



Усан уусмал дахь зэс (II)-ийн LIX984N хандлагчаар хандлагдах
нөхцөлийг оновчлох загварчлал

Ширчиннамжил Нямдэлгэр^{1*}, Бямбасүрэн Хулан¹, Түмэн-Өлзий Нарангарав¹, Эрдэнэбат Өлзийбадрах¹,
Пүрэвсүрэн Саранцэцэг¹, Түмэндэлгэр Азаяа¹, Сидам Алэн¹, Сүрэнжав Энхтуул¹, Гүнчин Бурмаа¹

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: 25.10.2023

Хяналтад: 08.11.2023

Хэвлэлтэд авсан: 15.12.2023

Хураангуй: Халькопирит, халькозин, ковеллин бүхий зэсийн сульфидын баяжмалыг нам температур (400°C)-г, хүчилтөрөгчийн орчинд исэлдүүлэн шатаахад усанд уусдаг зэсийн сульфат болон уусдаггүй төмөр (II, III)-ийн ислүүд үүссэн. Исэлдүүлэн шатаасан дээжид химийн болон индукцийн холбоот плазмын спектроскоп (ICP-OES)-ийн аргаар Cu 28.34%, S 14.37%, Fe 11.28%, Zn 0.35%, Sb 0.58%, As 0.20%, SiO₂ 5.94%, Ag 0.65% тодорхойлогдсон. Тус дээжийг усанд уусгахад зэсийн сульфатын уусалтын зэрэг 98.48% байсан. Усан уусмал дахь зэс (II)-ийн LIX984N органик хандлагчаар хандлагдах нөхцөлийг загварчлалаар оновчлох судалгаа хийсэн. Хандлалтын нөхцөлийг оновчлох судалгаанд “Design Expert 13” программын математик төлөвлөлтийн төвийн композит загвар (CCD - *Central Composite Design*)-ыг ашиглав. CCD аргаар загварчлахын тулд хандлалтын параметрууд (pH, хандлагчийн концентрац, хугацаа)-ад скрининг хийж, туршилтын хамгийн бага тоо (Min Run Res V)-г төлөвлөж, зэс (II)-ийн хандлалтад уусмалын pH, хандлагчийн концентрац хамгийн их нөлөөтэйг тодорхойлов. Тусгалын гадаргуугийн 3 хэмжээст графикаар хүчин зүйлүүд (pH, хандлагчийн концентрац, хугацаа)-ийн хамаарлыг харуулж, эдгээр хүчин зүйлүүд харилцан эерэг хамааралтайг хувьсагчдын харилцан үйлчлэлийн нөлөөллийн регрессийн коэффициент (R²), Р-утга, F-утга зэрэг статистик шинжилгээ (ANOVA - *Analysis of Variance* буюу хувьсагчийн анализ)-ний дүнг үндэслэн хандлах туршилтын оновчтой нөхцөл: LIX984N хандлагчийн концентрац 2.2%, уусмалын pH=2, хандлалтын хугацаа 2.5 минут гэж оновчлов. Энэ нөхцөлд зэсийн хандлалтын зэрэг хамгийн их буюу 99.5% байв.

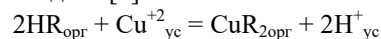
Түлхүүр үг: LIX984N, зэсийн сульфид, төвийн композит төлөвлөлтийн загварчлал (CCD)

ОРШИЛ

Уусгагчаар хандлах арга нь уусмал дахь металлыг ялгаж авах хамгийн чухал арга технологиудын нэг юм. Энэхүү технологийг гидрометаллургийн салбарт никель, кобальт, зэс, цайр, уран, газрын ховор элемент зэрэг металлыг ялгах, цэвэршүүлэх, баяжуулах зорилгоор ашиглаж байна. Зэсийг уусган боловсруулах үйлдвэрлэл сүүлийн гучин жилд мэдэгдэхүйц хэмжээгээр нэмэгдсэн [1, 2]. Уусгалт-уусган хандлалт-цахилгаан химийн аргаар зэс гаргаж авах нь зардал багатай, хүрээлэн буй орчинд үзүүлэх нөлөө бага, хялбар нутагшуулах боломжтой, металлыг ялгах хүчин чадал их, хаягдалгүй арга юм. Дэлхийд зэсийн үйлдвэрлэлийн 30%-ийг уусгалт-хандлалт-электролизын аргаар гарган авч байна [2]. Хандлалтын процесс нь зэсийг гидрометаллургийн аргаар гарган авахад чухал үүрэгтэй. Үйлдвэрийн нөхцөлд 1-6 кг Cu²⁺/м³, 0.5-аас 5 кг H₂SO₄/м³ агуулга бүхий уусгалтын уусмал дахь зэсийг сонгомол органик хандлагчаар хандлан ялгадаг байна [3]. Гидроксимууд нь сульфатын хүчиллэг, шингэрүүлсэн уусмалаас зэсийг хандлахад өргөн хэрэглэдэг хандлагч бодис юм. Энэ төрлийн хандлагчийн нэг

бол кетоксим ба альдоксимын холимгоос тогтох LIX984N бөгөөд зэсийг бусад металаас салган сонгомлоор хандлах чадвар өндөр, ашиглалтын өргөн параметруудтэй (зэсийн бага ба өндөр агуулгатай хүдэр, мөн хүнцэл агуулсан хүдэр), зэсийн зөөгдөл хамгийн их байхаар тохируулах боломжтой, зуурамтгай чанар багатай, хандлах, фаз салах кинетик өндөр зэрэг шинжээрээ бусад хандлагчдаас давуу талтай [4].

Зэсийг бусад хольц (Fe, Zn, Pb)-оос органик хандлагчаар сонгомлоор ялгах процесс дараах урвалаар явагдана [2]:



Энд: $HR_{орг}$, $CuR_{2орг}$ - органик хандлагчийн молекул ба органик фаз дахь зэсийн комплекс нэгдэл

Электролит уусмалд төмрийн агуулга ихсэх нь катодын зэсийн чанар, гүйдлийн үр ашигт сөрөг нөлөөтэй байдаг тул тодорхой хэмжээний урвалжууд ашиглан төмрийг зайлуулах нь урвалжийн хэрэглээг нэмэгдүүлэх гол шалтгаан болдог [5]. Мороккогийн Хажир уурхайн халькопиритийн баяжмалыг H₂SiF₆-HNO₃-ийн холимгоор уусган 19.3 г/л Cu, 18.1 г/л Fe, 4.5 г/л Zn,

0.03 г/л Pb агуулсан уусмалыг Escaid 110-аар шингэрүүлсэн LIX984N уусгагчаар хандлан зэсийг ялгах ажлын хүрээнд хандлагчийн концентрацыг pH-аас хамааруулан судалсан байна. Уусмалын орчин хүчтэй хүчиллэг байхад хандлагчийн хандлах чадварт муугаар нөлөөлсөн байна. Зэс сонгомлоор хандлагдах уусмалын орчин pH 1.7, органик ба усан фазын харьцааг 1.5:1 байхаар авч, хандлалтыг гурван үе шаттай хийхэд зэс 51% хандлагдсан байна [6]. Хятад улсын судлаачид сульфатын уусмал дахь Cu^{2+} , Ni^{2+} -ийг микро сувгийн чип ашиглан LIX984N хандлагчаар хурдан ялгах судалгааг хийхдээ O:Y=1:1, pH=2.5, хандлах хугацаа 50 секунд ба хандлагчийн концентрацыг 15%-иар авч, зэс авалт 95% хүртэл байв [7]. Н.Б.Дэви болон Б.Наяк нар LIX984N хандлагч ашиглан зэс (II) ба никель (II)-ийг салгах судалгааг хийжээ. Тэд O:Y=3:4, pH-ийг 0.63-0.71-аар авсан байна. LIX984N хандлагчийн концентрацыг 5-25%-иар, хугацааг 5 минут дээр сонгожээ [2]. Х.Аминан болон Ц.Базин нар зэс (II), төмөр (III)-ийн усан уусмал ба LIX984 систем дэх тэнцвэрийг олох судалгааг O:Y=(1:5, 2:1, 1:1, 3:1, 5:1)-аар авч хийсэн байна. Орчны pH-ийг 2, хугацааг 5 минутаар авсан байна. Уг судалгааны ажилд LIX984 хандлагчаас өөр бодис урвалж ашиглаагүй байна [8]. LIX984N хандлагчаар зэсийг хандлан авах судалгаа өргөн хүрээнд хийгддэг байна. Зэс агуулсан шимт уусмал дахь 3 валенттай төмрийн ион зэстэй хамт хандлагдан технологийн горим болон электролит уусмалаас зэсийн хандлахад сөрөг нөлөө үзүүлдэг. Сөрөг нөлөөллийг бууруулж, зэс авалтыг дээшлүүлэх шаардлага тавигддаг. Иймд энэхүү судалгааны ажлаар зэсийн сульфидын баяжмалыг хүчилтөрөгчийн орчинд сульфатжуулан шатааж, усанд уусгасан 407.50 мг/л Cu, 19.87 мг/л Fe, 6.39 мг/л Zn, 1.26 мкг/л Ag агуулсан уусмалаас зэсийг сонгомлоор LIX984N хандлагчаар хандлах тохиромжтой нөхцөлийг хандлагчийн концентрац, уусмалын орчин, хандлах хугацаанаас хамааруулан математик төлөвлөлтийн төвийн композит загварчлалын арга ашиглан тогтоолоо.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Урвалж, уусмал: Хандлалтын судалгаанд Асгатын полиметаллын баяжмалыг шүлт-сульфидын холимогт уусгасны дараа үлдсэн хатуу үлдэгдэл [9] (зэсийн сульфидын эрдсүүд болон пирит агуулсан)-ийг хүчилтөрөгчийн орчинд сульфатжуулан шатааж усанд уусгасан зэс агуулсан уусмалыг ашигласан. Судалгаанд хэрэглэсэн LIX984N хандлагч нь Германы BASF корпорацын үйлдвэрлэсэн LIX84-I, LIX860N-I урвалжийн 1:1 харьцаатай холимог юм. Шингэлэгчээр Escaid 110 маркийн цэвэршүүлсэн керосиныг хэрэглэсэн. ОХУ-д үйлдвэрлэсэн химийн цэвэр зэрэглэлийн ($\leq 96\%$ H_2SO_4 ; CAS 7664-93-9)

хүхрийн хүчил ашигласан.

Хандлалт: Органик хандлагч нь LIX984N ба шингэлэгч Escaid 110-аас бүрдэнэ. LIX984N ба шингэлэгчийг эзлэхүүний 1:9 харьцаагаар хольж, органик хандлагчийг бэлтгэсэн. Органик фаз (хандлагч), зэс агуулсан усан фазын харьцаа эзлэхүүний 1:1 байхаар авсан. Уусмалын орчныг 1:1 харьцаатай H_2SO_4 уусмалаар тохируулж, тус уусмалаас 20 мл, хандлагчаас 20 мл-ийг хуваагч юүлүүрт хийн хугацаанаас хамааруулан сэгсэрнэ. Сэгсэрч дууссаны дараа органик болон усан фазыг салгаад органик фаз дахь зэсийн агуулгыг хандлалтын өмнөх ба хандлалтын дараах усан фаз дахь зэсийн агуулгын ялгавраар тооцсон. Усан фаз дахь зэсийн агуулгыг спектрофотометр болон ICP-OES-ийн аргаар тодорхойлсон. Хандлагдсан зэсийн агуулгыг тооцохдоо дараах тэгшитгэлийг ашигласан:

$$C_u, \% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (1)$$

Энд: C_o - Зэс агуулсан уусмал дахь анхны зэсийн хэмжээ, (мкг/мл),

C_e - Хандлалтын дараах усан уусмал дахь зэсийн хэмжээ (мкг/мл)

Математик загварчлал буюу төвийн композит төлөвлөлтийн загварчлал (CCD): Туршилтын загварчлал нь процессын параметруудийн нөлөө, тэдгээрийн харилцан үйлчлэлийг бодитоор үнэлэх статистикийн арга бөгөөд үүнийг зөвхөн туршилтын загварчлалын аргын тусламжтайгаар олж болно. Энэхүү статистик арга нь процессыг үр дүнтэй оновчлоход тусална. Хамгийн бага туршилтын тоо - V (Min Run Res V)-г ач холбогдолтой хүчин зүйлсийг скрининг хийхэд ашигласан. Энэ нь бодит үр дүнд хүрэхийн зэрэгцээ туршилтын тоог бууруулж үндсэн нөлөөг тооцох боломжийг олгодог. Сульфатжуулан шатаасан дээжийн усанд уусгасан уусмал дахь зэсийг органик хандлагч ашиглан сонгомлоор ялгаж авах хандлагчийн концентрац, pH, сэгсрэх хугацаа гэсэн 3 хувьсагчийг Min Run аргаар судалсан. Төвийн композит загварт туршилтын тоог дараах томъёогоор тодорхойлно.

$$N = n_r + n_\alpha + n_o \quad (2)$$

Энд: n_r - туршилтын голомт (дээд, доод) цэгт хийгдэх туршилтын тоо,

n_α - алслагдсан цэгүүд дээр хийгдэх туршилтын тоо,

n_o - хүчин зүйлүүдийн үндсэн утгуудаар хийгдэх туршилтын тоо

Нөлөөлөх хувьсагчийн тоо 3 байх үед голомт цэг дээр 8, алслагдсан цэг ($\alpha = \pm 1.682$) дээр 6, үндсэн цэг дээр 6 буюу нийт 20 туршилт хийгдэнэ [9]. Хамгийн их нөлөөлж буй хувьсагчдыг тодорхойлсны дараа тусгалын гадаргуугийн аргачлал (RSM)-аар

оновчтой нөхцөлийг тодорхойлсон. Зэсийг органик хандлагчаар хандлах туршилтын оновчтой нөхцөлийг тогтоохдоо ашигласан CCD загварчлалын туршилтын матрицыг Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Зэс авалтын бодит утгыг нэгтгэсэн CCD загварчлалын дээд/доод түвшин болон туршилтын матриц

Хүчин зүйл	А: рН	В: LIX984N	С: Хугацаа	Зэс авалт
Нэгж	-	%	мин	%
доод дээд	1.5 2.5	3 8	1 2.5	
Туршилт	Туршилтын матриц			Үр дүн
1	1.5	3	1	96.82
2	2.5	3	1	99.75
3	1.5	8	1	99.64
4	2.5	8	1	99.65
5	1.5	3	2.5	98.52
6	2.5	3	2.5	99.87
7	1.5	8	2.5	98.19
8	2.5	8	2.5	99.82
9	1.1591	5.5	1.75	97.11
10	2.8409	5.5	1.75	99.85
11	2	1.2955	1.75	96.82
12	2	9.7045	1.75	99.77
13	2	5.5	0.4886	98.72
14	2	5.5	3.0113	99.89
15	2	5.5	1.75	99.81
16	2	5.5	1.75	99.81
17	2	5.5	1.75	99.81
18	2	5.5	1.75	99.81
19	2	5.5	1.75	99.81
20	2	5.5	1.75	99.81

Үүний үр дүнд уг загварыг үндсэн эффект Р-утга, F-утга, регрессийн коэффициент (R^2) зэрэг ANOVA шинжилгээний параметруудээр статистикийн дүн шинжилгээ хийсэн. Эцэст нь зэсийг хандлан авах урьдчилан таамагласан загварыг оптимум түвшний утгатай хувьсагчууд бүхий тусгай туршилтаар баталгаажуулсан.

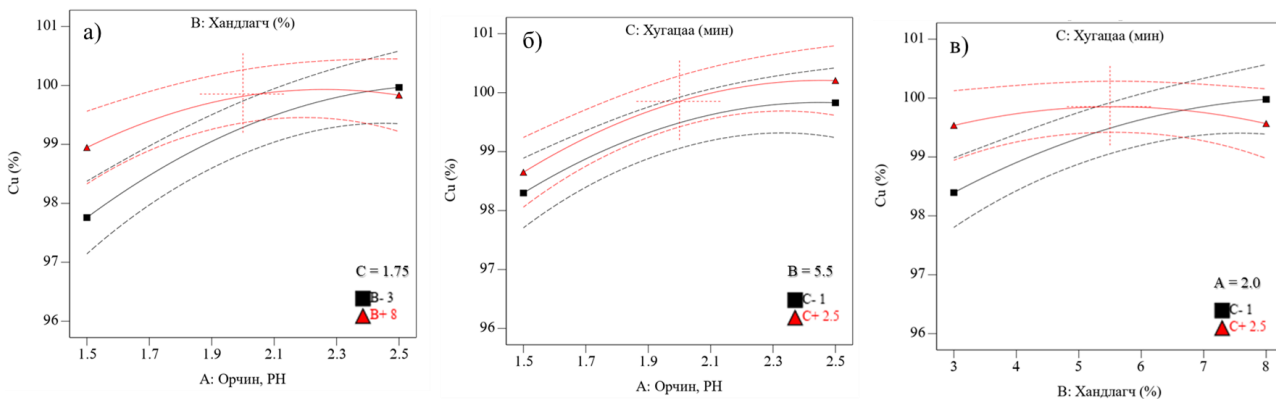
ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Зэсийн техноген баяжмалын шинж чанар: Тетраэдритийн баяжмалыг шүлт-сульфидын

холомгоор уусгахад зэсийн сульфид агуулсан зэсийн техноген баяжмал үүснэ [10]. Зэсийн сульфидын техноген баяжмалыг исэлдүүлэн шатааж зэсийн сульфат хамгийн их үүсэх нөхцөлийг хүчилтөрөгчийн урсгалын хурд 20 мл/мин, шатаалтын температур 400°C, шатаалтын хугацаа 180 мин байхаар тогтоосон. Сульфатжуулан шатаасан дээжид Cu-28.34%, S-14.37%, Fe-11.28%, Zn-0.35%, Sb-0.58%, As-0.20%, SiO₂-5.94%, Ag-0.65% агуулагдаж байгааг ICP-OES-ийн аргаар тогтоосон. Шатаасан дээжийн эрдэс бүрдэлд 70.92% зэсийн сульфат (CuSO₄), 6.79% төмрийн сульфат (Fe₂(SO₄)₃), 0.94% мөнгөний сульфат (Ag₂(SO₄)), 7.1% магнетит (Fe₂O₃), 2.19% гетит (FeO(OH)), 12.24% альбит (Na[AlSi₃O₈]) агуулагдаж буйг рентген дифрактометр (XRD)-ийн аргаар шинжлэв. Сульфатжуулан шатаасан дээжийн усанд уусах тохиромжтой нөхцөлийг тасалгааны температур (25°C)-т хутгалтын хурд 253.24 эрг/мин, уусгалтын хугацаа 30 мин, хатуу шингэн фазийн харьцаа 1:50 гэж тогтоож, энэ нөхцөлд техноген баяжмал дахь зэсийн 98.48% ууссан [11].

Хандлалтын параметруудад скрининг хийх:

Скрининг загварчлалыг хамгийн цөөн тооны туршилтаар процессын үр ашигт мэдэгдэхүйц нөлөө үзүүлэх үндсэн параметруудийг тодорхойлохын тулд олон тооны загварчлалын хүчин зүйлийг зэрэг шалгадаг хамгийн үр дүнтэй аргуудын нэг гэж үздэг. Хүснэгт 1-т үзүүлсэн хандлалтын чухал хувьсагчдыг скрининг хийхэд хамгийн бага туршилтын тоо - V (Min Run Res V) ашигласан. Үр дүн (Хүснэгт 1)-ээс үзэхэд 14-р туршилтын зэс авалт 99.89% буюу хамгийн өндөр дүнтэй байна. Энд хандлалт хийх уусмалын рН 2, хандлагч (LIX984N)-ийн концентрац 5.50%, хугацаа 3.01 мин байв. Харин хамгийн бага зэс авалт 96.82%-тай тэнцүү (11-р туршилт) байв. Зэсийн сульфатын уусмалаас зэсийг LIX984N хандлагчаар хандлах зэсийн уусмалын рН, хандлах хугацаа, хандлагчийн концентрац хоорондын хамаарлыг Зураг 2-т



Зураг 1. LIX984N хандлагчийн зэс авалт ба хувьсагчдын хоорондын харилцан хамаарал

а) Зэс авалт хандлагчийн голомтот цэгүүд дээр уусмалын орчноос хамаарах хамаарал; б) Зэс авалт хугацааны голомтот цэгүүд дээр орчноос хамаарах хамаарал; в) Зэс авалт хугацааны голомтот цэгүүд дээр хандлагчаас хамаарах хамаарал

Хүснэгт 2. Хувьсагчдаас хамаарсан (ANOVA) шинжилгээний дүн

Хүчин зүйлс	Квадратуудын нийлбэр	Чөлөөний зэрэг	Дундаж квадрат	F-утга	p-утга	
Загвар	16.54	9	1.84	9.49	0.0008	Ач
А-Орчин, рН	8.13	1	8.13	42.00	< 0.0001	холбогдолтой
В-Хандлагч	2.22	1	2.22	11.49	0.0069	
С-Хугацаа	0.4523	1	0.4523	2.34	0.1574	
АВ	0.8700	1	0.8700	4.49	0.0600	
АС	0.0003	1	0.0003	0.0017	0.9682	
ВС	1.20	1	1.20	6.22	0.0318	
Ресидуул	1.94	10	0.1936			

харуулав. Зургаас харахад хандлагчийн концентрац, зэсийн уусмалын орчны рН-ийн утгын ихсэлт зэс авалтад эерэг нөлөөлж байна.

Уусмалын рН-ийн нөлөө: Хандлах хугацаа тогтмол буюу С=1.75 минут үед уусмалын орчин ба хандлагчийн концентрацын нөлөөллийг Зураг 1а-д үзүүлэв. Уусмалын рН 1.5-2.5 хүртэл ихсэхэд зэс авалт хандлагчийн концентрацын дээд утгад 98.80% -99.70%, доод утгад 97.70%-99.80% хүрч ихэссэн. Зураг 1б-д хандлагчийн концентрац тогтмол буюу В=5.5% байхад уусмалын рН ба хугацааны нөлөөллийг харуулав. Уусмалын рН ихсэхэд зэс авалт хандлах хугацааны дээд цэгт (2.5 мин) 98.50-99.90%, доод цэгт (1 мин) 98.30-99.70% хүртэл өссөн байна.

Хандлагчийн нөлөө: Зураг 1в-д уусмалын орчин тогтмол рН=2 байх үед хандлагчийн концентрац ба хугацааны хамаарлыг харуулсан. Хандлагчийн концентрацын ихсэлтээр зэсийн хандлалт хугацааны доод цэгт (1.0 мин) 98.40-99.70% хүртэл ихэссэн бол хугацааны дээд цэгт (2.5 мин) ялимгүй буурсан дүн ажиглагдсан.

Статистик шинжилгээ (ANOVA): Статистик шинжилгээ (F, p, R²)-г Хүснэгт 2-д үзүүлсэн скринингийн загвараас авсан. Зэсийн агуулгаар тооцоолсон загварын F-утга 9.49 байгаа нь санал болгож байгаа загвар уусмалаас зэсийг хандлагчаар хандлан ялгахад ач холбогдолтой гэдгийг илэрхийлж байна. Уусмалын рН-ын F утга хамгийн өндөр буюу 42.0 байгаа нь зэсийн хандлалтад бусад хувьсагчидтай харьцуулахад уусмалын рН илүү нөлөөтэй болохыг харуулж байна. P-утга нь 0.05-аас бага байгаа нь энэ загвар ач холбогдолтойг илэрхийлнэ. Энэ нь хандлагчийн концентрац (B), хандлалтын орчны рН (A) зэсийн хандлалтын зэрэг (зэс авалтад)-т илүү нөлөөлж буйг илтгэнэ. P утга нь >0.050 байгаа нөхцөлүүд нь ач холбогдолгүй болохыг илэрхийлдэг буюу зэсийн хандлалтын зэрэгт хандлах хугацаа төдийлөн нөлөөлөхгүй болохыг харуулж байна.

Зэс авалтын статистик тохирцыг тооцоолсон дүнг Хүснэгт 3-д үзүүлэв. Хүснэгтээс туршилтын стандарт хазайлт нь 0.44 буюу хүлээн зөвшөөрөгдөх хязгаарт байгааг харуулж байгаа бол зэсийн хандлалтын зэргийн дундаж утга нь 99.22% байна. ANOVA шинжилгээгээр олсон R²-ийн коэффициентын утга нь 0.8952-тай тэнцүү байгаа нь

нийт параметрийн өөрчлөлтүүдийн 89%-ийг санал болгож байгаа загвараар тайлбарлах боломжтойг харуулж байна. Мөн урьдчилан таамагласан R² утга нь 0.86 байсан бол бодит R² утга 0.87-тай сайн тохирч байна. Урьдчилан таамагласан болон туршилтын статистикийн утгууд хоорондоо нийцэж байгаа нь корреляцийн коэффициент (R²)-ын өндөр (0.8952) утгаас харагдаж байна.

Хүснэгт 3. Статистик тохируц

Ст.хаз:	0.44	R ² :	0.8952
Дундаж:	99.22	Бодит R ² :	0.87
C.V. %:	0.4435	Таамагласан R ² :	0.86
		Тохиромжтой нарийвчлал:	10.7444

Тохиромжтой нарийвчлал нь загварын цэгүүд дэх таамагласан утгуудын хязгаар болон таамаглалын дундаж алдаа, дохио ба чимээ шуугианы харьцаа (S/N харьцаа - Signal to Noise ratio)-г хэмждэг. S/N харьцаа >4 байвал санал болгож буй загварыг ашиглах нь зүйтэй гэж үзнэ. Зэс хандлалтын энэ загварт уг харьцаа 10.74 байгаа нь дохио хангалттай гэдгийг харуулж байна. Түүнчлэн, стандарт хазайлт σ=0.44 байгаа нь бодит болон таамагласан үзүүлэлтүүдийн хооронд маш бага зөрүү байгааг харуулж байна.

Регрессийн тэгшитгэл нь Си хандлалтын зэрэг болон чухал хувьсагчдын хоорондын эмпирик хамаарлыг харуулдаг. ANOVA шинжилгээнд үндэслэн зэсийг уусмалаас органик LIX984N хандлагчаар хандлан ялгах кодчилсон регрессийн тэгшитгэлийг гаргасан:

$$Cu, \% = 99.22 + 0.7717A + 0.4035B + 0.1820C - 0.3298AB + 0.0063AC - 0.3880BC - 0.4251A^2 - 0.3021B^2 - 0.1246C^2 \quad (3)$$

Энд: A - уусмалын рН, B - хандлагчийн концентрац, C - хандлах хугацаа

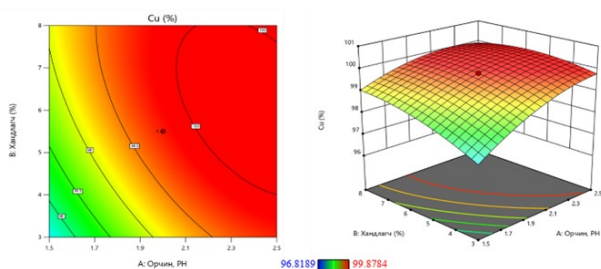
A хүчин зүйл буюу уусмалын орчин хамгийн их нөлөөтэй байна. A хүчин зүйл буюу зэсийн уусмалын рН-ийн утгыг B хүчин зүйл (хандлагчийн концентрац) болон C хүчин зүйл (хугацаа)-тэй харьцуулахад арай илүү нөлөөлнө гэсэн үг юм. Өөрөөр хэлбэл, хүчин зүйлүүдийн оролцоог эрэмбэлбэл A>B>C байна. Түүнчлэн коэффициентын нэмэх ба хасах тэмдэг нь уг хүчин зүйл харгалзан эерэг ба сөрөг нөлөөтэйг заадаг.

Кодчилсон тэгшитгэлийг Стьюдентын шалгуураар шалгаж C , AC , C^2 хүчин зүйлүүд ач холбогдолгүй учир хасагдаж, хүчин зүйлийн бодит утгаар дараах тэгшитгэлийг бичив:

$$Cu, \% = 81.57 + 9.7669A + 1.5829B - 0.2638AB - 0.2070BC - 1.7005A^2 - 0.0483B^2 \quad (4)$$

Хандлалтын A болон B хүчин зүйлүүдийн хоорондын харилцан хамаарлыг судлахад эдгээрийн хоорондын үржвэрийн коэффициент - 0.2638 байгаа нь сөрөг буюу B концентрацыг бууруулахад зэс авалт ихсэх боломжтой гэдгийг харуулна. BC хүчин зүйлийн хамтарсан үйлчлэл ямар нэгэн хэмжээгээр нөлөөтэй гэж үзнэ [9].

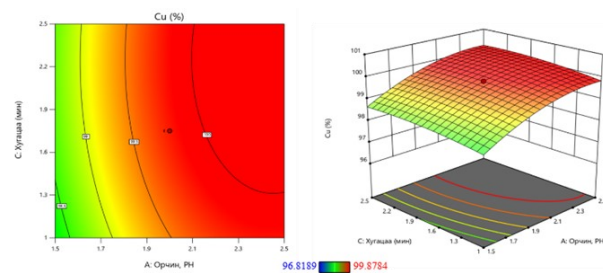
Тусгалын гадаргуугийн аргачлал (RSM): Хүчин зүйлийн өөрчлөгдөх утгад харгалзсан хариу үзүүлэлтийн утгын хоорондын хамаарал дээр суурилсан функцийг ашиглан процессыг оновчлох арга юм. Тусгалын гадаргууг хоёрдугаар эрэмбийн тэгшитгэлээр илэрхийлэх үед хүчин зүйлийг зөвхөн хоёр утгаар биш хэд хэдэн утгаар өөрчилнө. Хүснэгт 1-т үзүүлсэн зэсийг хандлах туршилтын оновчтой нөхцөлийг тогтооход тусгалын гадаргуугийн аргын зургаан төв цэг бүхий төвийн композит загварчлалыг ашигласан. Органик урвалж LIX984N-аар зэс агуулсан усан фазаас зэсийг хамгийн ихээр хандлан ялгахад нөлөөлөх хүчин зүйлүүд болох хандлагчийн концентрац, уусмалын рН, хандлах хугацааны тохиромжтой нөхцөлийг оновчлох боломжтой. Зэсийг хандлах хувьсагчдын харилцан үйлчлэлийн регрессийн тэгшитгэл (1) дээр үндэслэн 3 хэмжээст тусгалын гадаргуугийн графикийг зурсан. Зэс агуулсан уусмал, органик хандлагчийн харьцаа тогтмол 1:1 байх үеийн зэсийн хандлалтын зэрэг бусад хүчин зүйлээс хэрхэн хамаарахыг Зураг 2-4-д харуулав.



Зураг 2. Хандлагчийн концентрац болон рН-ийн хамаарлын туршилтын загварын 2D болон 3D муруй

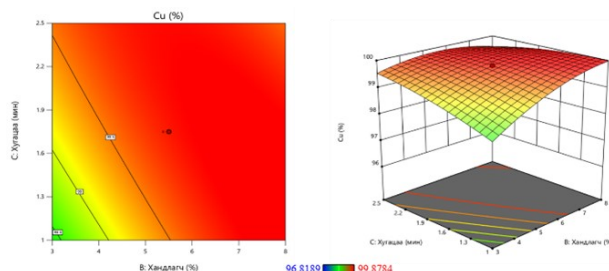
Зураг 2-т хандлагчийн концентрац болон уусмалын рН-ийн хамаарлыг 2D болон 3D хэмжээст байдлаар байгуулсан. Хандлагчийн концентрац ба уусмалын рН нь бие биеэсээ эерэг хамааралттай буюу эдгээр хүчин зүйлсийн утгыг нэмэгдүүлэхэд зэсийн хандлалтын зэрэг ихэснэ.

Зураг 3-т уусмалын рН болон хугацааны хамаарлыг 2D болон 3D хэмжээст байдлаар байгуулсан.



Зураг 3. Хугацаа болон рН-ийн хамаарлын туршилтын загварын 2D болон 3D муруй

Уусмалын рН болон хандлах хугацаа нь бие биеэсээ эерэг хамааралттай буюу эдгээр хүчин зүйлсийн утгыг нэмэгдүүлэхэд зэсийн хандлалтын зэрэг ихэснэ.

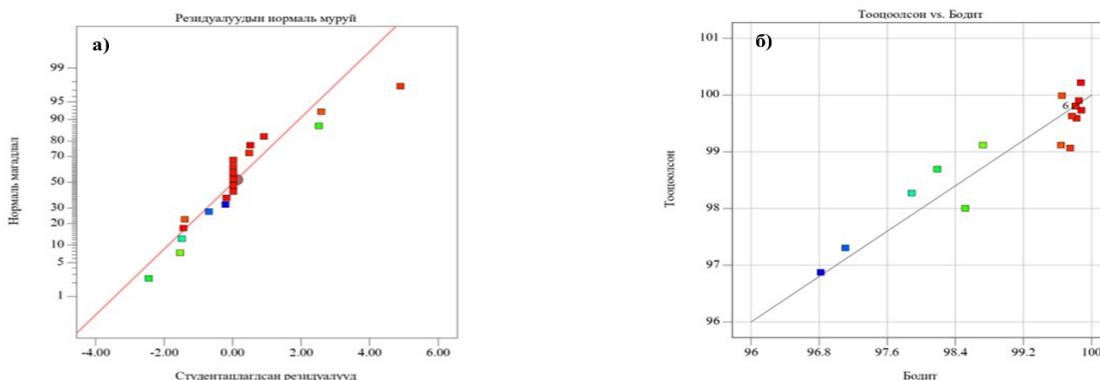


Зураг 4. Хугацаа болон хандлагчийн концентрацын хамаарлын туршилтын загварын 2D болон 3D муруй

Зураг 4-д хандлагчийн концентрац ба хандлах хугацааны хамаарлыг 2D болон 3D хэмжээст байдлаар байгуулсан. Зургаас харахад хандлагчийн концентрац болон хандлах хугацаа нь бие биедээ урвуу хамааралтай буюу энэ хоёр хүчин зүйлсийн утга ихэсэхэд зэсийн хандлалтын зэрэг буурна.

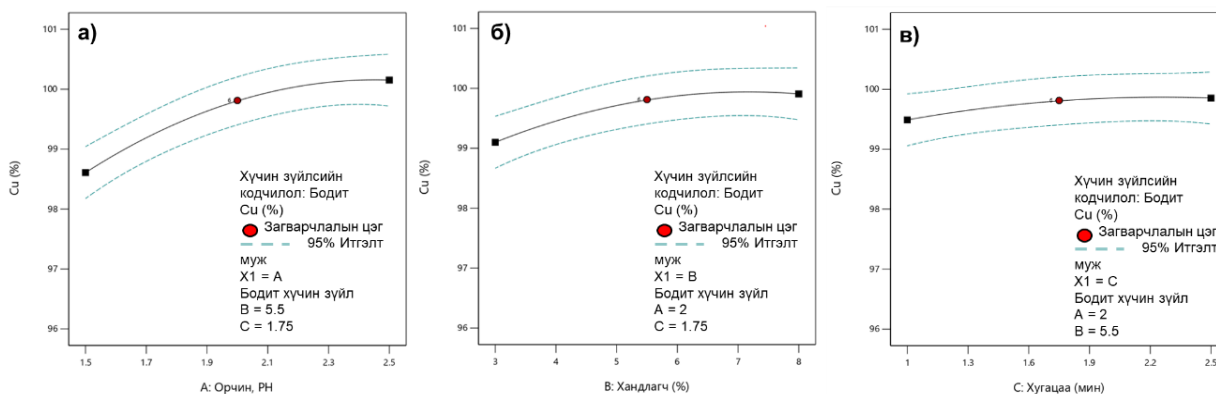
Диагностикийн шинжилгээ: Ресидул загварыг регрессийн бодит болон таамагласан утгуудын зөрүүгээр тодорхойлж болно. Диагностик шинжилгээний нэг чухал нэр томъёо бол өгөгдлийн зарим хэсэг нь хэвийн тархалтаас гаралтай эсэхийг ойлгоход ашиглаж болох “Хэвийн магадлалын график (Normal probability plot)” юм. Ресидул графикийг тэгшитгэл (3)-ийг ашиглан зурсан. Цэгүүд нь хэвийн тархалтаар ойролцоогоор шулуун шугам дээр байх ёстой. Зураг 5а-д ажиглагдсан цэгүүд зохих ёсоор зэрэгцэж байгаа нь ресидул хэвийн тархалтыг харуулж байна. Зураг 5б-ээс харахад зэсийн хандлалтын зэргийн урьдчилан таамагласан утга нь бодит утгатай ойрхон байсан. Энэ нь уг туршилтын үр дүн сайн хүлээн зөвшөөрөгдөж байгааг харуулж байна.

Хандлалтын оновчтой нөхцөлийн судалгаа: Зэсийг хамгийн ихээр хандлан авахын тулд хандлах оновчтой нөхцөлд бие даасан хувьсагчийн нэг хүчин зүйлийн нөлөөллийг Зураг 6-д үзүүлэв. Зураг ба-аас харахад уусмалын рН-ийг 1.5-оос 2.0 болгон нэмэгдүүлснээр зэс авалт 98.70%-99.60% хүрч өссөн байна. LIX984N органик хандлагч нь хүчиллэг орчноос зэсийг хандалдаг.



Зураг 5. Диагностикийн графикууд

(a) Ресидуул хэвийн тархалт (б) зэсийн хандлалтын зэргийн таамагласан ба бодит утга



Зураг 6. Нэг хүчин зүйлт хувьсагчийн нөлөөлөл

а) уусмалын рН, б) хандлагч (LIX984N)-ийн концентрац, в) хугацаа

Зэсийн хандлалтын зэрэг ба хандлагчийн концентрацын нөлөөллийг Зураг 6б-д харуулав. Хандлагчийн концентрацыг 3%-иас 8% хүртэл ихэсгэхэд зэсийн хандлалтын зэрэг 99.1-99.5% хүртэл ихэссэн байна. Зураг 6в-д зэсийн хандлалтад хугацааны нөлөөллийг харуулсан. Хугацаа ихсэхэд зэсийн хандлалтын зэрэг бага хэмжээгээр нэмэгдэж байв. Энэ нь сул эерэг хамааралтайг харуулна. Зэс хандлагдах оновчтой нөхцөлийг сонгохдоо хандлагчийн концентрац бага, зэс авалт хамгийн их байх загварчлалаар санал болгосон нөхцөлүүдийг 4-р хүснэгтэд тусгав.

Хүснэгт 4. Санал болгосон оновчтой нөхцөлүүд

№	Зэс авалт, %	LIX984N, %	pH	t, мин
1	99.278	2.114		
2	99.332	2.281	2	2.5
3	99.309	2.210		

Загварчлалын санал болгосон нөхцөлийг ашиглан туршилт явуулахад LIX984N хандлагчийн концентрац 2.2%, уусмалын рН=2, хандлах хугацаа 2.5 минут байхад зэс авалт хамгийн их буюу 99.5%-д хүрсэн. Иймд энэхүү нөхцөлийг зэс хандлагдах оновчилсон нөхцөл гэж үзэв. Хандлалтын дараах усан фаз дахь элементүүдийн агуулга Cu - 2.346 мг/л, Fe - 19.872 мг/л, As - 0.159 мг/л, Zn - 6.392 мг/л, Ag - 1.263 мкг/л байгааг ICP-OES шинжилгээгээр тогтоосон.

ДҮГНЭЛТ

Энэхүү туршилтаар зэсийн сульфидын эрдсүүдийг хүчилтөрөгчийн орчинд сульфатжуулан шатааж, усанд уусдаг зэсийн нэгдэлд шилжүүлсэн. Усанд ууссан зэсийг органик хандлагч (LIX984N)-аар хандлах процессыг математик төлөвлөлтийн төвийн композит загварчлалын (CCD) аргаар 3 хүчин зүйлээс хамааруулан загварчилж хандлалтын тохиромжтой нөхцөлийг тогтоов. ANOVA шинжилгээгээр хувьсагч хоорондын хамаарлын регрессийн коэффициент (R^2)-ийн утга нь 0.8952-тай тэнцүү байгаа нь загварчлалаар тогтоосон тохиромжтой нөхцөлд зэс авалт өндөр буюу 99.5%-д хүрэх боломжтойг харуулж байна.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. K. Ochmowicz, T. Chimielewski. (2013) Solvent extraction of copper (II) from concent. rated leach liquors. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. p.357-367. <https://doi.org/10.5277/ppmp130132>
2. N.B. Devi, B. Nayak. (2014) Liquid-liquid extraction and separation of copper(II) and nickel(II) using LIX@984N. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 114(11), p.937.
3. W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Bismas. (2011) *Extractive Metallurgy of Copper*,

- Oxford: Pergamon Press.
4. M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport. (2011) Extractive metallurgy of copper, Elsevier Science.
 5. Ж. Эрдэнэчимэг. (2022) Катодын зэсийн үйлдвэрийн шимт уусмалаас зэсийн ионыг хандлагч урвалжийн агуулгыг оновчлох судалгаа, Магистрын дипломын ажил, МУБИС.
 6. K. Elamari, E.A. Jdid, P. Blazy. (2006) Copper solvent extraction from chalcopyrite concentrate acid leach solution by Lix984. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B*. 42, p.1-11. <https://doi.org/10.2298/JMMB0601001E>
 7. X. Biquan, J. Feng, Y. Shaohua, Z. Libo, P. Jinhui, Z. Shaohua, W. Shixing. (2017) Fast separation of Cu²⁺ and Ni²⁺ in sulfate solution by LIX984N extraction using a microchannel chip. *Green Processing and Synthesis*. 7(3), p.1-10. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0224>
 8. A.H. minian, C. Bazin. (2000) Solvent extraction equilibria in copper (II)-Iron (III)-LIX984 system. *Minerals Engineering*. 13(6), p.667-672. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00049-2)
 9. Ч. Авдай, Д. Энхтуяа. (2019) Судалгаа шинжилгээний ажил гүйцэтгэх арга зүй, Улаанбаатар: ШУТИС-ХГ.
 10. 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. *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology*. 9, p.17-25. <https://doi.org/10.5564/bicct.v4i9.1814>
 11. Sh. Nyamdelger, T. Narangarav, D. Nemekhbayar, B. Khulan, P. Sarantsetseg, E. Ulziibadrakh, S. Enkhtuul. (2023) Treatment of copper-containing leaching residue by sulfation roasting followed by acid/water leaching. *Mongolian Journal of Chemistry*. 24(50), p.18-26 <https://doi.org/10.5564/mjc.v24i50.1310>

Design for optimizing copper extraction from aqueous solution using LIX984N extractant

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

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: 25.10.2023

Reviewed: 08.11.2023

Accepted: 15.12.2023

Abstract: Copper sulfide concentrate, containing chalcopyrite (CuFeS₂), chalcocite (Cu₂S), and covellite (CuS) was subjected to low temperature (400^oC) oxidation roasting, resulting in water-soluble copper sulfate and insoluble iron oxides. Both chemical and ICP-OES analysis revealed that samples after oxidation roasting contain Cu 28.34%, S 14.37%, Fe 11.28%, Zn 0.35%, Sb 0.58%, As 0.20%, SiO₂ 5.94%, and Ag 0.65%. The copper dissolution rate of the roasted sample in water was estimated to be 98.48%. This study applied mathematic planning through central composite design (CCD) by “Design Expert 13”, a software to help optimize copper extraction from an aqueous solution using LIX984N, an organic extractant. The key extraction parameters, i.e. pH, extractant concentration, and duration extraction were screened to minimize the number of experiments. The results we discuss, indicate that the pH of solution, and concentration of the extractant are the most influential factors in copper extraction. The interplay between pH, extractant concentration, and extraction time was visualized through 3D-factorial design. Statistical analysis, such as ANOVA (Analysis of variance) parameters P value, F value, as well as the regression coefficient (R²) revealed their positive interdependence. The optimal conditions for extraction were determined as follows: LIX984N extractant concentration of 2.2%, copper solution pH of 2, and an extraction time of 2.5 minutes, which resulted in a maximum copper extraction rate of up to 99.5%.

Keywords: LIX984N, copper sulfides, central composite design (CCD)

© The Author(s). 2023 **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.v11i11.3283>