

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

DAŞKƏSƏN YATAĞININ KOBALTTƏRKİBLİ FİLİZİNDƏN KOBALTIN ÇIXARILMASI

İxtisas: 2303.01-Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Yusifova Nailə Vaqif qızı**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2021

Dissertasiya işi AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Əlvan metal tərkibli mineral xammalın emalı ” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, professor
Arif Əmrah oğlu Heydərov

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı

kimya elmləri doktoru, dosent
Nağı İbrahim oğlu Yaqubov

kimya elmləri doktoru, professor
Minirə Məhəmməd Əli qızı Ağahüseynova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurası.

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Metallurgiya sənayesinin inkişafı ilə əlaqədar olaraq əlvan metallara olan tələbat ildən-ilə artır və bu da mürəkkəb tərkibli filizlərin emalına zərurət yaradır. Filiz ehtiyatlarının kəskin azalması ilə əlaqədar olaraq kasıb və çətin zənginləşən filizlərin emalı xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Filizlərin tərkibindəki qiymətli metalların çıxarılması onların kompleks emalını və yeni əlverişli, tullantısız texnologiyaların yaradılmasını tələb edir.

Kobalt sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiq olunan strateji əhəmiyyətli metaldır. Metallik kobaltın böyük bir hissəsi xüsusi növ polad və ərintilərin, istiliyə, korroziyaya davamlı materialların hazırlanmasında istifadə olunur. Kobaltlı birləşmələrdən üzvi sintez və neft emalı prosesində katalizator, kənd təsərrüfatında mikrogübrə, dərman və vitaminlərin sintezində istifadə edilir. Son illərdə kobaltın istifadəsindəki yeniliklərdən biri onun portativ kompyuter və mobil telefonlarda litium ionlu batareyaların hazırlanması ilə əlaqədardır. Lakin kobaltın təbiətdə az yayılması onun üçün yeni xammal növünün axtarışını aktual edir. Kobalta olan yüksək tələb səbəbindən onun dünyada istehsalı hər il 6-8%-ə qədər artır. Ölkəmizdə kobaltın təsdiq ediləcək dövlət balansında qeydə alınmış sənaye ehtiyatları Daşkəsən kobalt filizi yatağında cəmləşmişdir və müxtəlif minerallar şəklində rast gəlinir. Daşkəsən yatağının istismarı dövründə uzun illər əzində Qoşqarçayın sahilində 30 milyon tondan artıq tullantı yığılmışdır ki, bu tullantının tərkibində külli miqdarda kobalt vardır. Filizlərdən kobaltın çıxarılmamasının və tullantı kimi yığılmasının səbəbini mövcud texnologiyanın olmaması ilə əsaslandırmaq olar. Tərkibində kobalt olan filizlər öz kimyəvi və mineroloji tərkibinə görə müxtəlifdir. Filizlərdə kobaltın miqdarı 0,1% dən bir neçə faizə qədər dəyişə bilər. Kompleks filizlərdə kobaltın miqdarı 0,15%-dən kiçik olsa da zənginləşə bildiyi üçün sənaye əhəmiyyətli sayıla bilər. Ona görə də Daşkəsən yataqlı kobalt tərkibli filizdən kobaltın çıxarılması aktual sayıla bilər. Ölkəmizdə kobalt filiz yatağının olması və onun yeni emal texnologiyasının yaradılması iqtisadi inkişafa təkan verəcək əsas amillərdən hesab

olunur. Emal mərhələlərində baş verəcək reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqların öyrənilməsi, prosesin kimyasının aydınlaşdırılması, məhlula keçmə və bərk fazada qatılma mexanizminin öyrənilməsi kobaltın filizdən alınmasında əsas amillərdən biridir. Bu baxımdan zəngin təbii ehtiyata malik Daşkəsən kobalt filizi yatağının emalı istiqamətində aparılan tədqiqatlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Çətin zənginləşən filizlər ailəsinə məxsus belə xammal ənənəvi üsullarla (flotasiya) emal etməklə konsentratların alınması bir çox çətinliklərlə bağlıdır. Flotasiya üsulu ilə filizin emalı zamanı xammalın mineroloji və kimyəvi tərkibinin mürəkkəbliyi, prosesin texniki iqtisadi göstəricilərinə mənfi təsir göstərir. Belə ki, mineralın filiz nümunəsindən ayrılması üçün materialın son dərəcə narinləşdirilməsi (95%, <0,044mm) tələb olunur, bu da öz növbəsində yüksək enerji və flotoreagent sərfinə gətirib çıxarır.

Daşkəsən kobalt filizinin flotasiya və qravitasiya metodları ilə zənginləşdirilməsi və pirometallurgiya üsulu ilə emalına edilən cəhdlər (Rusiya, «ГИРЕДМЕТ» 1935-1938 ci illər) uğursuz olmuşdur. Ona görə də kobalt filizinin yeni emal üsulunun tapılması aktual sayıla bilər.

Tədqiqat işinin obyektı. Daşkəsən kobalt filizi və tərkibində kobalt az olan polimetal filizinin emalından alınan keklər.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Daşkəsən yatağının kobalt tərkibli filizinin və sulfid filizinin emal məhsullarından kobaltlı birləşmələrin ayrılmasının kimyəvi qanunauyğunluqlarını öyrənməklə, kobaltın qatılma yerlərini və emal zamanı çıxarılması şəraitinin tapılması.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıda göstərilən məsələlərin həll edilməsi nəzərdə tutulmuşdur:

- İlk xammalın və onun emal məhsullarının tərkibinə daxil olan komponentlərin kimyəvi və mineroloji analizini aparmaq;
- Xam kobalt filizinin mineral turşularda (H_2SO_4 , HCl) həll etməklə kobaltın məhlula çıxım dinamikasının izlənməsi;
- Kobalt filizinin sulfatlaşdırıcı yanması və termiki parçalanmasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;

- Termiki parçalanmış kobalt filizinin ammonium xloridlə emalının optimal şəraitinin tapılması;
- Polimetal sulfid filizinin piro- və hidrometallurji emalı zamanı kobaltın məhsullarda paylanması və qatılma yerlərinin tədqiqi;
- Tərkibində kobalt olan əlvan metallı kekin sulfatlaşması və kobaltın çıxarılması şəraitinin tədqiqi;
- Emal məhlullarından kobaltın onu müşayət edən elementlərdən çökdürülərək ayrılması.

Tədqiqatın metodları. İş yerinə yetirən zaman kimyəvi, geokimyəvi, rentgenfaza (RFA), termiki (DTA), infraqırmızı (IQ) və enerji dispersiyalı spektral (EDS) analiz metodlarından istifadə edilmişdir. Filizin mineroloji, rentgenfaza, kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Geologiya və Geofizika İnstitutunun Analitik mərkəzində aparılmışdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- Filizin və onun emal məhsullarının kimyəvi və mineroloji tərkiblərinin müxtəlif analiz üsulları (kimyəvi, RFA,DTA,IQS,ICP-AES) ilə müəyyənləşdirilməsi;
- Kobalt filizinin müxtəlif qatılıqlı xlorid və sulfat turşusu məhlullarında həll olmasının kinetik tədqiqatlarının aparılması;
- Kobalt filizinin və kobalttərkibli sulfidli kekin tərkibində daxil olan metal birləşmələrinin qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşmasının optimal şəraitinin seçilməsi və baş verən faza dəyişmələrin fiziki-kimyəvi analiz üsulu ilə tədqiqi.
- Kobalt filizinin termiki parçalanmasının formal kinetikasının tədqiqi və neytral atmosfer şəraitində termiki davamlılığ;ı;
- Termooksidləşmiş kobalt filizinin NH_4Cl duzu ilə birlikdə termiki emalının optimal şəraitinin tapılması, xlorlaşmanın mexanizm və kimyasının aydınlaşdırılması;
- Xlorlaşmış məhsulun həllolmasından alınan məhlullardan kobaltın digər metal ionlarından ayrılıb çıxarılması şəraitinin tədqiqi;

- Kolçedan-polimetal sulfid filizinin emal kekindən kobaltın qatılaştırılıb çıxarılmasının nəzəri və təcrübi tərəflərinin araşdırılması;

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Daşkəsən kobalt filizinin mineral turşularda həll olması zamanı kobaltın məhlula çıxım dinamikası izlənmiş, filizin sulfatlaşdırıcı yanması, termiki parçalanmasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Filizin termiki parçalanma və oksidləşmiş məhsullarından ammonium xlorid duzu ilə bərk fazada xlorlaşmasının elmi əsasları öyrənilmişdir. Tərkibində kobalt az olan polimetal sulfid filizinin piro-və hidrometallurji emalı zamanı məhsullarda paylanması və qatılaşması tədqiq edilmişdir. Çoxkomponentli məhlullardan kobaltın hidrolitik və çətin həll olan birləşmə şəklində çökməsi şəraiti müəyyən edilmişdir.

Elmi nəticələrin etibarlılığı. Təcrübi tədqiqatların etibarlılığına söykənən müdafiəyə çıxarılan elmi müddəalar məlum fiziki-kimyəvi analiz metodlarına əsaslanır. Tədqiqatın gedişində rentgenoqrafik, derivatoqrafik, IQ-spektroskopik, elektronmikroskopik və enerqodispersion analiz metodlarından istifadə edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində kobaltlı və sulfidli filizlərin kompleks emalı prosesində alınmış məhsullarda kobaltın paylanması, qatılaşma yerlərinin müəyyən olunmasının prinsiplial texnoloji sxemi təklif edilmişdir. Kobaltın termiki parçalanması, ammonium xloridlə kobalt oksidinin mərhələli hidroxlorlaşması nəticələri kobalt-arsen tərkibli xammalın texnoloji emalının nəzəri əsaslarının yaradılmasına kömək edir. Kobaltın çıxarılması üçün təklif olunan metod, kobalt tərkibli digər xammalların emalı prosesi üçün də tətbiq edilə bilər. Təklif olunmuş texnologiyanın həyata keçirilməsi, ayrıca yarım məhsul kimi kobaltlı birləşmənin ayrılmasına, mövcud üsullarla müqayisədə zəhərli toz və qazların hava hövzəsinin çirkləndirilməsinin qarşısını almağa imkan verəcək.

Aprobasiya və tətbiqi. Dissertasiya işinin mövzusunə aid 16 elmi əsər, o cümlədən resenziya olunan elmi jurnallarda 8 məqalə, 8 tezis nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı respublika və beynəlxalq elmi konfranslarda dərc və müzakirə edilmişdir. XXI

əsrdə Ekologiya və Torpaqşünalıq elmlərinin aktual problemləri III Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2014); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” IX Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015); international symposium “Environmental and engineering aspects for sustainable living”. Euro hannover 2015. (Germany, 2015); Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı (Bakı, 2015); Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н.Семенова (Екатеринбург, 2016 года); Июльские Научные Чтения. Сборник научных трудов по материалам Международных научно-практических конференций (Смоленск, 2017); M.F.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans (Bakı, 2018); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2018).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Əlvan metal tərkibli mineral xammalın emalı” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı: Məsələlərin qoyuluşu, əsas ideyalar və tədqiqatların istiqaməti, təcrübələrin qoyulması, nəticələrin interpretasiyası və onların əldə edilməsi daxil olmaqla işlərin yerinə yetirilməsində əsas rol müəllifə məxsusdur. Alınan nəticələrin analizi, məqalə və tezislərin yazılması, çapa hazırlanması şəxsən müəllif tərəfindən və bəzən də onun iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, nəticələrdən, istinad olunmuş 189 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 160500 (giriş 7254, I fəsil 63998, II fəsil 21615, III fəsil 46072, IV fəsil 18781, nəticələr 2304) işarədən ibarət olub 23 şəkil, 24 cədvəl və əhatə edir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

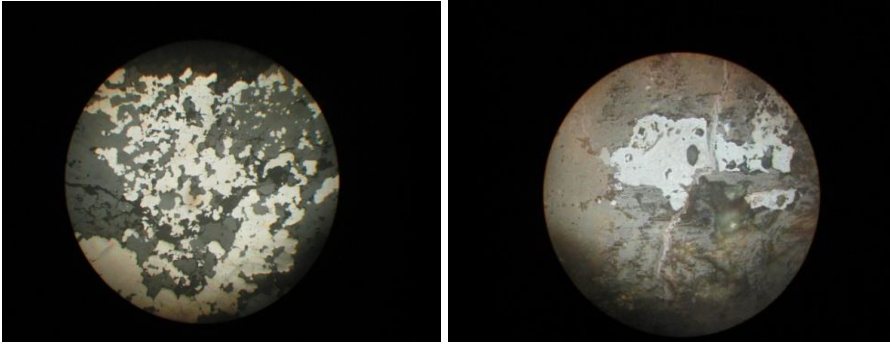
Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsilə kobalt tərkibli filiz və konsentratların növləri və kimyəvi-mineroloji tərkibləri haqqında məlumat verilir. Bu bölümdə kobaltın fiziki, kimyəvi xassələri və ən mühüm birləşmələri haqqında materiallar, həmçinin kobaltın dünyada istehsalının müasir vəziyyəti işıqlandırılır. Sonda dissertasiya işinin məzmununa uyğun olaraq kobalt tərkibli xammal növlərinin emalının müxtəlif istiqamətləri haqqında ədəbiyyat materiallarının üstün cəhətləri və çatışmamazlıqları göstərilmişdir. Ədəbiyyat materialının təhlili göstərdi ki, kobalt tərkibli materiallardan kobalt və digər qiymətli komponentlərin çıxarılmasına aid çoxlu sayda üsul və metodlar var. Qeyd edilmişdir ki, kobaltın tərkibli filiz və materiallardan, o cümlədən Daşkəsən kobalt filizindən komponentlərin çıxarılması, qatılma yerləri tam öyrənilməmişdir. Son kobaltlı məhsulun yüksək çıxımla alınması üçün emal mərhələlərində baş verəcək kimyəvi çevrilmələrin mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənilməsinə ehtiyac var.

Bu fəsilə Daşkəsən kobalt filizinin işlənmə tarixi haqqında da məlumat verilir və göstərilir ki, bu filizi ilk dəfə 1935-1938-ci illərdə Russiyanın «ГИРЕДМЕТ» adlanan institutunda bir sıra müəlliflər flotasiya və pirometallurgiya metodlarından istifadə etməklə emal etmişlər. Prosesin yüksək temperaturlu sobalarda (1300-1400⁰C) aparılması və ekoloji çirklənmənin həddən artıq çox olması səbəbindən emal prosesinin öyrənilməsi dayandırılmışdır.

İkinci fəsil metodik hissə olub, Daşkəsən kobalt filizinin xarakteristikası, tədqiqat obyektı, tədqiqatın metodikası, materialın kimyəvi və mineroloji tərkibi, kobaltın fotokolorimetrik təyini haqqında məlumatlar verilir. Tədqiqat obyektı mürəkkəb mineroloji və kimyəvi tərkibə malik olub, çətin zənginləşən filizlər ailəsinə daxildir. Yataqdan götürülmüş ölçüsü 20-150 mm olan nümunələr laboratoriya dəyirmanında 5 mm-ə qədər xırdalanmış, sonradan diyircəkli dəyirmanda ölçüsü 0,1-3,0 mm olana qədər üyüdülmüşdür.

Əvvəlcə nümunələr götürülərək, onlardan anşliflər hazırlanmış və elektron mikroskopunda mikroşəkilləri çəkilmişdir. Birinci anşlifdə (şəkil1,a) pardaxlanmış səthin altında çatlar boyunca yaşıl rəngli monomineral eritrindən başqa rozelit mineralının olması müşahidə edilmişdir. İkinci anşlifdə (şəkil1,b) mineral əks olunmuş şüada çəhrayımtıl-ağ rəngli olub, işıq şüasının yüksək əksedirmə qabiliyyətli kobaltından ibarət olmasını göstərdi.



a)

b)

**Şəkil 1. Kobaltlı filizdən hazırlanmış anşliflərin mikroşəkilləri:
a)anşlif 1, b)anşlif 2**

Anşlif № 1. Onun tərkibində aşkar olunmuş elementlər: Co–24,6%; As–32,88; Mg–20,64%, S–17,%. Makroskopik olaraq səthi yaxşı pardaxlanmışdır. Mg istisna olmaqla əsas komponentləri kobaltıninki kimi olsa da, kobaltından fərqli olaraq gözəl pardaxlanma qabiliyyətinə malikdir. Mikroskop altında yüksək şüa əks etdirmə qabiliyyəti ilə səciyyələnir. Əsasən izotrop olsa da, bəzi dənələrində anizotropluq müşahidə olunur. Massiv teksturla xarakterizə olunur. Bəzən onun səthində başqa filiz minerallarının çox xırda göyümtül-ağ rəngli möhtəviləri qeyd olunur. Bəzən maqnetitin izometrik və uzunsov dənələri müşahidə olunur. Anşlifin digər yarısını təşkil edən qeyri-filiz nümunələri ilə sərhəddi girintili çıxıntılıdır. Onun pardaxlanmış səthinin altında çatlar boyunca inkişaf edən damarcıq, nazik qabıq və kiçik püruzlar şəklində bu mineralın oksidləşməsi nəticəsində yaranmış çəhrayı rəngli bu

əmələgəlmə monomineral eritrin aqreqatından əlavə rozelitdən də ibarətdir. Mineralın səthinin vizual görünüşü, həm də mikroskop altında görünüşü verilmişdir.

Anşlif №2. Sıx pürüz teksturlu, ayrı-ayrı hissələrdə isə massiv quruluşlu kobaltın mineralından ibarətdir. Filiz mineralı əks olunmuş şüada çəhrayımtıl-ağ rəngdədir. Işıq şüasının yüksək əksətdirmə qabiliyyəti ilə səciyyələnir. Səthi yaxşı pardaxlanmışdır. Mikroskop altında 1 №-li anşlifdə qeyd olunan minerala çox oxşasa da, kimyəvi tərkibinə görə ondan fərqlənir. Tərkibi nadir rast gəlinən rozelitə yaxın olan makroskopik olaraq aydın görünən, xırda pürüzlər şəklində rast gəlinən çəhrayı rəngli mineralın da dəqiq diaqnostikaya ehtiyacı var. Rozelitin ümumiyyətlə nadir rast gəlinən mineral olması və ilkin kobalt mineralının tərkibinin Daşkəsən yatağının məlum minerallarından fərqli olması bunu qeyd etməyə əsas verir. Rozelitin formulu $\text{Ca}_2(\text{Co},\text{Mg})[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Daşkəsən kobalt yatağından götürülmüş 3 nümunənin kimyəvi analizinin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Göründüyü kimi I nümunədə 5,48%, II nümunədə 3,58%, III nümunədə 3,73% CoO-i var və çox komponentlidir.

Göründüyü kimi kobalt filizi aşağıdakı minerallardan təşkil olunmuşdur: kvars, çöl şpatı, analsin, klinoklor, kobaltın, eritrin, andradit, prehnit və s. I və III nümunədə kobaltın, II, III nümunədə həm də eritrin mineralları çoxluq təşkil edir. Kobalt filizi yatağının müxtəlif yerlərindən götürülmüş nümunələr rentgenoqrammalarında kobaltın aşağıdakı mineralları aşkarlanmışdır: kobaltın (CoAsS), skutterudit (CoAs_3) və eritrin $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cədvəl 2-də minerallarda skutterudit rast gəlinmir. RFA-da bu fazanın tapılması uzun müddət ərzində açıq havada kobaltın və eritrin minerallarının oksidləşməsi nəticəsində əmələ gəlməsi ilə izah oluna bilər.

Kobaltın, CoAsS, tərkibində 35.4% kobalt var. Bu mineral polad kimi parıldayan, sıxlığı $6-6,5\text{q/sm}^3$ olan ağ və ya boz kubik kristallardan ibarətdir. Moosa şkalasına görə bərkliyi 5,5-dir. Kobaltın alınmasının əsas mineralıdır.

Cədvəl 1.**Daşkəsən kobaltlı filizin nümunələrinin analiz nəticələri, % -lə**

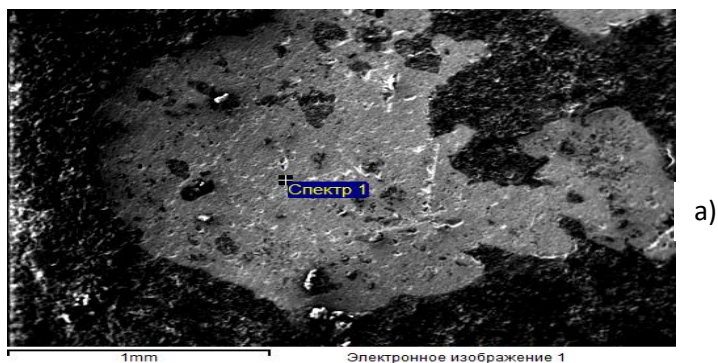
| Nümunənin tərkibindəki komponentlər | Nümunənin şərti adı | | |
|-------------------------------------|---------------------|-------|-------|
| | I | II | III |
| Na ₂ O | 1.48 | 1.51 | 0.05 |
| MgO | 5.65 | 5.61 | 0.07 |
| Al ₂ O ₃ | 14.29 | 12.46 | 3.58 |
| SiO ₂ | 44.64 | 38.26 | 13.14 |
| P ₂ O ₅ | 0.75 | 0.02 | 0.03 |
| SO ₃ | 0.85 | 0.03 | 2.53 |
| K ₂ O | 1.32 | 0.355 | 0.32 |
| CaO | 7.19 | 12.92 | 2.17 |
| TiO ₂ | 0.54 | 0.561 | 0.062 |
| MnO | 0.43 | 0.813 | 0.041 |
| Fe ₂ O ₃ | 12.93 | 9.33 | 4.16 |
| CoO | 5.48 | 3.58 | 3.73 |
| As ₂ O ₃ | 5.20 | 8,09 | 34.70 |
| YTI | 7.3 | 6.4 | 1.8 |

Qeyd: YTI- 950°C temperaturda uçan komponentlərin miqdarını bildirir. Götürülmüş filiz nümunələrin kəmiyyətcə mineraloji tərkibi Cədvəl 2-də verilmişdir.

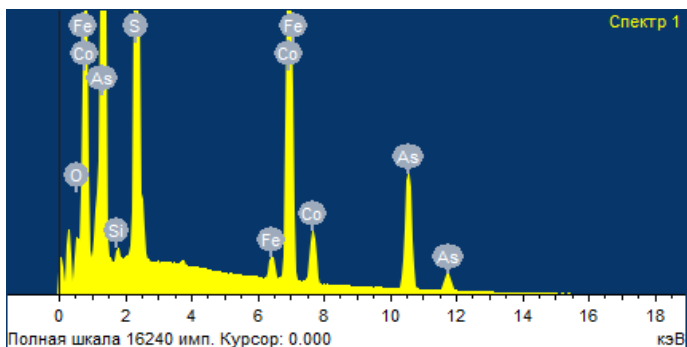
Cədvəl 2.**Daşkəsən kobaltlı filizin mineraloji tərkibi, %**

| Nümunədəki minerallar | Nümunənin şərti adı | | |
|---|---------------------|------|------|
| | I | II | III |
| SiO ₂ (α-kvars) | 11.4 | 10.5 | 5.4 |
| Çöl şpatı | - | 20.4 | - |
| Analsin | - | 11.7 | - |
| Klinoxlor | 44.2 | 22.3 | - |
| Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | - | 19.8 | - |
| CoAsS(Kobaltin) | 11.4 | - | 13.5 |
| Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O(Eritrin) | - | 9.5 | 59.3 |
| Fe ₂ O ₃ (Hematit) | 7.5 | 5.1 | 4.1 |
| (Ca _{1,92} Fe _{1,08})Fe ₂ (SiO ₄) ₃ (Andradit) | 23.3 | - | - |
| Ca ₂ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ (Prehnit) | - | - | 17.7 |
| AIP | 2.2 | - | - |

Kobalt filizinin morfolojiyasını öyrənmək üçün SEM-analizindən də istifadə edilmişdir (şəkil 2,a).



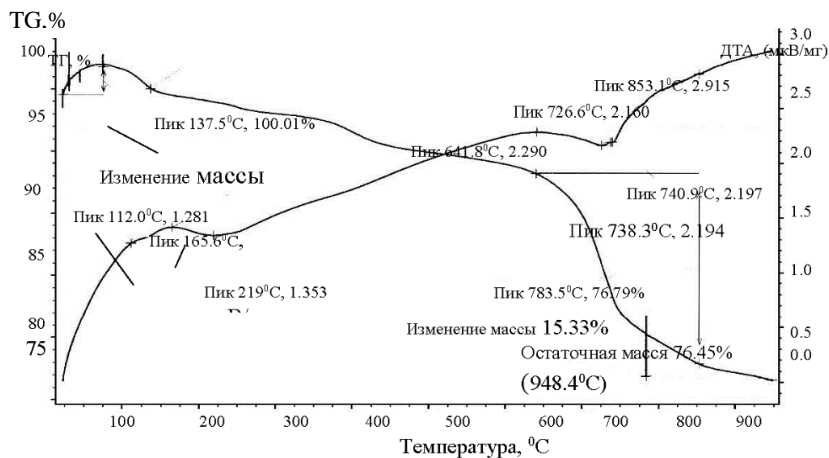
| Element | Çəki % | atom% | Birləş.% | Formulu |
|---------|--------|-------|----------|--------------------------------|
| Si | 0.23 | 0.25 | 0.49 | SiO ₂ |
| S | 10.93 | 10.47 | 27.30 | SO ₃ |
| Fe | 1.02 | 0.56 | 1.32 | FeO |
| Co | 22.34 | 11.64 | 28.41 | CoO |
| As | 32.18 | 13.19 | 42.49 | As ₂ O ₃ |
| O | 33.29 | 63.89 | | |
| Cəmi | 100.00 | | | |



Şəkil 2. Kobaltın mineralının SEM (a) və EDS (b) analizinin nəticələri

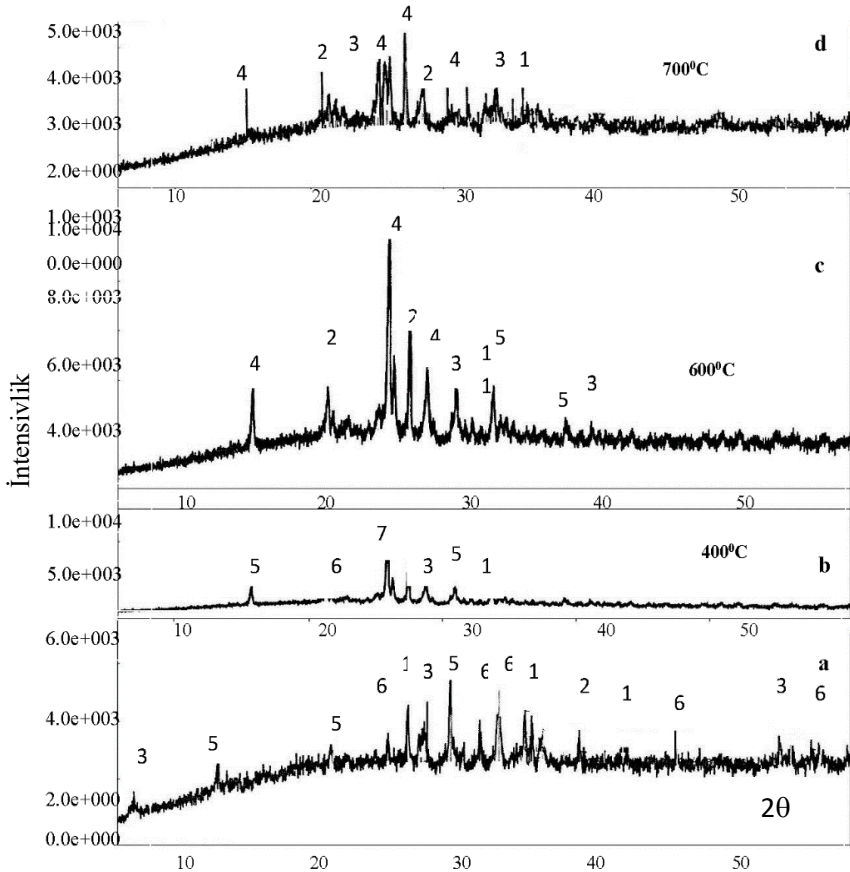
Şəkildən göründüyü kimi, filiz müxtəlif formalı hissəciklərdən təşkil olunub. EDS analizinin də nəticələri filizdə Co-22,3 %, As-32,18 %, O-33,29%, S-10,93%, Si-0,23 və Fe 1,02% olduğunu təsdiqlədi (şəkil 2,b)

Üçüncü fəsil kobalt filizindəki kobalt tərkibli mineralların effektiv aşınmasını təmin edən həlledici reagent növünün axtarışı ilə başlanmışdır. İlk təcrübələr göstərmişdir ki, filizdəki minerallar suda və qələvi məhlullarında çox pis həll olur. Müxtəlif qatılıqlı sulfat (0,1-2N) və xlorid turşuları (7-20%) ilə filizin işlənməsi kobaltın məhlula tam çıxımını təmin etmir. 2N sulfat turşusu ilə 80⁰C temperaturda 5 saat ərzində, bərk:maye fazalar nisbəti 1:5 olduqda kobaltın 59 %-i, dəmirin isə 10%-i məhlula keçir. 20%-li xlorid turşusu məhlulu ilə (t=90⁰C, B:M=1:5, vaxt=1 saat) filizi işlədikdə kobaltın məhlula çıxımı 72,92% təşkil edir. Turşu ilə emal zamanı dəmirin məhlula keçməsi (64,98%) texnoloji əməliyyatlarda arzuolunmaz sayılır. Sulfatlaşdırıcı yanmada proseslərin baş vermə və getmə xarakterini daha ətraflı izah etmək üçün 130⁰C-də qurudulmuş sulfatlaşmış kütlənin qeyri-izotermiki rejimdə termoqrammetrik analizi aparılmışdır (şəkil3). Derivatogramadan görünür ki, filizin sulfatlaşmış kütləsini qızdırdıqda bir sıra effektlər və çəki azalması müşahidə olunur.



Şəkil 3. Sulfatlaşmış kobalt filizinin termoqramması

Sulfatlaşdırıcı yanma prosesində minerallarda baş verən faza dəyişmələrini izləmək üçün xam filizin (a) və 400⁰C (b), 600⁰C(c) və 700⁰C (d) temperaturlarda sulfatlaşmış kütlələrin rentgenoqrammaları çəkilmişdir (şəkil 4).



Şəkil 4. Kobaltlı filizinin (a) və müxtəlif temperaturlarda 400°C(b), 600°C(c), 700°C(d) alınmış sulfatlaşmış kütləsinin rentgenoqramı: 1–Andradit, 2–hematit, 3–kvars, 4–kobalt sulfat, 5–klinoxlor, 6–kobaltin, 7–dəmir(III) sulfat.

Xam kobalt filizinin rentgenoqrammasında müşahidə olunan mineralların intensiv pikləri 400°C-də alınmış rentgenoqrammada müşahidə edilmir (şəkil, b). 400°C-dəki nümunədə dəmir(III)-sulfatın (yeni əmələ gəlmiş), α -kvarsın və klinoxlorun pikləri aydın görünür. 400°C-də klinoxlor, andradit mineralının kristal qəfəsini turşu dağıda bilmir. Lakin, bu temperaturda kobaltın mineralına xas olan piklər itmiş olur. 600°C və 700°C-də çəkilmiş difraktoqramlarda hematit, kobalt sulfat

və kvarsə xas olan piklər çoxluq təşkil edir. Termogravimetrik və rentgenfaza analizlərinə əsaslanaraq kobalt fiizinin 130⁰C-də sulfatlaşmış kütləsinin müxtəlif temperaturlarda suda həllolmasının nəticələri, cədvəl 3-də verilmişdir.

Kobaltlı materialın qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşma prosesinin göstəriciləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3.

Sulfatlaşmış məhsulun müxtəlif temperaturlarda suda həllolmasının nəticələri. (Təcrübənin şəraiti: t=90⁰C, həllolma vaxtı =1 saat; B:M= 1:5.)

| Göstəricilər | Sulfatlaşma temperaturları | | |
|------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|
| | 400 ⁰ C | 600 ⁰ C | 700 ⁰ C |
| Daxil oldu: filiz, q | 10 q | 10 q | 10 q |
| Sulfatlaşmış məhsul, q | 15,058 | 13,412 | 12,934 |
| Çıxan kek, q | 6,947 | 7,2 | 7,338 |
| Kekin tərkibi ,q | | | |
| Co | 0,864 | 0,78 | 0,45 |
| Fe | 5,01 | 4,868 | 10,91 |
| As | 1,734 | 1,635 | 1,58 |
| Çıxım faizi, % | | | |
| Co | 73,68 | 75,2 | 85,52 |
| Fe | 57,19 | 26,94 | 1,506 |
| As | 53,47 | 54,57 | 55,2 |

Cədvəldən göründüyü kimi, təcrübələrin aparıldığı ilkin temperaturda (400⁰C) sulfatlaşmış kütlənin çəkisi 5,06 qr, dəmirin məhlulə çıxımı isə 57,19% təşkil edir 600⁰C-də kobaltın məhlulə çıxımı 75.2%, dəmir isə 26.94% keçir. 700⁰C-də kobaltın məhlulə çıxımı 85.52% təşkil etdiyi halda, dəmirin məhlulə çıxımı 1.51% edir. Temperaturun sonrakı artımı dəmirin məhlulə keçməsinə azaldır. 600⁰C-də bu çıxım 26,94%, 700⁰C-də isə 1,51% edir. Temperatur artdıqca dəmirin məhluldakı miqdarının azalmasını əmələ gəlmiş dəmir 3-sulfatın parçalanması ilə izah etmək olur.

Alınmış təcrübə materiallarına əsasən qənaətə gəlmək olar ki, xam kobalt filizini qatı sulfat turşusu ilə seçilmiş şəraitdə sulfatlaşdırdıqda kobaltı suda həll olan birləşmə formasına keçirmək olar. Bu zaman dəmir minimum miqdarda sulfatlaşmış olur.

Sulfatlaşma prosesinin çatışmayan cəhəti kobaltlı məhlulun həddən artıq arsenat ionu ilə çirklənməsidir.

Kobaltı qatılaşıdırıb və bir sıra komponentlərdən və boş süxurlardan ayırmaq üçün kobaltlı filizi əlavə olaraq pirometallurji üsul ilə emal etməyə ehtiyac yaranır.

Kobalt filizinin termiki parçalanmasının kinetikasi

Daşkəsən kobalt yataqlı filizin tərkibindəki kobaltın çıxarılması şəraitini tapmaq üçün, filizdəki kobaltın mineralının termiki parçalanmasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi vacib sayılır. Son illər filizlərdən arsenin sulfid şəklində ayrılma üsuluna daha çox diqqət yetirilir. Beləki, arsenin sulfid forması az zəhərli olub, arsenə görə qatılığı daha çox olan birləşmədir. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərdi ki, kobaltın mineralının termiki kimyəvi çevrilməsi praktiki olaraq öyrənilməmişdir.

Prosesin ayrı-ayrı mərhələlərinin həqiqi kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi təcrübi baxımdan mürəkkəb olduğuna görə, prosesin formal kinetikasi öyrənilmişdir. Kinetik qanunauyğunluqların öyrənilməsi filizin yanmasının optimal rejiminin seçilməsi və mexanizminin izahı baxımdan əhəmiyyətlidir. Təcrübi nəticələrin kinetik parametrləri adətən Kolmoqorov-Yerofeyevin ümumiləşmiş topokinetik tənliyinin köməyi ilə hesablanırdı.

$$\alpha = 1 - x = \frac{1 - C}{C_0} = 1 - e^{-k\tau^n} \quad 3.1$$

Burada,

α – məqsədli komponentin çevrilmə dərəcəsi,

x – məqsədli komponentin çevrilməyən dərəcəsi,

k – reaksiyanın sürət sabiti,

τ – təcrübə müddəti,

n – kinetik parameter olub, reaksiyanın tərtibini göstərir,

C_0 və C məqsədli komponentin $\tau=0$ və τ zaman müddətində müvafiq qatılıqlarını ifadə edir.

Qrafikləşmiş metoda görə k və n -in tapılması çoxlu təcrübələr tələb etdiyindən və kinetik parametrlərin nisbətən dəqiq alınmaması səbəbindən Kolmeqorov-Yerofeyev tənliyindəki kinetik parametrlər

Beleqlazov U.H-ın simpleks metodu ilə həyata keçirilmişdir¹. Bu metod qrafiki metodla müqayisədə təcrübi nəticələrin həcmi azaldır və hesablama üsulunu sadələşdirir.

K, n və C₀ sayca parameter qiymətlərinin dəqiq tapılması analitik tənliyin simpleks metodundan istifadə etməklə aparılır. Beləki, kinetik əyrinin tənliyi müvafiq olaraq simpleksdən istifadə edildikdə təcrübi əyrlərdən tapılan bir neçə C_i və τ_i qiymətlərinə cavab verən ölçüsüz şəklə salınır.

C_iτ_i zamanında məqsədi komponentin qatılığıdır. İstənilən zaman intervalı üçün τ_i belə göstərmək olar.

$$\tau_i = \tau_{i+1} / \tau_i = (C_i; C_{i+1}) \text{ və } S_\tau = \tau_{i+1} / \tau_i = (C_i; C_{i+1})$$

Burada τ_i –iki τ_i və τ_{i+1} anındakı zaman intervalı; S_τ– vaxtının oxşarlığı simpleksi.

Nəticədə τ_i=(C_i;C_{i+1}) və S_τ=φ₂(C_i; C_{i+1}) tənliyini həll etməklə Kalmoqorov-Yerofeyev tənliyinə tabe olan, kimyəvi prosesin kinetikasını aydınlaşdıran asılılıqların ölçü əlamətlərini təyin etmiş olur. Bu metoda görə (3.1) tənliyi iki müxtəlif zaman anı üçün τ_i və τ_{i+1} (Δτ_i = τ_{i+1} - τ_i) aşağıdakı tənliklərlə ifadə oluna bilər:

1) τ_i zaman anı üçün:

$$\ln^{1/n}(C_0/C_i) = k^{1/n} \cdot \tau_i \quad 3.2$$

2) τ_{i+1} zaman anı üçün:

$$\ln^{1/n}(C_0/C_{i+1}) = k^{1/n} \cdot \tau_{i+1} \quad 3.3$$

Simpleks metoduna görə reaksiyanın tərtibi (n) və sürət sabiti (k) aşağıdakı düsturlarla tapılır:

$$n = \frac{\ln(\ln S_{C,i+1} / \ln S_{C,i})}{\ln S_\tau} \quad 3.4$$

$$k = \frac{1 \ln S_{C,i}}{\tau_i^n \cdot (S_\tau^n - 1)} \quad 3.5$$

burada

$$S_{C,i} = \frac{C_i}{C_{i+1}} \text{ və } S_{C,i+1} = \frac{C_{i+1}}{C_{i+2}} \Delta\tau_i \text{ və } \tau_{i+1} (S_{\tau,i+1} = S_{\tau,i} = S_\tau)$$

¹ Beloglazov, I.N, Klyushin S.A., Kurochkina M.I. Determination method of parameters in kinetic Kolmogorov-Erofeev equation /I.N.Beloglazov, S.A.Klyushin, M.I.Kurochkina//Journal of Applied Chemistry.– 1986, v.10, – p.2233-2337.

zaman intervalında müvafiq olaraq qatılıq oxşarlığının simpleksi sayılır $\Delta\tau_i - \tau_i$ və τ_{i+1} iki an üçün zaman intervalı.

Daşkəsən kobalt filizinin inert mühitdə termiki parçalanmasına temperaturun və təcrübə vaxtının təsiri cədvəl 4-də göstərilmişdir.

Cədvəl 4.

Vaxtın və temperaturun termiki parçalanmaya təsiri

| Temperatur, °C | Filizin termiki parçalanması, %-lə | | | |
|----------------|------------------------------------|---------|----------|----------|
| | 300 san | 600 san | 1200 san | 2400 san |
| 700 | 4,9 | 5,7 | 7,9 | 14,5 |
| 750 | 6,8 | 12,5 | 27 | 56,0 |
| 800 | 9,5 | 15,2 | 34,5 | 65,5 |
| 850 | 11,4 | 21,5 | 39,8 | 81,2 |

Cədvəl 4-də verilmiş təcrübə nəticələrinə görə Kolmoqorov-Yerofeyev tənliyinə daxil olan n və k parametrlərini təyin edirik.

$\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$ və $\Delta\tau_3$ zaman anında 700°C temperaturda n parametrinin qiyməti hesablanır:

$$1) \Delta\tau_1 = \tau_2 - \tau_1 = 600 - 300 = 300 \text{ san vaxtı üçün.}$$

$$S_{C,1} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} = \frac{1 - 0,049}{1 - 0,057} = \frac{0,951}{0,943} = 1,008$$

və $\Delta\tau_2 = \tau_3 - \tau_2 = 1200 - 600 = 600 \text{ san.}$

$$S_{C,2} = \frac{C_2}{C_3} = \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_3} = \frac{1 - 0,057}{1 - 0,079} = \frac{0,943}{0,921} = 1,023$$

$$S_\tau = S_{\tau,1} - S_\tau, \quad 2 = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{600}{300} = \frac{\tau_3}{\tau_2} = \frac{1200}{600} = 2$$

K və n-in tapılması çoxlu təcrübələr tələb etdiyindən Beloqlazov I.H.-in simpleks metodunun tətbiqi, qrafiki metodla müqayisədə təcrübi nəticələrin həcmi azaldır və hesablama üsulunu sadələşdirir.

Parametr qiymətlərinin tapılması analitik tənliyin simpleks metodundan istifadə etməklə aparılır. Kinetik əyrinin tənliyi müvafiq olaraq simpleksdən istifadə edildikdə təcrübi əyrilərdən tapılan bir neçə C_i və τ_i qiymətlərinə cavab verən ölçüsüz şəkllə salınır.

Onda ,

$$n = \frac{\ln(\ln S_{c,2} / \ln S_{c,1})}{\ln S_{\tau}} = \frac{\ln(\ln 1,023 / \ln 1,008)}{\ln 2} = \frac{\ln 2.692}{\ln 2} = \frac{0,9902915}{0,69315} = 1,43$$

$$2) \Delta\tau_2 = \tau_3 - \tau_2 = 1200 - 600 = 600 \text{ san.}$$

$$S_{c,2} = \frac{C_2}{C_3} = \frac{1 - 0,057}{1 - 0,079} = \frac{0,943}{0,921} = 1,024 ;$$

$$\text{və } \Delta\tau_3 = \tau_4 - \tau_3 = 2400 - 1200 = 1200 \text{ san.}$$

$$S_{c,3} = \frac{C_3}{C_4} = \frac{1 - 0,079}{1 - 0,145} = \frac{0,921}{0,855} = 1,077 ;$$

$$S_{\tau} = S_{\tau_2} = S_{\tau_3} = \frac{\tau_3}{\tau_2} = \frac{1200}{600} = \frac{\tau_4}{\tau_3} = \frac{2400}{1200} = 2 .$$

Onda rekasiyanın tərtibi [3.5]

$$n = \frac{\ln(\ln S_{c,3} / \ln S_{c,2})}{\ln S} = \frac{\ln(\ln 1,077 / \ln 1,0238)}{\ln 2} = \frac{\ln 3,26989}{\ln 2} = \frac{1,18475}{0,6931} = 1,7$$

K sabitinin qiyməti [3.5] formuluna görə tapılır:

$$K = \frac{1}{\tau_2^n} \cdot \frac{\ln S_{c,1}}{(S_{\tau}^n - 1)} = \frac{1}{300^{1,43}} \cdot \frac{\ln 1,00848}{(2^{1,43} - 1)} = 0,000001429 = 0,1429 \cdot 10^{-5} \text{ san}^{-1}$$

1) $\Delta\tau_2$ zaman interval üçün

$$K = \frac{1}{\tau_2^n} \cdot \frac{\ln 1,023}{(2^{1,43} - 1)} = \frac{0,022739486}{15914,3697} = 0,000001428 = 0,1428 \cdot 10^{-5} \text{ san}^{-1}$$

$$\lg 0,000001428 = -5,84527;$$

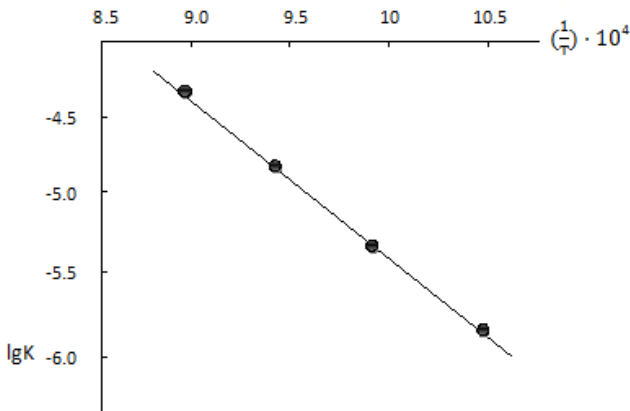
Davam olaraq oxşar yolla n və k -in qiymətləri 1073 və 1123 K-də termiki parçalanmanın kütlə payı qiymətlərinə görə hesablanmış və nəticələr cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5.

Daşkəsən kobalt filizinin müxtəlif temperaturalarda termiki parçalanmasının kinetik parametrləri

| $T, ^\circ K$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ | n | $k \cdot 10^{-5}, \text{san}^{-1}$ | $\lg K$ |
|---------------|--------------------------|-------|------------------------------------|----------|
| 973 | 10,28 | 1,43 | 0,1428 | -5,8453 |
| 1023 | 9,77 | 1,7 | 0,5634 | -5,24916 |
| 1073 | 9,32 | 1,524 | 1,95 | -4,7099 |
| 1123 | 8,9 | 1,48 | 5,5 | -4,259 |

Temperaturdan asılı olaraq K -ın tapılmış qiymətləri Arrenius tənliyi ilə adekvat yazılır (şəkil5). Verilmiş qiymətlərə əsasən aktivləşmə enerjisi tapılır.



Şəkil 5. Kobalt filizinin termiki parçalanmasının sürət sabitinin loqarifmasının temperaturdan asılılığı.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_{\text{ak}}}{2,303 \cdot R \cdot \xi}$$

tənliyindən istifadə edərək aktivləşmə enerjisi hesablanır.

$$E = 2,303 \cdot R \cdot [\operatorname{tg} \alpha] \cdot \xi$$

Burada: α – absis oxuna görə xəttin meyl bucağı, R-universal qaz sabiti;

ξ – absis oxundakı miqyasın ordinat oxunun miqyasına olan nisbəti, düzəliş sabiti adlanır.

Şəkil 5-dəki Arrenius koordinantlarına görə Daşkəsən kobalt filizinin termiki parçalanma sürət sabitinin əyrisinə görə tapılmış $tg\alpha=1,235$ edir.

$$\xi = (1:0,5 \cdot 10^{-4}):1:0,5) = 10^4$$

Buradan

$$E = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1,235 \cdot 10^4 = 236467 \text{ C/mol} = 236,5 \text{ kC/mol}$$

Aktivləşmə enerjisinin qiyməti (236,5 kC/mol) və kinetik parametrin ($n>1$) qiyməti göstərir ki, Daşkəsən kobalt filizindəki kobaltın mineralının termiki parçalanması 973–1123 K temperaturlarında kinetik sahədə gedir.

Alınmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti, $\lg K$ -ın $1/T$ -dən asılılıq əyrisi bir də təsdiqlədi ki, filiz kobaltının parçalanmasında təyinedici mərhələ kobaltının temperaturdan asılı olan parçalanma mərhələsidir.

Termiki parçalanmadan alınan bərk qalığın rentgenfaza analizi göstərdi ki, 850⁰C-dəki bərk faza kobalt sulfid, kobalt arsenid və termiki parçalanmayan kobaltın fazalarından ibarətdir:



Termiki parçalanmış kobalt filizinin ammonium xloridlə emalı

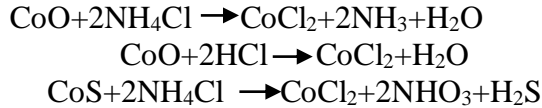
Son illər oksidləşmiş polimetallik filizlərin tərkibindəki mineralları dağıtmaq üçün ammonium-xlorid duzundan istifadə etməklə tədqiqatlar aparılır. Mis və nikelli filizlərin emalında ammonium xloridin istifadəsi nəticəsində ballast dəmir birləşmələrin mis və nikeldən ayırmağın mümkünlüyü tədqiqatçılar tərəfindən öyrənilmişdir. Həmçinin bu duzun alüminosilikatlara qarşı inertlik göstərməsi və lazım gələrsə ammonium xloridin regenerasiyasının mümkünlüyü kobaltlı filizlərin emalında da tədqiqatlar aparmağa bizə yeni istiqamət verdi. Ammonium xlorid texniki cəhətdən təhlükəsiz maddə olub, istifadə zamanı ekoloji təhlükə yaratmır.

Filiz və konsentratlar emal etdikdə, materialın tərkibinə daxil olan əlvan metalların (Ni,Cu,Zn və Co) birləşmələri ammonium xloridlə bişirildikdə xlorammoniumlu komplekslər əmələ gətirirlər. Metallardan dəmir, manqan, kalsium, alüminium, qeyri-metallardan silisium ammonium xloridlə kompleks birləşmələr əmələ gətirmirlər.

Kobalt filizini ammonium xloridlə emal etməzdən əvvəl, onun tərkibindəki kobaltın mineralını aktivləşdirmək-termiki parçalamaq lazımdır. Bu fəslin əvvəlki bölümündə bu haqda məlumat vermişik.Əvvəlcə termiki parçalanma məhsulları ilə NH₄Cl arasında getməsi mümkün olan reaksiyaların izobar-izotermiki potensiallarının qiymətləri Tyomkin-Şvarsman tənliyindən istifadə etməklə hesablanmışdır.

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta\alpha + M_1\Delta b + M_2\Delta c)$$

Hesablamada iştirak edən maddələrin termodinamiki qiymətləri ($\Delta H, \Delta C_p, S_p$) məlumat kitabından götürülmüşdür. Diqqət ediləsi üç reaksiya olmuşdur.



CoO və CoS-in ammonium xloridlə xlorlaşması reaksiyalarının Gibbs enerjisinin qiymətinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinin hesablanmış qiymətləri cədvəl 6-da verilmişdir.

Cədvəl 6.

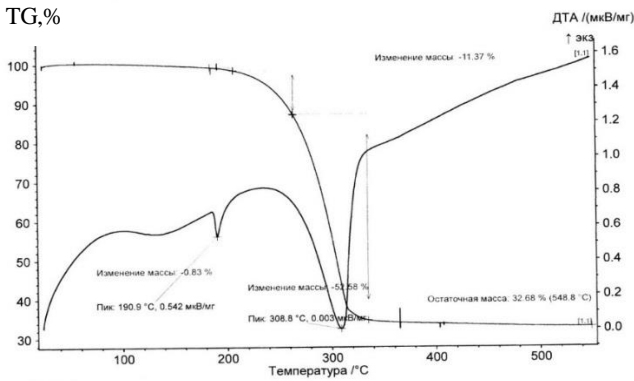
Kobaltlı birləşmələrin ammonium xloridlə xlorlaşmasının sərbəst enerjilərinin hesablanmış qiymətləri

| Reaksiyalar | $\Delta G_T, \text{ kC/mol}$ | | |
|------------------------|------------------------------|---------|--------|
| | 298K | 400K | 600K |
| CoO+NH ₄ Cl | 84,4 | 27 | -21,47 |
| CoS+NH ₄ Cl | 232 | 187 | 100,9 |
| CoO+HCl | -43,21 | -71,932 | -98,89 |

Hesablamalardan göründüyü kimi kobalt(II) oksidin xlorlaşması kobalt 2-sulfidə nisbətən daha tez və sürətli baş verir, yəni kobalt 2-xloridbirləşməsinin alınması termodinamiki mümkündür.

Şəkil 6-da termiki parçalanmış filiz ilə ammonium xlorid qarışığının termoqramması verilmişdir.

Differensial termiki analiz nəticəsində kütlə nisbəti 1:2 olan filiz-ammonium xlorid qarışığında baş verən faza dəyişmələrinə görə xlorlaşma temperaturu təyin olunmuşdur. Termoqrammadan göründüyü kimi çəki itkisi ilə müşahidə olunan DTA əyrisindəki 190-350⁰C temperatur intervalındakı endoeffektlər filiz komponentlərinin xlorlaşmasını əks etdirir.



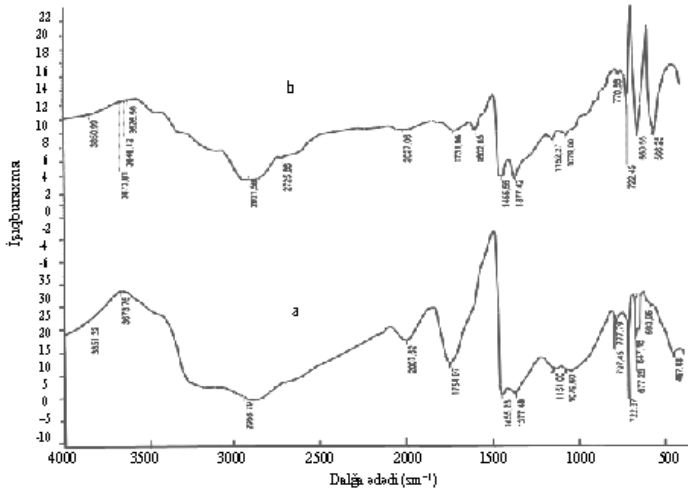
Şəkil 6. Filiz-NH₄Cl qarışığının termoqramması

Xlorlaşma 190⁰C-də başlayır, çəki itkisinin birdən-birə 52,68% azalması reaksiya nəticəsində qazvari ammoniyakın və hidrogen xloridin ayrılması ilə izah olunur. Şərti olaraq qəbul edilir ki, 190,9-308,8⁰C-də xlorlaşma məhsulu MeCl₂·NH₄Cl tərkibli birləşməyə (n≥1 qiyməti ammonium xloridin artıq miqdarına uyğundur), 310⁰C-dən yüksək temperaturda isə MeCl_n-ə (n=2-3) uyğundur.

Şəkil 7-də müqayisə üçün CoO-NH₄Cl(a) və termiki parçalanmış kobalt filizi-NH₄Cl(b) qarışıqlarının 265⁰C-də bişirilmiş və soyudulmuş kütlələrinin infraqırmızı spektrləri verilmişdir.

Analizin nəticələri göstərir ki, hər iki nümunənin spektrləri eynidir. IQ-spektr nəticələri hər iki nümunədə xlorammonium kompleksinin (NH₄)₂CoCl₄ olduğunu təsdiqləyir. Hər iki spektrdə

2015 cm^{-1} (2007,62) və 1754,97 cm^{-1} (1759) udma zolaqları $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ qrupunun, 777,79 və 770,88 cm^{-1} tezlikli sahədə ammonium ionunun N-H qrupunun valent rəqsinə uyğun gələn zolaqlar müşahidə olunur. Xlorid ionunun udma zolaqları 500-700 cm^{-1} intervalında aşağı enerji sahəsinə təsadüf edir.

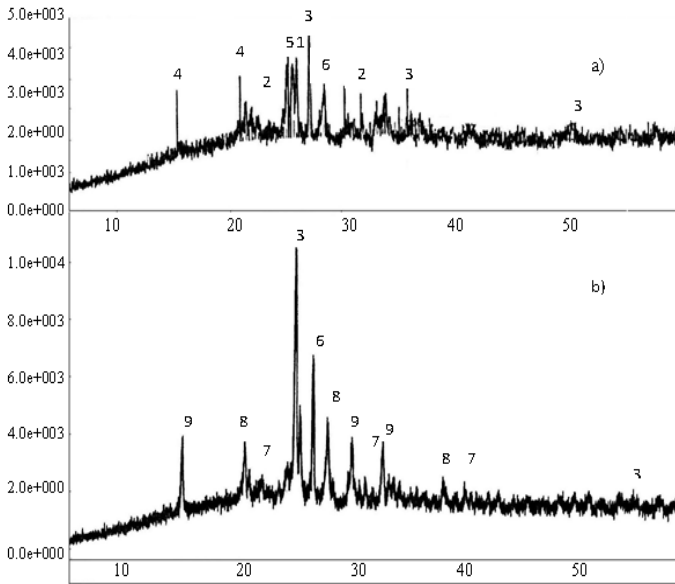


Şəkil 7. a) Termiki oksidləşmiş kobalt filizin- NH_4Cl qarışığı, b) CoO – NH_4Cl -lə qarışığının 265 $^{\circ}\text{C}$ -də alınmış kütləsinin İQ spektrləri

265 $^{\circ}\text{C}$ -də götürülmüş nümunənin rentgenfaza analizi materialda $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$; NH_4CoCl_3 ; CoCl_2 və NH_4Cl -ə xass olan pikləri individuallığını təsdiqləyir.

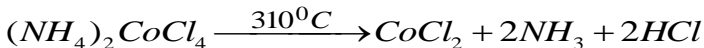
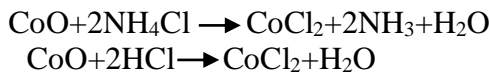
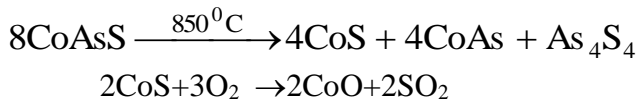
Rentgenoqrammada: 1–andradit, 2–hematit, 3–kvars, 4–klinoklor, 5–kobaltin, 6–albit, 7– CoCl_2 , 8– $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$, 9– $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

CoO və NH_4Cl -dən əmələ gəlmiş kompleksin tərkibi kimyəvi analiz metodu ilə də təsdiqlənmişdir. Kompleks birləşmədə $\text{Co}:\text{Cl}:\text{NH}_4$ -un kütlə payı müvafiq olaraq (%)–lə 17,7:62,1:20,8 olmuşdur. Hesablama yolu ilə tapılmış mol nisbəti $\frac{17,7}{58,93} : \frac{62,1}{35,5} : \frac{20,8}{18} = 0,3:1,75:1,155 = 1:5,83:3,85 \approx 1:6:4$. Alınan nisbət $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ birləşməsinə uyğun gəlir.



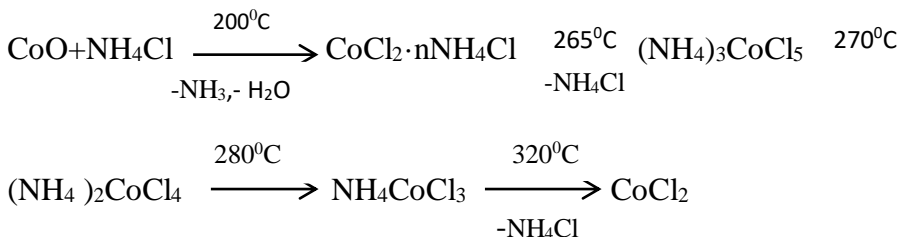
Şəkil 8. İlk oksidləşmiş kobalt filizinin (a) və onun NH_4Cl ilə qarışığının (1:1) 265°C -də emal məhsullarının (b) rentgenoqrammaları verilmişdir.

Kobalt filizinin termiki parçalanması, oksidləşməsi və ammonium xloridlə xlorlaşması reaksiyalarını aşağıdakı kimyəvi tənliklərlə ifadə etmək olar:



Beləliklə, CoS və CoO-ın ammonium xloridlə reaksiyası 190°C-də başlayır. Bu zaman ilk anda $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ tərkibli birləşməsinin alınması ehtimal olunur. Bu halda $n \geq 1$ qəbul edilir, yəni NH_4Cl –in artığı qalır. 240-300°C-də DTA əyrisində (şəkil b) yenidən endoeffekt alınır. Bu şərti olaraq $\text{CoCl}_2 \cdot m\text{NH}_4\text{Cl}$, $m \leq 1$ birləşməsini göstərir.

Kobalt 2-oksidin ammonium xloridlə qarşılıqlı təsirinə ehtimal olunan mexanizmini aşağıdakı ardıcılıqla baş verməsini söyləmək olar.



Bu məlumatlara əsaslanaraq qənaətə gəlmək olar ki, termiki parçalanmış kobalt filizinin emalı üçün məqsədli və sərfəli sayılan reagent NH_4Cl ola bilər. Bu reagentlə filizdəki kobaltı 200-320°C temperaturda xloridli duz formasına keçirmək olar.

Sonrakı tədqiqat işlərində kobaltlı ammonyaklı yanığın turşulaşmış suda həll edilməsi nəticəsində məhlulda keçmiş kobaltın hidrolitik çökmə üsulu ilə As, Fe, Al, Mn və Mg kimi qarışıqlardan ayrılması tədqiq edilmişdir. Məhlulun pH-ın 4,5-6 aralığında Al və Fe kobaltlı məhlullardan ayrılır. pH-ın 7-8.5 qiymətində kobaltla zəngin konsentrat alınır. Aparılan tədqiqat işlərinin yekunu olaraq Daşkəsən kobalt filizinin ammonium xloridlə emalı nəticəsində kobaltın çıxarılmasının texnoloji sxemi verilmişdir.

Dördüncü fəsildə kobalt üçün qeyri-ənənəvi xammal növü sayılan Filizçay polimetal sulfid filizinin emalı zamanı əsas komponentlərə (Cu, Zn, Pb) görə texnoloji sxemi dəyişmədən onun çıxarılmasının nəzəri və təcrübi tərəfləri araşdırılmışdır. Sulfid filizinin makrokomponentlərə görə kimyəvi emalının əsas mərhələləri belədir:

- filizin pirrotinləşdirici yanması: temperatura 700-750°C, inert mühit, vaxt-60 dəqiqə.
- Pirrotinləşmiş məhsulun avtoklavda həll olması: temperatura 100-130°C, təzyiq $P_{\text{SO}_2} = 0,25 \text{MPa}$, vaxt=2 saat.

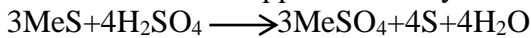
- Avtoklav həllolmadan alınan konsentratın sulfatlaşdırıcı yanma üsulu ilə emalı.

İlkin filiz aşağı tərkibə malikdir (%-lə): Fe-38,99; S-46,50; Zn-5,0; Cu-0,56; Pb-4,2; SiO₂-1,62; As-0,55; Co-0,014. 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 (N₂qazı) adi atmosfer təzyiqi altında 400-900⁰C temperatur intervalında aparılmışdır. Seçilmiş optimal şəraitdə (t=700-750⁰C, vaxt 60 dəq) kükürdsüzləşmə 47,6% olmuşdur. Bu şəraitdə filizdəki kobaltın qaz fazasına keçməsi müşahidə edilmir və kobaltın əsas kütləsi pirrotinləşmiş məhsulun tərkibində qatılaşır. İlkin filizin tərkibində 0,014% kobalt, pirrotinləşmiş məhsulda isə 0,018% kobalt olması müəyyənləşdirilmişdir.

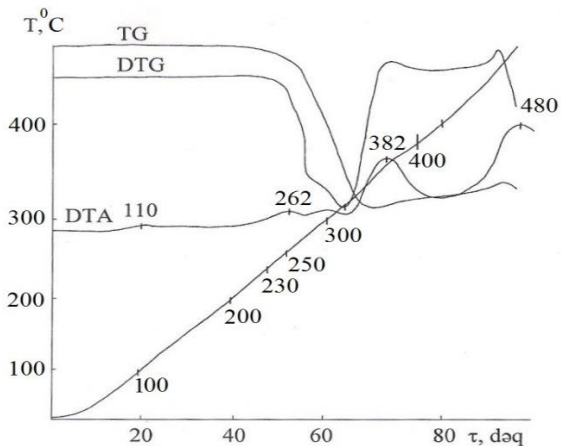
Analiz edilən nümunə 500⁰C-yə kimi qızma sürəti 5 dərəcə/dəq olmaqla aparılmışdır. DTA əyrisində ən böyük effekt 382-480⁰C-də müşahidə olunur. Bu həmin hissədə MeS-ın MeSO₄-a sulfatlaşmasına göstərir.

Sulfatlaşmanın baş vermə xarakterini daha ətraflı izah etmək üçün qeyri-izotermik rejimdə sulfidli kekin qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşmasının derivatoqramması çəkilmişdir (şəkil 9). Derivatoqrammaya görə sulfidli kekin sulfatlaşmasının optimal rejimini seçmək və mexanizmi haqqında fikir söyləmək olar.

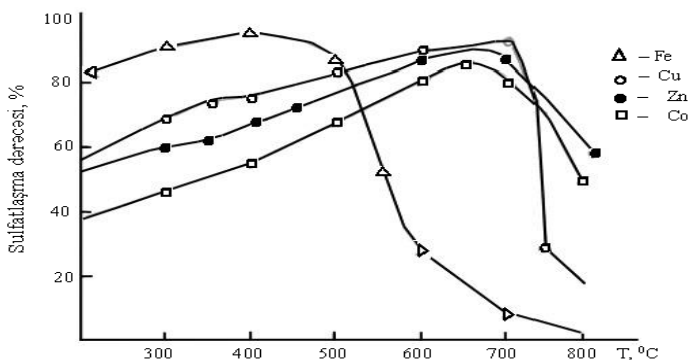


Burada Me= Fe, Zn, Cu və Co –dır. 400⁰C-də götürülmüş nümunə çəkisinin rentgenoqramında dəmir 2-sulfata (d/n-4,78; 3,57; 3,25; 2,40,1,89 A⁰) və qurğuşun(II) sulfata (d/n=4,206;3,779; 3,20; 2,984; 2,098 A⁰) xas olan intensivliklər müşahidə edilir.

Derivatoqramma məlumatlarına əsaslanaraq sulfidli materialın qatı sulfat turşusu ilə müxtəlif temperaturlarda sulfatlaşması tədqiq edilmişdir (şəkil 10).



Şəkil 9. Kobalt tərkibli sulfidli kekin sulfatlaşmasının derivatoqramması



Şəkil 10. Fe, Cu, Zn və Co-ın sulfatlaşma dərəcəsinin temperaturdan asılılığı (dənəvərdə H_2SO_4 -ün kütlə payı 30%, $\tau=1$ saat)

Təcrübələrin aparıldığı ilk temperaturda ($100^{\circ}C$ -də) Fe-ın 80,2; Cu-ın 43,2; Zn-ın 48,06; Co-ın 36,0%-ı sulfatlaşmış olur. Temperaturun sonrakı artımı dəmirin məhlulə çıxımının daha çox artmasına səbəb olur və $350-400^{\circ}C$ daha da intensivləşərək maksimum qiymət alır(95,4%). Bu zaman dəmirin həll olmadan sonrakı qalıqda miqdarı 1,8%-ə düşür. $400^{\circ}C$ -də kobaltın

sulfatlaşma dərəcəsi dəmirlə müqayisədə kiçikdir, təqribən 52%-dir. 450⁰C-dən sonra Cu, Zn,Co-ın sulfatlaşmış kütləsinin suda həll olması artdıqca, dəmirin həll olması azalır. Kobaltlı birləşmənin sulfatlaşması mis və sinkin sulfatlaşmasına oxşar olub 500-680⁰C-də baş verir. Temperatur 650⁰C-dən yuxarı qalxarsa kobaltın sulfatlaşmış kütlədən məhlula çıxımı azalmaqla başlayır. 450⁰C-dən yuxarı dəmirlə birləşməsinin məhlula çıxımı tədricən azalır, 700⁰C-də isə onun məhlula çıxımı 8,9% edir. Bu qanunauyğunluq komponentlərin sulfatlaşmasının sulfat turşusunun qatılığından asılılığında da özünü əks etdirir.

Cədvəl 7.

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 |

Beləliklə qeyri-izotermik şəraitdə çəkilmiş derivatoqrammaya, rentgenfaza analizinin nəticələrinə və təcrübi məlumatlar əsaslanaraq sulfatlaşma prosesinin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək olar: sulfatlaşma temperaturu 650-700⁰C, vaxt 1 saat, turşunun qatılığı 9,2 mol/l. Tapılmış şəraitdə sulfidli materialdan 97-98% mis və sink, 89% kobalt, 91%-ə kimi dəmiri sulfatlaşmış duz formasına keçirmək olar. Sulfatlaşmış kütlənin suda həll olması Co, Cu, Zn-ın məhlula yüksək çıxımını təmin edir.

NƏTİCƏLƏR

1. Daşkəsən kobalt filizinin tərkibindəki mineralların aşınmasını öyrənməklə onun tərkibindəki kobaltın müvafiq birləşmələr şəklində çıxarılmasını təmin edən sistemətik tədqiqatlar aparılmışdır.
2. Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə kobalt filizinin kimyəvi və mineroloji tərkibi tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, onun tərkibində kimyəvi emala çətin məruz qalan minerallar: klinoxlor, eritrin, kobaltin, andradit, hematit, analsin toplanmışdır.
3. Kobalt filizinin mineral turşularda (H_2SO_4 , HCl) həll olmasının kinetik tədqiqatları aparılmışdır. Prosesin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Turşunun qatılığı, məhlulun temperaturu, vaxt və s. faktorlar öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, mineral turşuların təsiri filizdəki kobaltlı mineralların kristal qəfəsini tam dağıda bilmir.
4. Xam kobalt filizinin qatı sulfat turşusu ilə sulfatlaşması nəzəri və praktik cəhətdən öyrənilmişdir. Sulfatlaşdırıcı yanma zamanı filizdə baş vermiş bəzi mineroloji dəyişikliklər nəticəsində kobaltın qismən suda həll olan birləşmə formasına keçməsi müəyyən olmuşdur. Termiki və rentgenfaza analizlərinin nəticəsinə görə məlum olmuşdur ki, $650-700^{\circ}C$ –də filizdəki kobaltın və klinoxlor minerallarının sulfatlaşdırıcı yanmağa məruz qaldığı halda, andradit mineralının isə tam sulfatlaşması baş vermir. $700^{\circ}C$ -də sulfatlaşmış kütləni $90^{\circ}C$ -də, 1saat müddətində suda həll etdikdə məhlulə $85,52\%$ Co və $1,5\%$ Fe keçmiş olur.
5. Filizdəki kobaltın mineralının termiki parçalanmasının kinetik qanunauyğunluğu öyrənilmişdir. Simleks metodu ilə təyin olunan kinetik parametrlər (n, K) ($n > 1$) və aktivləşmə enerjisinin qiymətinin $236,5$ kc/mol olması kobaltın mineralının termiki parçalanmasının $973-1123K$ temperatur intervalında kinetik sahədə getməsinə dəlalət edir və parçalanma CoS , $CoAs$, As_4S_8 birləşmələrinin əmələ gəlmə reaksiyası ilə limitləşir.

6. Termiki oksidləşmiş kobalt filizinin tərkibindəki birləşmələrin NH_4Cl ilə xlorlaşması zamanı bərk fazada getməsi mümkün olan reaksiyaların termodinamiki ehtimalı müəyyən edilmiş, fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə kimyası aydınlaşdırılmışdır. Filizin termooksidləşməsi və temperaturdan asılı olaraq NH_4Cl ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gələn məhsulların çevrilmə sırası verilmişdir.
7. Kolçedan-polimetal sulfid filizinin emal məhsullarından kobaltın qatılaraq çıxarılmasının nəzəri və təcrübi tərəfləri araşdırılmış və komponentlərin (Fe, Cu, Zn, Co) temperaturdan asılı olaraq sulfatlaşma dərəcəsinə görə prosesin optimal şəraiti (temperatur – $650-700^\circ\text{C}$, vaxt 1 saat, turşunun qatılığı $9,2 \text{ mol/l}$) müəyyən edilmişdir. Tapılmış şəraitdə kekdəki mis, sink 97-98%, kobalt 89%, dəmir isə 9% -ə kimi sulfatlaşmış olur.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur:

1. Yusifova N.V. Kolçedan-polimetal filizindən kobaltın çıxarılması /Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91 illik yubileyinə həsr olunmuş XXI əsrdə Ekologiya və Torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri. III Respublika elmi konfransı. – Bakı: – 7–8 may, – 2014.– s.111.
2. Heydarov, A.A., Yusifova, N.V. Extraction of cobalt from final tailings of ore-processing plant //International Symposium “Environmental and Engineering Aspects for Sustainable Living”. Euro hannover 2015. –Germany. – 1–2 december. – 2015. – p.31.
3. Heydərov, A.Ə., Əhmədov, M.M., Yusifova, N.V, Vəliyev, B.S, Qurbanzadə, A.X, Mahmudov, M.K, Behbudova, S.K. Kobalt tərkibli keklərin sulfat turşusu ilə sulfatlaşmasının tədqiqi //Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. –Bakı: – oktyabr, – 2015. – s.92.
4. Heydərov, A.Ə., Yusifova, N.V. Kobalttərkibli Daşkəsən filizinin emalı // Ümummilli Lider Heydər Əliyevinanadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” IX Respublika Elmi Konfransının materialları. – Bakı: – 6-7 may. – 2015. – s.58.
5. Heydərov, A.Ə. Tərkibində kobalt olan əlvan metallı kekin sulfatlaşmasının tədqiqi / A.Ə.Heydərov, N.V.Yusifova, M.M.Əhmədov // Kimya Problemləri Jurnalı, – Bakı: – 2015. №3(13), – s.262.
6. Yusifova, N.V. Extraction of cobalt at complex processing of non-traditional cobalt-containing raw material /N.V.Yusifova, A.A.Heydarov, B.S.Valiyev, M.M.Ahmadov[etal.] //Chemical problems. – Baku: – 2015. v.1, – p.69-73.
7. Гейдаров, А.А., Юсифова, Н.В, Калантарова, С.Х. Исследование извлечения кобальта из сульфоарсенидных кобальтовых руд Дашкесанского месторождения //

- Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Семенова Н.Н. – Екатеринбург: – 27–29 апреля, – 2016. – с.399-400.
8. Gaydarov, A.A. Research of leaching conditions of cobalt from high-silica contained cobalt ores with mineral acids / A.A.Gaydarov, N.V. Yusifova // *Azerbaijan Chemical Journal*, –Baku: – 2016. №2, –s.32-38.
 9. Юсифова, Н.В., Гейдаров, А.А., Пашаджанов, А.М. Кобальтовое месторождение Дашкесана // *Июльские научные чтения. Сборник научных трудов по материалам Международных научно-практических конференций*. – Смоленск: – 31 июля, – 2017. – с.118.
 10. Юсифова, Н.В. Получение кобальта из сульфоарсенидных руд использованием процессов обжига с хлоридом аммония и выщелачивания/ Н.В. Юсифова, А.А.Гейдаров, А.М.Пашаджанов [и др.] // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2018. №1, – с.58- 63.
 11. Yusifova, N.V. Kinetics of thermal decomposition of Dashkasan cobalt ore /N.V.Yusifova, A.A.Heydarov, A.M. Pasajnov // *Chemical problems*. – Baku: – 2018. №1,– p.205-209.
 12. Yusifova, N.V. Determination of parametrs of cobalt mineral thermal decomposition process/ N.V.Yusifova, A.A.Heydarov, A.M. Pasajnov//*Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “kimyanın aktual problemləri” XII Beynəlxalq Elmi Konfransı*.Bakı.2018. s.246.
 13. Юсифова, Н.В., Исследование переработки кобальтовых руд месторождения Дашкесан/ Н.В.Юсифова, А.А.Гейдаров, А.М.Пашаджанов // *Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransı*. Bakı:-2018.s.103.

14. Юсифова, Н.В., Гейдаров А.А., Пашаджанов А.М. Исследования по разработке способа извлечения кобальта из кобальтовой руды / Н.В.Юсифова, А.А.Гейдаров, А.М.Пашаджанов // Металлы,– Москва: – 2019. №2, – с.11-17.
15. Yusifova, N.V. Thermodynamic parameters of processing cobalt-containing ores and of investigation of conditions of separation cobalt from solution / N.V. Yusifova // Azerb Chem. Journal. – Baku: –2019. No3, – p.88-93
16. Yusifova N.V. Kobalt tərkibli filizin kombinəedilmiş üsullarla emalı // Elmi Əsərlər, Azərbaycan Texniki Universiteti, 2019, №3,s.191-196.



Dissertasiyanın müdafiəsi 03 fevral 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰ AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən 2303.01 - "Qeyri-üzvi kimya" ixtisasları üzrə yaradılan BED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 11.

Dissertasiya ilə AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 29 dekabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcmi: 35966

Tiraj: 100