



**Асгатын полиметаллын баяжмал дахь хортой элементүүдийг уусгах аргаар
ялгаж авах судалгааны зарим үр дүн**

Гарнаад Ариунаа¹, Гүнчин Бурмаа¹, Ширчиннамжил Нямдэлгэр^{1*}, Батнасан Алтансүх²,
Муратбек Назгүл¹, Түмэн-Өлзий Нарангарав¹

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

²Акатагийн Их Сургууль, Олон улсын байгалийн нөөцийн шинжлэх ухааны сургууль,
1-1, Тэгата-Гакуен-мачи, Акита, 010-8502, Япон

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

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

Хүлээн авсан: 25.10.2021

Хяналтанд: 30.10.2021

Хэвлэлтэнд авсан: 31.12.2021

Хураангуй: Асгатын полиметаллын хүдрийг флотацийн аргаар баяжуулан гаргаж авсан полисульфидын баяжмалд 0.91% мөнгө, 19.20% зэс, 19.40% сурьма, 2.03% хүнцэл, 1.60% висмут болон бусад дагалдах элемент агуулагдаж байгааг атом шингээлтийн (AAS) болон индукцийн холбоот плазмын спектроскоп (ICP-OES)-ын аргуудаар тодорхойлсон. Баяжмалын эрдэс бүрдлийн найрлагыг рентгендифрактометр (XRD), электрон микроскоп, энергийн сарнилын спектрометр (SEM-EDS)-ийн аргуудаар тодорхойлоход тетраэдрит, висмутин, халькопирит, арсенопирит, пирит зэрэг үндсэн эрдсүүдээс гадна сидерит, мусковит, кварц зэрэг хүдрийн бус эрдсүүд агуулагдаж байв. Баяжмалыг шүлт-сульфидын ($\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$) холимогт уусгаж, хортой бүрдэл болох сурьмаг уусгах аргаар ялгаж авах тохиромжтой нөхцлийг туршилтаар тогтоов. Тохиромжтой нөхцөлд баяжмалаас шүлт-сульфидын уусмалд сурьма 99.25%, хүнцэл 89.00%, висмут 44.50% ууссан. Уусгалтын хатуу үлдэгдэлд хүдрийн бус эрдсүүд болон халькопирит (CuFeS_2), ковелин (CuS), халькозин (Cu_2S), пирит (FeS_2), аргентит (Ag_2S) зэрэг сульфидын эрдсүүд илэрсэн. Шүлт-сульфидын холимогт халькопирит, пирит уусахгүй. Ковелин, халькозин нь тетраэдритийн задралаар үүссэн. Тетраэдритээс сурьмаг шүлт-сульфидын холимогоор уусгах урвалын идэвхжиллийн энергийг тооцоолоход 81.43 кЖ/моль байгаа нь уг процесс химийн урвалаар явагдсан болохыг харуулж байна.

Түлхүүр үг: полисульфидын баяжмал, тетраэдрит, идэвхжиллийн энерги.

ОРШИЛ

Асгатын мөнгө-полиметаллын баяжмалыг боловсруулах эдийн засгийн үр ашигтай, байгаль орчинд сөрөг нөлөө багатай технологийн хувилбарыг сонгон боловсруулах нь үйлдвэрлэлийн чухал ач холбогдолтой. Уг ордын хүдрийн баяжмал нь эдийн засгийн хувьд ач холбогдолтой мөнгө, зэс, висмут, сурьма, хүнцэл зэргийг агуулсан тетраэдрит, халькопирит, висмутин гэсэн эрдсийн хэлбэрээр орших полиметаллын сульфидын хүдрийн баяжмал бөгөөд эдгээр металлыг бага зардлаар бүрэн гүйцэт ялгаж авах шаардлагатай.

Полиметаллын сульфидын хүдэр, баяжмалыг пирометаллургийн аргаар боловсруулж, зэс, мөнгийг ялган авах процесс нь баяжмал дахь тэдгээрийн эрдсийн хэлбэрээс ихээхэн хамаардаг. Энэ нь олборлож байгаа зэсийн сульфидын эрдсүүдийн ихэнх нь тетраэдрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), халькопирит (CuFeS_2), энаргит (Cu_3AsS_4), тенантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) зэрэг нийлмэл найрлагатай байгаатай холбоотой. Тетраэдрит дэх мөнгө, зэсийн агуулга нь эдийн засгийн хувьд үр ашигтай боловч дагалдах сурьма, хүнцэл нь пирометаллургийн боловсруулалтын явцад аюултай хийн ялгарлыг хязгаарлах боловсруулалтын

нэмэлт аргыг шаарддаг тул түүний эдийн засгийн үр ашгийг бууруулдаг [1-3]. Баяжмал дахь эдгээр хортой элементүүдийн агуулга нь зэсийн бүтээгдэхүүний чанар, физик шинж чанарт нөлөөлдөг [1, 4]. Зэс хайлуулах үйлдвэрүүд зэсийн баяжмал дахь сурьма, хүнцлийн агуулгад хоруу чанар, байгаль орчинд үзүүлэх нөлөөллөөс шалтгаалан зөвшөөрөгдөх хязгаар тогтоодог. Зэс хайлуулах явцад сурьма, хүнцэл, висмут, хартугалга зэрэг хольцыг исэлдүүлэх замаар хэсэгчлэн зайлуулах боломжтой байдаг.

Зэсийн баяжмалыг уламжлалт пирометаллургийн аргаар боловсруулах нь сульфидын хүхэр исэлдсэнээр хортой хийнүүд ялгарах (хүхэрлэг хий (SO_2), арсин (AsH_3), стибин (SbH_3) зэрэг), эрчим хүчний зарцуулалт өндөр, баяжмалыг хайлуулахаас өмнө хортой хольцыг урьдчилан зайлуулах гэх мэт нэмэлт ажиллагаа шаарддаг зэрэг хэд хэдэн сул талуудтай [5].

Орчин үед полиметаллын баяжмал ялангуяа тетраэдритээс сурьма, хүнцлийг сонгомлоор уусган ялгаж авах судалгааны ажил нилээдгүй хийгдсэн. Ихэнх хэвлэлийн материалд тетраэдритийн баяжмалыг шүлт-сульфидын ($\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$) холимогт уусмалд уусгасан үр дүнгийн талаар дурдсан байдаг [6-8]. Тетраэдрит эрдсийг шүлтлэг сульфидын

уусмалаар уусган Sb, As салгах уусалтын кинетикийн судалгааг урвалын температур, Na₂S болон NaOH-ын концентрац, фракцаас хамааруулан Самуиал нар судалсан байна [9]. Судлаачид уусалтын кинетикийн тохиромжтой нөхцөлд тетраэдритийг уусгах механизм нь гадаргуугийн химийн урвалаар явагддаг болохыг түүнчлэн тетраэдрит эрдсээс Sb болон As уусгах идэвхжилийн энерги харгалзан 81 кЖ/моль ба 75 кЖ/моль байгааг тогтоожээ. Балаз нарын судлаачид 41%-ийн тетраэдрит агуулсан баяжмалаас сурьма, мөнгөн ус болон хүнцлийг шүлт-сульфидын холимогт уусган ялгаж авсан үр дүнг мэдээлсэн байна [8]. Балаз нарын ажилд тетраэдритын баяжмалыг (Na₂S+NaOH)-ын уусмалтай хамт бутлуурт нунтаглан механо-химийн боловсруулалт хийж, сурьма, мөнгөн ус болон хүнцлийг уусгасан тухай мөн тетраэдритын бүтэц дэх Sb, As, Hg-ыг механо-химийн ба шүлт-сульфидын холимогт уусгах хосолсон аргаар салгаж, хатуу үлдэгдлээс мөнгийг тиомочевины уусмалд уусган амжилттай ялгаж авсан үр дүнгийн талаар дурджээ. Корреиа [10] нарын судлаачид төмрийн хлорид, натрийн хлорид, давсны хүчлийн холимог (FeCl₃+NaCl+HCl) уусмалд тетраэдритийн уусах шинж чанарыг судалсан. Энэ арга нь тетраэдритийн талст бүтцийг эвдэж, түүний бүрэлдэхүүн хэсгийг нэгэн зэрэг уусмалд шилжүүлэхэд үндэслэсэн байна. Корреиа нарын судлаачид [11] мөн тетраэдритийн баяжмалыг автоклавт зэс ба аммонийн хлорид (CuCl₂+NH₄Cl)-ын уусмал, зэс ба натрийн хлорид (CuCl₂+NaCl)-ын уусмал, төмөр ба натрийн хлорид (FeCl₂+NaCl)-ын уусмалд уусгах харьцуулсан судалгааг хийж, зэс ба аммонийн хлоридын холимог уусмал нь илүү үр дүнтэй болохыг тогтоожээ.

Энэ ажилд Асгатын сульфидын баяжмалын химийн найрлага, эрдэс бүрдлийг нарийвчлан тогтоосны үндсэн дээр баяжмалын үндсэн эрдэс тетраэдрит дэх сурьма, хүнцэл, висмутыг шүлт-сульфидын холимог уусмалд уусган ялгаж авах туршилтыг хугацаа, уусгалтын температур, уусгагч уусмалын концентрац, хугалтын хурд зэрэг хүчин зүйлүүдээс хамааруулан судалсан болон тетраэдритээс сурьма, хүнцэл уусах урвалын кинетикийн тооцоо хийсэн үр дүнг тус тус дурдсан болно.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Асгатын полиметаллын хүдрийн дээжийг хөвүүлэн баяжуулж, гарган авсан баяжмалыг уусгах туршилтанд ашигласан. Полиметаллын сульфидын баяжмал болон уусгалтын хатуу үлдэгдлийн химийн найрлагыг физик химийн сонгомол аргууд болох спектрофотометр (HITACHI U-1000), бүрэн ойлтын рентгенфлуоресценцийн спектрометр (XRF), ICP-OES, AAS зэрэг багажит шинжилгээний аргуудаар, эрдэс бүрдлийг XRD (Enraf Nonius Delft) болон SEM-EDS (HITACHI TM-1000) аргуудаар тус тус

тодорхойлов. Баяжмалыг уусгах туршилтыг 1000 мл багтаамжтай, тодорхой хугацаанд шингэн хэсгийг таслан авахад зориулагдсан таг, усан хөргөгч болон термометртэй холбосон гурван амсартай шилэн реакторт хийж гүйцэтгэв. Реакторыг колбо халаагчаар халааж, соронзон хугагч дээр байрлуулан, хугалтын хурдыг тохируулна. Уусгагч уусмалыг реакторт хийн халааж шаардлагатай температурт хүрэх үед дээжнээс тодорхой харьцаатайгаар нэмэн уусгалтыг явуулсан. Уусгалтын явцад хугацаанаас хамааруулан уусмалаас таслан авч ууссан металлуудын агуулгыг химийн болон AAS (AA-650IF)-ийн аргаар тодорхойлсон. Уусгалтын төгсгөлд шүүж хатуу шингэн фазыг салган, хатуу үлдэгдлийг нэрмэл усаар сайтар угааж, хатаан химийн болон XRD-ын аргуудаар найрлага, шинж чанарыг нь тодорхойлов. Уусгалтыг дараах нөхцлүүдээс хамааруулан судалсан: Натрийн сульфид (Na₂SO₄×5H₂O)-ын концентрац (40г/л, 60, 80г/л, 100г/л, 120г/л, 140г/л, 160г/л, 180г/л, 200г/л), натрийн гидроксид (NaOH)-ын концентрац (40г/л, 50г/л, 60г/л), X:Ш фазын харьцаа (1:100, 1:200, 1:250), уусгалтын температур (40°C, 60°C, 80°C, 95°C), хугалтын хурд (400, 500 эрг/мин), уусалтын хугацаа (4, 8, 12, 16, 20, 24 цаг).

Уусгалтын кинетик: Элементүүдийн уусалтын процессыг тэдгээрийн массын өөрчлөлт эсвэл химийн урвалаар хянах боломжтой. Элементийн уусах процессыг “*Shrinking core*” загварчлалыг ашиглан тайлбарладаг. Кинетикийн энэ загварчлал нь элементийн уусах процессыг гадаргуугийн химийн урвал, тархалт эсвэл холимог механизмаар зохицуулагдаж буй эсэхийг тодорхойлдог [12,13]. Хэрэв уусах процесс нь химийн гадаргуугийн урвалаар явагдаж байвал урвалын хурдыг доорх тэгшитгэлээр (*Тэгшитгэл 1*) илэрхийлнэ.

Химийн урвалын загвар:

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

Харин уг процесс нь тархалтаар зохицуулагдан явагдаж байвал дараах тэгшитгэлээр (*Тэгшитгэл 2*) илэрхийлнэ. Тархалт (эзлэхүүн)-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.

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

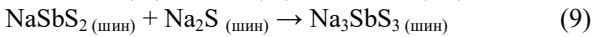
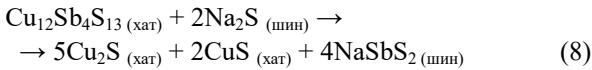
Энд: E_a - идэвхжилийн энерги (Ж/моль), k - хурдны тогтмол, A - урьдчилсан илтгэгчийн коэффициент, R - хийн тогтмол (Ж/мольК), T - үнэмлэхүй температур (К).

Уусгалтын механизм: Тетраэдритийг шүлт-сульфидын холимог уусмалаар задалж, уусгалтын дараах хатуу үлдэгдэлд зэс нь халькозин (Cu₂S), ковелин (CuS) хэлбэр рүү шилжих, түүнчлэн сурьмаг уусмалд шилжүүлэх уусгалтын механизм тус бүрийг дараах байдлаар тайлбарлаж болно.

Na₂S-ийн диссоциаци уусгалтын орчинд тэгшитгэл (4) байдлаар явагдана. Хүчтэй шүлтлэг орчин нь сульфидын ионы гидролизоос сэргийлэх тул тэгшитгэл (5)-ийн тэнцвэрийг зүүн талд өөрчлөх боломжтой. Энэ нь сульфидын ионы уусгалтыг үр дүнтэй болгодог [4].



Шүлт-сульфидын холимогт тетраэдрит уусах урвалыг дараах тэгшитгэлээр илэрхийлж болно [9].

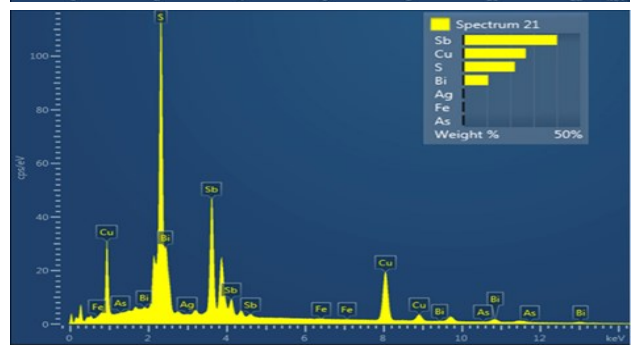
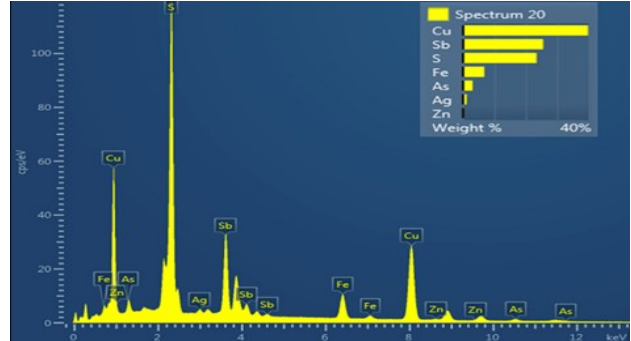
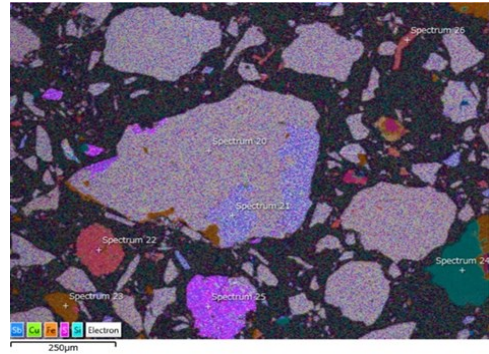


ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Баяжмалын эрдэс бүрдэл, химийн найрлага:

Асгатын полиметаллын сульфидын баяжмалын эрдэс бүрдлийг рентген фазын шинжилгээний аргаар судлахад 83% тетраэдрит (Cu₁₂Sb₄S₁₃), 6.85% штрмейрит ((Ag,Cu)₂S), 6.97% хүртэл халькопирит (CuFeS₂) тодорхойлогдсон бол пирит, арсенипирит шинжилгээний илрүүлэх хязгаарын хүрээнд илрээгүй. Түүнчлэн XRD шинжилгээгээр баяжмалд хүдрийн бус эрдсүүдээс сидерит 3.18% хүртэл агуулгатай илэрсэн. Харин кварц, мусковит бага агуулгатай учраас тодорхойлогдоогүй.

Баяжмалыг SEM-EDS аргаар судалсан үр дүнг Зураг 1, Хүснэгт 1-д үзүүлэв. SEM-ийн шинжилгээгээр баяжмалд тетраэдрит, пирит, халькопирит, арсенипирит, висмутин зэрэг сульфидын эрдсүүд,



Зураг 1. Асгатын баяжмалын электрон сарнилын дүрс ба энергийн спектрограмм

харин хүдрийн бус эрдсүүдээс кварц, сидерит, мусковит агуулагдаж байгааг илрүүлсэн. EDS шинжилгээний дүнгээс (Хүснэгт 1) үзэхэд баяжмалын дээжинд агуулж буй элементээрээ ялгаатай 3 тетраэдрит байна. Тетраэдрит нь

Хүснэгт 1. Баяжмалын EDS шинжилгээний дүн

№	Эрдсийн нэр	Үндсэн болон хольц элементүүдийн агуулга, %													
		Cu	Sb	S	Fe	Zn	As	Ag	Bi	Si	O	Al	K	Mn	Ta
15	Тетраэдрит 1	39.13	23.85	24.29	6.94	-	4.50	1.29	-	-	-	-	-	-	-
16	Кварц	-	-	-	-	-	-	-	-	52.38	33.79	-	-	-	-
17	Висмутин 1	0.38	24.24	20.62	0.19	-	-	0.27	54.31	-	-	-	-	-	
18	Сидерит	0.20	0.16	-	75.87	-	-	-	-	-	23.77	-	-	-	
19	Арсенипирит	1.91	1.17	18.97	34.55	-	43.32	0.09	-	-	-	-	-	-	
20	Тетраэдрит 2	39.80	25.53	23.41	6.79	0.31	3.05	1.10	-	-	-	-	-	-	
21	Тетраэдрит 3	26.76	40.14	22.09	0.13	-	0.09	0.14	10.65	-	-	-	-	-	
22	Пирит	0.47	0.31	47.53	48.96	-	2.44	0.03	-	-	-	-	-	0.25	
23	Мусковит	0.64	0.28	-	79.88	0.25	0.63	-	-	8.05	-	7.54	2.09	0.62	
24	Мусковит	0.59	-	-	0.46	-	-	-	-	98.06	-	0.60	0.29	-	
25	Висмутин	0.48	23.03	20.62	-	-	-	0.29	55.58	-	-	-	-	-	
26	Халькопирит	35.52	-	32.99	31.44	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	

Хүснэгт 2. Баяжмалын гол элементүүдийн агуулга

Элементүүд	Баяжмал дахь агуулга, %
Ag	0.91
Sb	18.4
As	2.03
Cu	19.2
Fe	10.6
Zn	0.51
Pb	0.09
Bi	1.67
S	13.6

$Cu_{12}Sb_4S_{13}$ гэсэн ерөнхий томьёотой куб ангийн талст бөгөөд баяжмал дахь эдгээр тетраэдритүүдэд 0.14-1.29% Ag, 0.09-4.50% As, 0.13-6.94% Fe тус тус агуулагдаж байна. Тетраэдрит 1-ийг $(Cu, Fe, Ag)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$; тетраэдрит 2-ыг $(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$; тетраэдрит 3-ыг $(Cu, Fe, As, Ag)_{12}(Sb, Bi)_4S_{13}$ гэж үзвэл, баяжмал дахь тетраэдритийг $(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}(Sb, As, Bi)_4S_{13}$ гэсэн ерөнхий томьёогоор харуулж болно гэж үзсэн.

Мөн баяжмалд висмутин (Bi_2S_3)-гэй төстэй 2 эрдэс илэрсэн. Висмутин 1-ийн найрлагад 0.38% Cu, 0.19% Fe, 0.27% Ag, 24.24% Sb агуулагдаж байгаа бол висмутин 2 нь 0.48% Cu, 0.29% Ag, 23.03% Sb агуулсан байна. Иймд висмутиньг $(Cu, Ag, Fe)_x(Bi, Sb)_2S_3$ гэсэн ерөнхий томьёогоор илэрхийлж болох юм. Дээр дурдсан сульфидын эрдсүүдээс гадна 1.91% Cu, 1.17% Sb, 0.09% Ag хольц хэлбэрээр агуулсан арсенопирит ($FeAsS$), 0.47% Cu, 0.31% Sb, 2.44% As, 0.03% Ag агуулсан пирит (FeS_2) болон 0.05% хүртэл Ag-ний хольцтой халькопирит ($CuFeS_2$) тус тус илэрсэн (Хүснэгт 1). Түүнээс гадна 0.02% Cu, 0.16% Sb-ийн хольцтой сидерит, 0.48-0.59% Cu, 0.28% Sb, 0.25% Zn, 0.63% As агуулсан мусковит болон хольц элемент агуулаагүй кварц тодорхойлогдсон.

EDS-ийн дүнгээс харахад баяжмал дахь сульфидын бүх эрдсүүдэд 0.03-1.29% хүртэл мөнгө агуулагдаж байгаа бол хүдрийн бус эрдсүүдэд мөнгөний агуулга илрээгүй. Баяжмалын найрлага дахь гол элементүүдийн агуулгыг Хүснэгт 2-т үзүүлэв.

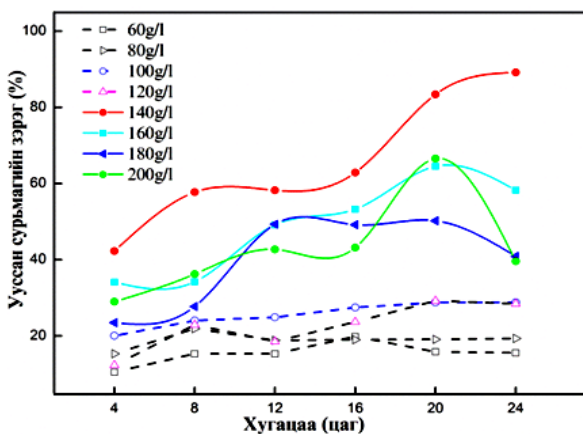
Тетраэдритээс сурьмаг уусгах уусгалтын тохиромжтой нөхцлийг тогтоох: Тетраэдрит дэх сурьмаг шүлт-сульфидын ($Na_2S+NaOH$) холимогт уусгах процессын тохиромжтой нөхцлийг тогтоох зорилгоор уусгагчдын концентрац, уусгалтын температур, уусгалтын хугацаа, хатуу шингэн фазын харьцаа, хутгалтын хурдны нөлөөг судаллаа.

Тетраэдрит дэх сурьмагийн уусалтанд хугацаа, Na_2S -ын концентрацын нөлөөлөл:

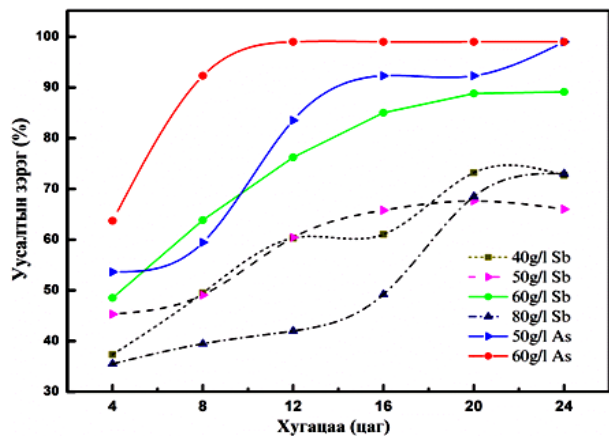
Сурьмагийн уусалт, хугацаа болон Na_2S -ын концентрацаас хэрхэн хамаарч байгааг судлахдаа $Na_2S \times 5H_2O$ -ын концентрацыг 60-200г/л хооронд 4-24 цагийн турш явуулж, уусгалтын явцад уусмалаас 4 цаг тутамд 5 мл дээж авч 100 мл-ийн хэмжээт колбонд хийж сурьмагийн агуулгыг тодорхойлсон. Уусгалтын бусад нөхцлийг NaOH-ын концентрац 60г/л, хутгалтын хурд 400 эрг/мин, температур $95^\circ C$, хатуу:шингэн фазын харьцаа тогтмол (Х:Ш=1:200) байхаар авсан. Сурьмагийн уусалтын зэрэг ба хугацааны хамаарлыг Зураг 2-т үзүүлэв. Na_2S -ын концентрац 60-120г/л үед хугацааны нөлөө багатайгаар сурьмагийн уусалтын зэрэг 10.53-29.23% хүрсэн бол концентрацыг нэмэгдүүлэн 140г/л болгох үед Sb-ийн уусалтын зэрэг хугацааны 4-20 цагт 42.30-63.40%, 24 цагт 89.17% хүртэл өссөн. Харин Na_2S -ын концентрацыг цааш 200г/л хүртэл ихэсгэхэд хугацааны 20 цагт Sb-ийн уусалт 64.53-66.54% хүрсэн ба уусгалтын хугацаа нэмэгдэхэд буюу 24 цаг болгоход сурьмагийн уусалт буурсан (Зураг 2).

Тетраэдрит дэх Sb, As, Bi-ын уусалтанд хугацаа ба NaOH-ын концентрацын нөлөөлөл:

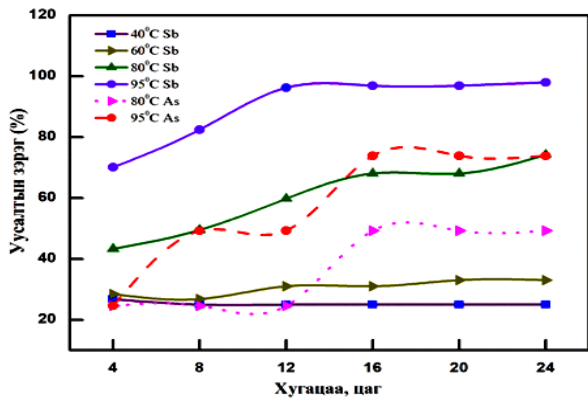
Тетраэдритийг шүлт-сульфидын холимогоор уусгахад NaOH нь уусгалтын явцад гидросульфид ион (HS^-) үүсэхээс сэргийлдэг. Гидросульфид ион үүсвэл тетраэдритын уусалт буурахаас гадна H_2S үүсэх сөрөг нөлөөтэй. Тетраэдритээс сурьма (Sb) болон бусад металлууд (As, Bi)-ыг уусгахад шүлтийн концентрац хэрхэн нөлөөлөхийг судлахын тулд NaOH-ын концентрацыг 40-80г/л хооронд өөрчлөгдөж байхаар, бусад нөхцлүүдийг (Na_2S -ын



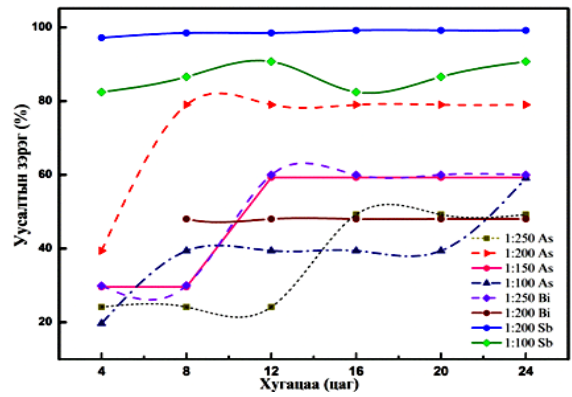
Зураг 2. Сурьмагийн уусалтанд Na_2S -ын нөлөөлөл ($NaOH$ 60г/л, $95^\circ C$, 400 эрг/мин, Х:Ш=1:200)



Зураг 3. Сурьмагийн уусалтанд NaOH-ын нөлөөлөл (Na_2S -140г/л, $95^\circ C$, 400 эрг/мин, Х:Ш=1:200)



Зураг 4. Тетраэдритын уусалтанд температурын нөлөөлөл (Na_2S 140г/л, $NaOH$ 60г/л, 400 эрг/мин, Х:Ш=1:200)



Зураг 5. Тетраэдритын уусалтанд хатуу/шингэн фазын харьцааны нөлөөлөл (Na_2S 140г/л, $NaOH$ 60г/л, 95°C, 400 эрг/мин)

концентрац 140г/л, хутгалтын хурд 400эрг/мин, хатуу:шингэн фазын харьцаа (Х:Ш=1:200), уусгалтын температур 95°C) тогтмол авсан. Тетраэдритийн найрлага дахь металлуудын уусалт ба шүлтийн концентрацын хоорондох хамаарлыг Зураг 3-т харуулав. Шүлтийн концентрацыг 40-60г/л хүртэл ихэсгэхэд сурьмагийн уусалт 37.33-89.12% хүртэл ихэссэн байна. Мөн $NaOH$ -ын концентрацын ихсэлтээр хүнцлийн уусалт 59.45-100% хүртэл өссөн. Висмутын хувьд $NaOH$ -ын концентрац 50г/л үед хугацааны 8 цагт 7.22% Bi ууссан бөгөөд цааш уусгалтын хугацаа ихсэхэд түүний уусалт буурсан. Харин $NaOH$ -ын концентрац 60г/л үед уусгалтын хугацааны 4-16 цагт Bi -ын уусалт 32.4-41.3% болж өссөн дүн харагдаж байна.

Тетраэдрит дэх Sb , As , Bi -ын уусалтанд температурын нөлөөлөл:

Шүлт-сульфидын холимгоор тетраэдритийг задлахад температур нилээд чухал нөлөөтэй. Иймд уусгалтын температур (40°C, 60°C, 80°C, 95°C)-ыг өөрчлөн, бусад нөхцлүүдийг тогтмол байхаар туршилтыг явуулсан. Сурьма, хүнцэл, висмутын уусгалтыг температур болон хугацаанаас хамааруулан судалсан дүнг Зураг 4-т үзүүлэв. Зураг 4-өөс харахад сурьма, хүнцлийн уусалтанд хутгалтын хугацаа (16, 20, 24 цаг)-наас илүү температурын нөлөө их байгаа нь харагдаж байна. Уусгалтыг 95°C-д 16 цаг явуулахад тетраэдрит дэх сурьмагийн 96.96%, хүнцэлийн 73.89% тус тус ууссан байна. Самуил нар [9]-ын үр дүнгээс үзэхэд температур 84°C-105°C, уусгалтын хугацаа 360 минутад сурьма 57%, хүнцэл 60% ууссан байдаг. Өндөр температурт шүлт сульфидын холимог нь тетраэдритийг (5) ба (6) тэгшитгэлийн дагуу задалж, тиоанионуудыг үүсгэдэг [1].

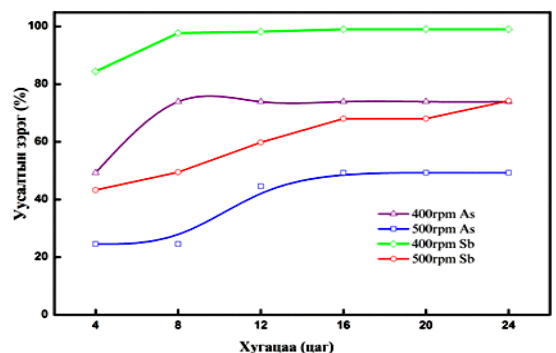
Тетраэдрит дэх Sb , As , Bi -ын уусалтанд Х:Ш фазын харьцааны нөлөөлөл:

Тетраэдрит дэх Sb , As , Bi -ын уусалтанд хатуу:шингэн фазын харьцаа хэрхэн нөлөөлөхийг судлахын тулд хатуу, шингэний харьцааг Х:Ш=1:100-250 хүртэл өөрчлөгдөж байхаар, бусад

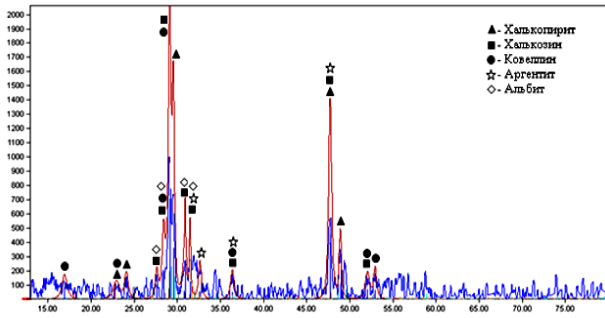
нөхцлүүдийг өмнөх туршилтын адил тогтмол утгатай авсан. Sb , As , Bi -ын уусалт ба хатуу:шингэн фазын харьцааны хамаарлыг Зураг 5-д үзүүлэв. Фазын харьцаа 1:150-аас 1:250 болж нэмэгдэхэд хугацаанаас үл хамааран сурьмагийн уусалт 98-100%-д хүрсэн. Хүнцлийн уусалт фазын харьцаа 1:200 байхад уусгалтын хугацааны 8-24 цагт 79.0% болж тогтмолжиж, фазын харьцааг цааш ихэсгэн 1:250 болгоход хугацааны 16-24 цагт мөн тогтмолжиж 49.24% болж буурсан. Х:Ш фазын харьцаа 1:250 үед висмут уусгалтын хугацааны 8 цагт 58% хүрч, цааш хугацаа ихсэхэд тогтмолжсон байна. Хатуу шингэн фазын харьцаа буурахад орчны сарнил нэмэгддэгтэй холбоотойгоор урвал илүү үр дүнтэй явагддаг байж болно [14].

Тетраэдрит дэх Sb , As -ийн уусалтанд хутгалтын хурдны нөлөөлөл:

Тетраэдрит дэх Sb , As -ийн уусалтанд хутгалтын хурдны нөлөөллийг туршсан дүнг Зураг 6-д харуулав. Дээр туршилтуудын дүнд тогтоосон тохиромжтой нөхцлүүдэд, хутгалтын хурд өөрчлөгдөж (300-500 эрг/мин) байхаар уусгалтыг явуулахад сурьмагийн уусалт эрчимтэй ихсэж, улмаар 75.15%-100%-д хүрсэн. Хутгалтын хурд 400 эрг/мин болоход сурьма хамгийн их буюу 99.00% хүртэл ууссан байна. Хүнцлийн хувьд уусгалтын зэрэг хутгалтын хурд 300, 500 эрг/мин үед 49.26-53.5% байсан бол 400 эрг/минутад хамгийн их буюу



Зураг 6. Sb ба As -ийн уусалтад хутгалтын хурдны нөлөөлөл



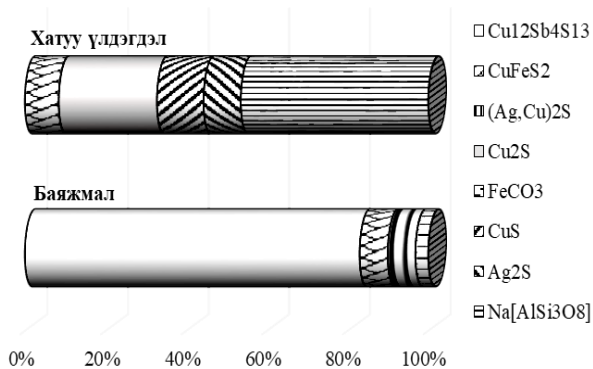
Зураг 7. Уусгалтын дараах хатуу үлдэгдлийн рентгенграмм

73.89% хүрсэн. Хутгалтын хурд 400 эрг/мин үед Sb, As хамгийн их ууссан ба тэдгээрийн уусалтанд хутгалтын хурд чухал нөлөөтэй байна.

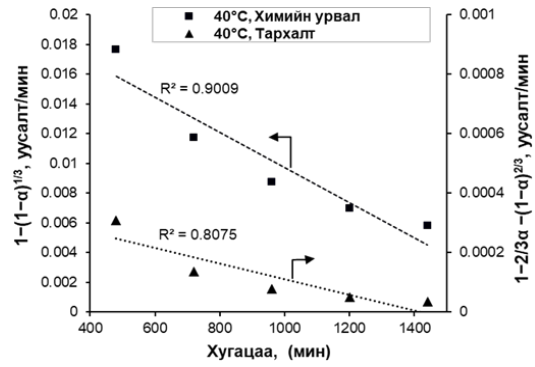
Уусгалтын дараах хатуу үлдэгдлийн судалгаа:

Баяжмал дахь тетраэдрит [(Cu, Fe, Ag, Zn)₁₂(Sb, As, Bi)₄S₁₃]-ээс шүлт-сульфидын холимогоор хортой элементүүд (Sb, As, Bi)-ийг тогтоосон тохиромжтой нөхцөл (140г/л Na₂S, 60г/л NaOH, 95°C, Х:Ш=1:200, 400 эрг/мин, 24 цаг)-д уусгасны дараах хатуу үлдэгдлийн XRD шинжилгээний дүнг Зураг 7-д үзүүлэв. Хатуу үлдэгдэлд халькопирит, халькозин, ковеллин, аргентит зэрэг сульфидын эрдсүүд давамгайлсан илэрч, тетраэдритийн найрлагад байсан ээс, төмөр, мөнгө нь сульфидын нэгдэл үүсгэн хатуу үлдэгдэлд үлдсэн болохыг XRD шинжилгээний дүн харуулж байна. Харин тетраэдрит илрээгүй.

Үүнээс үзэхэд баяжмалын эрдэс бүрдлийн ихэнх хэсгийг эзэлж байсан тетраэдрит шүлт-сульфидын холимогт урвал (8), (9)-ын дагуу уусаж, натрийн тиоарсенит (Na₃AsS₃), тиоарсенат (Na₃AsS₄), тиоантимонит (Na₃SbS₃), тиоантимонат (Na₃SbS₄), тиовисмутит (Na₃BiS₃) ба тиовисмутат (Na₃BiS₄) үүсгэн уусмалд шилжсэн гэж үзэв. Баяжмалыг XRD, SEM-EDS-ийн аргаар судлахад халькозин, ковеллин илрээгүй. Хатуу үлдэгдлийн найрлага дахь эрдсийн агуулгыг тооцоолоход CuS₂-24%, CuS-11.4%, Ag₂S-9.1%, CuFeS₂-8.3%, Na[AlSi₃O₈]-45.8% агуулгатай байсан ба баяжмалын найрлагатай харьцуулсан дүнг Зураг 8-аар илэрхийлэв. Уусгалтын үр дүнд хатуу үлдэгдлийн найрлагад CuS₂, CuS, Ag₂S зэрэг нэгдлүүд илэрдэг талаар хэвлэлийн материал [1, 9]-д



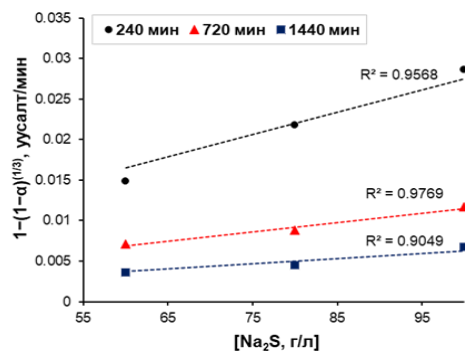
Зураг 8. Баяжмал болон уусгалтын дараах хатуу үлдэгдлийн эрдсийн найрлага



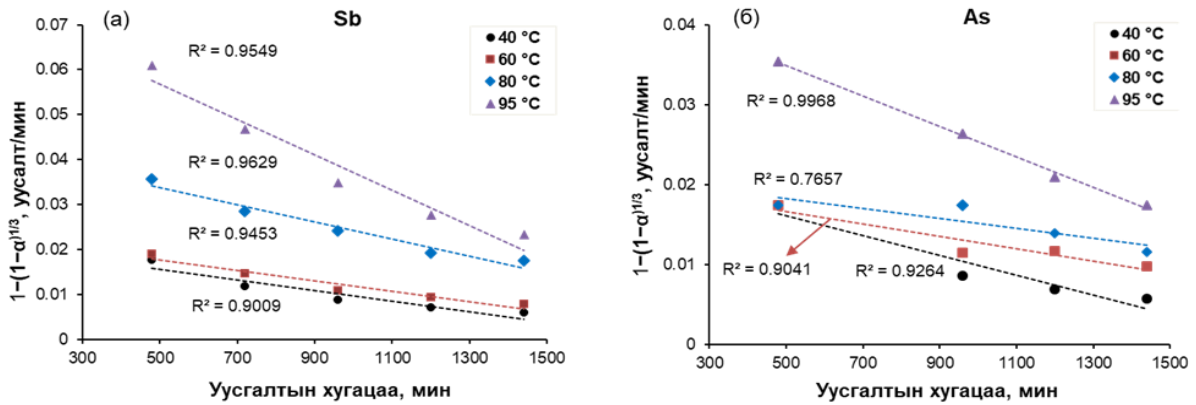
Зураг 9. Тетраэдритээс сурьма шүлт-сульфидын холимогт уусах урвалын хурд, уусгалтын хугацаанаас хамаарах хамаарал

тэмдэглэсэн байдаг. Харин CuFeS₂ шүлт-сульфидын холимогт уусдаггүй [1, 6, 9]. Хатуу үлдэгдэлд Cu-33.45%, Sb-0.75%, As-0.8%, Bi-0.64%, Fe-1.18%, Ag-0.01% агуулагдаж байгааг ICP-OES аргаар тодорхойлсон.

Уусгалтын кинетикийн судалгаа: Тетраэдритийг шүлт-сульфидын холимогт хугацаанаас хамааруулан уусгасан (Зураг 2) туршилтын дүнг ашиглан тетраэдритээс сурьма уусах урвалын кинетикийн тооцоог тэгшитгэл (1) болон (2)-ийг ашиглан гүйцэтгэж, үр дүнг Зураг 9-д үзүүлэв. Зургаас харахад химийн буюу гадаргуу дээр явагдах урвалын шугаман хамаарлын коэффициент R² нь тархалтаар (эзлэхүүн) явагдах урвалын шугаман хамаарлын коэффициентээс их буюу R²=1-д ойрхон байгаа тул тетраэдритээс шүлт-сульфидын холимогоор Sb уусгах процесс нь химийн урвалаар буюу уусгагч бодис нь түүний гадаргуутай харилцан үйлчилж явагдаж байна. Мөн тетраэдритийн уусах урвалын хурдад Na₂S-ын концентрац хэрхэн нөлөөлж байгааг судалсан үр дүнд (Зураг 2) үндэслэн кинетикийн тооцоог хийж, Зураг 10-т үзүүлэв. Үр дүнгээс харахад Na₂S-ын концентрац 60-100г/л, уусгалтын 240-1440 минутын хугацаанд тетраэдритийн уусгалтын шугаман хамаарлын коэффициент 0.9049-0.9768 байгаа нь тетраэдритын уусах хурд Na₂S-ын концентрац болон уусгалтын хугацаанаас хүчтэй хамаарч байгааг батлаж байна. Мөн тетраэдритийг шүлт-сульфидын холимогоор



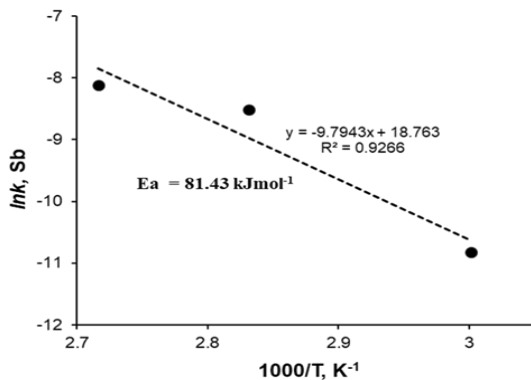
Зураг 10. Тетраэдритээс сурьма уусах урвалын хурд, Na₂S-ын концентрац ба хугацаанаас хамаарах хамаарал



Зураг 11. Тетраэдритээс металлуудыг уусгах урвалын хурд уусгалтын хугацаа болон температураас хамаарах хамаарал (а). Сурьма; (б). Хүнцэл

уусгах температур 40-95°C үеийн кинетик тооцооллын дүнгээс харахад 80°C-д сурьмагийн уусалтанд харгалзах шугаман хамаарлын коэффициент 0.9629 (Зураг 11а), харин 95°C-д хүнцлийн уусалтанд харгалзах шугаман хамаарлын коэффициент 0.9968 (Зураг 11б) буюу хамгийн өндөр байна. Энэ нь туршилтыг 80°C-аас дээш температурт явуулахад тохиромжтой гэсэн туршилтын үр дүнтэй нийцэж байна. Тетраэдрит дэх сурьма шүлт-сульфидын холимог уусмалд уусах урвалын идэвхжилийн энергийг Аррениусын Тэгшитгэл (3)-ийг ашиглан тооцоолсон үр дүнг Зураг 12-г үзүүлэв. Тетраэдрит дэх сурьмагийн шүлт-сульфидын холимог уусмалд уусах идэвхжилийн энергийг 81.43 кЖ/мол гэж тооцоолсон нь тетраэдритын уусалт химийн урвалаар явагдаж буйг нотолж байна. Түүнчлэн туршилт бүрийн дараах элементийн агуулгыг 3-4 удаагийн давтамжтайгаар хэмжилт хийсэн ба тохиромжтой нөхцөл дэх ууссан Sb болон хатуу үлдэгдэл дэх Cu-ийн хэмжилтийн дүнг статистикийн аргаар боловсруулсан.

Статистик тооцоогоор стандарт хэлбэлзэл 0.068 (Sb), 1.132 (Cu), бодит магадлалын интервал 0.039 (Sb) ба 0.566 (Cu), үнэмшил 95% байсан ба шинжилгээний эцсийн дүнгээр $\bar{X} \pm \Delta X$ нь Sb=99.23±0.12%, Cu=34.96±1.57% тус тус болохыг тооцоолов.



Зураг 12. Тетраэдритээс шүлт-сульфидын холимог уусмалд сурьма уусах урвалын хурдны тогтмол ба температурын хамаарал

ДҮГНЭЛТ

Асгатын полисульфидын баяжмалыг шүлт-сульфидын холимог ($Na_2S+NaOH$) уусмалд уусгаж, тетраэдрит эрдсийн найрлага дахь хортой сурьма, хүнцэл, висмутыг уусган салгах технологийн тохиромжтой нөхцлийг дараах байдлаар тогтоолоо. Үүнд: Na_2S -ын концентрац 140г/л, $NaOH$ -ын концентрац 60г/л, хугацаа 24 цаг, уусгалтын температур 95°C, хутгалтын хурд 400 эрг/мин, хатуу:шингэн фазын харьцаа 1:200. Тогтоосон тохиромжтой нөхцөлд баяжмалаас сурьма 99.25%, хүнцэл 89.00%, висмут 44.50% уусмалд шилжсэн.

Уусгалтын дараах хатуу үлдэгдлийн рентгенфазын шинжилгээгээр халькопирит ($CuFeS_2$), ковелин (CuS), халькозин (Cu_2S), альбит ($Na[AlSi_3O_8]$), аргентит (Ag_2S) зэрэг эрдэс агуулагдаж буйг тогтоов. Хатуу үлдэгдэлд Cu-33.45%, Sb-0.75%, As-0.80%, Bi-0.64%, Fe-1.18%, Ag-0.01% агуулагдаж байгааг ICP-OES-ийн аргаар тодорхойлов.

Тетраэдритын шүлт-сульфидын холимогт уусах процессын температур (40-95°C)-аас хамаарсан кинетикийн тооцооллоор металлуудын уусгалтын шугаман хамаарлын коэффициент сурьмагийн хувьд 80°C-д $R^2=0.9629$, харин хүнцлийн хувьд 95°C-д $R^2=0.9968$ байгааг тогтоов. Сурьмагийн шүлт-сульфидын холимог уусмалд уусах идэвхжилийн энергийг 81.43 кЖ/мол гэж тооцоолсон нь уг уусгалтын механизм химийн урвалаар, энерги зарцуулан явагдахыг нотлож байна.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. D.Filippou, P.St-Germain, T.Grammatikopoulos (2007). Recovery of metal values from copper arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 28(4):247-298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>.
2. I.Mihajlovic, N.Strbac, Z.Zivkovic, R.Kovacevic, M.Stehernik (2007). A potential method for arsenic removal from copper concentrates. *Minerals Engineering* 20(1):26-33. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.04.006>.

3. P.Balaz, M.Achimovicova, J.Ficeriova, R.Kammel, V.Sepelak (1998). Leaching of antimony and mercury from mechanically activated tetrahedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. *Hydrometallurgy* 47(2-3):297-307. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00054-6)
4. W.Tongamp, Y.Takasaki, A.Shibayama (2009). Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy* 98(3-4):213-218. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.020>
5. S.Wang (2004). Impurity control and removal in copper tankhouse operations. *JOM: The journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 56(7):34-37. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0089-3>
6. P.Balaz, F.Sekula, S.Jakabsky, R.Kammel (1995). Application of Attrition Grinding In Alkaline Leaching of Tetrahedrite. *Mineral Engineering* 8 (11):1299-1308. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00097-A](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00097-A)
7. P.Balaz, J.Ficeriova, C.V.Leon (2003). Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate. *Hydrometallurgy* 70(1-3):113-119. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00051-3)
8. P.Balaz, R.Kammel, M.Kusnierova, M.Achimovicova (1994). Mechano-Chemical Treatment as a New NonPolluting Method of Metals Recovery. *Hydrometallurgy* 94:208-218. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_12
9. Samuel A. Awe, Caisa Samuelsson, Åke Sandström (2010). Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphidemia. *Hydrometallurgy* 103:167-172. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.014>
10. M.J.N Correia, J.R Carvalho, A.J Monhemius (2000). The leaching of tetrahedrite in ferric chloride solutions. *Hydrometallurgy* 57(2):167-179. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00106-7)
11. M.J.N Correia, J.R Carvalho, A.J Monhemius (1993). Study of the autoclave leaching of a tetrahedrite concentrate. *Mineral Engineering* 6 (11):1117-1125. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90090-A](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90090-A)
12. 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>
13. 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.cej.2009.05.020>
14. А.В.Чугаева (1987). Металлургия благородных металлов. *Изд. Metallургия*, Москва, стр. 231-256.

Some results of studies on leaching of toxic elements in Asgat polymetallic concentrate

Garnaad Ariunaa¹, Gunchin Burmaa¹, Shirchinnamjil Nyamdelger^{1*}, Batnasan Altansukh²,
Muratbek Nazgul¹, Tumen-Ulzii Narangarav¹

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

²Graduate School of International Resource Sciences, Akita University, 1-1, Tegata-Gakuen-machi,
Akita, 010-8502, Japan

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

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

Submitted: 25.10.2021

Reviewed: 30.10.2021

Accepted: 31.12.2021

Abstract: Extended ICP-OES and AAS analysis of floated polysulphide concentrate from the Asgat polymetallic ore revealed that the concentrate contains 0.91% of silver, 18.2% of copper, 19.4% antimony, 2.03% arsenic and 1.6% of bismuth together with other elements. The prevailing minerals in the concentrate are tetrahedrite, bismuthinite, chalcopyrite, arsenopyrite and pyrite and non-ore minerals i.e. siderite, muscovite and quartz. The content of above minerals was estimated by the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis. An optimum condition for antimony leaching from the tetrahedrite by alkaline-sulphide solution was studied comprehensively. In optimized condition, the 99.25% of Sb, 89.0% of As and 44.50% of Bi were dissolved from the concentrate into the alkaline-sulphide solution, successfully. The solid residue contains non-ore sulphide minerals as well as chalcopyrite (CuFeS₂), covellite (CuS), chalcocite (Cu₂S), pyrite (FeS) and argentite (Ag₂S). Chalcopyrite and pyrite are not soluble in alkaline-sulphide solution. The covellite and chalcocite are the product of tetrahedrite decomposition. The activation energy for antimony leaching from the tetrahedrite by alkaline-sulphide solution was calculated as 81.43kJ/mol that indicates the leaching process occurred by chemical reaction.

Keywords: polysulphide concentrate, tetrahedrite, activation energy.

© The Author(s). 2021 **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.v4i9.1814>