



## ТЕХНОЛОГИК ЭРИТМАЛАРНИ ҚАЙТА ИШЛАШДА ОЛИНГАН МИС (СНО'КМА)НИ СУЛФАТ КИСЛОТАСИ БИЛАН ТАНЛАБ ЭРИТИШ ВА УНДАН МИСНИ СЕМЕНТАТСИЯЛАШ

**Boltayev O.N.** – PhD., Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali, E\_mail:[boss.olmos@mail.ru](mailto:boss.olmos@mail.ru)

**Annotatsiya.** Jahonda mis ishlab chiqarish va uning iste'moli tahlili jadal o'sishini ko'rsatmoqda, agar XX asrning boshlarida mis ishlab chiqarish 0,4 mln. tonnadan sal ko'proq bo'lgan bo'lsa, XXI asrning boshlarida u 21 mln tonnadan oshdi. Shu bilan birga, ruda tarkibidagi mis miqdorining o'tgan asrdagi 0,5-5 % dan hozirgi vaqtda 0,20-0,40 % gacha kamayishi xomashyodan kompleks foydalanishni oshirishga, metallurgik ishlab chiqarishining texnogen chiqindilaridan foydalangan holda resurs va energiya tejankor texnologiyalarni qo'llashga, fanni ishlab chiqarish bilan integratsiyalashga alohida e'tibor qaratish bugungi kunning dolzarb mavzusi hisoblanadi. Shu munosabat bilan, rivojlangan davlatlarda mis sanoati texnogen chiqindilari tarkibidan qimmatli komponentlarni ajratib olib, xomashyo bazasini sezilarli kengaytirishga imkon beradigan yangi texnologiyalar alohida ahamiyatga ega.

**Kalit so'zlar:** tanlab eritish, sulfat kislota, gidrometallurgiya, temir, mis kuporos, texnologik eritma, kukun.

## СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ (ОСАДКА), ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЦЕМЕНТАЦИЯ МЕДИ ИЗ НЕЕ

**Болтаев О.Н.** – PhD., Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета, E\_mail:[boss.olmos@mail.ru](mailto:boss.olmos@mail.ru)

**Аннотация.** Анализ мирового потребления и производства меди показывает интенсивный рост, если в начале XX века производилось более 0,4 млн. тонн меди, то в начале XXI века ее производство составило уже более 21 млн тонн. Вместе с тем, снижение содержания меди в руде от 0,5-5 % в прошлом столетии до 0,20-0,40 % в настоящее время требует особого внимания на повышение комплексности использования сырья, применения ресурсо- и энергосберегающей технологии с использованием техногенных образований металлургического производства, интеграции науки с производством, что является актуальной темой сегодняшнего дня. В связи с этим, в развитых странах особое значение имеют новые технологии позволяющие извлечь ценные компоненты из состава отходов медной промышленности и в значительной степени расширить сырьевую базу.

**Ключевые слова:** выщелачивание, никель, гидрометаллургия, железа, медный купорос, технологический раствор, порошок.

## SELECTIVE DISSOLUTION OF COPPER (SEDIMENT) OBTAINED DURING PROCESSING OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS WITH SULFURIC ACID AND CEMENTATION OF COPPER FROM IT

**Baltaev O.N.** - PhD., Almalyk Branch of Tashkent State Technical University, E\_mail:[boss.olmos@mail.ru](mailto:boss.olmos@mail.ru)

**Annotation.** An analysis of the world consumption and production of copper shows an intensive growth, if at the beginning of the 20th century more than 0.4 million tons of copper were produced, then at the beginning of the 21st century its production amounted to more than 21 million tons. At the same time, the reduction of copper content in ore from 0.5-5% in the last century to 0.20-0.40% at the present time requires special attention to increase the complexity of the use of copper, the use of resource- and energy-saving technology



using technogenic formations. metallurgical production, integration of science with production, which is an actual topic of today. In this regard, in developed countries, new technologies are of particular importance, which make it possible to extract components from the waste composition of the copper industry and will significantly expand the raw material base.

**Key words:** copper sulfate, leaching, nickel, hydrometallurgy, iron, copper sulfate, technological solution, powder.

**Kirish.** Mualliflar [1] ishida ikki va ko'p komponentli suvli eritmalardan kimyoviy cho'ktiruvchi agent sifatida  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yordamida mis (II) va nikel (II) ionlarini tozalashda pH muhit va dastlabki konsentratsiyaning ta'sirlari o'rganilgan. Dastlab ikki komponentli suvli eritmaning boshlang'ich konsentratsiyasi 500 mg/l li va Cu (II) va Ni (II) ionlari saqlagan boshlang'ich konsentratsiyasi 50 va 500 mg/l li ko'p komponentli suvli eritma tayyorlab olingan. Cho'ktirish xona haroratida eritmani 300 aylana/min aralashtirish orqali 5 minut davomida davriy ravishda olib borildi va cho'kma hosil bo'lgan. Olingan cho'kma eritmadan filtrlash yo'li bilan ajratilgan

Mis konsentratlarini pirometallurgik qayta ishlash jarayonida bir qancha chiqindilar (gazsimon, qattiq va suyuq) hosil bo'ladi. Birlamchi eritish zavodining oqova suvlari kislotali polimetallik eritma bo'lib, sulfat kislotaning o'rtacha va yuqori konsentratsiyasi bilan ajralib turadi. Bundan tashqari ular, odatda, Cu va Ni kabi katta miqdordagi qimmatbaho metallarni, shuningdek, Pb, Zn, Fe, As, Sb, Bi va boshqa metall aralashmalarini o'z ichiga oladi. Shuning uchun kislotali polimetallik suvli eritmalardan qimmatbaho metallarni ajratib olish har bir zavod uchun katta ahamiyatga ega. Metallarni kaustik soda bilan neytrallab, differensial cho'ktirish jarayoni qayta ishlashning alternativ yechimi bo'lib, bunda u o'zining oddiyligi, samaradorligi va texnik xizmat ko'rsatishga kam sarf xarajat talab etilishi va ishonchiligi bilan ajralib turishi aniqlangan [2].

Mis saqlagan oqova suvlarni temir kukuni bilan tozalash usuli [3] ishda ko'rib chiqilgan. Bir qator texnologik jarayonlarda hosil bo'ladigan pH muhiti 2-3 bo'lgan oqova suvlarda temir kukunini mis ionlari bilan dispergirlash va aralashtirishdek yangi texnologiya taklif etilgan. Tadqiqotlarda yuqori tezlikdagi kavitator-dispergatorlar qo'llanilib, ularning ish unumdorligini taqqoslash uchun standart laboratoriya aralashtirgichi bilan solishtirilib ko'rilgan bo'lib, aralashtirishning bir qancha parametrlarining misni ekstraksiyalash jarayoniga bog'liqliklari ham o'rganilgan.

Mualliflar [4] ishida hosil bo'ladigan mis nanozarrachalarining turg'unligi va morfologiyasiga ta'sir etuvchi bir qancha muhim faktorlar (mis birikmalarining kompleks redoks-potensial, tiklovchi, stabilizatorlar, pH va boshqalar) ko'rsatilgan.

Temirning to'liq oksidlanishidan so'ng temir birikmalari va silikatlarini CaO bilan cho'ktirish [5] ishda olib borilgan. Sementatsiyalashdan so'ng esa nikel, kobalt va mis sulfatlari saqlagan tiniq eritma va cho'kindidagi temir birikmalari silikatlaridan ajratilgan.

Metall tarkibli eritmalardan metallarni selektiv ravishda ajratib olish usullarini ko'rib chiqish, hozirgi kunda turli xil korxonalar xususan mis eritish zavodi kuporos sexidan chiqayotgan texnologik eritmalardan metallarni selektiv ravishda ajratib olishni imkoni o'rganilgan [6].

Texnologik eritmalarni ohak yordamida qayta ishlashda gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) va rangli metallar gidroksidlari (asosan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , ma'lum miqdorda  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) dan iborat cho'kma hosil bo'ladi. Yuqorida (3-bob) keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinadiki, sulfat kislotasi cho'ktirilgan mahsulotni tanlab eritishga ko'proq mos keladi. Sulfat kislotasi oksidlangan minerallar (Meo) va rangli metallar gidroksidlari uchun yaxshi erituvchi hisoblanadi. Sulfat kislotasi tannarxining arzonligi va gidrometallurgik apparaturalarni yemirish qobiliyati nisbatan pastligi bilan ajralib turadi, bundan tashqari «Olmaliq KMK» AJ da chiqindi gazlardan sulfat kislotasi ishlab chiqariladi.

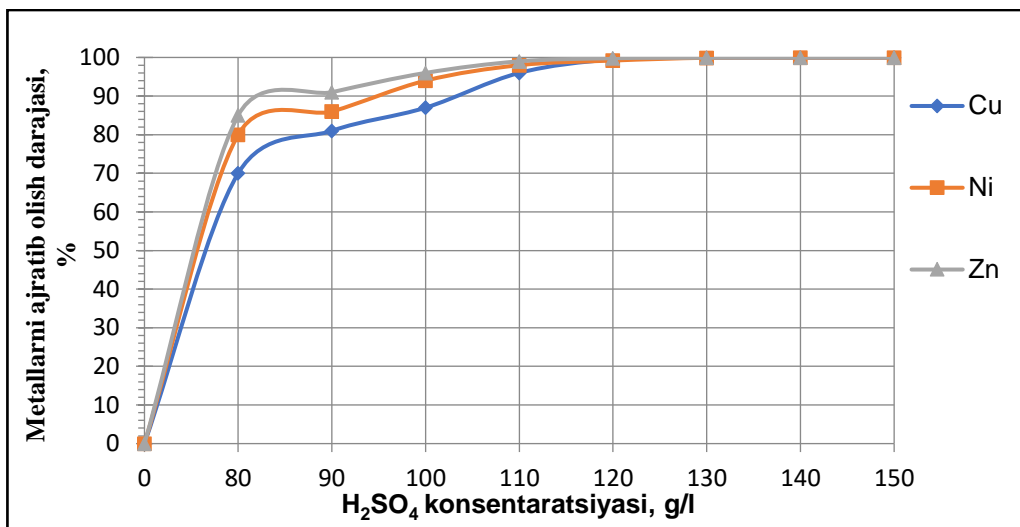
Sulfat kislotali eritmalarda mis gidroksidlarining eruvchanlik termodinamikasi (3.24-reaksiya) mis tarkibli cho'kmalarni tanlab eritish jarayonini jarayon davomiyligi, harorati va

erituvchi konsentratsiyasiga bog'liq holda o'rganish uchun asos bo'lib xizmat qildi. Bundan tashqari metallarning to'liq erishini ta'minlash maqsadida dastlabki xomashyo kompleks tavsifini hisobga olgan holda sulfat kislotali eritmalarda Cu, Zn, Ni va boshqa yo'ldosh metallar xossalarini tadqiq qilish muhim hisoblanadi.

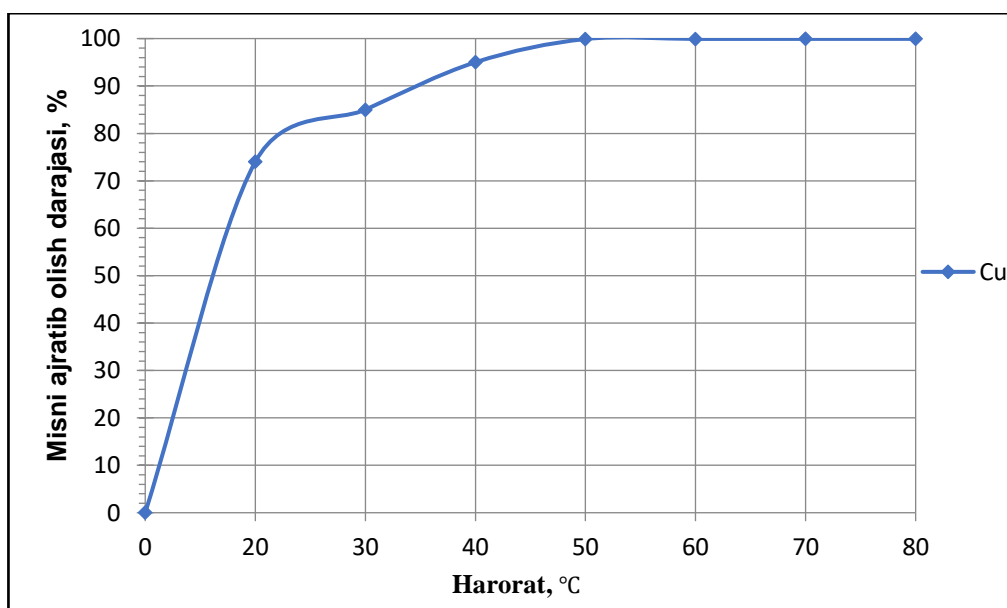
Sulfat kislotasi cho'kmalarini tanlab eritishda yuqorida keltirilgan reaksiyalar bilan bir qatorda, gidroksid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ )lar ishtirokida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:



Cho'kma tarkibidan misni tanlab eritish darajasi sulfat kislotasi konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi (1- rasmga qarang).



**1-rasm. Metallarni ajratib olish darajasining kislota konsentratsiyasiga bog'liqligi (tajriba sharoiti:  $t=50^\circ\text{C}$ ,  $S:Q=4:1$ , aralashtirish tezligi – 150- aylana/min).**



**2-rasm. Metallarni eritmaga o'tish darajasining haroratga bog'liqligi (tajriba sharoiti:  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  –125-130 g/l,  $\tau=0,5$  soat,  $S:Q=4:1$ , aralashtirish tezligi 150 ayl/min.**



Tajribalar natijalaridan ko'rinadiki, sulfat kislotaning optimal konsentratsiyasi 125 - 130 g/l ni tashkil etadi.

Harorat ko'tarilganda eritmadan mis ajratib olishning sezilarli ortishi kuzatiladi. Tanlab eritish davomiyligi 0,5 soat, harorat 25°C bo'lganda 97 % mis eriydi, harorat 50°C bo'lganda esa 99,93 % mis eriydi.

Misning ajralish darajasining haroratga bog'liqligi keltirilgan (2-rasmga qarang). Cho'kmani tanlab eritishda (Q:S=1:4) misni ajratib olish darajasi harorat 50°C bo'lganda sulfat kislota konsentratsiyasi va jarayon davomiyligiga bog'liq (1-jadvalga qarang).

Tajriba ishlarining keltirilgan natijalari shuni ko'rsatadiki, mahsulotni sulfat kislotasi eritmasi bilan tanlab eritishda misning eritmaga o'tishi reaksiya so'ngida 99,6 % ga yetadi, so'ngra esa jarayonning davomiyligiga proporsional ravishda pasayadi.

**1-jadval**

**Cho'kmani sulfat kislotasi bilan tanlab eritishdan keyingi olingan eritma tarkibi  
(davomiylilik-30 min, harorat-50°C)**

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsentratsiyasi, g/l	Eritma tarkibi, g/l		
	Cu	Ni	Zn
80	47,6	1,393	0,198
90	55,1	1,365	0,205
100	60,16	1,488	0,211
110	65,28	1,541	0,218
120	66,98	1,564	0,220
130	67,94	1,582	0,220
140	67,95	1,583	0,221
150	67,955	1,588	0,221

Mahsulot tarkibidan 130 g/l konsentratsiyali sulfat kislotasi bilan misni tanlab eritishga jarayon davomiyligining ta'sirini o'rganish bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, jarayon boshlanishida (20 min. gacha) misning eritmaga o'tishi jadal kechadi, 30-60 min dan so'ng esa tanlab eritish jarayonida dinamik muvozanat yuzaga keladi (3-rasmga qarang).

Berilgan ko'pgina kimyoviy reaksiyalar tezligi hamda diffuziyasi haroratga mos ravishda ortadi. Harorat ortishi bilan mis, nikel va ruxning eritmadagi konsentratsiyasining sekinlik bilan ortishi kuzatiladi. Biroq harorat 40°C ga yetgandan boshlab, jarayon davomiyligi uzayishi bilan mis, nikel va ruxni ajratib olish darajasining jadal ortishi kuzatiladi (2-rasm). Bu holat yuqori haroratlarda CuSO<sub>4</sub> katta tezlikda hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Gips cho'kma ko'rinishida qoladi.

Eritmaga metallar ajralish darajasining vaqtga bog'liqligidan shu ko'rinadiki, sulfat kislotaning konsentratsiyasi 130 g/l, t= 50°C, S:Q=4:1, aralashtirish tezligi 150 aylana/min ni tashkil etganda metallarni eritish davomiyligining optimal qiymati 25-30 min.ni tashkil etdi, bunda misning eritmaga o'tish darajasi 99,6 % ni tashkil etdi (3-rasmga qarang).

Shunday qilib, texnologik eritmalarni qayta ishlashdan olingan cho'kmadan metall birikmalarini tanlab eritishning quyidagi optimal sharoiti aniqlandi: sulfat kislotasining konsentratsiyasi 125-130 g/l, harorat 45-50°C, tajriba davomiyligi 0,5 soat, S:Q=4:1, aralashtirish tezligi 150 aylana/min. Bunday holatlarda misning eritmaga ajralish darajasi 99,6 % ni tashkil etadi.

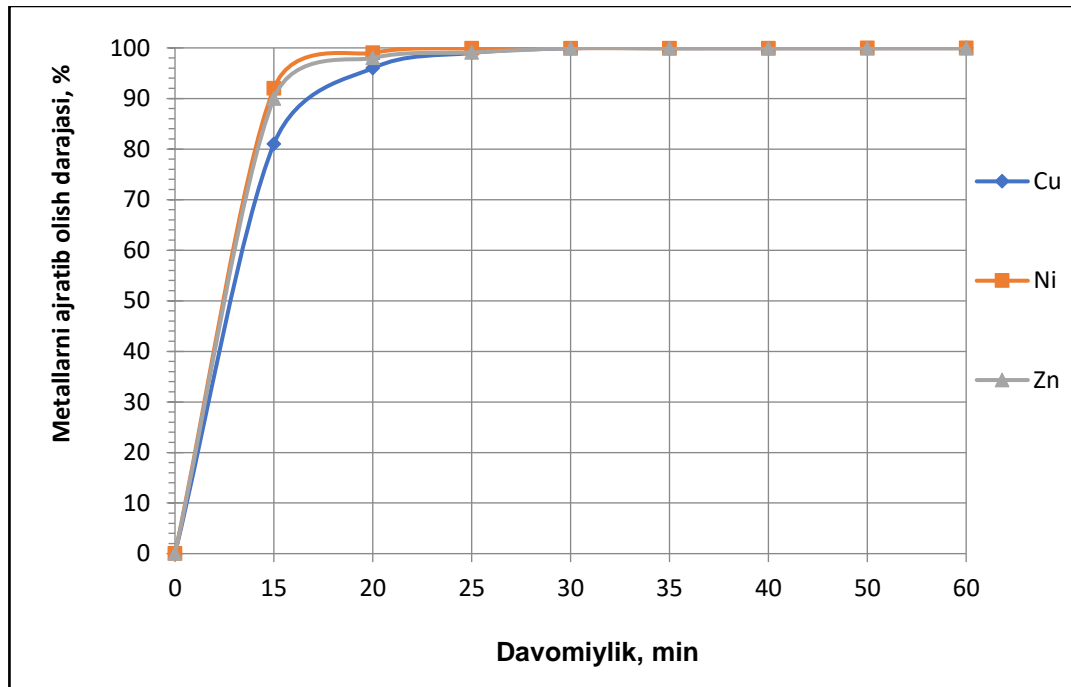
Shunday qilib, texnologik eritmalarni qayta ishlashdan olingan cho'kmadan misni sulfat kislotasi bilan tanlab eritish mazkur texnologiyaning ekologik xavfsizligini ta'minlaydi:

1. Texnologik eritmalarni qayta ishlashda sulfat kislotali tanlab eritish gipsdan metallarni ajratib olish va kompleks qayta ishlashni ta'minlaydi.

2. Tanlab eritish davomiyligi 0,5 soat, sulfat kislota konsentratsiyasi 125-130 g/l bo'lganda optimal hisoblanadi. Misning eritmaga ajralish darajasi 99,6 % ni tashkil etadi.

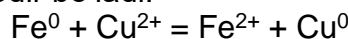
### Eritmadan misni sementatsiya usulida cho'ktirish

Eritmalardan yuqori konsentratsiyadagi misni ajratib olish uchun elektroekstraksiya va sementatsiyalash metodlari tavsiya etiladi. Bugungi kunda jahon bozorida mis kukuniga talab yuqori bo'lganligi sababli misni sementatsiyalash bilan kukun holatida olish metodi tanlandi.



3-rasm. Metallarni eritmaga o'tish darajasining jarayon davomiyligiga bog'liqligi (tajriba sharoiti:  $C_{H_2SO_4}$  –125-130 g/l,  $t= 50^{\circ}C$ , S:Q=4:1, aralashtirish tezligi 150 ayl/min).

Tajribada gipsli cho'kmani sulfat kislota bilan tanlab eritishdan olingan xona haroratida (20-25°C) misning konsentratsiyasi 75 g/l bo'lgan eritmadan foydalanildi. Eritmalardan misni kukun holatida cho'ktirish 30-100°C harorat oralig'ida olib borildi. Temir bo'lagi bilan 30, 60, 90 daqiqa davomida aralashtirgich yordamida aralashtirildi. Jarayonda quyidagicha o'rin olish reaksiyasi sodir bo'ladi:



So'ngra eritmalar xona haroratiga qadar sovitildi. Eritmalar tindirilib, dekantatsiya qilindi. Olingan cho'kmalar havosiz sharoitda filtrlandi. Hosil bo'lgan misli cho'kma atseton ( $CH_3OCH_3$ ) bilan aralashtirilib yuvildi. So'ngra filtrlanib, disstillangan suv bilan 3 martadan yuvildi. Olingan qoldiq quritilib, chinni hovonchada yaxshilab maydalandi. Olingan natijalar tahlil qilinganida mis metalini ajralish darajasi harorat va vaqtga bog'liq holatda 55,56 % - 99,64 % ni tashkil etdi. Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, optimal harorat 90°C va vaqt 90 daqiqani tashkil etdi hamda misning ajralish darajasi 99,15 % (100°C da 99,64 %)ni tashkil qildi. YA'ni 90°C dan yuqori haroratda suvning bug' fazaga o'tish holati ko'payadi, bu esa o'z navbatida temir sulfat kristallarini mis kukuni tarkibiga qo'shilib, mahsulot sifatining pasayishiga olib keladi. Jarayonda hosil bo'lgan chiqindilar temir sulfat ( $FeSO_4$ ) eritmasi (temir kuporos olishga) va atseton eritmasi ( $CH_3OCH_3$ ) jarayonga qaytariladi. Tajriba natijalari 2, 3-jadvallarda va 4, 5-rasmlarda keltirilgan.



2-jadval.

Eritmadan misni sementatsiyalash darajasining haroratga bog'liqligi (jarayon davomiyligi 30, 60, 90 min)

Harorat, °C	Davomiylilik, min		
	30	60	90
30	55,56	59,87	63,43
40	57,60	62,29	70,80
50	61,84	68,30	79,23
60	66,43	78,78	88,68
70	76,70	84,65	94,12
80	83,91	87,75	96,37
90	86,86	95,90	99,15
100	91,28	97,68	99,64

3-jadval.

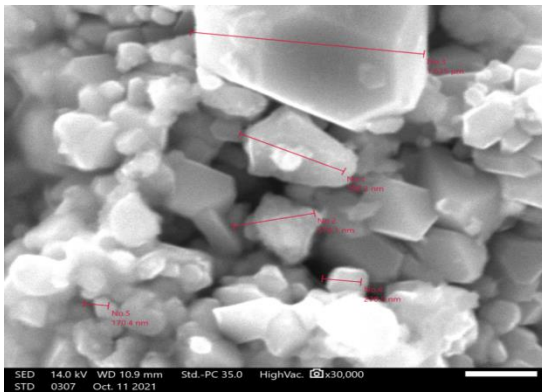
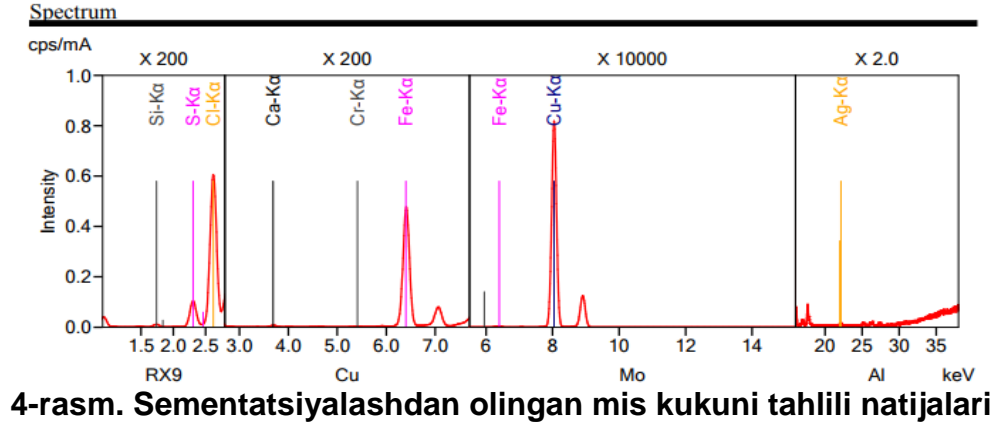
Mis kukuni zarrachalari o'lchamlarining haroratga bog'liqligi  
(davomiylilik 90 min bo'lganda)

№	Harorat, °C	Mis kukuni zarrachalari o'lchami va miqdori, %			
		<20 mkm	20-40 mkm	40-100 mkm	100< mkm
1	30	5	12	18	65
2	40	12	18	25	45
3	50	28	27	26	19
4	60	37	25	20	18
5	70	60	17	20	3
6	80	65	16	15	4
7	90	86	10	3	1
8	100	86	9	4	1

Sementatsiya jarayonida mis kukuni zarrachalari o'lchamlarining haroratga bog'liqligi shuni ko'rsatadiki, 30°C haroratda 100 mkm dan yirik zarrachalarning miqdori 90 % dan ortiqni tashkil etadi. Harorat ortishi bilan zarrachalar kichiklashib borib, 90°C da 20 mkm dan kichik zarrachalar miqdori 90 % ga yaqinni tashkil etadi

Analyzed result(FP method)

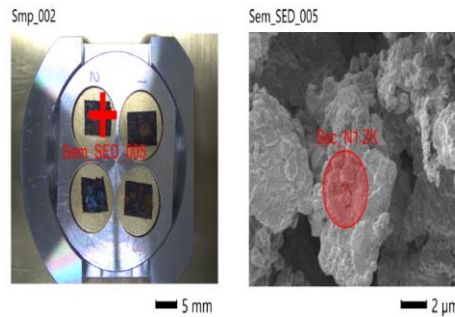
No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	0.569	mass%	0.0012	0.0002	0.0006
2	Si	0.0798	mass%	0.0016	0.0021	0.0062
3	S	0.183	mass%	0.0010	0.0004	0.0013
4	Ca	0.0639	mass%	0.0020	0.0026	0.0078
5	Cr	0.0042	mass%	0.0002	0.0004	0.0013
6	Fe	0.443	mass%	0.0049	0.0069	0.0208
7	Cu	98.3	mass%	0.0374	0.0002	0.0007
8	Zr	0.368	mass%	0.0062	0.0024	0.0071
9	Ag	0.0060	mass%	0.0008	0.0011	0.0034



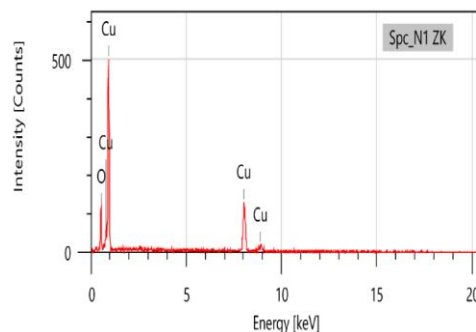
**5-rasm. Mis kukuning skanerlovchi elektron mikroskopdagi tasviri (x30000)**



**6-rasm. Mis kukuning skanerlovchi elektron mikroskopdagi tasviri (x7500)**



Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	20.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 8000
Process time	T3
Measurement detector	First
Live time	30.00 seconds
Real time	30.58 seconds
Dead time	2.00 %
Count rate	358.00 CPS



Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_N1 ZK	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	15.42±0.63	42.01±1.71
Cu	K	84.58±2.56	57.99±1.75
Total		100.00	100.00

Spc\_N1 ZK Fitting ratio 0.1115

**7-rasm. Mis kukuning skanerlovchi elektron mikroskopik - energodispersion tasviri**



Mis kukuning rentgen spektroskopik va skanerlovchi elektron mikroskopik tahlili shuni ko'rsatdiki, nikeldan tozalangan mis saqlagan eritmadan sementatsiya usuli bilan olingan mis kukuni 98,3 % ni tashkil etdi.

Kukun zarrachalari o'lchamlari energodispersion qurilmali skanerlovchi elektron mikroskop JSM-IT 200 JEOL (Yaponiya) yordamida o'rganildi.

Misni temir bo'laklari bilan sementatsiyalash jarayonida kukun zarrachalarining o'lchamlari va jarayon tezligining maqbul sharoitlari aniqlandi: 90°C haroratda olingan kukun zarrachalari o'lchamlari yetarlicha maydalikda tushishi kuzatildi

#### Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

- [1]. Halid Junuzović, Sabina Begić, Amra Selimović, Abdel Đozić, Ramzija Cvrk, Melisa Ahmetović. Efficiency of Carbonate Precipitation and Removal of Copper and Nickel Ions from their Monocomponent and Two-component Aqueous Solutions // This work is licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International License. International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology. November 2019, Volume-6, Issue-6, pp 11–15.
- [2]. I. Giannopoulou, Dimitrios. Pnias article Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions // Hydrometallurgy, 2008, volume 90, pp 137–146.
- [3]. В.А.Миронов, А.Ю.Шишкин, А.В.Поляков, Ю.К.Трейс. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 1. с. 97–102.
- [4]. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю. и Чернова Р.К. /. Химические способы получения наночастиц меди. // Казань. Республика Татарстан. Россия. ©Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №1103. с. 103-113.
- [5]. Фомченко Н.В., Муравьев М.И. Получение меди и никеля из металлургических отходов с применением ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов. Журнал: Прикладная биохимия и микробиология, 2015, том 51, № 4, с. 371–376.
- [6]. Samadov, A.U., Boltayev, O.N. (2020). Mis kuporosi ishlab chiqarishda hosil bo'ladigan texnologik eritmalarni qayta ishlash. Студенческий вестник, (8-3),94-99