

UOT 66-03-021.51:502

KOBALT TƏRKİBLİ QEYRİ-ƏNƏNƏVİ XAMMALIN KOMPLEKS EMALI PROSESİNDƏ KOBALTIN ÇIXARILMASI**A.Ə.Heydərov, M.M.Əhmədov, N.V.Yusifova, B.S.Vəliyev,
M.K.Mahmudov***AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail naile.yusifova@inbox.ru*

Filizçay polimetal sulfid filizinin inert mühitdə (N₂) pirrotinləşdirici yanması zamanı və alınmış pirrotinin SO₂ iştirakı ilə avtoklav həll olmasından alınan məhsullarda kobaltın paylanması və qatılaşması tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, seçilmiş optimal şəraitdə (temperatur 700-750 °C, vaxt 60 dəq) filizin pirrotinləşdirici yanma məhsulunun çıxımı artdıqca onun tərkibində kobalt da qatılaşır. Pirrotinləşmiş məhsulun avtoklav həll olması zamanı isə kobaltın əsas kütləsi dəmirdən ayrılıb əlvan metallarla zəngin olan kekdə qatılaşır.

Açar sözlər: kobalt, filiz, pirrotinləşmə, polimetal sulfid filizi, avtoklav həllolma.

Məlumdur ki, kobalt strateji əhəmiyyətli metal olub, sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiq olunur. Metallik kobaltın böyük bir hissəsi xüsusi növ polad və ərintilər, istiliyə, korroziyaya davamlı materiallar, kəsici alətlər və maqnitli materiallar hazırlanmasında istifadə olunur. Kobaltlı birləşmələrdən üzvi sintez və neft emalı prosesində katalizator, kənd təsərrüfatında mikrogübrə, dərman və vitaminlərin sintezində istifadə edilir [1]. Son illərdə kobaltın istifadəsindəki yeniliklərdən biri onun portativ fərdi kompyuter və mobil telefonlarda litium-ionlu batareyaların hazırlanması ilə əlaqədardır [2]. Kobalta olan yüksək tələb səbəbindən onun dünyada istehsalı hər il 6-8%-ə qədər artır [3].

Tərkibində kobalt olan filizlər öz kimyəvi və mineroloji tərkibinə görə müxtəlif olub, kobaltın kütlə payı 0,1% -dən bir neçə faizə kimi dəyişə bilər. Oksidləşməmiş sulfidli filizlərdə kobaltın miqdarı 0,15%-dən aşağı olmasına baxmayaraq, kimyəvi yolla zənginləşə bildiyi üçün sənaye əhəmiyyətli sayıla bilərlər [4]. Arsenli, kükürlü və oksidləşmiş kobalt filizləri kobalt üçün ənənəvi xammal mənbəyi sayılırlar. Lakin kobaltın təbiətdə az yayılması, onun üçün yeni xammal növünün axtarışını aktual edir.

[5] və [6] işlərində bəzi mikroelementlərin-(Tl, Ga, İn, Cd, Ge, Se, Te, Bi, Co, As, Ag, Au) filizdə hansı mineral daşıyıcılarla paylanma xarakteri analiz edilmiş və çıxarılması sənaye əhəmiyyətli maraq doğuran elementlərin adları sadalanmışdır.

Qeyd olunan mikroelementlər atom və ion radiusları yaxın olan makroelementli minerallarda (pirit, xalkopirit, sfalerit, qalinit) assosiasiya olmuş formada yerləşirlər. Son illərə kimi polimetal sulfid filizinin emalı onun xırdalanması, üyüdülməsi və flotasiya yolu ilə zənginləşdirilməsi metodu ilə mis, sink, qurğuşun və pirit konsentratının alınması istiqamətində aparılmışdır. Filizi əsas komponentlərə (Cu, Zn, Pb, Fe, S) görə emal etdikdə seçilmiş texnoloji metoddan asılı olaraq tərkibindəki mikroelementlər (Cd, Bi, Co, Ni, Ga, İn və s.) emal məhsullarında paylanır və itgiyə gedir. Hal-hazırda polimetal sulfidli filizlərin emalı istiqamətində tədqiqatçıların diqqət etdiyi ən perspektiv emal üsulu filizin tərkibindəki piritin (~80%) kristal qəfəsini əvvəlcədən dağıdan pirrotinləşdirici termiki emal və alınan yanığın oksidləşdirici reagentlər (O₂, SO₂) iştirakı ilə avtoklav həll olmasıdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təqdim olunan işdə polimetal sulfid filizinin tərkibində mikrokomponentli qarışıq kimi sayılan kobaltın pirrotinləşdirici termiki emal və avtoklavda həll olması zamanı əsas komponentlərlə yanaşı emal məhsullarında paylanması və qatılma yerləri izlənilmişdir.

Ölçüsü 20-150 mm olan filiz hissələri laboratoriya dəyirmanında 5 mm xırdalıqda

doğranmış, sonradan diyircəkli dəyirmanda əzilmişdir. İstifadə edilən materialın ölçüsü 0.1-2.0 mm xırdalıqda olmuşdur. Kimyəvi və atom-absorbsion analizlərin nəticələrinə görə filizin aşağıdakı tərkibə malik olması müəyyən edilmişdir (%-lə): Fe-38.99; S-46.50; Zn-5.0; Cu-0.56; Pb- 4.2; SiO₂-1.02; As-0.55; Co-0.014.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Pirrotinləşdirici termiki emal digər yanma növlərindən əlvan və nadir metal birləşmələrinin ilkin xammalda olduqları formada – sulfidli minerallar formasında saxlanması ilə fərqlənir. Parçalanma nəticəsində piritin, xalkopiritin kristal qəfəsi dağılır, nəticədə piritə nisbətən reaksiyaya girmə qabiliyyəti yüksək olan müxtəlif tərkibli pirrotinlər (Fe₂S₃-Fe₂₁S₃₂) əmələ gəlir. Filizin termiki parçalanması inert mühitdə (N₂ qazı) adi atmosfer təzyiqi altında 400-900°C temperatur intervalında aparılmışdır. İntert mühitdə vaxt və temperaturun filizdəki piritin dissosiasiyasına təsirinin öyrənilməsi göstərdi ki, 400°C-dən aşağı temperaturda kükürdün ayrılması müşahidə edilmir. 600°C-dən yuxarı temperaturlarda kükürdün ayrılması intensiv gedir.

Təcrübələrin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldə verilən qiymətlərdən

görünür ki, termiki parçalanma məhsulları pirrotinin Fe₂S₃-dən Fe₂₁S₂₂-yə qədər formalarına uyğun gəlir.

Pirrotinləşmənin tapılmış optimal şəraitdə temperaturu 700-750°C, vaxt 60 dəq, kükürdsüzləşməsi 47.6% təşkil etmişdir. Seçilmiş optimal şəraitdə arsenin 96%-i sərbəst kükürdlə birlikdə sublimə edib qaz fazasına keçir. Digər nadir və nəcib metalların və Co -ın qaz fazasına keçməsi müşahidə edilməmişdir. Co -ın qatılığı pirrotinləşmiş məhsulun çıxımı azaldıqca artmağa başlayır (cədvəl 1). İlkin filizdə 0.014% kobalt müşahidə olunmuşdur, pirrotinləşmiş məhsulda 0.018% Co müşahidə olunur. Pirrotinləşmiş məhsulda elementlərin kütlə payı aşağıdakı kimi olmuşdur (%-lə): Fe-50.71; S-33.24; Zn-6.55; Cu-0.73; Pb-3.9; As-0.03; Co-0.018.

Cədvəl 1. İntert mühitdə atmosfer təzyiqi altında filiz piritinin termiki parçalanmasının temperaturdan asılı olaraq kimyəvi və faza tərkibi (vaxt-60 dəq, hissəcik ölçüsü 0.1-1 mm).

№	T ⁰ ,C	Yanığın çıxımı,%	Yanıqda miqdarı,%			Yanıqda S:Fe nisbəti	Faza
			Fe	S	Co		
1	20	100	38.99	46.50	0.014	2.01	FeS ₂
2	520	93.45	42.78	44.27	0.015	1.81	
3	600	82.50	46.0	43.02	0.016	1.636	Fe ₂ S ₃
4	620	81.99	48.3	41.00	0.0165	1.420	Fe ₃ S ₄
5	700	76.18	50.9	36.60	0.017	1.234	
6	750	75.18	51.12	33.78	0.018	1.156	Fe ₇ S ₈

7	800	74.81	52.61	33.70	0.018	1.079	Fe ₁₂ S ₁₃
8	900	71.90	54.89	33.15	0.0185	1.056	
9	1000	71.00	55.2	33.00	0.018	1.032	Fe ₂₁ S ₂₂

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi filizin kompleks emalında ikinci mərhələ pirrotinləşmiş məhsulun yüksək temperatur və təzyiq altında avtoklavda həll edilməsidir. Pirrotinləşmiş məhsulun kükürd 4-oksidi iştirakı ilə avtoklavda həll olmasının əsas komponentlərə görə optimal şəraiti [7] işində müəyyən edilmişdir: temperatur - 110°C, P_{SO₂}=0.25 Mpa, vaxt =2 saat, P_{ümumi}=0.3Mpa,

B:M=1:4. Göstərilən şəraitdə dəmirin 84%-i (Fe²⁺-81.9 q/l), sinkin 2.8%-i (Zn²⁺-0.22 q/l) məhlulə keçir. Bu zaman Zn, Cu, Pb, və Co bütün kütləsi, demək olar ki, sulfid şəklində həll olmayan qalıqda (kekdə) qalır. Cədvəl 2-də avtoklav həll olmadan sonra alınan kekdə komponentlərin kimyəvi tərkibi verilmişdir.

Cədvəl 2. Pirrotinləşmiş materialın avtoklav həll olmasından sonra alınan qalığın kimyəvi tərkibi (P_{SO₂}=0.25Mpa, P_{üm}=0.3Mpa, n=1500 dövr/dəq, M:B= 4-5 MPa).

	Zaman, dəq	Kütlə payı,%							
		Zn	Fe	Pb	Cu	Co	Ni	S _{üm}	S ⁰
1	30	7.8	12.2	3.8	0.66	0.025	0.017	69.5	58.7
2	60	7.9	11.3	3.9	0.66	0.0255	0.017	71.6	56.2
3	90	8.0	7.3	4.0	0.68	0.026	0.0175	74.4	61.8
4	120	8.0	8.2	4.0	0.68	0.026	0.0175	72.7	62.4
5	120	8.0	13.6	3.3	0.62	0.025	0.017	66.8	54.0
6	120	7.4	30.8	4.0	0.64	0.024	0.017	47.6	24.0
7	120	7.8	24.0	3.8	0.66	0.025	0.0175	53.1	37.8
8	120	7.7	24.0	3.9	0.68	0.026	0.017	56.1	40.7

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi həll olmadan alınan qalıq tərkiblərinə görə müxtəlif kütlə payına malikdirlər. Ən yaxşı dəmirsizləşmə 3 və 4-cü təcrübələrdə əldə edilmişdir. Bu təcrübələrdə avtoklav həll olma temperaturu 110°C götürülmüşdür. Belə həll olma rejimində məhluldakı dəmir 79.8-81.9 q/l, kekdəki miqdarı isə 7.3-8.2% olur. Bu təcrübələrdə (3 və 4) əlvan metalların məhlulə çıxımı minimal olub Zn – üçün 2.8% , Cu, Co və Ni isə məhlulə çıxımı 0.2% təşkil edir.

Pirrotinləşmiş materialın 110°C-də kükürd 4-oksidi avtoklav həll olmasından

alınan horranın bərk fazası sərbəst kükürddən , dəmir və əlvan metalların (Pb, Cu, Zn, Co) təbii və yeni əmələ gəlmiş sulfidlərindən, nəcib metalların birləşmələrindən həmçinin boş süxurdan ibarət olur. Həll olma prosesi tam baş verdikdə (yəni Fe məhlulə çox keçdikcə) sərbəst kükürdün və əlvan metal sulfidlərinin miqdarı xətti olaraq artır. Oksidlənmiş horradan kükürdün, əlvan və nəcib metalların çıxarılması məqsədilə “kükürdün aqreqasiyası” (bişirilmə) üsulundan istifadə edilmişdir. Bu əməliyyatda temperaturu kükürdün ərimə temperaturundan

yuxarı (130-140⁰ C) qaldırıb sonra soyutduqda onun kürəciklər əmələ gətirmək xassəsindən istifadə olunur. Belə olduqda sulfid hissəciklərinin kükürd damcıları ilə islanması baş verir. Sonradan horranı kükürdün ərimə nöqtəsindən aşağı temperatura qədər (112⁰C) soyutduqda ərinti bərkiyir və o, qravitasion zənginləşmə üsulu ilə horranın dəmirli hissəsindən və boş süxurdan (SiO₂) ayrılır. Qeyd olunan rejimdə 92% sərbəst kükürd, 90% isə əlvan və nəcib metalların sulfidləri müxtəlif ölçülərdə (orta diametri 0.5 mm) dənəvərlər formasında ayrılır. Dənəciklərin ayrılması zamanı qənaətbəxş nəticələr hissəciklərin ölçüsü 0.1-0.15 mm-dən böyük olduqda müşahidə edilir. Əlvan metallar, o cümlədən kobalt sulfidli məhsulda qatılışır, onun çıxımı 30-40% olur.

“Bişirilmə” prosesindən sonra alınan kekin distilləsi inert mühitdə (N₂)-600⁰C temperaturda həyata keçirilir. Kükürdün hazır məhsul kimi çıxımı 86-95% arasında olur. Bərk kükürlü– sulfidli kekin kütləsi 2.6-3.0 dəfə azalır. Sulfidli konsentrat aşağıdakı orta tərkibə malik olur (%-lə): Fe-30.02-35.32; S_{üm}-16.22-17.79; Cu-3.05-4.51; Pb-10.86-15.52; Zn-21.28-28.9; SiO₂-0.32-5.91; Co-0.060-0.062.

Aparılan tədqiqat işlərinin analizi göstərdi ki, filizin termiki emalı və pirrotinləşmiş məhsulun avtoklav həll olması zamanı kobaltın miqdarı 4.3 dəfə artmış olur. Kükürlü– sulfidli keki məlum üsullarla emal etməklə kobaltı müvafiq birləşmələr şəklində ayıraraq saflaşdırmaq olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт., т.2.- М: Машиностроение. 1995- 470 с.
(*Reznik I.D., Sobol S.I., Hudjakov V.M. Kobalt. t.2.- M: Mashinostroenie. 1995- 470 s.*)
2. UM raises oxide out put for Battery sector. // *Metal bull.*1997, N-8171, p. 10.
3. Мониторинг рынка цветных металлов. // Цветные металлы. 2004, N7, с 4-9.
(*Monitoring rynka cvetnyh metallo. // Cvetnye metally, 2004, N7, s. 4-9.*)
4. Патент РФ. 2127326; Авт. пат. Семенов А.Н.; Кириллова Е.А.; Михайлова Л.А. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащего материала. Заявл.:26,05,1998. , Публ: 10.03.1999.
(*Patent RF. 2127326; Avt. pat. Semenov A.N.; Kirillova E.A.; Mihajlova L.A. Sposob izvlechenija kobalta iz kobaltsoderzhashhego materiala.Zajavl.:26,05,1998.Publ:10.03.1999.*)
5. Кашкай М.А., Алиев А.А. Геохимия и минералогия колчеданных месторождений Южного склона Большого Кавказа. Баку, Элм, 1979 г-208 с.
(*Kashkaj M.A., Aliev A.A. Geohimija i mineralogija kolchedannyh mestorozhdenij Juzhnogo sklona Bolshogo Kavkaza. Baku, Elm, 1979 g. 208 s.*)
6. Новрузов Н.А. Геохимия стратиформных колчеданных месторождений восточного сегмента Большого Кавказа. Автореф. дисс. док.геол. минер. наук. Баку, 2011. 54с.
(*Novruzov N.A. Geohimija stratiformnyh kolchedannyh mestorozhdenij vostochnogo segmenta Bolshogo Kavkaza. Avtoref. diss. dok.geol. miner. nauk. Baku, 2011. 54 s.*)
7. Гейдаров А.А. Переработка труднообогатимой полиметаллической руды Филizчайского месторождения по комбинированной технологии. // *Металлы.* Москва. 2008, N3, с.3-10.
(*Gejdarov A.A. Pererabotka trudnoobogatimoj polimetallicheskoj rudy Filizchajskogo mestorozhdenija po kombinirovannoj tehnologii. // Metally. Moskva, 2008, N3, s.3-10.*)

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕТРАДИЦИОННОГО КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ****А.А.Гейдаров, М.М.Ахмедов, Н.В.Юсифова, Б.С.Валиев, М.К.Махмудов**

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Исследовано распределение и концентрирование кобальта в продуктах термического разложения Филлизчайских полиметаллических руд в инертной среде (N_2) и при окислении пирротинизированного материала в процессе автоклавного выщелачивания диоксидом серы. Установлено, что при найденном оптимальном режиме (температура 700-750⁰, время-60 мин), при росте выхода продукта увеличивается концентрация кобальта. При автоклавном выщелачивании пирротинизированного материала основная масса кобальта после отделения от железа концентрируется в кеке, обогащенном цветными металлами.
Ключевые слова: кобальт, пирротинизирование, полиметаллическая сульфидная руда, автоклавное выщелачивание.

**EXTRACTION OF COBALT AT COMPLEX PROCESSING OF NON-TRADITIONAL
COBALT-CONTAINING RAW MATERIAL****A.A.Geydarov, M.M.Ahmedov, N.V.Yusifova, B.S. Veliyev, M.K.Mahmudov**

Acad.M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijani Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az

The concentration and distribution of cobalt has been studied in the products of thermal decomposition of Philizchay polymetallic sulphide ore in inert atmosphere (N_2) and during oxidation of pirrotinized material in the course of autoclave lixiviation by sulfur dioxide. It revealed that in optimal conditions (temperature 700-750⁰ C, time 60 minutes) the concentration of cobalt rises at the yield of product. At autoclave lixiviation of pirrotinized material the main weight of cobalt after its separation from iron is concentrated in the cake enriched with non-ferrous metals.

Keywords: cobalt, ore, pirrotinization, multimetallic sulfide ores, autoclave lixiviation.

Redaksiyaya daxil olub 08.11.2014.