

SULFATLI MƏHLULLARDAN MİSİN SULFİD ŞƏKLİNDƏ ÇÖKDÜRÜLMƏKLƏ SINKDƏN AYRILMASI

M.Ə.Kərimov, A.Ə.Heydərov, M.M.Əhmədov, B.S.Vəliyev, S.Q.Əfəndiyeva

AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

Сулфатлы мяцлуллардан Cu, Zn və Fe-ин сульфид шяклиндя чюкмя шяраити юйрянилмишидир. Чюкдирцъу кими Na₂S₂O₃-дяи истифадя едилмишидир. Эюстярилмишидир ки, мяцлулун туршулубундан, чюкдирцъунун мигдарындан вә температурдан асылы олараг мивафиг сульфидлярин кичик дисперс чюкунтицляри ямяля эялир.

Dünyanın bir çox ölkələrində polimetal filizlərin emalı sahəsində müxtəlif istiqamətli elmi-tədqiqat işləri aparılır və bunun əsasında yeni texnoloji sxemlər təklif olunur.

Filizçay polimetal sulfid filizinin emalının səmərəli yollarından biri ilkin xammalın pirrotinləşdirici yanması və alınan yanığın qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşdırıcı yandırılmasıdır. Sulfatlaşmış materialı hidro-metallurji üsulla emal etdikdə mis və sink tərkibli məhlullar alınır. Belə məhlullardan mis və sinkin selektiv çökmə şəkilində ayrılması bəzi hallarda çətinliklər yaradır.

Məlumdur ki, əlvan metal sulfidləri temperaturdan və məhlulun pH-ından asılı olaraq suda müxtəlif həllolma qabiliyyətinə malik olurlar [1]. Sulfidlərin belə həllolma qabiliyyətindən istifadə edərək məqalədə mis və sinkin sulfatlı məhlullardan selektiv çökməsinin kinetikasi tədqiq edilmişdir.

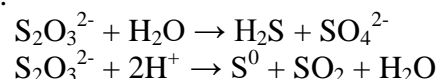
TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatlar laboratoriya şəraitində analiz üçün təmiz sayılan CuSO₄ və ZnSO₄ duzlarından hazırlanmış sintetik məhlullarda və həmçinin polimetal Filizçay filizinin emalından alınmış texnoloji məhlullarda (0.43q·l⁻¹ Cu, 7.6q·l⁻¹ Zn, 0.76 q·l⁻¹ Fe və 0.0784q·l⁻¹H₂SO₄) aparılmışdır. Bu məhlullardan mis və sinkin çökməsinin kinetikasi Na₂S₂O₃-ün artıq miqdarında götürülmüş 2 mol·l⁻¹ qatılıqlı məhlulu ilə 20–100°C temperatur intervalında, məhlulun pH-2.8, çökmə müddəti 5-60 dəq. şəraitində öyrənilmişdir.

Məhlullardan misin və sinkin çökməsi temperaturu tənzim edən termostatda həcmi 0.3 –1dm³ olan istiliyə davamlı şüşə

stəkanlarda, dəmirin çökməsi şəraiti isə həcmi 0.1 dm³ olan avtoklav qurğusunda öyrənilmişdir. Məhlulun pH-ı pH-262 tipli qurğuda yoxlanılmışdır. İlkin və çökən maddələrin tərkibi (maye və bərk faza) kimyəvi analiz metodu ilə təyin edilmişdir [2]. Tiosulfat yodometrik, sulfat turşusu isə asidometrik metodlarla təyin edilmişdir.

Sulfatlı məhlullardan mis və sinki çökdürən reagent kimi natrium tiosulfat məhlulundan istifadə edilmişdir. Analitik kimyadan məlum olduğu kimi kükürdün termodinamiki davamsız tiosulfatlı birləşmələri (H₂S₂O₃, HS₂O₃⁻, S₂O₃²⁻) asanlıqla disproparsıallaşib sulfat turşusu ilə yanaşı sulfidləşdirici reagent - hidrogen sulfid və elementar kükürd əmələ gətirir. Hidrogen sulfid və misin məhlulda çökməsi 20-96°C intervalında baş verir. Mühitin turşuluğu isə misin tam çökməsinə praktiki olaraq təsir etmir [3]:



NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Məlumdur ki, metal sulfidləri məhlulun pH-dan və temperaturdan asılı olaraq suda həllolma qabiliyyətinə görə fərqlənirlər, yəni hər bir metal sulfidi pH-ın müəyyən bir qiymətində çökməyə başlayır. Metalların tiosulfat məhlulu ilə sulfid formasında çökdürülməsi analitik kimyada və texnoloji proseslərdə geniş istifadə edilir.

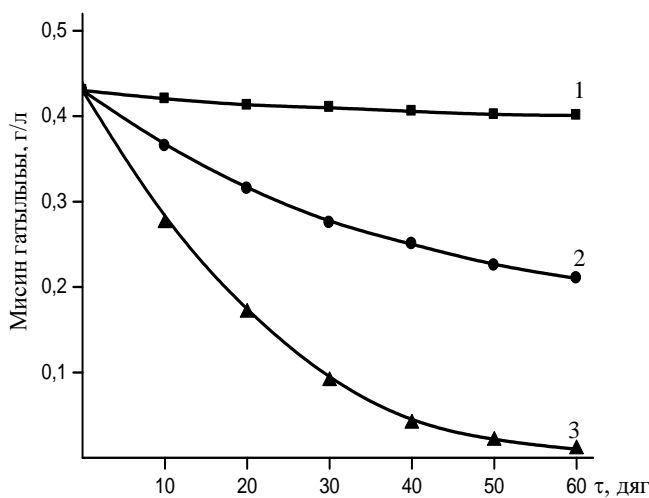
Təcrübələrlə müəyyən olundu ki, mis, sink və dəmirin sulfid halında çökməsinə təsir edən ən mühüm amillər – turşunun qatılığı və temperaturdur. Misin sulfid halında çökməsi turş mühütdə baş verdiyi halda, sink və dəmir isə turş məhlullardan tiosulfatla

çökmür. Dəmirin sulfid halında miqdarı cəhətdən çökməsi 100°C və daha yüksək temperaturlarda baş verir. Misin çökməsindən fərqli olaraq sink və dəmirin çökdürülməsində tiosulfatın sərfi 2 dəfə çox olur. Bütün bu amillər əlvan metallar və dəmir olan məhlullardan misin selektiv üsulla ayrılmasına imkan yaradır.

Aparılan təcrübələr göstərdi ki, misin sulfatlı məhlullardan çökməsi artıq 60°C-də pH-ın ilkin qiyməti 2.8-də müşahidə olunur. Vizual müşahidələr göstərdi ki, təcrübələrdə məhlulun rəngi zaman keçdikcə dəyişir. Əvvəlcə məhlul bozumtul-sarı rəngə, təcrübə

başlanan müddətdən 20-30 dəqiqə keçəndən sonra isə tündləşməyə başlayır. Çöküntünün rəngi tiosulfatın sərfindən asılı olaraq dəyişir. Tam çökmədən sonra çöküntü tünd qara rəng alır.

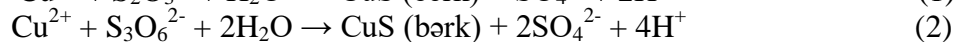
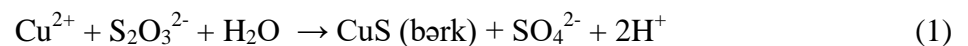
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi 60°C temperaturda 1 saat müddətində misin 21%-i çökmür. Bu zaman müddətində 80°C-də misin 53.19%-i, 100°C-də isə 99.21%-i çökmür. Temperaturun artırılması çökmənin kiçik zaman müddətində baş verməsinə şərait yaradır və çöküntünün süzülməsini asanlaşdırır.



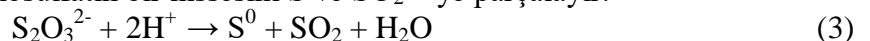
Şяк. 1. Мящлулдан тиосульфатла чюкмя заманы мисин гатылыбынын замандан асылы олараг мцхтялиф температурлапла ляйинмяси: 1 – 60. 2

Misin tiosulfatla çökməsinin kinetik əyriələrinin xarakteri və çökmənin göz ilə müşahidə olunan nəticələri aşağıdakı proseslərin getməsinə dəlalət edir. Dəmir, sink və mis olan texnoloji məhlullardan tiosulfatla ilkin anda Cu^{2+} ionu çökmür. Bu zaman məhlulun pH-ı əlavə edilən $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ün miqdarından asılı olaraq 2.79-dan 3.85-ə kimi dəyişir. pH-ın göstərilən qiymətlərində sink

və dəmirin çökməsi müşahidə olunmur. Rentgenfaza analizinin nəticəsinə əsasən çöküntülərdə mis əsasən kovellin CuS şəklində olur. Difraktoqramda bu birləşməyə xas olan bütün maksimumlar tam görünür ($d/n = 3.24; 3.048; 2.817; 2.743; 1.985; 1.734; 1.56 \text{ \AA}$). Alınmış çöküntü tez çökmür və asanlıqla süzülür. Misin tiosulfatla çökməsi aşağıdakı tənliklər üzrə baş verir:

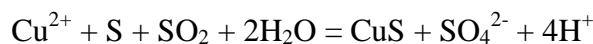


Ayrılan turşu tiosulfatın bir hissəsini S və SO_2 –yə parçalayır:



Ədəbiyyatda [4] qeyd edilir ki, mis 2-sulfidi ($-\lg K_{\text{CuS}} = 35.2$) çökdürən zaman qaz

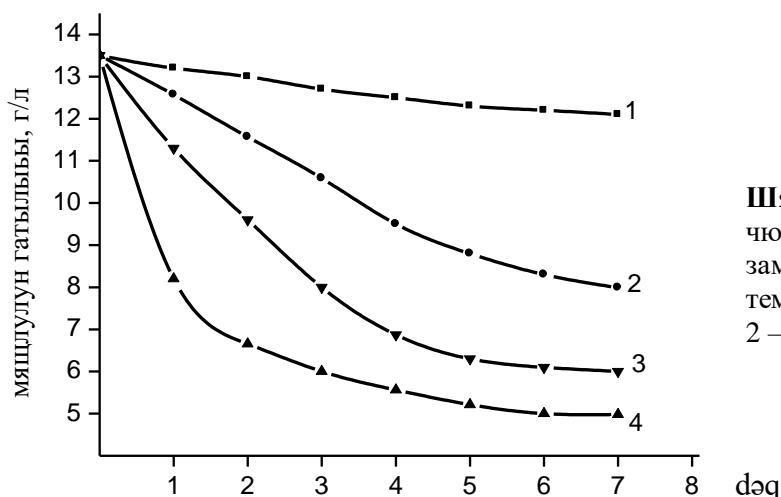
fazasında SO_2 -nin qatılığı 10^{-14} at olduqda belə Cu^{2+} ionu məhlulda kükürlə asanlıqla sulfidləşir:



Misin çökməsinin optimal temperaturu 80-100°C, 1 mol misə görə tiosulfatın

sərfi 2.1-2.3 mol təşkil edir. Bu zaman misin 99.8-99.9%-i çöküntüyə keçir. Çöküntüdə

misin miqdarı 59-61% olur. Elementar kükürd isə 6-8% təşkil edir.

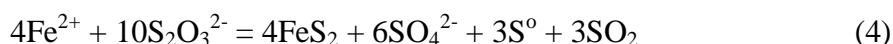


Шяк. 2. Мящлулдан тиосульфатла чюкмя заманы дямирин гатылыбынын замандан асылы олараг мцхтялиф температурларда дяйишмяси: 1 – 100, 2 – 110, 3 – 120, 4 – 130°Б.

Hidrometallurji məhlullarda mislə yanaşı sink və dəmir də olduğundan metalların da mislə çökməsi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, misin çökməsi üçün tapdığımız optimal şəraitdə (pH = 2.8-3.85) sink və dəmir çökmür. Lakin tədqiqatlar nəticəsində aydın oldu ki, sinkin tiosuflatla çökməsi, pH-ın 5.2-5.5 qiymətində baş verir. Sinkin çökmə dərəcəsi çökdürücünün miqdarı artdıqca artır. Nəzəri cəhətdən hesablanmış sərfinə nisbətən Na₂S₂O₃ 120% götürülsə 60%-ə yaxın sink

çökə bilər. Tiosulfatın sərfi 300% olduqda sinkin 84%-i çökmüş olur.

100°C temperatura kimi turş mühitdə dəmirin çökməsi müşahidə olunmur. Dəmiri çökdürən zaman tiosuflatın (3)-cü reaksiyası üzrə turşu ilə reaksiyasının sürəti dəmirin sülfidləşmə sürətindən yüksək olduğundan, çökmə prosesi məhlulun turşuluğunun dəyişməsi ilə (4) reaksiyası tənliyi üzrə gedir:



Müşahidələr göstərir ki, dəmirin tiosuflat ionu ilə çökməsini avtoklav şəraitində 100°C-dən yuxarı temperatur şəraitdə aparmaq olar (şəkil 2).

Rentgenstruktur analizinin nəticələrinə görə dəmir çöküntüdə ancaq piritdən ibarət olur (d/n = 3.12; 2.7; 2.42; 2.21; 1.91; 1.63 Å).

Dəmirin göstərilən bütün temperatur intervallarında çökməsi məhlulun turşuluğunun eyni bir qiymətində (pH=3.5) baş verir. Çöküntüdə elementar kükürdün miqdarı 16–17%-ə çatır. Turş mühitdə dəmir tiosuflatla adi şəraitdə çökmür, bu da öz növbəsində mis və sinkin dəmirli məhlullardan selektiv ayırmağa imkan verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Справочник химика / Под ред. Никольского В. П. и др. М.– Л.: Химия. 1965. Т. 3. 229с.
2. Чепик М.Н., Христофоров В.С. Лаборант–аналитик свинцово–цинковых заводов. Изд. 2–е. М.:Металлургия. 1977. 168 с.
3. Клец В.Э., Михнев А.Д., Борбат В.Д. // Цветные металлы. 1985. № 4. С.15.
4. Смирнов И.И, Шиврин Г.Н., Сиркис А.Л. Автоклавная технология переработки пирротинового концентрата. Красноярск: Изд-во Красноярск. ун–та. 1986. 256 с.

**ОТДЕЛЕНИЕ МЕДИ ОТ ЦИНКА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЁМ
ОСАЖДЕНИЯ В ВИДЕ СУЛЬФИДА МЕДИ**

М.А.Керимов, А.А.Гейдаров, М.М.Ахмедов, Б.С.Валиев, С.Г.Эфендиева

Изучены условия сульфидного осаждения Cu, Zn и Fe из водных сульфатных растворов. В качестве осадителя использован $Na_2S_2O_3$. Показано, что в зависимости от кислотности раствора, количества осадителя и температуры образуются мелкодисперсные осадки соответствующих сульфидов.

**SEPARATION OF COPPER FROM ZINC OUT OF SULPHATE SOLVENTS BY
DEPOSITION OF COPPER AS SULPHIDE**

M.A.Karimov, A.A.Geydarov, M.M.Akhmedov, B.S.Veliev, S.G.Efendiyeva

Conditions of sulphide deposition of Cu, Zn and Fe out of water sulphate solvents have been studied. As depositer $Na_2S_2O_3$ was used. It has been shown that depending on acidity of solvent, quantity of precipitator and temperature small dispersive precipitations of corresponding sulphide formed.