

UOT 669.334.6

TƏRKİBİNDƏ KOBALT OLAN ƏLVAN METALLI KEKİN SULFATLAŞMASININ TƏDQIQI

A.Ə.Heydərov, N.V.Yusifova, M.M.Əhmədov, A.A.Quliyeva

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail naile.yusifova@inbox.ru

Məqalədə əlvən metallarla zəngin kobalt tərkibli sulfidli kekin sulfat turşusu ilə sulfatlaşması tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə kobalt tərkibli sulfidli kekin sulfatlaşmasına müxtəlif kinetik amillərin (temperatur, dənəvərdə sulfat turşusunun qatılığı, sulfatlaşma müddəti) təsiri öyrənilmiş, mis, sink və kobaltın məhlula maksimum, dəmirin isə minimum çıxımını əldə etməyə imkan verən optimal şərait müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: kobalt tərkibli kek, sulfat turşusu, sulfatlaşma, kobalt sulfat, həllolma.

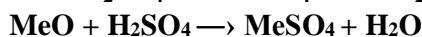
Son illər mineral ehtiyatlarının keyfiyyət tərkibinin aşağı düşməsi və ətraf mühitin qorunmasına verilən tələblərin artması səbəbindən, kobalt tərkibli materiallara olan tələbat daima artır. Kobaltın təkrar emala uğrayan materiallardan - kəsicici polad markalı tullantı və qırıntılardan, super ərintilərdən, maqnitli birləşmələrdən, işlənmiş akkumulyator və batareyalardan, tullantı katalizatorlardan və şlaklardan alınması haqqında məlumatlar ədəbiyyatda çoxluq təşkil edir. Kobalt çıxarılan materiallar öz kimyəvi və mineroloji tərkibinə görə müxtəlif olub, kobaltın miqdarı 0.04 %-dən 1%-ə kimi dəyişə bilər [1]. Bu xammal növləri tərkibinə görə kasıb olmasına baxmayaraq, zənginləşə bildikləri üçün sənaye əhəmiyyətli sayılırlar. Əvvəllər bizim tərəfimizdən kobalt üçün qeyri-ənənəvi xammal sayılan polimetall sulfid filizinin inert mühitdə (N₂) pirrotinləşdirici yanması zamanı alınmış pirrotinin SO₂ iştirakı ilə avtoklav həll olması məhsullarında kobaltın paylanması və qatılma yerləri tədqiq edilmişdir [2]. Müəyyən edilmişdir ki, kobaltın əsas hissəsi əlvən metallarla zəngin olan kekdə ilkin xammalla müqayisədə dörd dəfədən çox qatılmış olur və qatılığı 0.062 %-ə çatır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz

kimi bu xammal növü mineroloji və kimyəvi tərkibinə görə mürəkkəb olmasına baxmayaraq əlvən metalların (Cu, Zn, Co) alınması üçün əlavə xammal mənbəyi ola bilər. Sulfidli kekin kimyəvi tərkibi aşağıdakı kimi olmuşdur (%-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. Sulfidli xammalların birbaşa emalının səmərəli və məqsədyönlü emalı üsullarından biri sulfatlaşdırıcı yanma və alınan yanığın hidrometallurjiya üsulu ilə həll olması hesab edilir [3,4]. Sulfatlaşdırıcı yanmada məqsəd mis, sinki və kobaltı birlikdə suda həll olan sulfatlı duzlara, dəmiri, qurğuşunu və silisiumlu birləşmələri (boş süxuru) isə suda həll olmayan birləşmələrə çevirməkdir. Təqdim olunan işdə kimyəvi tərkibi yuxarıda göstərilən komponentlərdən ibarət kobaltlı kekin sulfat turşusu ilə sulfatlaşmasına müxtəlif kinetik amillərin (temperatur, turşunun qatılığı, yanma müddəti) təsiri öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturlarda aparılmış sulfatlaşmada elə şərait seçilmişdir ki, kobalt əlvən metallarla (Cu, Zn) birlikdə məhlula maksimum, dəmir isə minimum miqdarda məhlula keçə bilsin.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tərkibində 0.062% kobalt olan sulfidli kek (2-10 qr) müxtəlif qatılıqlı sulfat turşusu ilə qarışdırılıb dənəvərləşdirilir. Sulfat turşunun kütlə payı 30% olan

dənəvərlər quruducu şkafda bərk hala düşənə kimi 100°C-də qızdırılır. Qızma zamanı kütlədəki su tədricən buxarlanır, turşu isə sulfidli və oksidli birləşmələrlə aşağıdakı reaksiyalar üzrə əlvan metalların və dəmirin sulfatlı duzlarını əmələ gətirir.



Me = Zn, Cu, Pb, Co və Fe

Qurumuş kütlə mufel sobasında müxtəlif temperatur (100-800°C) və zamanlarda (15-120 dəq.) termoemal olunur. Proses başa çatdıqdan sonra alınan sulfatlaşmış kütlənin çəkisi qeyd edilərək, 90°C temperaturda 1 saat müddətində suda həll edilir. Metalların məhlula çıxımına və kekdə qalan miqdarına görə sulfatlaşma dərəcəsi müəyyənləşdirilir. Sulfatlaşdırıcı yanma həmçinin termiki metodla da tədqiq edilmişdir.

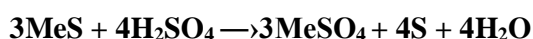
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Sulfidlərin qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşması həmçinin onların kimyəvi tərkibi ilə əlaqədar olub, müəyyən edilmiş qanunauyğunluğa da tabe olur. Sulfidlərin həllolma əmsalının qiyməti nə qədər yüksəkdirsə, onlar sulfat turşusu ilə bir o qədər asan və sürətlə aşağı temperaturda reaksiyaya girirlər (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Bəzi sulfidlərin həllolma hasilinin qiymətləri [5].

Mineral	Həllolma hasili
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
ZnS	$1.6 \cdot 10^{-24}$
CoS	$2 \cdot 10^{-27}$
PbS	$2.5 \cdot 10^{-27}$
FeS ₂	$6.3 \cdot 10^{-31}$
CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$
Cu ₂ S	$2.5 \cdot 10^{-58}$

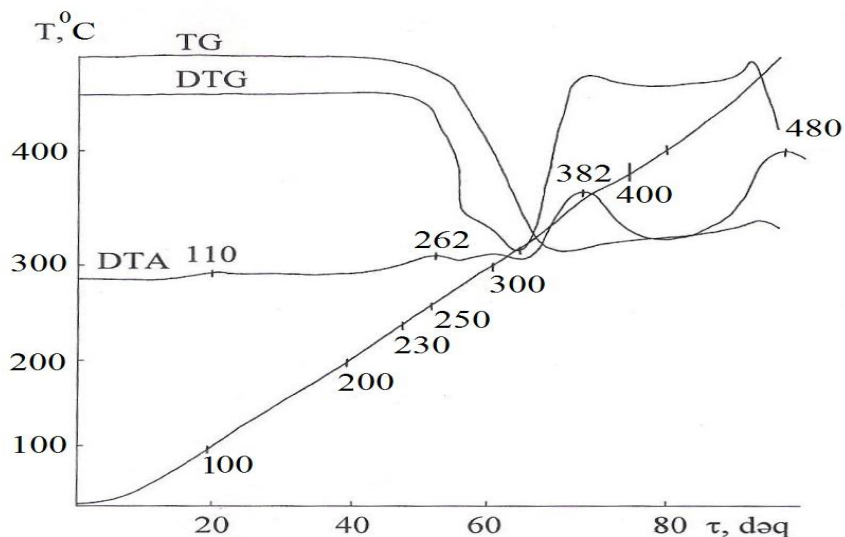
Sulfatlaşma prosesinin xarakterini daha ətraflı izah etmək, sulfatlaşmasının optimal rejimini seçmək və mexanizmi haqqında fikir söyləmək üçün qeyri-izotermik rejimdə qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşdırılmış sulfidli kekin derivatoqramması çəkilməmişdir (şəkil 1). Sulfat turşunun kütlə payı 30% olan sulfidli kek nümunəsi quruducu sobada 100°C-də qurudulduqdan sonra, termoqrammetrik analizə verilmişdir. Çəkiliş 20-500°C temperatur intervalında qızma sürəti 5 dərəcə/dəq olmaqla aparılmışdır. DTA əyrisində ən böyük ekzoeffekt 382-480°C-də müşahidə olunur. Bu həmin hissədə MeS-in MeSO₄-a sulfatlaşmasını göstərir.



Burada Me = Fe, Zn, Cu, Co nəzərdə tutulur. 400°C temperaturda işlənmiş nümunə çəkisinin rentgenoqramında dəmir (II) sulfata (d/n=4.78; 3.57; 3.25; 2.40; 1.98; 1.89; 1.70; 1.63 A⁰), sink sulfata (d/n=4.16; 3.53; 2.61; 2.43:1.976; 1.803; 1.761; 1.559 A⁰) və qurğuşun (II) sulfata (d/n=4.206; 3.779; 3.20; 2.984; 2.098 A⁰) xas olan intensivliklər müşahidə olunur.

Derivatoqrammadan görüldüyü kimi 300-480°C temperatur rejimində tərkibində sink, mis, qurğuşun, kobalt və dəmir olan kekdə sulfatlaşma tam getmişdir. Bu özünü TG əyrisində çəki artması ilə də göstərir.

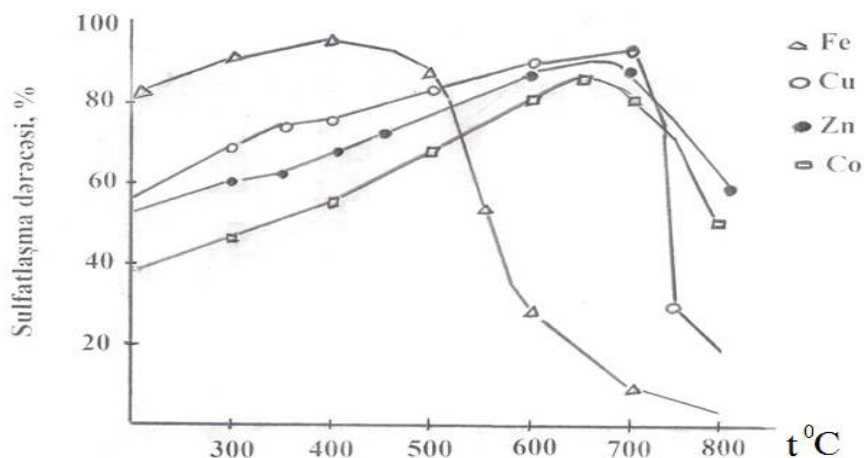
Kobalt tərkibli sulfidli materialın qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşma prosesinə temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir (şəkil 2). Təcrübələrin aparıldığı ilk temperaturda (100°C-də) Fe – 80.2; Cu- 43.2; Zn – 48.06; Co - 36.0 %-i sulfatlaşmış olur. Temperaturun sonrakı artımı dəmirin məhlula çıxımının daha çox artmasına səbəb olur və 350-400°C-də daha da intensivləşərək maksimum qiymət alır (95.4 %). Bu zaman dəmirin həll olmadan sonrakı qalıqda miqdarı 1.8 %-ə düşmüş olur. Bu şəraitdə kobaltın sulfatlaşma dərəcəsi dəmirin sulfatlaşması ilə müqayisədə kiçikdir, təqribən 52%-dir. 450°C-dən sonra Cu, Zn, Co-ın suda həllolma dərəcəsi artdıqca, dəmirin həllolması azalır.



Şəkil 1. Kobalt tərkibli sulfidli materialın qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşmasının derivatoqramı.

Cu, Zn və Co-ın sulfatlaşması sürətlənir, yəni əlvan metalların məhlula çıxımı intensivləşir. Kobaltın sulfat turşusu ilə sulfatlaşması şəkildən görüldüyü kimi intensiv olaraq 500-680°C-də baş verir. 680°C-dən sonra isə temperatur artdıqca kobaltın çıxımı azalmağa başlayır. 450°C-dən yuxarıda dəmirin məhlula

çıxımı tədricən azalır və bu azalma 500°C-dən sonra daha kəskin müşahidə olunur. 700°C-də dəmirin yalnız 10.2%-i məhlula keçir. Temperatur artdıqca dəmirin məhluldakı miqdarının azalması, əmələ gəlmiş dəmir sulfatlarının parçalanması ilə izah etmək olar.



Şəkil 2. Sulfatlaşma prosesinə temperaturun təsiri (dənəvərdə H_2SO_4 -ün kütlə payı 30%, vaxt-1 saat).

Kobaltın məhlula çıxımı digər əlvan metallar (Cu, Zn) kimi temperaturdan asılı olaraq artmağa başlayır. Bu artım mis və sinkdə özünü daha parlaq göstərir. 100°C-də kobalt uyğun olaraq 32% sulfat halında məhlula keçdiyi halda, 350°C-də 50%-i, 680°C-də isə 80%-i məhlula keçir. 700°C-dən yuxarıda bu metalların sulfathı duzlarının parçalanması ilə əlaqədar

məhluldakı miqdarı kəskin olaraq azalmağa başlayır.

Komponentlərin sulfatlaşmasının sulfat turşusunun qatılığından asılılığı öyrənilmişdir (Cədvəl 2). Təcrübələr müxtəlif temperatur-larda 1 saat müddətində dənəvərlərdə H₂SO₄-ün kütlə payı 15, 22 və 30% olmaqla aparılmışdır.

Cədvəl 2. Dənəvərdə sulfat turşusunun qatılığının kobalt və dəmirin sulfatlaşmasına təsiri.

Dənəvərdə H ₂ SO ₄ -ün kütlə payı, %	Dəmir və kobaltın sulfatlaşma dərəcəsi, %											
	20		400		500		600		700		800	
	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe
15.0	34	6.8	50	72	60	70	81	28	88	8.9	40.3	1.0
22	41	12.6	52	84	64	85	86	29	89	9.0	41	1.1
30	45	13.5	55	96	69	94	90	30	91	10	45	11.2

Cədvəldən görüldüyü kimi otaq temperaturunda Co-ın sulfatlaşması dəmirdən yüksəkdir. 400-500°C temperaturalarda dəmirin sulfatlaşma dərəcəsi kobaltdan yüksək olur. 500°C-dən yüksək temperaturda kobaltın suda həll olan forması dəmirdən nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksək olur. 700°C-də dənəvərdə turşunun kütlə payı 30% olduqda Co-ın suda həll olan forması 91% olduğu halda, dəmirin 10 %-ni təşkil edir. Şəkil 2-dən və cədvəl 2-dən görüldüyü kimi 600-700°C temperaturlarda Co-ın sulfatlaşması maksimal qiymət alır. Sulfatlaşma prosesinə təcrübə müddətinin təsiri seçilmiş optimal temperaturda (650-700°C) 10-60 dəq. intervalında öyrənilmişdir. Təcrübələrlə məlum olmuşdur ki, kobaltın sulfat turşusu ilə sulfatlaşması intensiv olaraq ilk 10-15 dəq. müddətində baş verir. 700°C temperaturda 10 dəq. müddətində Co-ın sulfatlaşma dərəcəsi 85% təşkil etdiyi halda, 60 dəq.

müddətində isə sulfatlaşma dərəcəsi 81,5 %-ə düşmüş olur. Bu onu göstərir ki, vaxt artdıqca prosesin sürəti aşağı düşür. Təcrübə müddətinin artması sulfatlaşmış kütlədən dəmirin məhlula çıxımına əhəmiyyətli təsir göstərir. Belə ki, 60 dəq. müddətində dəmirin məhlula çıxımı 10%-dən aşağı olur. Bu həmin müddət ərzində dəmir sulfatlarının parçalanmasının başa çatması ilə əlaqədardır. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sulfidli kobalt tərkibli kekin sulfat turşusu ilə sulfatlaşma prosesinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Temperatur: 650-700°C, vaxt-1 saat, sulfat turşusunun dənəvərdə kütlə payı 20-30%. Turşunun qatılığının 98%-dən 49%-ə qədər düşməsi kobaltın sulfatlaşmasına o dərəcədə də maneçilik törətmir. Seçilmiş şərait kobaltlı sulfidli kekdən Cu, Zn və Co-ın məhlula yüksək çıxımını təmin edir. Vaxtın 2 saata qədər artırılması dəmirin məhlula çıxımını minimal edir (1.5%).

ƏDƏBİYYAT

1. Коврижных Е.Е., Орлова Е.И. Совершенствование технологии переработки вторичного сырья на

предприятиях никель-кобальтовой промышленности. //Научные труды "Гипроникель". Л: 1986. с. 116-121.

- Kovrizhnyh E.E., Orlova E.I. Sovershenstvovanie tehnologii pererabotki vtorichnogo syr'ya na predpriyatijah nikel-kobaltovoj promyshlennosti. //Nauchnye trudy "Gipronikel". L: 1986. s. 116-121.*
2. Heydərov A.Ə., Əhmədov M.M., Yusifova N.V və b. Kobalt tərkibli qeyri-ənanəvi xammalın kompleks emalı prosesində kobaltın çıxarılması. // *Kimya problemləri*, 2015, №1, səh. 69-73.
3. Zubryckij N., Evans D.J.I., Mackiw V.N. Preferential sulfation of nickel and cobalt in lateritic ores. // *Journal of metals*. 1965, May, p. 478-486.
4. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. М. ООО "Наука и технология "Окисленные никелевые руды, 2001. т.2. стр. 385-388.
5. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964, с.384

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИЗАЦИИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КЕКА, БОГАТОГО ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.А.Гейдаров, Н.В.Юсифова, М.М.Ахмедов, А.А.Гулиева

*Институт катализа и неорганической химии им.акад.М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: naile.yusifova@inbox.ru*

Исследована сульфатизация серной кислотой кобальтсодержащего сульфидного кека, богатого цветными металлами. С этой целью изучено влияние различных кинетических факторов: температуры, размера гранул, концентрации серной кислоты, продолжительности процесса на сульфатизацию кобальтсодержащего кека, установлены оптимальные условия, обеспечивающие максимальный переход в раствор меди, цинка и кобальта, и минимальный - железа.

Ключевые слова: кобальтсодержащий кек, серная кислота, сульфатизация, сульфат кобальта, растворение.

RESEARCH INTO SULFATISATION OF COBALT CONTAINING NON-FERROUS CAKE

A.A.Heydarov, N.V.Yusifova, M.M.Ahmadov, A.A.Guliyeva

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143 ; e-mail: naile.yusifova@inbox.ru*

The paper examines sulfatization of cobalt-containing sulfide cake by sulfuric acid rich in non-ferrous metals. The influence of different kinetic factors (temperature, sulfuric acid concentration, size of granules, sulfatization time) on sulfatization of cobalt containing sulfide cake has been studied, as well as there have been established optimal conditions for maximum transition of Cu, Zn, Co and minimum transition of Fe into solution.

Keywords: cobalt containing cake, sulfuric acid, sulfatization, cobalt sulfate, dissolution.

Redaksiyaya daxil olub 15.05.2015.