METALLURGIYA SHLAKLARIDAN MIS VA RUXNI OKSIDLOVCHI TANLAB ERITISH KINETIKASI VA QOLDIQLARNI NEYTRALLASH

Aminov Umidjon G'aybulla o'g'li
Qarshi davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
ORCID: 0009-0005-1451-4525
E-mail: umid9070707@gmail.com

Annotatsiya

Mis konverter shlagidan mis va ruxni sulfat kislotali oksidlovchi muhitda tanlab eritish hamda kislotali qoldiqlarni neytrallash natijalari tahlil qilindi. Keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra, 75 °C haroratda, H_2SO_4 konsentratsiyasi 1,5 mol/l, qattiq va suyuq fazalar nisbati Q:S = 1:4 hamda davomiylik 120 daqiqa bo'lganda Cu va Zn ning eritmaga o'tish darajasi mos ravishda 89,8 va 92,6% ni tashkil etadi. Haroratni 85 °C gacha oshirishdagi qo'shimcha o'sish 0,6 va 0,5 foiz punktiga teng. Jadvaldagi tezlik konstantalaridan qayta hisoblangan shartli faollanish energiyalari Cu uchun 30,9, Zn uchun 26,5 kJ/mol bo'ldi. Bu qiymatlarning mexanistik talqini uchun boshlang'ich kinetik qatorlar talab etiladi. Neytrallash natijalari qoldiqni keyingi ekologik baholash uchun dastlabki ma'lumot sifatida ko'rib chiqildi.

Kalit so'zlar: konverter shlaki, mis, rux, tanlab eritish, sulfat kislota, vodorod peroksid, kinetika, neytrallash.

Kirish

Metallurgiya shlaklari tarkibida qolgan rangli metallar ikkilamchi xomashyo manbai hisoblanadi. Ularni qayta ishlash samaradorligi metallarning miqdori, fazaviy holati va shlak tuzilishiga bog'liq [1]. Silikatli matritsa hamda mayda metall yoki sulfid qo'shilmalari ajratishni qiyinlashtirishi mumkin; shu sababli qayta ishlash usuli xomashyoning xususiyatlariga mos tanlanadi.

Ushbu ishning maqsadi mis konverter shlagidan Cu va Zn ni oksidlovchi tanlab eritishda harorat ta'sirini baholash, keltirilgan kinetik ko'rsatkichlarning o'zaro muvofiqligini tekshirish va kislotali qoldiqlarni neytrallash natijalarini tahlil qilishdan iborat.

Materiallar va metodika

Tadqiqotda mis konverter shlagi qo'llanilgan. Namunaning 85% qismi 0,074 mm dan kichik o'lchamgacha maydalangan. Boshlang'ich kimyoviy tarkib 1-jadvalda berilgan. Elementlar va oksidlar turli hisobot shaklida keltirilgani sababli ularning yig'indisi to'liq fazaviy yoki oksid tarkibi sifatida talqin qilinmaydi.

1-jadval. Dastlabki konverter shlagining keltirilgan kimyoviy tarkibi

Ko'rsatkich	Miqdori, massa %
Cu	1,22
Zn	3,10
Fe, umumiy	31,40
SiO_2	34,20

© Ushbu material Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) litsenziyasi asosida tarqatiladi.

Ko'rsatkich	Miqdori, massa %
Al_2O_3	4,10
CaO	5,20

Tajribalar termostatlangan, mexanik aralashtirgichli reaktorda 40–85 °C oralig'ida olib borilgan. Erituvchi sifatida 0,5–2,0 mol/l H_2SO_4, oksidlovchi sifatida 30% li H_2O_2 eritmasi va eritmadagi Fe^{3+} ionlari ko'rsatilgan. Namunalar 15, 30, 60, 90, 120 va 150 daqiqada olinib, metall miqdori atom-absorbsion spektrometriya (AAS) bilan aniqlangan.

Ajralish darajasi eritmaga o'tgan metall massasining boshlang'ich namunadagi shu metall massasiga nisbatidan aniqlanadi: $\eta = 100m_e/m_0$. Vaqt bo'yicha hisoblashda namuna olish bilan chiqib ketgan metall massasi va eritma hajmi o'zgarishi inobatga olinishi kerak.

Tajriba takrorlari, AAS xatoligi, aralashtirish tezligi, H_2O_2 sarfi va qo'shish tartibi, Fe^{3+} konsentratsiyasi hamda Q:S nisbatining massa yoki hajm asosida berilgani aniqlashtirilmagan. Shu sababli natijalarning takrorlanuvchanligi va oksidlovchining alohida ta'sirini to'liq baholash imkoni cheklangan.

Oksidlovchi eritish reaksiyalari

Sulfid fazalari mavjud bo'lganda jarayon quyidagi soddalashtirilgan reaksiyalar bilan ifodalanishi mumkin. Ular namunaning faza tarkibi tajribada tasdiqlanganini anglatmaydi.

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S^0$$
$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S^0$$
$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Haroratning metallar ajralishiga ta'siri

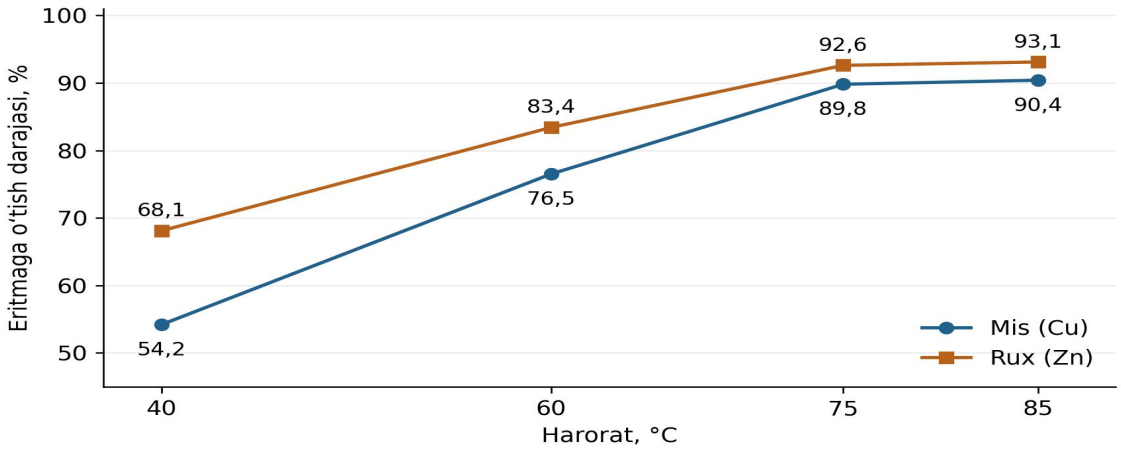
120 daqiqalik eritish natijalari va dastlabki maqolada keltirilgan tezlik konstantalari 2-jadvalda jamlangan. Tezlik konstantalarining qaysi model va vaqt oralig'idan olingani ko'rsatilmagan; ular keyingi hisoblarda shartli boshlang'ich qiymatlar sifatida ishlatildi.

2-jadval. Harorat bo'yicha ajralish darajasi va keltirilgan tezlik konstantalari

T, °C	1000/T, K^{-1}	Cu, %	Zn, %	kCu, daq^{-1}	kZn, daq^{-1}
40	3,193	54,2	68,1	$1,92 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$
60	3,002	76,5	83,4	$3,84 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-3}$
75	2,872	89,8	92,6	$7,45 \times 10^{-3}$	$9,10 \times 10^{-3}$
85	2,792	90,4	93,1	$7,80 \times 10^{-3}$	$9,45 \times 10^{-3}$

Izoh: 1000/T ustunida T kelvinlarda hisoblandi. Ajralish darajalari 120 daqiqaga tegishli. Tajribalar noaniqligi berilmagan.

© Ushbu material Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) litsenziyasi asosida tarqatiladi.



1-rasm. Cu va Zn ning 120 daqiqada eritmaga o'tish darajasiga harorat ta'siri. Nuqtalar 2-jadvaldan olindi; chiziqlar nuqtalarni ko'rgazmali bog'laydi va kinetik modelni ifodalamaydi.

40 °C dan 75 °C gacha harorat oshirilganda misning ajralishi 35,6, ruxniki 24,5 foiz punktiga ortgan. 75 °C dan 85 °C gacha qo'shimcha o'sish mos ravishda 0,6 va 0,5 foiz punktini tashkil etadi (1-rasm). Shuning uchun 75 °C rejimi keyingi optimallashtirish uchun asosli boshlang'ich nuqta hisoblanadi. Biroq energiya sarfi, reagent sarfi va tajriba xatoligi aniqlanmasdan uni mutlaq optimal rejim deb baholab bo'lmaydi.

75 °C dagi 89,8 va 92,6% natijalar H_2SO_4 = 1,5 mol/l, Q:S = 1:4 va t = 120 daqiqa sharoiti uchun keltirilgan. Kislota konsentratsiyasi hamda vaqt bo'yicha to'liq natijalar mavjud emasligi sababli bu omillarning mustaqil optimal qiymatlari tasdiqlanmagan.

Kinetik hisoblar va ularning talqini

Siqiluvchi yadro modeli doirasida sferik zarrachalar uchun kimyoviy reaksiya va mahsulot qatlami orqali diffuziya bilan cheklanish quyidagi ifodalar yordamida tekshiriladi [2]:

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

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = kdt \quad (2)$$

Bu yerda $\alpha = \eta/100$ — metallning eritmaga o'tgan ulushi; t — vaqt, daqiqa; k_r va kd — tegishli modelning shartli tezlik konstantalari, daq^{-1}. Model tanlash uchun α(t) qatorlari bo'yicha regressiya, qoldiqlar va moslik ko'rsatkichlari taqqoslanishi zarur.

Haroratga bog'liqlik Arrenius tenglamasi orqali baholandi: $\ln k = \ln A - E_a/(RT)$. Bunda T — mutlaq harorat, K; R = 8,314 J/(mol·K). 2-jadvaldagi to'rtta nuqta uchun ln k ning 1/T ga chiziqli regressiyasi qayta hisoblanganda quyidagi natijalar olindi:

Cu: $E_a \approx 30{,}9$ kJ/mol; $R^2 \approx 0{,}974$.

Zn: $E_a \approx 26{,}5$ kJ/mol; $R^2 \approx 0{,}973$.

Dastlabki matndagi 43,8 va 38,2 kJ/mol qiymatlari mazkur jadvaldan qayta hosil bo'lmaydi. Yuqoridagi qiymatlar yangi tajriba natijasi emas, berilgan konstantalarning qayta hisobidir. Konstantalar α(t) ma'lumotlari bilan tekshirilmaguncha ular shartli hisoblanadi. Masalan, 75 °C da Cu uchun α = 0,898 va t = 120 daqiqa qiymatlarini (1) ga qo'yganda $k_r \approx 4{,}44 \times 10^{-3}$ daq^{-1} chiqadi; bu jadvaldagi 7,45

© Ushbu material Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) litsenziyasi asosida tarqatiladi.

× 10^{-3} daq^{-1} ga teng emas. Faqat E_a qiymati asosida limitlovchi bosqich haqida qat'iy xulosa chiqarilmaydi.

Mis va rux bo'yicha hisobiy balans

1000 kg shlak tarkibidagi Cu massasi 12,20 kg, Zn massasi 31,00 kg ga teng. 75 °C dagi ajralish ko'rsatkichlari asosida hisoblangan metall balansi 3-jadvalda berilgan. Bu balans tanlab eritish bosqichiga tegishli bo'lib, sof metall mahsuloti chiqishini anglatmaydi.

3-jadval. 1000 kg shlak uchun Cu va Zn bo'yicha hisobiy balans

Metall	Dastlab, kg	Eritmaga o'tgan, kg	Qoldiqda qolgan, kg
Cu	12,20	10,96	1,24
Zn	31,00	28,71	2,29

Hisob: $m_e = m_0\eta/100$; $m_\varphi = m_0 - m_e$. Qiymatlar 0,01 kg gacha yaxlitlangan; metallning boshqa oqimlarga yo'qotilishi hisobga olinmagan.

Dastlabki umumiy balansdagi chiqimlar yig'indisi 5385,0 kg bo'lib, ko'rsatilgan 5415,0 kg dan 30,0 kg kam. Bundan tashqari, eritma, quruq qoldiq va nam shlamning hisob asoslari bir xil aniqlanmagan. Shu sababli umumiy balans o'rniga boshlang'ich tarkib va ajralish darajasidan tekshiriladigan metall balansi keltirildi; to'liq texnologik balans uchun barcha oqimlarning massasi, namligi va tarkibi zarur.

Kislotali qoldiqlarni neytrallash

Dastlabki tajriba tavsifiga ko'ra, kislotali pulpa $Ca(OH)_2$ bilan pH = 8,5–9,0 gacha neytrallangan. Kislota neytrallanishi, gips va metall gidroksidlari hosil bo'lishi quyidagi soddalashtirilgan tenglamalar orqali ifodalanadi:

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$
$$Me^{2+} + 2OH^- \rightarrow Me(OH)_2\downarrow$$

Bu yerda Me^{2+} — cho'kishi mumkin bo'lgan ikki valentli metall ioni. Ushbu tenglamalar barcha metall ionlari to'liq cho'kishini yoki qoldiqning uzoq muddat barqarorligini o'z-o'zidan tasdiqlamaydi. Texnologik sxemada Cu va Zn ni mahsuldor eritmadan ajratish bosqichi bilan qoldiqni neytrallash bosqichi farqlanishi lozim; aks holda eritmaga o'tkazilgan metallar yana shlamga o'tishi mumkin.

Suvli ekstrakt uchun Cu ≤ 0,02 mg/l va Zn ≤ 0,05 mg/l qiymatlari keltirilgan. Biroq ekstraksiya usuli, suyuqlik va qattiq faza nisbati, sinov davomiyligi, aniqlash chegarasi hamda sinov bayonnomasi berilmagan. Shu sababli bu ko'rsatkichlar muayyan sinov sharoitiga tegishli dastlabki natijalar sifatida qabul qilinadi.

Mazkur ma'lumotlar chiqindining IV xavflilik sinfiga mansubligini, to'liq zararsizligini yoki sement uchun tayyor qo'shimcha ekanini tasdiqlashga yetarli emas. Bunday xulosalar uchun belgilangan usul bo'yicha ekologik sinovlar va qurilish materiallari tarkibida qo'llashga oid alohida baholash talab etiladi.

Xulosa

1. Keltirilgan tajriba ma'lumotlarida 75 °C, H_2SO_4 = 1,5 mol/l, Q:S = 1:4 va 120 daqiqa sharoitida Cu ning 89,8%, Zn ning 92,6% qismi eritmaga o'tgan. Haroratni 85 °C gacha oshirish ajralishni faqat 0,6 va 0,5 foiz punktiga ko'paytirgan.

© Ushbu material Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) litsenziyasi asosida tarqatiladi.

2. Jadvaldagi konstantalar bo'yicha qayta hisoblangan shartli faollanish energiyalari Cu uchun 30,9 va Zn uchun 26,5 kJ/mol ni tashkil etdi. Kinetik mexanizmni tasdiqlash uchun vaqt bo'yicha boshlang'ich o'lchovlar va model mosligi tahlili zarur.

3. 1000 kg shlak uchun hisobiy eritmaga o'tgan metall miqdori 10,96 kg Cu va 28,71 kg Zn ga teng. To'liq texnologik balansni tuzish uchun eritma va qoldiq oqimlari bo'yicha qo'shimcha o'lchovlar talab qilinadi.

4. Ohak bilan neytrallash qoldiqni keyingi baholashga tayyorlash bosqichi sifatida ko'rib chiqildi. Taqdim etilgan ekstrakt ko'rsatkichlari asosida xavflilik sinfi va sanoatda qayta foydalanishga yaroqlilik haqida yakuniy xulosa chiqarilmaydi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Schlesinger M. E., Sole K. C., Davenport W. G., Alvear Flores G. R. F. Extractive Metallurgy of Copper. 6th ed. Elsevier, 2021. ISBN 978-0-12-821875-4. https://www.sciencedirect.com/book/9780128218754/extractive-metallurgy-of-copper
2. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. John Wiley & Sons, 1999. 668 p. ISBN 978-0-471-25424-9.
3. Gorai B., Jana R. K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag—a review. Resources, Conservation and Recycling. 2003. Vol. 39, No. 4. P. 299–313. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4
4. Banza A. N., Gock E., Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. Hydrometallurgy. 2002. Vol. 67, No. 1–3. P. 63–69. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X0200138X
5. Urošević D. M., Dimitrijević M. D., Janković Z. D., Antić D. V. Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2015. Vol. 51, No. 1. P. 73–82. https://doi.org/10.5277/ppmp150107
6. Gargul K., Boryczko B., Handzlik P., Noga P., Palimąka P. Kinetics of copper leaching from direct-to-blister copper flash smelting slag by sulfuric acid. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2023. Vol. 23. Article 29. https://doi.org/10.1007/s43452-022-00567-6
7. Sun J., Zhang T., Shen P., Liu D., Dong L. Kinetics analysis of copper extraction from copper smelting slag by sulfuric acid oxidation leaching. Minerals Engineering. 2024. Vol. 216. Article 108886. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687524003157
8. Dong L., Mazzarino I., Alexiadis A. Development of Solid–Fluid Reaction Models—A Literature Review. ChemEngineering. 2021. Vol. 5, No. 3. Article 36. https://doi.org/10.3390/chemengineering5030036

© Ushbu material Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) litsenziyasi asosida tarqatiladi.