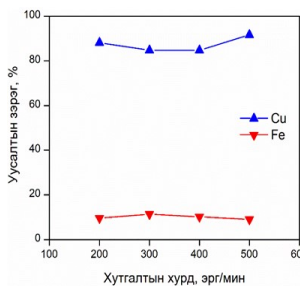
Зураг 6. Агаарын орчинд (550°C; 60 мин) шатаасан техноген баяжмалын электрон сарнилын дүрс ба энергийн спектрограмм



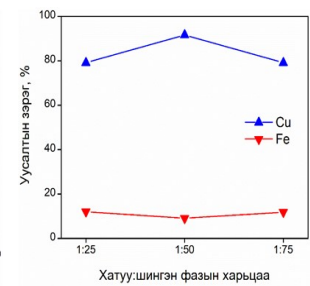
Зураг 7. Cu, Fe-ийн усанд ууссан хэмжээ ба хугацааны хамаарал (25°C мин, Х:Ш=1:50, 500 эрг/мин)



Зураг 8. Cu, Fe-ийн усанд ууссан хэмжээ ба температурын хамаарал (60 мин, Х:Ш=1:50, 500 эрг/мин)



Зураг 9. Cu, Fe-ийн усанд ууссан хэмжээ, хутгалтын хурдны хамаарал (25°C, Х:Ш=1:50, 60 мин)

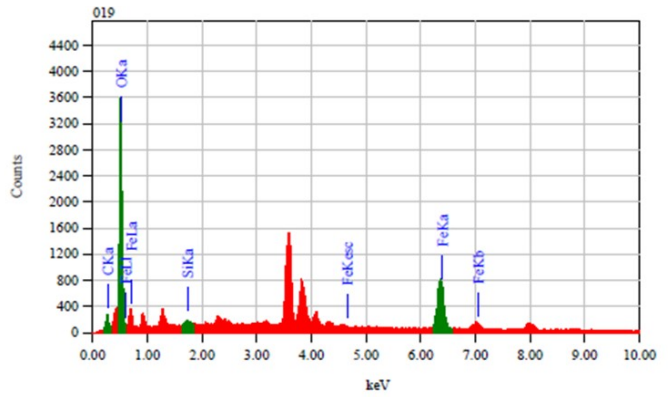
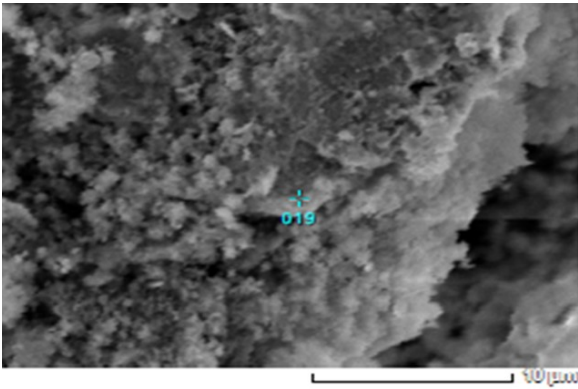


Зураг 10. Cu, Fe-ийн усанд ууссан хэмжээ ба Х:Ш фазын хамаарал (25°C, 500 эрг/мин, 60 мин)

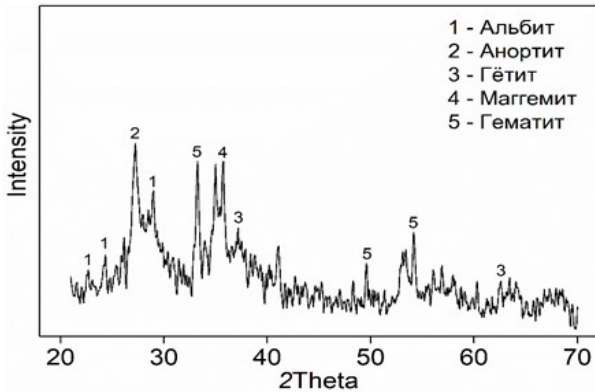
Усанд уусаагүй үлдсэн үлдэгдлийн SEM/EDS-ийн шинжилгээний дүнг Зураг 11-д үзүүлэв.

EDS-ийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд усанд уусаагүй үлдэгдэл (тэмдэглэсэн цэгт)-д төмөр-44.77%, хүчилтөрөгч-44.94%, цахиур-0.82% тус тус илэрсэн.

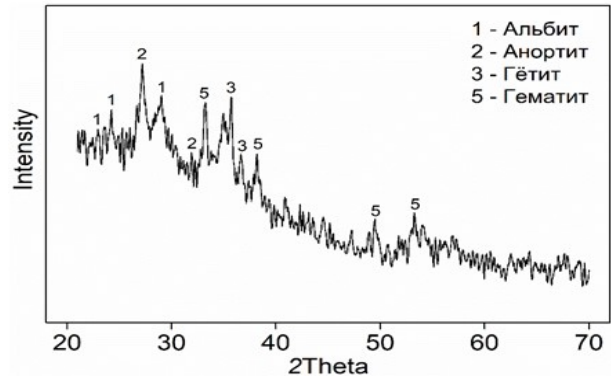
Усанд уусаагүй хатуу үлдэгдлийн рентгенграммыг Зураг 12-д үзүүлэв.



Зураг 11. Усанд уусаагүй үлдэгдлийн электрон сарнилын дүрс ба энергийн спектрограмм



Зураг 12. Усанд уусаагүй үлдэгдлийн рентгенграмм

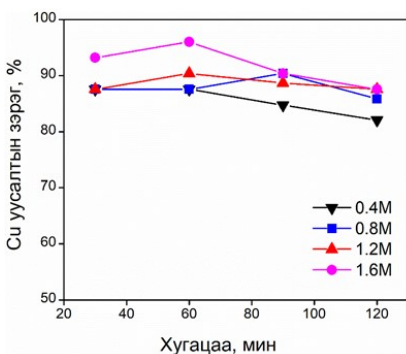


Зураг 16. Хүчлийн уусгалтын хатуу үлдэгдлийн рентгенграмм

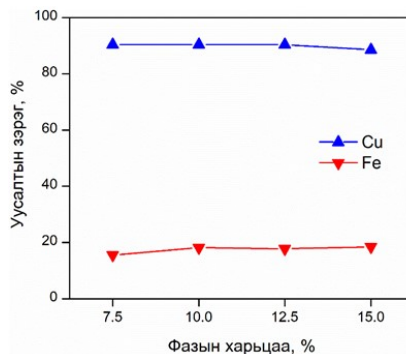
Рентгенграммын үр дүнгээс үзвэл, силикатын болон төмрийн эрдсүүд зонхилсон байна. Тухайлбал: альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) 33.4%, анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 7.1%, гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$) 13.7%, маггемит ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$) 14.5% ба гематит ($\text{a-Fe}_2\text{O}_3$) 31.0% орчим агуулагдаж байна. Шатаасан дээжийг усанд уусгаж, зэсээс төмрийг салгах боломж ажиглагдаж байна.

Шатаасан дээж дэх зэсийг хүхрийн хүчлийн уусмалд уусгах туршилтын дүн: Зэсийн техноген баяжмалыг тохиромжтой нөхцөл (550°C , 60 мин)-д агаарын орчинд исэлдүүлэн шатаахад үүссэн зэсийн сульфат болон төмрийн нэгдлүүдийг тасалгааны температур (25°C)-т янз бүрийн концентрац (0.4-1.6 моль/л)-тай H_2SO_4 -ийн уусмалаар хугацаа (30, 60, 90, 120 мин)-наас хамааруулан туршиж, дүнг Зураг

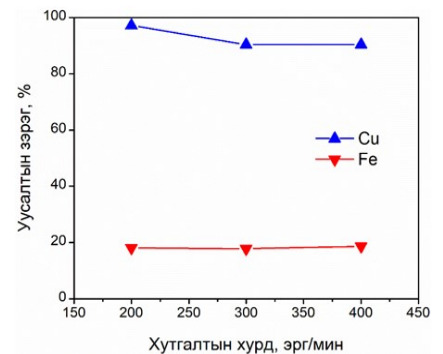
13-д үзүүлэв. Хүчлийн концентрац 1.6 моль/л, хугацаа 60 минут байхад зэсийн уусалт хамгийн их буюу 96.05%, хугацаа 60 минутаас 120 мин хүртэл нэмэгдэхэд зэсийн уусалт 96.05%-иас 87.58% болж буурсан нь зэс эргээд талсжантай холбоотой гэж үзлээ. Дээж дэх зэс, төмрийн уусалтыг Х:Ш-ий харьцаанаас хамааруулан туршихдаа хүчлийн концентрацыг 1.6 моль/л, фазын харьцааг 7.5%-15.0%-иар авсан. Фазын харьцаа 7.5%-12.5% байхад зэсийн уусалт бараг тогтмол (90.42-90.41%), 15% хүртэл нэмэгдэхэд 88.53% болж буурах хандлага харуулсан. Фазын харьцаа (7.5-15.0%) ихсэхэд төмрийн уусалт үл ялиг өссөн боловч хатуу үлдэгдэлд 26.56-30.73% нь уусалгүй үлдэж байв (Зураг 14).



Зураг 13. Зэсийн ууссан хэмжээ ба H_2SO_4 -ийн концентрацийн хамаарал (25°C , 1:10, 300 эрг/мин, 60 мин)



Зураг 14. Зэсийн ууссан хэмжээ ба Х:Ш фазын хамаарал (1.6M H_2SO_4 , 25°C , 300 эрг/мин, 60 мин)



Зураг 15. Зэсийн уусгах хэмжээ ба хутгалтын хурдны хамаарал (1.6M H_2SO_4 , 12.5%, 25°C , 60 мин)

Зэс, төмрийн уусалтыг хутгалтын хурдаас хамааруулан туршиж, дүнг Зураг 15-д үзүүлэв. Хутгалтын хурдыг 200, 300, 400 эрг/минутаар авсан. Хурд нэмэгдэхэд зэсийн уусалт 97.19%-90.41% болж буурсан. Хутгалтын хурд 200 эрг/минутагд зэсийн уусалт хамгийн өндөр буюу 97.19% байсан. Төмрийн уусалтанд хутгалтын хурд бараг нөлөөлөөгүй, хатуу үлдэгдэлд төмөр 28.40-29.81%-тай үлдэж байв.

Зураг 16-д хүчлийн уусгалтын хатуу үлдэгдлийн рентгенграммыг үзүүлэв. Хатуу үлдэгдэлд силикатын болон төмрийн эрдсүүд, тухайлбал альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) 61.6%, анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 11.1%, гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$) 4.1% ба гематит (Fe_2O_3) 23.0% тодорхойлогдсон. Энэ нь дээр дурдсан туршилтын үр дүнг бататгаж байна.

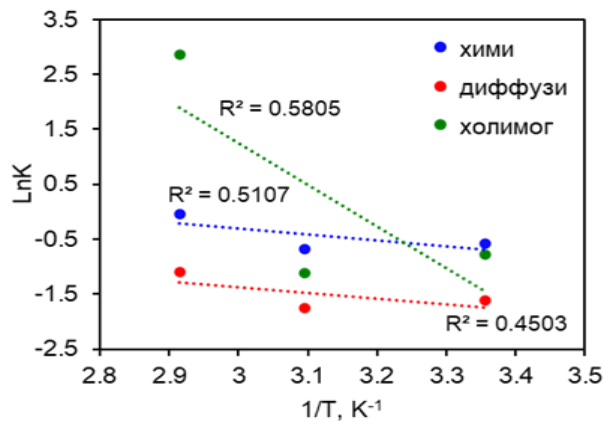
Шатаасан дээжийг хүчлийн уусмалд уусгаж, зэсээс төмрийг салгах боломж ажиглагдаж байна. Хүхрийн хүчлийн уусмал дахь зэсийг цахилгаан химийн аргаар гаргаж авахад төмрийн агуулга 3г/л -аас ихгүй байхад нөлөөлөл бага гэж үздэг байна [11]. Бидний туршилтын дүнгээс ууссан төмрийн агуулга 20%-аас ихгүй буюу 0.2 г/л байв.

Уусгалтын кинетик тооцоолол: Зэсийн хүчлийн уусмалд уусах процессын дүнг үндэслэн уусгалтын механизмын кинетикийн тооцоог 1, 2, 3-р тэгшитгэлүүдийг ашиглан тооцоолж, 4-р хүснэгтээр үзүүлэв. Хүснэгтээс харахад хүчлийн уусмалаар уусгах уусгалтын концентрацыг 0.4-1.6 моль/л хүртэл ихэсгэхэд 0.4 моль/л уусмалд уусах зэсийн уусалтад харгалзах шугаман хамаарлын коэффициент (R^2) нь хамгийн өндөр буюу 1 рүү илүү ойр байна. Харин туршилтаар уусгалтыг 1.6 моль/л концентрацтай уусмалд явуулахад тохиромжтой гэсэн дүн гарсан. Хүчлийн 1.6 моль/л уусмалд харгалзах шугаман хамаарлын коэффициент (R^2) нь химийн болон диффузийн тархалтын урвалын хувьд 1-ээс бага боловч 0.5-аас их ($0.5 < R^2 < 1$) байна.

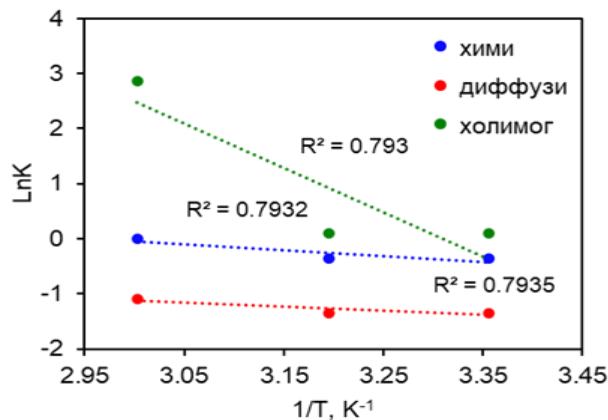
Хүснэгт 4. Зэсийн уусгалтын кинетик тооцооллын дүн

		H_2SO_4 -н концентрац			
		0.4 М	0.8 М	1.2 М	1.6 М
Химийн урвал	$k_c (\text{min}^{-1})$	-0.0008	-0.00008	-0.00009	-0.0013
	R^2	0.897	0.014	0.029	0.548
Диффузийн тархалт	$k_c (\text{min}^{-1})$	-0.0004	-0.00004	-0.00004	-0.0006
	R^2	0.898	0.029	0.014	0.562
Холимог	$k_c (\text{min}^{-1})$	-0.0013	-0.0002	-0.0001	-0.004
	R^2	0.900	0.032	0.004	0.412

Зэс уусгалтын идэвхжилийн энергийг Аррениусын тэгшитгэл (4)-ээр тооцсон дүнг Зураг 17, 18-д үзүүлэв. Зурагт үзүүлсэн үр дүнгээс урвалын E_a -ийн утгыг химийн урвалын загвар, диффузийн тархалтын загвар ба холимог загваруудын хувьд тооцоолж, зэсийн нэгдлүүдийн ус болон хүчилд



Зураг 17. CuSO_4 -ын хүчлийн уусмалд уусах процессын Аррениусын диаграмм



Зураг 17. CuSO_4 -ын усанд уусах процессын Аррениусын диаграмм

уусах уусгалтын процесс нь диффузийн зүй тогтлоор явагдаж байгааг тогтоон, идэвхжилийн энергийг харгалзан 6.05 ба 8.70 кЖ/моль гэж тооцоолов.

ДҮГНЭЛТ

Сульфатжуулах шатаалтаар зэсийн сульфидээс хамгийн их зэсийн сульфат үүсэх нөхцөл нь 550°C, 60 минут байв. Шатаасан дээжийг усанд (25°C, 500 эрг/мин, 1:50, 60 мин) болон хүчилд (1.6 М H_2SO_4 , 25°C, 200 эрг/мин, 1:8, 60 мин) уусгахад зэс 91.68% ба 97.19% ууссан. Дээрх нөхцөлд шатаасан дээжийг уусгахад 27.73% ба 22.18% нь уусаагүй үлддэг. Түүнд төмөр харгалзан 61.5% ба 29.2% агуулагдаж байна. Усанд уусаагүй үлдэгдлийн XRD шинжилгээгээр гематит, гётит, альбит, хүчилд уусаагүй үлдэгдэлд гётит, гематит, магнетит, альбит, анортит илэрсэн. Шатаасан дээжийг ус болон хүчлийн уусмалд уусгаж, зэсээс төмрийг салгах боломжтой. Зэсийн нэгдлүүдийн ус болон хүчилд уусах уусгалтын процесс нь диффузийн зүй тогтлоор явагдаж байгааг тогтоон, идэвхжилийн энергийг харгалзан 6.05 ба 8.70 кЖ/моль гэж тооцоолов. Зэсийн сульфидын эрдсүүдийг исэлдүүлэн шатааж уусгахад хүхэрлэг хий ялгарахгүйгээр процесс явагдах тул хүрээлэн буй орчинд эерэг нөлөөтэй.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. F.Habashi (2003). Review: Textbook of pyrometallurgy. *Russian Journal of Applied Chemistry*. (76):337. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024647906382>
2. F.A.D.Amaral, V.S.dos Santos, A.M.Bernardes (2014). Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. *Minerals Engineering*, (60):1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.017>
3. S.Prasad, B.D.Pandey (1999). Sulphation roasting studies on synthetic copper-iron sulphides with steam and oxygen. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 38(4):237-247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-4433\(99\)00012-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-4433(99)00012-9)
4. S.Prasad, B.D.Pandey (1999). Sulphation roasting studies on synthetic copper-iron sulphides with steam and oxygen. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38(4):237-247. [https://doi.org/10.1016/S0008-4433\(99\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0008-4433(99)00012-9)
5. Y.Zhao, Y.Hou (2015). Recovery of copper from sulfide concentrate by sulfation roasting. *International Journal of Nonferrous Metallurg*. (4):9-13. <http://dx.doi.org/10.4236/ijnm.2015.42002>
6. Г.Ариунаа, Г.Бурмаа, Ш.Нямдэлгэр, Б.Алтансүх, М.Назгүл, Т.Нарангарав (2021). Асгатын полиметаллын баяжмал дахь хортой элементүүдийг уусгах аргаар ялгаж авах судалгааны зарим үр дүн. *ХХТХ, Эрдэм шинжилгээний бүтээл*, (9):17-25. <https://doi.org/10.5564/bicct.v4i9.1814>
7. T.Hidalgo, L.Kuhar, A.Beinlich, A.Putnis (2018). Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid. *Minerals Engineering* 125:66-74. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.025>
8. N.Habbache, N.Alane, S.Djerad, L.Tifouti (2009). Leaching of copper oxide with different acid solutions. *Chemical Engineering Journal* 152(2-3):503-508. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.05.020>
9. B.S.Ху, M.Z.Li (2012). Copper smelting process. *Chemical Industry Press, Beijing*, 199-200.
10. Г.Бурмаа, М.Энхтуул, С.Ален, Т.Аззаяа, Т.Нарангарав, Г.Ариунаа, Ш.Нямдэлгэр, М.Назгүл (2017). Зэсийн баяжмал дахь халькопиритыг исэлдүүлэн задлах процессын химизм. *ХХТХ, Эрдэм шинжилгээний бүтээл*, (4):5-8.
11. Ц.Галсүрэн. (2022). Орхон аймгийн Баян-Өндөр төв сумын Орхон орд "Баяжуулах боловсруулах үйлдвэрийн 2022 оны ашиглалтын үйл ажиллагааны төлөвлөгөө", 87.

Copper extraction from the sulphation-roasted copper technogen concentrate

Shirchinnamjil Nyamdelger^{1*}, Tumen-Ulzii Narangarav¹, Davaadorj Nemekhbayar¹, Purevsuren Sarantsetseg¹,
Surenjav Enkhtuul¹, Gunchin Burmaa¹, Silam Alen¹, Tumendelger Azzaya¹,
Byambasuren Khulan¹, Erdenebat Ulziibadrakh¹

¹Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences,
Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: nyamdelger_sh@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0003-1242-7776](https://orcid.org/0000-0003-1242-7776)

Submitted: 15.10.2022

Reviewed: 01.11.2022

Accepted: 16.12.2022

Abstract: The technogen concentrate containing copper sulfide was obtained by alkaline-sulfide leaching of tetrahedrite concentrate with Bi, Sb, and As contamination. The technogen concentrate which contains Cu-33.45%, Fe-14.14%, Ag-0.73%, and S-23.87% were sulphation roasted under air, and the optimum condition of copper extraction from the roasted product was studied. According to the XRD and SEM-EDS analysis, the roasted residue obtained by the sulphation roasting at lower temperatures contains copper sulfate and associated minerals such as goethite, hematite, and magnetite. The elemental composition of the roasted product is confirmed as Cu 28.12%, Fe 20.52%, Ag 0.65%, and S 14.34% when analyzed by ICP-OES and chemical analysis. This roasted product containing the copper compounds was easily soluble in water and sulfuric acid. The leaching parameters such as solvent concentration, temperature, leaching time, solid-liquid ratio, and stirring rate were studied systematically. Under the optimized condition of water (25°C, 500 rpm, 1:50, 60 min) and sulfuric acid (1.6 M H₂SO₄, 25°C, 200 rpm, 1:8, 60 min) leaching, 91.68% and 97.19% copper were recovered in the solution while leaching residue contains 61.47% and 29.18% of iron, respectively. The leaching residue also contains hematite, goethite, maghemite, and albite as revealed in the XRD analysis. The leaching process of copper compounds is found to occur by diffusion both in the water and acid leaching, and activation energy is calculated as 6.05 and 8.70 kJ/mol, respectively.

Keywords: *leaching, kinetics, copper sulfide*

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI:<https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.1483>