

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

Смағұлова Айғаным

Сапибекова Айнела

Тойлыбеков Султан

Қиын байытылатын поликомпонентті кендерден мысты бөліп алуға әсер ететін
факторларды зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070900 – Metallургия мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:

МПЖжАМТ кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., тех. ғыл.канд,

Чепуштанова Т.А

« _____ » _____ 2020 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Қиын байытылатын поликомпонентті кендерден мысты бөліп
алуға әсер ететін факторларды зерттеу»

5B070900 – Metallургия мамандығы

Орындағандар: Смағулова А.,
Сапиебекова А., Тойлыбеков С.
Ғылыми жетекші
ассистент профессор, Ph.D.

Мамырбаева К.К
« _____ » _____ 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өндірістік инженерия институты

Кафедра: Metallургиялық процестер және арнайы материалдар

5B070900 – Metallургия

БЕКІТЕМІН: МПЖЖАМТ
кафедрасының меңгерушісі
қауымд. проф., Ph.D., техн.ғыл.
канд.

_____ Чепуштанова Т.А
« ____ » _____ 2020 ж

ТАПСЫРМА

Дипломдық жұмысты орындауға

Білім алушы: Смагулова А., Сапиебекова А., Тойлыбеков С.

Тақырып: Қиын байытылатын поликомпонентті кендерден мысты бөліп алуға әсер ететін факторларды зерттеу

Университет Ректорының 2020 жылғы "27" қаңтардағы №762–б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : «30» мамыр 2020 г.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Құрамында мыс бар поликомпонентті кенлер

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) көп компонентті мыс кендерін тұз және күкірт қышқылдарымен шаймалау;

б) поликомпонентті мыс кендерінің Lix және Acorga экстрагенттерімен эцстракциялау шарттарын зерттеу;

в) өмір тіршілік қауіпсіздігі және еңбек қорғау сұрақтары;

г) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

Жұмыстың тақырыбы бойынша қорытындыны қоса 20 слайд.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 56 атаудан тұрады

Дипломдық жұмысты даярлау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, дайындалатын сұрақтардың тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге өткізу мерзімі	Ескерту
Кіріспе	8.02.2020 ж.	
Аналитикалық бөлім	22.02. 2020 ж.	
Тәжірибелік бөлім	16.03. 2020 ж.	
Экономикалық бөлім	5.04. 2020 ж.	
Еңбекті қорғау	12.04. 2020 ж.	
Қорытынды	19.04. 2020 ж.	
Қалып бақылау	26.04.2020 ж.	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	Ассистент профессор, Ph.D. К.К. Мамырбаева		
Еңбекті қорғау	Ассистент профессор, Ph.D. К.К. Мамырбаева		
Норма бақылау	Сениор–лектор, т.ғ.к. С.С. Қоңыратбекова		

Ғылыми жетекші _____ Мамырбаева К.К.

Студент тапсырманы орындауға алды _____ Сапибекова А.З

_____ Смағулова А.Е

_____ Тойлыбеков С.

Күні "8" мамыр 2020 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиетті сыни шолудан, эксперименталды бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс компьютерде терілген 99 парақта келтірілген, 45 суретті және 26 кестені қамтиды. Әдебиеттер тізімі 56 атаудан тұрады.

Берілген дипломдық жұмыстың мақсаты ұнтақталған Қиын байытылатын поликомпонентті кендерден мысты бөліп алуға әсер ететін факторларды зерттеу.

Әлемдегі және Қазақстан Республикасындағы мыс өнеркәсібінің жай-күйі, сондай-ақ оның соңғы жылдардағы экономикалық дамуы қаралды. Кедей, көпкомпонентті қиын байытылатын кендерді шаймалау процесіне әсер ететін факторлар қарастырылды, олар: процестің ұзақтығы, бастапқы тұз қышқылының концентрациясы және мысты ерітіндіде шығаруға Қ:С қатынасы. Зертханалық жағдайда ерітіндіден мысты Асорга және LIX экстрагенттерімен бөліп алуға әр түрлі параметрлердің әсерін зерттелді және экстракциялаудың технологиялық режимі таңдап алынды.

Сонымен қатар тәжірибелік жұмыстардың қаржылық шығындарына талдау жасалып, еңбек қауіпсіздігі шаралары қарастырылды.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, критического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка использованной литературы. Работа приведена на 99 листах, набранных на компьютере, содержит 45 рисунков и 26 таблиц. Список литературы состоит из 56 наименований.

Целью данной дипломной работы является изучение факторов, влияющих на извлечение меди из труднообогатимых многокомпонентных руд.

Рассмотрены состояние медной промышленности в мире и Республике Казахстан, а также ее экономическое развитие за последние годы. Рассмотрены факторы, влияющие на процесс выщелачивания бедной многокомпонентной медьсодержащей руды: длительность выщелачивания, концентрация соляной кислоты и соотношение твердой и жидкой фаз. Для изучения влияния на извлечение меди из продуктивных растворов в лабораторных условиях выбраны экстрагенты Ascorga и LIX и оптимальные режимы процессов экстракции и реэкстракции.

Проведен анализ финансовых затрат на проведение экспериментальных работ, рассмотрены мероприятия по охране труда и технике безопасности.

ANNOTATION

Degree work consists of the task, introduction, critical review, the conclusion, the list of the used literature. Work is stated on 99 pages of a computer set, includes 45 drawings and 26 tables. The list of the used literature contains 56 names.

The purpose of degree work is studying the factors that affect the extraction of copper from crushed difficult-to-enrich polycomponent ores.

The state of the copper industry in the world and the Republic of Kazakhstan, as well as its economic development in recent years, are considered. Factors affecting the leaching process of copper bearing samples are considered: the duration of the leaching, the concentration of the leaching acids, effect of oxidizing agent and the ratio of solid and liquid phases. To study the effect on the extraction of copper from pregnant leach solution, the extractants Acorga, LIX extractants were selected and optimal conditions for copper extraction were determined. In addition, the analysis of financial costs for practical laboratory work, labor protection and safety measures were considered.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдебиеттің аналитикалық шолуы	11
1.1	Көпкомпонентті мыс кендерін өңдеудің қазіргі жағдайы	11
1.1.1	Мыстың минералдары мен кендері	13
1.1.2	Қазақстан мыс нарығындағы ең ірі мыс өндіріуші	17
1.1.3	2020 жылғы мыс нарығына экономикалық шолу	18
1.2	Көпкомпонентті мыс кендерін гидрометаллургиялық өңдеу	24
1.2.1	Мыс кендерін шаймалауға әсер ететін факторлар	31
1.2.2	Мысты ерітіндінен тотықсыздандыру	32
1.3	Мыстың экстрактивті технологиясының қазіргі жағдайы	39
1.3.1	Шаймалау ерітінділерінен мысты бөліп алу	40
1.3.2	Мыс экстракциясына әсер ететін факторлар	45
1.3.3	Экстрагенттердің сұйылтқыштарын таңдау	52
2	Тәжірибелік бөлім	54
2.1	Эксперименттерде қолданылған реагенттер мен жабдықтар	54
2.1.1	Бастапқы органикалық реагенттер сипатамасы	55
2.2	Синтетикалық ерітінділерді дайындау кезінде пайдаланылатын реагенттер мен жабдықтар	56
2.3	Кенді шаймалау эксперименттері	57
2.3.1	Тотықтырусыз шаймалау	58
2.3.2	Тотықтырып шаймалау	62
2.4	Шикізатты күйдіру	64
2.4.1	Термодинамикалық талдаулар	64
2.4.2	Халькопириттің термиялық сипаттамасы	68
2.5	Күйдірілген үлгілерді шаймалау	70
2.5.1	Күйдірілген үлгілерді шаймалау нәтижелері	71
2.6	AKORGA реагенттімен мысты экстракциялау эксперименттері	73
2.6.1	Экстракция процесіне әсер ететін факторларды зерттеу	74
2.7	Реэкстракция процесі	78
2.8	Технологиялық зерттеулер	79
2.9	LIX реагентімен мысты экстракциялау	80
3	Экономикалық бөлім	89
4	Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі	93
	Қорытынды	94
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	95

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта түсті металл өндірісінде мыс кендерін өңдеу үшін бүкіл әлемде пайдаланылатын негізгі екі әдіс бар. Біріншісі – бұл "кәдімгі" – шахталық және балқыту технологиялардан тұратын пирометаллургиялық әдіс. Өңдеу процесі ұсақтау, ұсақтау, флотация, балқыту – тазарту және электролиз кезеңдерінен тұрады. Бұл әдіс сульфидті мыс кендеріне қолданылады және кенді мыспен байыту үшін экономикалық тиімді [1, 2].

Екінші әдіс, "гидрометаллургиялық", ең алдымен оттекті және / немесе төмен сортты мыс кендерінде айтарлықтай төмен пайдалану шығындарына байланысты әлемдік бастапқы мыс өндірісінің қалған бөлігіне қолданылады [3, 4, 5]. Гидрометаллургиялық үдерістердегі өңдеу тізбегі әдетте ұсақтаудан, шаймалаудан (тотықтырмайтын шаймалау, атмосфералық шаймалау немесе қысыммен шаймалау, еріткішпен экстракциядан және электролизден тұрады. Гидрометаллургиялық өңдеу тотыққан кен үшін тиімді қолданылуы мүмкін, құрамында CuO , Cu_2O , карбонаттар және кейбір силикаттар бар және басым мыс минералдары ретінде халькоцит пен ковеллиті бар сульфидті кендер үшін сирек қолданылады [6, 7]. Гидрометаллургиялық әдістер құрамында мысы төмен және тотыққан нысандары артық (АҚШ, Чили, Австралия, Перу) бар жеңіл қол жетімді кен орындары бар елдерде қолданылады. Мыс гидрометаллургиясы саласындағы ең маңызды жетістік, оны қолданудың өсіп келе жатқан санын, сондай-ақ оның болашақ әлеуетін ескере отырып, еріткішпен экстракциялау процесі болып табылады. Бұл әлемдегі мыс өндірісінде революция жасап, гидрометаллургияны өнеркәсіптік көлемде енгізуге мүмкіндік берді [8].

Шаймалау ерітінділерінен металды алуға бағытталған еріткішпен экстракциялау процесінің басталуы өткен ғасырдың 60-шы жылдарының соңынан бастап зерттелді. Бұрын еріткішпен экстракциялау процестері аналитикалық химияда қолданылған [9], ал ірі масштабты қолдану негізінен күкірт қышқылды шаймалау ерітінділерінен уран алу үшін орын алды [10]. Уран алу үдерістеріндегі жинақталған тәжірибе кейбір жетекші тау – кен өндіруші компаниялардың еріткішпен экстракциялау процесін пайдалана отырып, әртүрлі ерітінділерден мыс алу бойынша зерттеулерді бастауына түрткі болды. Олардың бірі – Generally Mills компаниясы болды, оларда сол кезге дейін қолданыста болған ALAMINE® 336 экстрагенті бар болған, бұл экстрагент уранды күкірт қышқылынан бөліп алуда қолданылды [11] және мысты бөліп алуда қолданылу мүмкіндігі зерттелді. Алайда, Аризона қаласындағы Bluebird және Bagdad кеніштерінің зерттеу жұмыстары, АҚШ өткен ғасырдың 60-шы жылдарының соңында, электролиз әдісімен таза мыс металын коммерциялық өндіруге мүмкіндік беру үшін шаймалау ерітіндісінен металды шоғырландыру үшін селективті органикалық экстракционды реагенттер пайдаланылған, бұл біз қазір SX – EW технологиясына бастама берді [12].

Жұмыс мақсаты: мыс құрамды қиын байытылатын поликомпонентті

кендерді гидрометаллургиялық жолмен өңдеуді зерттеу, сонын ішінде шаймалау және экстракция процесстерін тиімді параметрлермен анықтау.

Зерттеу объектісі: қазақстандық құрамында мыс бар поликомпонентті кедей кендері.

Жұмыс міндеттері:

- аралас мыс кендерінің заттық құрамының ерекшеліктерін зерттеу;
- аралас мыс кенін «шаймалау - сұйықтық экстракция-электролиз» сұлбасы бойынша өңдеуді зерттеу;
- кенді ұнтақтау процесінде мыс сульфатымен тотыққан минералдарды шаймалауды қамтитын аралас мыс кендерін өңдеудің біріктірілген технологиясы туралы әдеби көздерге талдау;
- мыс кен орындарының тотыққан және аралас кендері үйінділерінің шикізатын өңдеу технологиясының параметрлерін талдау және тәжірибесін жинақтау;
- аралас мыс кендерінің заттық құрамы мен технологиялық қасиеттерін зерттеу және олардың қиын байытылуын анықтайтын мыстың алуының минералдық формаларының ерекшеліктеріне шолу жасау;
- қиын байытылатын аралас мыс кендерін құрамдастырылған өңдеу процесстеріне әсер ететін факторларды талдау;
- экстракция, шаймалау, өнімді ерітінділерден мысты экстракция алу және тұндыру әдістерімен аралас мыс кендерін өңдеу процесстерін зерттеу;
- үйінді аралас мыс кендерін өңдеудің біріктірілген экстракциялық гидрометаллургиялық технологиясын әзірлеуге қажетті техника қауіпсіздігі мен еңбек қауіпсіздігі іс-шараларын қарастыру.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы мысты шаймалаудың жана шарттарын негіздеу және тиімді экстрагентті анықтау болып табылады.

Теориялық негіз шетелдік және отандық ғалымдардың әдеби деректерін талдау

Әдістемелік негіз – жұмыста кешенді зерттеу әдісі қолданылды, ол мыналарды қамтиды: аралас мыс кендерін тиімді қайта өңдеу бойынша отандық және шетелдік тәжірибені талдау және құрамында мысы бар шикізат үйінділерін кәдеге жарату технологиясы, кенді талдаудың химиялық, физикалық–химиялық, минералогиялық әдістері, шаймалау, экстракция әдістері бойынша эксперименттік зерттеулер.

Жазудың практикалық базасы – Сәтбаев Университетінің «Металлургиялық процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасы.

1 ӘДЕБИЕТТІҢ АНАЛИТИКАЛЫҚ ШОЛУЫ

1.1 Поликомпонентті мыс кендерін өңдеудің қазіргі жағдайы

Кендердегі мыстың кездесетін минералды түріне байланысты сульфидті тотыққан және аралас болып бөлінеді. Кеннің бос жыныстарының сипаты бойынша құрамында кальций, магний және басқа да металдар, олардың тотықтары бар және глинозем, кремнез қышқылдары бар негізгі кендерге бөлінеді. Құрамындағы мыс 0,4 – 0,5 % кем мысты кендер баланстан тыс болып есептеледі.

Сульфидті кендерді флотациялық байыту кезінде концентраттар алынады. Бастапқы шикізаттың түріне байланысты мыс, мыс – мырыш, мыс – никель, мыс – кобальт, мыс – қорғасын – мырыш, концентраттар және тағыда басқаларф белгілі. Оларда мыс құрамы өте кең ауқымда ауытқиды және орташа 10 – 25 % Cu құрайды.

Сульфидті кендерді немесе концентраттарды балқыту кезінде құрамында 14 – 40 % Cu бар штейндер алынады.

Күйінді – сульфидті концентраттарды немесе бай кенді тотықтыратын, сульфатизациялайтын, хлорлайтын, сульфат – хлорлайтын күйдіру өнімі.

Құрамында мыс бар шикізат бар мыстың негізгі қосылыстарының минералогиялық сипаттамасы 1.1 – кестеде келтірілген. Мыстың басқа да күрделі қосылыстары кездеседі, олар әдетте кен орындарының нақты түріне тән негізгі минералдарға сәйкес келеді, екінші дәрежелі мыс минералдарының ішінде халькопирротин ($\text{CuFeS}_2n\text{FeS}$), карролит (Co_2CuS_4), ванденбрант ($\text{CuO UO}_3 2\text{H}_2\text{O}$) және тағы басқаларын атап өту керек [13] .

Мыстың сульфатты немесе хлоридті қосылыстары шаймалау кезінде толығымен еріп қана қоймай, сонымен қатар тиісті қышқылдың қосымша көздері қызметін атқарады, бұл еріткіштің жалпы шығынын азайтады. Кендер мен концентратор валенттілігі жоғары және төмен қосылыстармен берілген; шикізатты пирометаллургиялық өңдеуден кейін мыстың негізгі қосылыстары төмен сульфидтер мен тотықтар (дигенит, куприт типтері), екінші текті күрделі тотықтар (ферриттер, силикаттар және т.б.), қос сульфидтер болып келеді.

Екінші реттік шикізатта мыс негізінен еркін металл күйінде немесе басқа металдармен (мырыш, қалайы, никель және т.б.) қатты ерітінділер түрінде болады.

Мыс сульфидтік қосылыстар электр тогының жақсы өткізгіштері болып табылады.

Шикізатты өңдеудің технологиялық схемасын анықтайтын еріткішті таңдау кезінде оның мыстың әртүрлі қосылыстарына химиялық әсерін білу қажет. Бұл деректер суда ерімейтін мыстың негізгі қосылыстары үшін жалпы түрде 1.2 – кестеде келтірілген.

1.1 Кесте – Мыстың негізгі қосылыстарының минералогиялық сипаттамасы

Атауы	Формула	Мыстың үлесі, %	Қаттылық (Моос шкаласы бойынша)	Тығыздығы
Халькопирит	CuFeS_2	34.56	3–4	4.1–4.3
Халькозин	Cu_2S	79.86	2.5–3	5.5–5.8
Ковеллин	CuS	66.48	1.5–2.0	4.6–4.7
Дигенит	Cu_{2-x}S	78.11 ($x = 0.2$)	2.5–3.0	5.5–5.7
Тенантит	$3\text{Cu}_2\text{S As}_2\text{S}_3$	51.57	3–4	4.62
Тетраэдит	$3\text{Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$	45.77	3–4	4.4–4.5
Борит	Cu_5FeS_4	63.33	3.0	4.9–5.3
Куприт	Cu_2O	88.82	3.5–4.0	5.8–6.2
Тенорит	CuO	79.89	3.5–4.0	5.8–6.4
Халькокианит	CuSO_4	39.9	3.5	3.65
Хальконтит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5	2.5	2.28
Бутит	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22.16	2–2.5	2.1
Антлерит	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	53.82	3.5	3.88–3.93
Борншантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.31	3.5–4.0	3.97–4.10
Малахит	$\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.4	3.5–4.0	3.90–4.10
Азурит	$\text{CuSO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3	3.5–4.0	3.77–3.89
Диоптаз	$\text{CuSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40.39	5	3.28–3.35
Хризоколла	$\text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.22	2–4	2.0–2.3
Нантокит	CuCl	64.18	2–2.5	3.9–4.2
Атакамит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59.51	3–3.5	3.76–3.78
Эриохальцит	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.27	2.5	2.4

1.2 Кесте – Мыстың негізгі қосылыстарына әртүрлі еріткіштердің әсері

Мыс және оның қосылыстары	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCN	H ₂ SO ₄	NH ₃	Fe ₃ (SO ₄) ₃	FeCl ₃
Cu	+(+O ₂)	+	+(+O ₂)	+	+(+O ₂)	+(+O ₂)	+	+
CuO	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu ₂ O	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu ₂ O SiO ₂	+	+	+	±	±	±	–	–
Cu ₂ O Fe ₂ O ₃	+	+	+	+	–	–	–	–
	(қыздыру)		(қыздыру)					
CuS	–	+	–	+	–	–	+	+
Cu ₂ S	–	+	–	+	–	–	+	+
CuFeS ₂	–	+	–	–	–	–	±	±
Cu ₅ FeS ₄	–	+	–	+	–	–	±	±

1.1.1 Мыстың минералдары мен кендері

Мыс кендері – олардың өнеркәсіптік пайдаланылуы техникалық жағынан мүмкін және экономикалық жағынан орынды болатын осындай қосылыстар мен концентрациялардағы мыс бар табиғи минералды түзілімдер.



1.1 Сурет – Азурит

Мыс кендері сульфидті, оксидті және аралас болып бөлінеді. Көптеген өнеркәсіптік кен орындарының бастапқы кендерінде мыс сульфид түрінде болады. Тотығу аймағында карбонаттар, силикаттар, сульфаттар, оксидтер және тағы басқа қосылыстар бар.



1.2 Сурет – Халькопирит



1.3 Сурет – Хризоколла

Құрамында мыс бар 200 минералдар бар. Химиялық құрамы бойынша олар келесі топтарға бөлінеді: самородтық мыс, сульфидтер және арсено – сульфидтер, галлоидтер, тотықтар, карбонаттар, силикаттар, фосфаттар, сульфаттар. Алайда, мыстың барлық минералдары өнеркәсіптік маңызы жоқ.

Сульфидті кендердегі мыстың негізгі минералдары, олардың үлесіне әлемдік қорлардың және мыс өндірудің 90 % - дан астамы тиесілі: халькопирит (34,5 % Cu) 1.2 – суретте келтірілген, борнит (52 – 65 % Cu) және халькозин (79,8 % Cu). Мыс – никель кен орындарында елеулі мөлшерде кубанит (22 – 24 % Cu), өздігінен текті мыс кен орындарында (98 – 100 % Cu) кездеседі. Басты минералдар мыс тотыққан кендегі: малахит (57,4 % Cu) 1.4 суретте келтірілген, азурит (55,5 % Cu) 1.1 – кестеде келтірілген, хризоколла (36,1 % Cu) 1.3 – суретте келтірілген, брошантит (56,2 % Cu), куприт

(88,8 % Cu). Мыс кендерінде Fe, Mo, W, Pb, Co, As минералдары жиі кездеседі. Елеулі мөлшерде Au және Ag, сондай-ақ V бар.

Мыс кен орны 9 геологиялық – өнеркәсіптік түрлерге (мыс – никель, темір – никель в габброидах, карбонатитовые, скарновые, мыс – порфировые, кварцты – сульфидті, самородной мыс, медистыхпесчаников және сланецті) кіретін 6 генетикалық топтарға (I. Магмалық; II. Карбонатит; III. Жарқыл; IV. Гидротермалды; V. колчеданды; VI. Стратиформды) бөлінеді. Перспективада құрамында мыс бар теңіздік темір – марганецті конкрециялар мен мулдардың туған жері, сондай-ақ уран–алтын–мыс кен орындары дербес геологиялық – өнеркәсіптік тип ретінде ресімделуі мүмкін. Әр түрлі кен түрлеріндегі мыстың орташа мөлшері 0,3 – 5 % шегінде ауытқиды. Мыс Ni, Co, Pb, Sn, W, Bi, Au кешенді кендерінде бар. XX ғасырдың соңы мен XXI ғасырдың басындағы басты өндіруші елдер – Чили, АҚШ, Канада, Замбия, Конго (Браззавиль), Конго (Киншаса), Перу [14].



1.4 Сурет – Малахит

Мыс кендерінің жекелеген түрлері:

Мыс – порфир кендері мыс қорлары мен өндіру бойынша бірінші орынды алады (әлемдік мыс өндірудің шамамен 40 %-ы). Бұл кендердің жоғары өнеркәсіптік құндылығы кен денелерінің ірі өлшемдерімен, олардың терең емес жатуымен, металды біркелкі бөлумен анықталады. Мыс – порфир кендеріндегі мыстың құрамы 0,4 – 1,2 % шегінде ауытқиды. Кен минералдары – малахит, азурит, куприт, брошантит, хризокол, халькозин, пирит. Кейде кендерде магнетит, сфалерит, борнит, галенит, гематит бар.

Кварц – сульфидті немесе талшықты кендерде кен минералдары магнетит, халькопирит және кейде молибденит, ал кенсіздер – кальцит, кварц, серицит және хлорит, сондай-ақ кейде барит және флюорит болып табылады. Бұл кендер үшін талшықты, прожилкалы және қапталған текстура тән. Олар

30 – 40 м тереңдікте жатыр, тотыққан кеннің құрамы барлық кварц – сульфидті кендердің 5 % аспайды. Кварц – сульфидті кендер бар аса маңызы бар.

Мыс – сульфидті кен орындарының тотығу аймағында мыс – купритпен, малахитпен және азуритпен бірге пайда болады. Мыс – сульфидтімыс құмдақ пен сланецте де кездеседі.

Мыс – колчеданды кендер кенді және жынысты минералдардың өзара қарым–қатынасының үлкен түрлілігімен сипатталады. Бас кенді минерал – пирит, сондай-ақ халькопирит, сфалерит, кейде пирротин, галенит, борнит, халькозин, арсенопирит бар. Кенді емес минералдар – серицит, хлорит, кварц, сондай-ақ, барит, кальцит және сидерит. Минералды құрамына сәйкес колчеданды кендер мыс және мыс – мырыш, полиметалл және күкірт болып бөлінеді. Күкірт – колчедан кендерінде күкірт, мыс, қорғасын, мырышбағынышты.

Стратиформды кендер мыс құмтас және сланецпен ұсынылған. Мыс құмтастар мен тақтатастар мыс–порфир типтес кеннен кейін мыс (барлық мыс қорының 30 %-ға жуығы) алудың екінші ірі көзі болып табылады. Бұл кендердің негізгі мыс минералы халькозин, сондай-ақ борнит және халькопирит, кейде кавелин, самородтық мыс бар. Қоспалар түрінде қорғасын, мырыш, күміс, кобальт және т.б. болуы мүмкін.

Текстуралық ерекшеліктері бойынша мыс кендері тұтас, көлемді және қапталған болып бөлінеді.

Тұтас сульфидті мыс–пиритті кендер, әрине, қапталғандардан бай, құрамында күкірттің жоғары болуымен (90 – 95 % дейін) сипатталады, ол мыс және мырыш сульфидтері бар өсінділерде пиритпен сипатталады. Тұтас мыс – колчеданды кендердегі мыс, мырыш және күкірттің арақатынасы 1:1:20-ға жетеді.

Мыстың негізгі қорлары жабық кен орындарында шоғырланған. Ең көп таралған мыс – порфирлі кендері және мыс құмдары. Мыс – порфирлі кендерде әдетте халькопирит пен пирит, ал құнды қосалқы компоненттер ретінде – молибден мен алтын бар. Мыс құмдақтары, әдетте, пириттің болмашы мөлшері бар, ал оларда мыс минералдары көбінесе халькозин және борнит болып табылады, бұл оларды байыту кезінде мыстың жоғары құрамы бар концентраттар алуға мүмкіндік береді. Мыс құмды құмдарда күміс халькозинмен және борнитпен аз дәрежеде байланысты.

Қазақстан мыс кенінің үлкен қорына ие. Кеннің негізгі өнеркәсіптік түрлері – мыс құмтас (71 %) және мыс–порфир (24 %). Мыс құмтас кенінің ең ірі кен орны – Жезқазған. Қазақстан мыс өндіру бойынша әлемде жетінші орында тұр. Мыстың 92 % шет елдерге экспортталады [15].

1.1.2 Қазақстан мыс нарығындағы ең ірі мыс өндіруші

Қазақстандағы ең ірі мыс өндіруші – "Қазақмыс" корпорациясы кедей сульфидті мыс кендерінен концентраттарды қайта өңдеу бойынша инновациялық технологияны тәжірибелік–өнеркәсіптік сынауға кірісті.

Гидрометаллургияны енгізу құрамында мысы төмен кенді өңдеуге тартуға мүмкіндік береді, бұл шикізат базасын толтыруға және Жезқазған алаңының өндірістік қызметін 50 жылдан астам уақытқа ұзартуға мүмкіндік береді.

Бүгінде компания ғылыми–зерттеу жұмыстарын және зертханалық сынақтарды толық аяқтады. 2017 жылдың тамыз айында Жезқазған мыс балқыту зауытының аумағында гидрометаллургиялық тәжірибелік – өнеркәсіптік учаске салынып, сынақтан өтті. Нәтижесінде катодты мыс шығару бойынша оң нәтижелер алынды.



1.5 Сурет – Жезқазған Мыс Зауыты

Гидрометаллургия қолданыстағы технологиялық–пирометаллургиямен қатар енгізілетін болады. Жезқазған Мыс Зауыты келешегі зор кен орындарынан – Жыланды тобынан және Жаман–Айбат екінші кезегінен шикізат түсетін болады. Жезқазған мыс зауыты жоғарыдағы 1.5–суретте көрсетілген.

Жезқазған өңірінің кеніштерін пайдаланудың 80 жылы ішінде тауға 1 млрд. тоннаға жуық кен өндірілді. Минералдық–шикізат базасының сарқылуы – сөзсіз және күтіліп отырған процесс. Дегенмен, компанияның геологиялық қызметінің деректері бойынша әлі де 1 млрд. тоннаға жуық барланған баланстан тыс кедей мыс кендері бар, олар бүгінгі күні қолданыстағы дәстүрлі технология бойынша тиімсіз өңделеді. Қайта өңдеу үшін осындай кендерді болашақта салынады ірі гидрометаллургиялық зауытын аралады беріпті.



1.6 Сурет – Қазақмыс зауытының сорбциялық колонналары

Бұл технология – инновациялық, бұл болашақ технологиясы. Қазақмыс үлкен зауыт құрылысының алдында барлық мүмкін болатын өндірістік тәуекелдерді барынша есептеп, алып тастауымыз керек.

Қазақмыс өз өнімділігі бойынша әр түрлі екі гидрometаллургиялық зауыт салуды жоспарлап отырмыз. Біріншісі тәжірибелік, өнімділігі жылына 43800 тонна мыс концентраты болады, оның құрылысын аяқтау және пайдалануға беру 2020 жылдың қаңтарында жоспарланып отыр. Ол үшін "Қазақмыс" 40 млн доллар бөледі.

Тәжірибе зауытында оң нәтижелер алғаннан кейін зауытын ірі гидрometаллургиялық зауыт құрылысының жобасын әзірлеуді бастаймыз. Оның мыс концентраты бойынша өнімділігі жылына 649200 тоннаны құрайтын болады, күрделі шығындар 350 млн доллардан асады, оның құрылысы 2024 – 2027 жылдары жоспарлануда.

Бұдан басқа, "КазГидроМедь" ЖШС-мен бірлесіп, зауытын көлемі 850 млн.тоннадан астам Жезқазған байыту фабрикасында жинақталған байыту өндірісінің қалдықтарын өңдеудің инновациялық технологиясын әзірледі. Мұның бәрі Жезқазған өңірінің минералдық–шикізат базасын толықтыру үшін жасалған [15].

1.1.3 2020 жылғы мыс нарығына экономикалық шолу

2020 жылға арналған Нарыққа шолу өңделмеген мыс, қорытпалар мен лигатуралар өндірісі өсу фазасында екенін көрсетті.

2020 жылдың қаңтар айында Қазақстанда 10,7 млн тонна мыс рудасы өндірілді, ол 2019 жылдың қаңтар айына қарағанда 30 %-ға артық. Мыс – мырыш кенін өндіру 549,3 мың тоннаға жетті–өткен жылға 52,4 %. Мыс концентраттарын 1,16 млн тонна (жылына минус 8,7 %), мыс концентратындағы мыс – 40,2 мың тонна (минус 5,9 %) өндірді.

Жалпы 2019 жылдың қаңтар – желтоқсанында қазақстандық компаниялар 119,8 млн тонна мыс кенін (2018 жылдың қаңтар – желтоқсанымен салыстырғанда 16,1 %), 6,05 млн тонна мыс–мырыш кенін (25,5 %), 15,84 млн тонна мыс концентратын (22,6 %) және 568,5 мың тонна мыс концентратын (минус 2,1 %) өндірді.

Өңдеу сегментінде 2020 жылғы қаңтарда қазақстандық компаниялар 41,44 мың тонна өңделмеген мыс, қорытпалар мен лигатуралар (оның ішінде тазартылған мыс – 41,25 мың тонна) өндірді, өндіріс өсімі жыл ішінде 11,45 %-ды құрады. Негізгі өндіріс екі өңірде шоғырланған: барлық мыс пен қорытпалардың 84,5 % Қарағанды облысында, 13,6 % Шығыс Қазақстан облысында шығарылған. Қарағанды облысында Қазақстандағы ірі мыс өндіруші – "Қазақмыс" корпорациясы орналасқан. Компанияның хабарлауынша, 2019 жылдың 12 айында "Қазақмыс корпорациясы" ЖШС кен өндіру бойынша өндірістік жоспарды 101,6 % орындады. Барлығы 30,7 млн тонна кен өндірілді, бұл 2018 жылғы фактіден жоғары (29,4 млн тонна). Өңделген кендегі мыстың орташа құрамы 0,94 %, жоспарлы 0,9 % болғанда. Өндірілген тазартылған мыс көлемі 245,9 мың тоннаны құрап, жоспарлы көрсеткіштерден 1,05 мың тоннаға асып түсті.

2020 жылдың бірінші айында Қазақстан 187,7 млн. АҚШ долларына 452,6 тонна; мыс қалдықтары мен сынықтар – 1,75 млн. Мыс сымы – 38,1 мың АҚШ долларына 5,2 тонна АҚШ.

Қазақстандық мыс пен мыс қорытпаларының негізгі импортерлері Қытай, БАӘ және Түркия, мыс қалдықтары мен сынықтарын Ресей мен Беларусь импорттады, ал мыс сым Ресейге экспортталды. Экспорт жайлы толық мәліметті толықтай 1.7 – суретте көре аламыз.

Экспорт меди и медных изделий. Январь						
	2020/01		2019/01		Рост за год	
	тонн	тыс. долл. США	тонн	тыс. долл. США	тонн	тыс. долл. США
Медь рафинированная и сплавы медные необработанные	32 953,4	187 709,6	41 237,1	235 569,6	-20,1%	-20,3%
Страны мира вне СНГ	32 953,4	187 709,6	41 237,1	235 569,6	-20,1%	-20,3%
Китай	23 781,9	134 955,7	22 445,9	128 753,1	6,0%	4,8%
Объединённые Арабские Эмираты	5 024,0	29 108,4	6 471,9	37 863,5	-22,4%	-23,1%
Түркия	2 803,1	16 159,7	6 575,0	35 955,1	-57,4%	-55,1%
Соединённое Королевство	-	-	4 558,2	26 590,2	-	-
Прочие	1 344,4	7 485,9	1 186,1	6 407,7	13,3%	16,8%
Отходы и лом медные	452,6	1 753,5	38,9	205,2	1064,4%	754,3%
Страны СНГ	452,6	1 753,5	38,9	205,2	1064,4%	754,3%
Россия	390,1	1 448,6	38,9	205,2	903,5%	605,8%
Беларусь	62,5	304,8	-	-	-	-
Проволока медная	5,2	38,1	4,7	29,1	11,7%	31,1%
Страны СНГ	5,2	38,1	4,7	29,1	11,7%	31,1%
Россия	5,2	38,1	-	-	-	-

Источник: КС МНЭ РК

EnergyProm

1.7 Сурет – мыс және мыс бұйымдарын экспорттау

2019 жылдың қаңтар–желтоқсанында Қазақстан 443 мың тонна тазартылған өңделмеген мыс пен мыс қорытпаларын 2,5 млрд долларға экспорттады. АҚШ долларына; 2,7 мың тонна мыс сынықтары мен қалдықтары 7,8 млн. 165,4 тонна мыс сымы 1,3 млн. АҚШ. ҚР Инвестициялар және даму министрінің 2018 жылғы 22 қазандағы № 719, ҚР Ұлттық экономика министрінің 2018 жылғы 23 қазандағы № 28 және ҚР Қаржы министрінің 2018 жылғы 23 қазандағы № 928 бірлескен бұйрығымен өткен жылдың қорытындысы бойынша өндірілген тазартылмаған мыстың 90 %-дан астамы экспортқа жөнелтілген. Жоғары бөліністі өнімді қайта өңдеу және шығару үшін елде мыстың 7 %-ы ғана қалды [16].

Қазіргі уақытта мыстың басым бөлігі үлкен карьерлерден алынған мыс сульфидтерінен өндіріледі, онда 0,4 %-дан 1,0 %-ға дейін мыс бар. Мұндай кен орындарының мысалдары – Чилиде Chuquibambuta, Ютта Бингхэм Кэнион Майна, АҚШ және Нью – Мексикада El Chino Mine, АҚШ. 1.3–кестеге сүйенсек Чилиде әлемдегі ең ірі мыс қоры – 190 млн.тонна екенін көре аламыз [16].

1.3 Кесте – Әлем бойынша мыс қоры

Мемлекет	Мыс қоры, мың т.
Чили	190,000.0
Австралия	86,000.0
Перу	76,000.0
АҚШ	39,000.0
Мексика	38,000.0
Басқа мемлекеттер	251,000.0
Толық қор	680,000.0

Әлемде тазартылған мыс өндіру мен өндіру соңғы 25 жылда күрт өсті. 1.8 – суретте келтірілген. Бұл, бірінші кезекте металға сұраныстың артуымен байланысты, себебі Қытай, Үндістан және Бразилия сияқты дамушы елдер әлемдік нарыққа шықты. Сол кезеңде мыс өндірудің ең ірі аймағы Оңтүстік Америка болды. 2007 жылы әлемдегі мыс шамамен 45 %-ы Анд тауынан өндірілген; Құрама Штаттар 8 %-ды шығарған.

Чили – әлемдегі мыс өндіру бойынша көшбасшы. Мыс жөніндегі Чили комиссиясының болжамы бойынша, елдегі мыс өндірісі төмендемейді, тіпті алдағы жылдары да ұлғаяды. АҚШ-та барлық өндірілген мыс өндірістің кему тәртібімен, Аризона, Юта, Нью–Мексико, Невада және Монтаннан келеді. Мыс көп мөлшерде Австралияда, Канадада, Перу, Ресей мен Қытайда өндіріледі. Тазартылған мыстың ең ірі өндірушілері Қытай, Чили, Еуропалық Одақ, Жапония, АҚШ және Ресей болып табылады.

Қазіргі уақытта мыс тұтытудағы көшбасшы Қытай болып табылады – әлемдік металл тұтырудың шамамен 40 %. Сондай-ақ қызыл металдың негізгі тұтынушылары Еуропалық Одақ елдері, АҚШ, Жапония, Оңтүстік Корея болып табылады. Ресейде мысты тұтыну жыл сайын шамамен 600 мың тоннаны құрайды [16]. Әлемдегі 2014-2023 ж.ж. мыс өндірісі, мың тоннамен 1.8-суретте көрсетілген.



1.8 Сурет – Әлемде мыс өндірісі, мың тонна

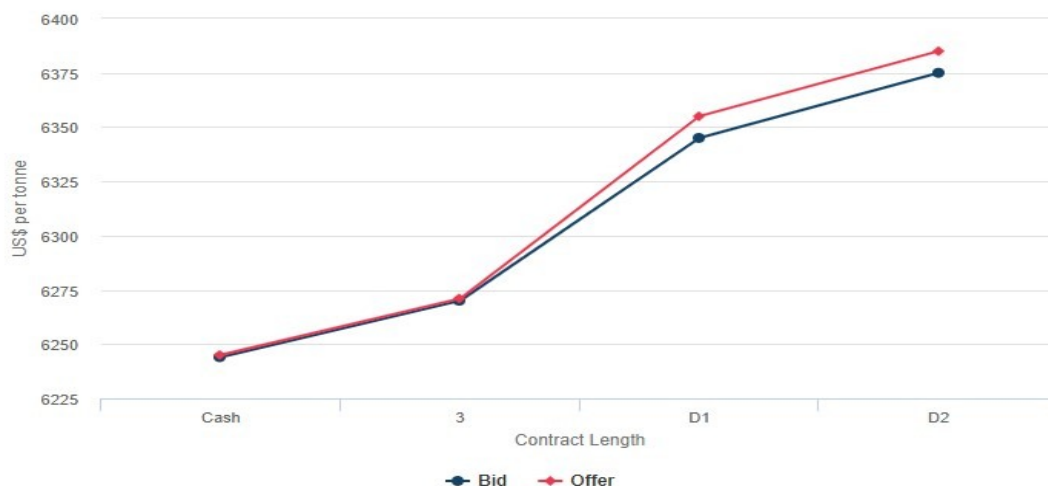
Мыс, сондай-ақ, ең кең өнделетін металдардың бірі болып табылады; бүкіл әлемде тұтынылған барлық Мыстың шамамен үштен бірі қайталама болып табылады. Мыс өндіріс қалдықтарынан және сынықтардан, оның ішінде осы металл бар қорытпалардан қайта балқытылуы мүмкін және химиялық немесе физикалық қасиеттерінің біреуін жоғалтпай, тазартылған мысқа дейін тікелей немесе одан әрі қайта өңдеуге ұшырауы мүмкін.

Мыстың әлемдік бағасы

Лондон металл биржасында мыстың бір тоннасы 6240 доллардан асады. 2020 жылдың басында мыс бағасының өсуі болжанбайды. Қаңтарда бұл көрсеткіш шамамен 0,02 % төмендеді. 1.9 – суретте келтірілген. Оның басты

себебі өндірістің қысқаруы деп аталады. Бірінші тоқсанда бағаның одан әрі түсуі мүмкін.

LME COPPER OFFICIAL PRICES CURVE



1.9 Сурет – Мыстың ресми бағасының қисығы

Нарыққа әсер ететін негізгі факторлар

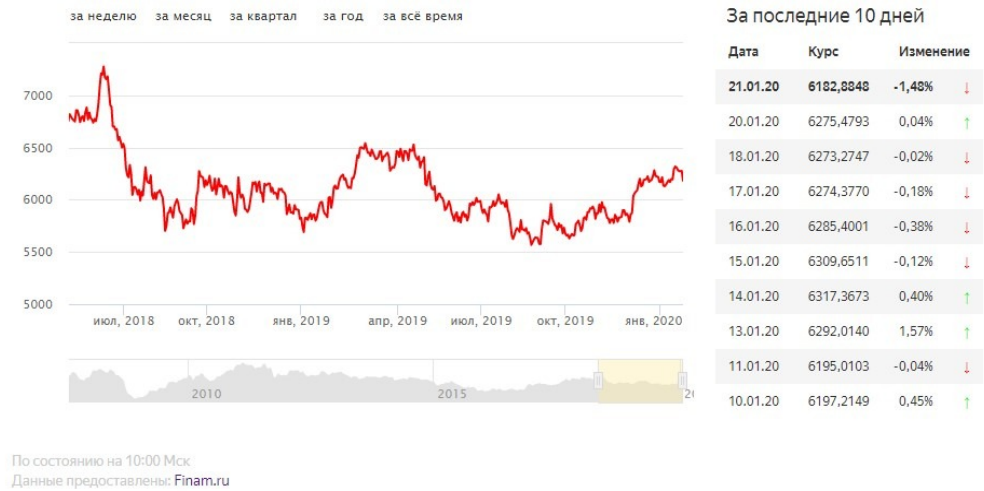
Мыс өңделген материалдардың экономикалық құндылығын Лондон нарығы анықтайды, атап айтқанда – LME биржасы. Әлемде түсті металдың ең үлкен айналымы бар. Нарыққа валюталық өсім, ірі компаниялардың айналымы әсер етеді. 2011 жылы мыс үшін рекордтық сома төленді. Металл үлкен сұранысқа ие болды. Қазір мыс 2011 жылмен салыстырғанда 40 % төмен. Нарыққа әсер ететін факторлар:

- әлемдік экономикадағы ахуал;
- валюта нарығындағы баға белгілеу;
- саяси жағдай (қарулы қақтығыс);
- өндіріс (кен өндіру көлемі);
- ірі инвесторлардың позициясы өзгеруі.

Құрама Штаттар мен Қытай мыстың ірі тұтынушылары болып табылады, олардың арасында шиеленісті қатынастар орын алды. Олар металл өндірісіне кен өндіруге инвестицияны азайтты. Шілде мен желтоқсан аралығында әлемдік биржалардың шикізат қоры 37 % төмендеді.

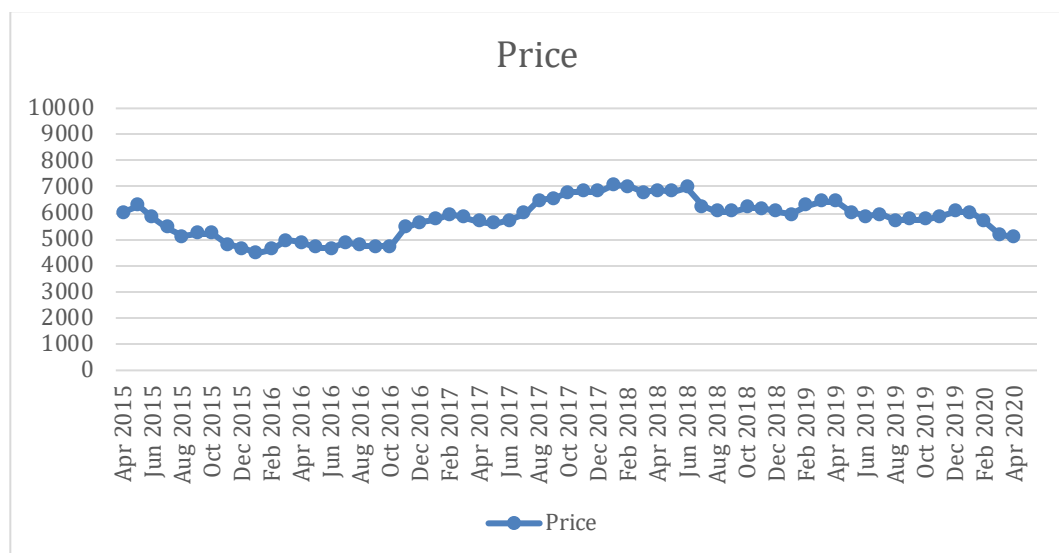
Әлемдегі бағалардың динамикасы Американдық Goldman Sachs Group инвестициялық компаниясының сарапшылары 2020 жылы олар мыс үшін тоннасына 7000 доллар төлеуге мәжбүр болады деп болжайды. 1.10 – суретте келтірілген. АҚШ-тағы тағы бір банк және қаржы компаниясы, Citigroup Inc. Қытайда олар 2019 жылға қарағанда метал үшін 2,996 көп төлейді деп болжайды. Бағаның өсуі автомобиль өндірісі мен энергетиканың қажеттіліктері үшін мысты кеңінен қолдануға байланысты.

Динамика цен на медь (LME.Copper, USD за тонну)



1.10 Сурет – Мыс бағасының динамикасы

Канадалық WMO Capital Markets инвестициялық банкінің еншілес кәсіпорнының сарапшылары соңғы алты айда Еуропа және Азия нарықтарында түсті металл қорларын көбейтіп жатқанын анықтады. Сондықтан шығындар артуы мүмкін. Мыс бағасының динамикасы оң болады деген пікірмен барлығы бірдей келісе бермейді. Fitch Solutions сарапшыларының пайымдауынша, шығындар төмендейді, ал 2022 жылы тапшы болады. Сарапшылар Қытайдағы тұтыну күтілгендей 2,8 % емес, 0,5 % өседі деген сенімде. Мыс бағасының динамикасын 1.11 – суретте бақылай аламыз, бұл графикте мыс бағасының соңғы 5 жыл ішіндегі өзгерісі көрсетілген.



1.11 Сурет – Мыстың әлемдік бағасы, АҚШ долл./ т.

Әлемдік мыс нарығы тұрақсыз, бұл әр биржаның кестесінде көрсетілген. Бірақ егер баға түссе, шығындар шамалы болады. Металл автомобильдер мен тұрмыстық техниканы өндіруде белсенді қолданылады. АҚШ пен Қытай өндіріс пен сатып алуға мүдделі. Мыс түсті металдардың ең тиімді түрлерінің бірі болып қала береді.

1.2 Көпкомпонентті мыс кендерін гидрометаллургиялық өңдеу

Қазіргі уақытта мыс өндіруге арналған негізгі шикізат көздері кендер, концентраттар мен штейндер, қоршаулар, металл қайталама шикізат болып табылады. Кендерде мыстың болу нысанына байланысты оларды сульфидті, тотыққан және аралас болып бөлінеді.

Сульфидті кендерді флотациялық байыту кезінде мыс, мыс – мырыш, мыс – никель, мыс – кобальт, мыс – қорғасын – мырыш және т.б. концентраттар алынады.

Оларда мыс құрамы кең ауқымда ауытқиды және орташа алғанда 10 – 25 % құрайды.

Сульфидті мыс шикізатын өңдеу үшін шаймалау (тұздық, автоклавтық, электрохимиялық) немесе сульфатизациялау, сульфатизациялау, сульфатизациялаушы және сульфат – хлорлаушы күйдіру, хлоридовозкалау, балқытуды қолдану арқылы құрамдастырылған схемалар қолданылады.

Соңғы жылдардағы шетелдік патенттерді талдау таза гидрометаллургиялық әдістерді әзірлеу үрдісін көрсетеді.

Сульфидті концентраттарды гидрометаллургиялық өңдеу кезінде асыл металдар шаймалаудың ерімейтін қалдығында шоғырланады. Оларды қайта өңдеу үшін дәстүрлі технологияларды пайдаланады, мысалы, қойыртпақтан Алтынды сорбциялау және десорбаттардан электролизбен металл бөлу арқылы цианирлеу.

Мыс металлургиясындағы автоклав технологияларынан аммиакты, күкіртқышқылды және тотықтырғыш шаймалауды қолдану арқылы схемалар ең үлкен мәнге ие болды. Автоклавты шаймалау көрсеткіштерін анықтайтын негізгі параметрлердің қатарына температура, оттегі (ауа) қысымы және шығыны, еріткіштің концентрациясы, араластыру қарқындылығы, бастапқы шикізатты тарту жатады.

Күкірт қышқылы, сондай-ақ шаймалау процесінде пайда болатын күкірт қышқылы түсті металдардың сульфидтеріне арналған негізгі еріткіштер күкіртқышқылды шаймалаудың ерекшелігі қарапайым күкірттің түзілуі болып табылады, сондықтан пайдаланылатын температураның жоғарғы шегі оның балқу нүктесімен шектеледі (112,8 °C ромбалық модификациясы үшін, 119, 25 °C және 120 °C тиісінше моноклинді және аморфты ерітінділер үшін).

Күкірт қышқылының шығыны халькопирит пен пиритті толық ашу үшін алынатын түсті металдардың сульфаттарға байланыстырылуын ескере отырып,

қажет немесе жоғары температура, оттегінің қысымы, процестің ұзақтығы немесе алдын ала термиялық қажет.

Гидрометаллургиялық өңдеудің негізгі сатылары: 1) мысты ерітіндіге ауыстыру (шаймалау) және 2) Мыстың шаймаланған ерітіндіден бөліп алынуы болып табылады. Көрсетілген операциялардың біріншісінде мыс тұздарының сулы ерітінділері түрінде, айтарлықтай мөлшерде бөтен қоспалардан айырылған мыс концентрациясы өз міндеті болады. Практикада шаймалау кеннің сипатына және мысты еріту үшін қолданылатын химиялық реактивіне байланысты әртүрлі тәсілдермен жүргізілді. Бір жағдайда мысты ерітіндіге ауыстыру. шикі кенді тікелейшаймалауарқылы жүзеге асырылған, басқа кенде (немесе құрамында мыс бар басқа да өнім) сол немесе басқа операция шаймалауға дайындалуы тиіс. Бұл шаймалау тәсілдерін қолданылатын реактивтің химиялық сипаты бойынша немесе өңделетін материалдың сипаты бойынша жіктеуге болады; екінші жіктемеге кейбір практикалық артықшылықтар тән.

Оксидтерді күкірт қышқылымен немесе натрий карбонатын еріткішпен шаймалау, ал сульфаттарды сумен немесе күкірт қышқылымен ажыратуға болады. Аммоний гидроксиді таза метал кендері, карбонаттар және сульфидтер үшін, ал натрий гидроксиді – оксидтер үшін қолданылады. Цианидті ерітінділер бағалы металдар үшін еріткіш болып табылады, ал натрий хлоридінің ерітіндісі кейбір хлоридтерді ерітеді. Барлық жағдайларда шаймалау ерітіндісі арзан және қолжетімді, күшті және қолда бар мәндер бойынша селективті болуы тиіс.

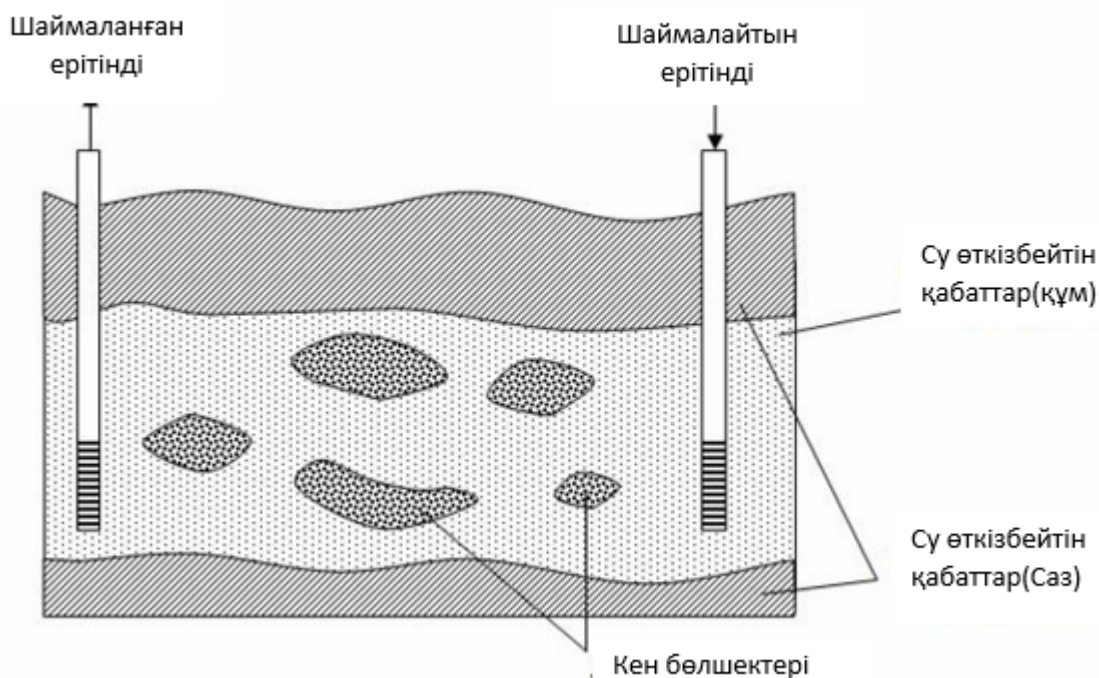
Шаймалау екі негізгі әдіспен жүзеге асырылады: қоршаған ортаның температурасы мен атмосфералық қысым кезінде қарапайым шаймалау; және қысым мен температура операцияны жеделдету мақсатында жоғарылайтын қысыммен шаймалау. Таңдалған әдіс бастапқы материалдың сортына байланысты және бай азыққа аса қымбат, кеңірек өңдеу кіреді [17].

Үйінді шаймалау

Үйінді шаймалау – үйінділерге салынған, ілеспе өндірілген баланстан тыс және кедей баланстық ірі кесекті кендерді химиялық немесе бактериялық шаймалау арқылы қайта өңдеу тәсілі, олардан пайдалы компоненттерді әдеттегі байыту немесе гидрометаллургиялық әдістермен алу (пачуктарда, автоклавтарда және басқа да аппараттарда шаймалау тиімсіз [18].

Үйінді шаймалау кезінде реагенттер ретінде минералды (күкірт, азот, тұз) және органикалық (мысалы сірке суы) қышқылдардың, соданың, аммоний тұздарының су ерітінділерін және басқа да үймелерді, кен үйінділерін орналастыруға арналған алаңдарды еріткіштерге қарай тиісті еңістерді қамтамасыз ете отырып дайындайды; гидроокшаулағыш материалмен (саз, асфальт, цемент, синтетикалық шайырлардың қататын ерітінділері және т.б.) жабады, дренаж жүйесін перфорацияланған құбырлар түрінде орнатылады. шаймалау реагенттері. үйінділердің, үйінділердің биіктігін және кенді себу тәсілін (бульдозерлермен, автосамосвалдармен, экскаваторлармен және т.б.) олардың физикалық – механикалық қасиеттеріне, тығыздауға қабілеттілігіне байланысты таңдайды. Нәтижесінде кеннің жақсы өткізгіштігін қамтамасыз

қолайлы тау–кен техникалық және гидрогеологиялық жағдайлар; пайдалы компоненттерді өнімді ерітінділерден тиімді алу мүмкіндігі [19].



1.13 Сурет – Жер асты шаймалау схемасы

Өтетін кен денелерін жер астында шаймалау кезінде кен орны қатармен, көпбұрыштармен, сақиналармен орналасқан ұңғыма жүйесімен (жоспарда) ашылады. Ұңғымаларға еріткіш беріледі, ол қабат бойынша сүзіліп, пайдалы компоненттерді сілтейді. Өнімді ерітінді басқа ұңғымалар арқылы сорылады. Монолитті өткізбейтін кен денелері болған жағдайда кенді жер асты тау – кен қазбаларымен ашады, жекелеген кен блоктарын бұрғылау – жару жұмыстарының көмегімен ұсақтайды. Содан кейін жоғарғы қабатта массив еріткішпен суарылады, ол төмен ағады, пайдалы қазбаны ерітеді. Төменгі горизонтта ерітінділерді жинайды және өңдеу үшін жер бетіне айдайды.

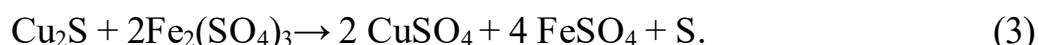
Жер асты шаймалауды қолдану үшін негізгі кедергілердің бірі – реакциялардың төмен жылдамдығы, оны ұлғайту үшін кен массивіне электр және электромагниттік өрістер, алдын ала Қыздыру, күйдіру және т. б. әсер ету тәсілдерін зерттеу жүргізіледі.

Жер асты шаймалау едәуір тереңдікте жатқан (қалыпты технология үшін экономикалық көрсеткіштер бойынша қол жетімсіз) пайдалы қазбалардың кен орындарын, кедей кендер мен т. б. кен орындарын игеруге тартуға мүмкіндік береді.

Реактивтер бойынша жіктеу. Шаймалау кезінде қолданылатын еріткіштер бейтарап, қышқыл немесе сілтілі болуы мүмкін әртүрлі химиялық реактивтердің су ерітінділері болып табылады.

Бейтарап еріткіштер. Мұндай еріткіштерге су және $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , Fe_2Cl_6 , CuCl_2 және KCN тұздарының су ерітінділері жатады. Су еріткіш ретінде тек ерекше жағдайларда ғана қолданылады, себебі мыс суда еритін қосылыстар түрінде кенде өте сирек болады.

Мұндай қосылыс – халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Бейтарап еріткіштерден ең көп таралған $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сулы ерітінділері өздігінен мысты текті, оның оттегі, сол сияқты күкіртті қосылыстар, реакциялар бойынша:



Шаймалау нәтижесінде пайда болатын темір купоросынан $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ші толық регенерация, металл бөлінуі соңғы ауамен өңделген және тендеуі бойынша H_2SO_4 :



Бұдан басқа, шаймалау кезінде түзілетін темір тотықтарының гидраттарын және жауын-шашын түрінде түсіп, шаймалаудың қалыпты жүрісін қиындататын негізгі күкіртқышқылды тұздарды ерітіндіге ауыстыру үшін H_2SO_4 кейбір қосымша шығыны қажет. Осыған орай, шаймалауға түсетін $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ерітінділеріне әрдайым H_2SO_4 кейбір мөлшерін қосады.

FeCl_2 ерітіндісімен шаймалау Гент – Дуглас (Hunt – Douglas) процесінде CuO бар кендерді өңдеу үшін қолданылады. Еру реакциясы бойынша жүреді:

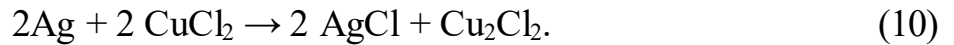


Cu_2O кенінде болған жағдайда соңғы д. б. АҚҚ-ға ауыстырылды. Алынатын ерітінді Cu_2Cl_2 (H_2O -да ерімейтін) ерітіндісіне ауыстыру үшін хлоридтерге бай болуы тиіс, ол үшін бастапқы ерітіндіге NaCl қосылады.

Тапсыру процесінде (Doetsch) мыс сульфидтерін еріту үшін Fe_2Cl_6 ерітіндісі қолданылады, және де еріту реакциялар бойынша жүреді:



CuCl_2 ерітіндісі Гепфиер (Hoerfner) процесінде металл Cu және Ag , сондай-ақ олардың күкіртті қосылыстарын еріту үшін, реакциялар бойынша қолданылады:



Түзілетін Cu_2Cl_2 және AgCl ерітіндісіне ауыстыру үшін CuCl_2 ерітіндісіне NaCl қосылады.

Қышқыл еріткіштер. Қышқыл ерітінділерін практикада қолдану қышқыл бос жынысты қышқылданған немесе алдын ала күйдірілген күкірт кендерін өңдеген жағдайда орын алады. Негізгі бос жыныстар (карбонаттар) жағдайында бұл еріткіштерді қолдану қышқылдың едәуір шығынының салдарынан тиімсіз болады.

Шаймалау кезінде H_2SO_4 ең көп қолданылады. Шаймалаудың қолайлы жағдайларында (әлсіз ерітінділер және төмен температура) ол салыстырмалы түрде Fe_2O_3 -те әлсіз әсер етеді, әрқашан тотыққан және күйдірілген кендерде болады, соның салдарынан шаймалаудан алынатын ерітінділерде темір тұздарының едәуір мөлшері болмайды. Бұдан басқа, осы ерітінділерден мыс электролиттік бөлінгенде күкірт қышқылы регенерацияланады және қайтадан шаймалауға түседі, соның арқасында оның шығыны шамалы.

Күкірт қышқылы мыс тотығын ерітіп, суда еритін күкіртті – мыс тұзын түзеді. Мыс тотығы бар соңғы реакция бірте–бірте өзгеріске ұшырайды:



Алынған тұздардан мыс тотығының күкіртті мыс тұзы суда әлсіз ериді, күкірт қышқылының қатысуымен оның ерігіштігі артады. Тотыққан немесе күйдірілген мыс кендерін шаймалау үшін күкірт қышқылын қолдану металлургиялық пештердің күкіртті газдарын кәдеге жарату мәселесіне байланысты үлкен қызығушылық тудырады. А) Nevada – Douglas Consol зауытының тәжірибесі. Ылғалданған кенді күкіртті газдармен өңдеу және Б) тәсілі U. S. Bureau of Mines – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ерітіндісі арқылы күкіртті газдарды өткізу арқылы күкірт қышқылының әлсіз ерітінділерін алу.

Кенді шаймалау кезінде ең сирек тұзды қышқыл қолданылады. H_2SO_4 және H_2SO_3 қарағанда күшті қышқыл бола отырып, ол кенде болатын темір қосылыстарына айтарлықтай әсер етеді; осының салдарынан шаймалаудан алынатын ерітінділер темір тұздарымен айтарлықтай ластанады. Тұз қышқылын пайдаланудың одан әрі ыңғайсыздығы оны регенерациялаудың практикалық қиындығы болып табылады.

Сілтілі еріткіштер. Оларға тек аммиак және көмірқышқыл аммоний ерітінділері жатады. Олармен жұмыс істеу қышқыл ерітіндісімен салыстырғанда ыңғайлы, бірақ негізгі бос жынысты кенді қайта өңдеген жағдайда оларды қолдану сөзсіз. Бұл еріткіштермен құрамында өзіндік мыс,

оттегі, көмірқышқыл және күкіртті қосылыстар бар кендер шайылады. Бұл кезде болатын реакциялар металл бөлінуікелесі теңдеулермен берілген:



Кеннің сипаты бойынша жіктелуі. Бұл тұрғыда келесі тәсілдер бар:

1) сульфатты кендерді қайта өңдеу:

- кен сулары;
- байыту фабрикаларының қалдықтары мен үйінділер;

2) тотыққан кендерді өңдеу;

3) сульфидті кендерді өңдеу.

Кеннің түрленуі арқылы басқа тәсілдерді қолдана аламыз. Түрленулердің жіктелуі келесідей:

1) сульфидтердің сульфатқа айналуы:

- Желденумен;
- Сульфаттап күйдірумен;
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ ерітіндісімен өңдеу арқылы.

2) сульфидтерді тотықтырушы ортада күйдіру арқылы оттекті қосылыстарға айналуы.

3) сульфидтердің хлоридтерге айналуы:

- Fe_2Cl_6 әсерімен;
- CuCl_2 әсерімен;
- тотықтырып күйдіру;
- құрамында FeCl_2 және CuCl_2 бар ерітінділермен өңдеу;
- хлорлап күйдіру.

Көрсетілген өңдеу тәсілдерінің мысалдары мыналар бола алады.

Кеніш суларынан мыс алу оларды науалар мен мұнараларда металл темірмен өңдеуге түседі. Бютте (Монтана штаты, АҚШ) осы жолмен 0,05 – 0,07 % Cu бар кеніш сулары өңделеді. Науалардың жалпы ұзындығы – 305 – 610 м. Алынатын цемент мысы 60 – 70 % Cu құрайды. Мыс өндіру 90 – 98 % жетеді, 1 кг мыс шығару құны 21 тиын [5].

Байыту фабрикаларының қалдықтары мен үйінділерінен мыс сульфаттарын таза күйінде сумен шаймалау арқылы алу қолданылмайды, ол $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ еріткішімен шаймалау арқылы бір мезгілде қосылу арқылы жүзеге асырылады.

H_2SO_4 арқылы тотыққан кендерді шаймалау Аджо (Аризона штаты, АҚШ), NewCorneliaCopper зауыты және Чукикамата (Чили),Chili Copper зауыты үлкен мөлшерде қолданылады. Бірінші зауытта ұсақталған кенді шаймалау қорғасын табақтарының ішіне салынған цемент күберінде (көлденең қима ауданы 26,8x26,8 м, биіктігі 5,28 м, сыйымдылығы 4545 т) жүргізіледі. Барлығы 8 чан бар,оның ішінде бір уақытта 7 чан жұмыс істейді. Тәулігіне

құрамында 1,57 % Cu бар 4545 тонна кен өңделеді; мыс шығару ~ 82 %. Шаймалаудан кейінгі ерітіндідегі $Fe_2(SO_4)_3$ мұнараларда $FeSO_4$ вележ пештерінен күкіртті газбен қалпына келтіріледі (Wedge), содан кейін ерітінді электролизге жіберіледі, онда құрамында 99,15-тен 99,85 % Cu-ға дейінгі катодты мыс алынады. Электролизге түсетін ерітінділердің құрамы 3 – жылда 0,25 – 0,30 %-ға құлайды. Алынатын ерітінділерде литрде: 4 г Cu, 1 г Fe_2O_3 , 20 г FeO, 10 г H_2SO_4 және 0,3 г As бар. Ұқсас шаймалау Бисбиде (Аризона штаты, АҚШ) жүргізіледі, онда куча сыйымдылығы 1800000 т жетеді. Соңғы жылдары осы әдіс тұтас кендерді шаймалау үшін табысты қолданылады.

Сульфидті кендерді құрамында $Fe_2(SO_4)_3$ бар ерітінділермен шаймалау кедей кендерді, байыту фабрикаларының үйінділерін және тұтас кеніштерді өңдеу үшін өте жиі қолданылады; мұндай жағдайларда мұндай шаймалау сульфидтерді желденумен сульфатқа айналдырғаннан кейін күкіртті кендерді шаймалаудың бұрын көрсетілген тәсілдерімен әрдайым қосылады [19].

1.2.1 Мыс кендерін шаймалауға әсер ететін факторлар

Мыс кендерін шаймалау процесіне әсер ететін белгіленген негізгі факторлар: кен материалының ірілігі, еріткіштің концентрациясы мен құрамы, процесті жүргізу температурасы, құрылымы, минералды құрамы. Шет елдегі зерттеулер көрсеткендей, массивтің ірілігі 250 мм-ден аспауы тиіс; тотыққан мыс кендерін шаймалау процесінің тиімді өтуі үшін жоғары температура талап етілетін сульфидті кендерге қарағанда теріс температурада да өтеді. Еріткіш – күкірт қышқылының концентрациясы 2 %-дан аспауы тиіс, неғұрлым жоғары концентрациясы кезінде сыйымды жыныстардың минералдарын ерітуге қышқылдың орынсыз шығыны болады. Шаймалау процесінің интенсификаторы ретінде кешенді еріткіштің құрамына карбамидті қосу орынды. Мыс минералдарын шаймалау кезінде карбамидтің әсер ету механизмі зерттелді, карбамидтің әсері неғұрлым тиімді болатын оңтайлы шығын мен жағдайлар анықталуы керек. Қышқыл ортада карбамид 5 сатыда протонданатыны анықталуы керек. Алынған күрделі катиондар минералдық бетке бекітіледі, бикатиондық кешендер түзіліп, сұйық фазада мыс иондарының босатылуы арқылы мыс иондарымен өзара әрекеттеседі. Потенциометрлік титрлеу әдісімен протондаудың сатылы және интегралды константтары анықталған, ультракүлгін спектроскопия әдісімен мыс – карбамидті кешендердің орнықтылық константасының мәндері, олардың құрамы мен түзілу шарттары алыну керек. Тотыққан мыс кенін шаймалау бойынша эксперименттер кешенді еріткіштің құрамында карбамидті қолдану бұрынғы алу көрсеткіштері кезінде күкірт қышқылының талап етілетін концентрациясын 2 %-дан 1 %-ға дейін төмендетуге мүмкіндік беретінін көрсетеді. Сульфидті кендерді және байыту қалдықтарын шаймалау кезінде карбамидті қолдану тиімділігі дәлелденген. Бұрғылау –жару жұмыстарын есептеу және оңтайландыру үшін сыйымды жыныстар мен кендердің құрылымы мен текстуралары зерттелуі керек.

Тотыққан мыс кендері үшін құрамында мыс бар минералдардың жалатылған минералдануы тән. Сульфидті кенде халькопирит түйіршіктерінің арасында және оның ішінде жарықшақтар бойынша жұқа үңгімелер және прожилка тәрізді бөлінулермен орналасады. Бұл мыстың минералдары орналасқан жарықтарды ашуды қамтамасыз ететін жоғары шығынмен жарылғыш заттармен шайқауға массивті жару қажеттігін анықталу керек. Жарылғыш заттың шығыны, ұңғымалардағы заряд құрылымы, кен массивін бұрғылаудың торы анықталу керек. Кендердің және байыту қалдықтарының сүзу қасиеттері зерттелді. Ірілік класы 30 мм үшін сүзу коэффициенті күрт төмендегені анықталғанда, осы кен сыныбының жалпы массада болуы бүкіл массивтің сүзу коэффициентін төмендеуі мүмкін. Белгіленген сүзу коэффициенті мен кесектің ең үлкен ірілігіне сүйене отырып, үймелерді төсеу технологиясы әзірленді. Технология ерекшелігі 30 мм класты және сүзудің қажетті коэффициентін жасау үшін кен массасын қабаттап төсеу, протонирленген карбамидтің каталитикалық әсерін жасау үшін айналым ерітіндісінің рН реттелуі керек [20].

1.2.2 Мысты ерітіндінен тотықсыздандыру

General Mills Chemicals компаниясы 1960 жылдың басында рН бөлуінен мыс алу үшін 4,0-ден жоғары LIX ерітіндісін жасады. Мысты алдымен аммиакпен шаймалау арқылы тазартуға өте қолайлы болды. Мысты концентратты қарапайым қышқылдық шаймалаудың ерітіндісіне қолдануға болмайды, олардың рН мәні 1-ден 3-ке дейінгі диапазонды құрайды. Алайда 1965 жылы General Mills жана ерітінді, LIX, оны толтыру үшін жасалды. Осы уақытқа дейін қышқылды сілтілендіретін сұйықтықты цементтеу әдісімен өңдеуден басқа балама болған жоқ, бірақ олар әлдеқайда жетілдірілген болса да, өнім балқыту зауытында соңғы өңдеуді қажет етті. Еріткішпен экстракция әдісі қолданылатын жердегі сілтілі сұйықтықтан тікелей катодты мыс алу мүмкіндігі ұсынылды.

LIX және оның жетілдірілген түрі LIX дамуы АҚШ-тағы бірнеше жерде процесті қолдануға әкелді.

Әлемдегі алғашқы мыс ерітіндісін өндіретін Ranchers Development and Exploration Corporation компаниясы, Майами, Аризона. Bagdad Copper Corporation, Багдад, Аризона штаты, жақында минутына 2750 галлонды сілтілі сұйықтықпен өңдейтін зауытты іске қосты.

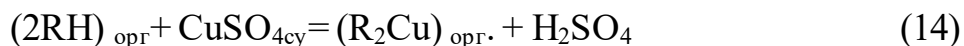
Бұған қоса, пилоттық зауыттарды Аризона, Эсперанза, Дувал корпорациясы басқарды (Біріктірілген Мыс Компаниясы, Аризона штаты).

Замбиядағы Чинголада қуатты газ корпорациясының Nchanga Consolidated Mines Ltd компаниясы үшін жобаланатын әлемдегі ең үлкен еріткіш өндіретін зауыттың құрылысы туралы жоспарлар жарияланды. Бұл зауытта жылына мыс 60,000 тоннадан асатын мыс мөлшері бар 12000 галлон сұйылтылған сұйықтықтың өткізу қабілеті болады.

Сондықтан әділетті түрде айтуға болады, экстрагент алу қазіргі уақытта дәстүрлі әдістермен қатар мысты алудың негізгі әдісі болып табылады [21].

Процестің негізгі реакциясы және жобалау параметрлері

LIX немесе Ashland Chemical өнімдері Kelex 100 және 120 сияқты органикалық экстрагенттерді қолдану арқылы сулы ерітіндіден мыс алу келесі теңдеулерге сәйкес химиялық реакциямен жүреді:



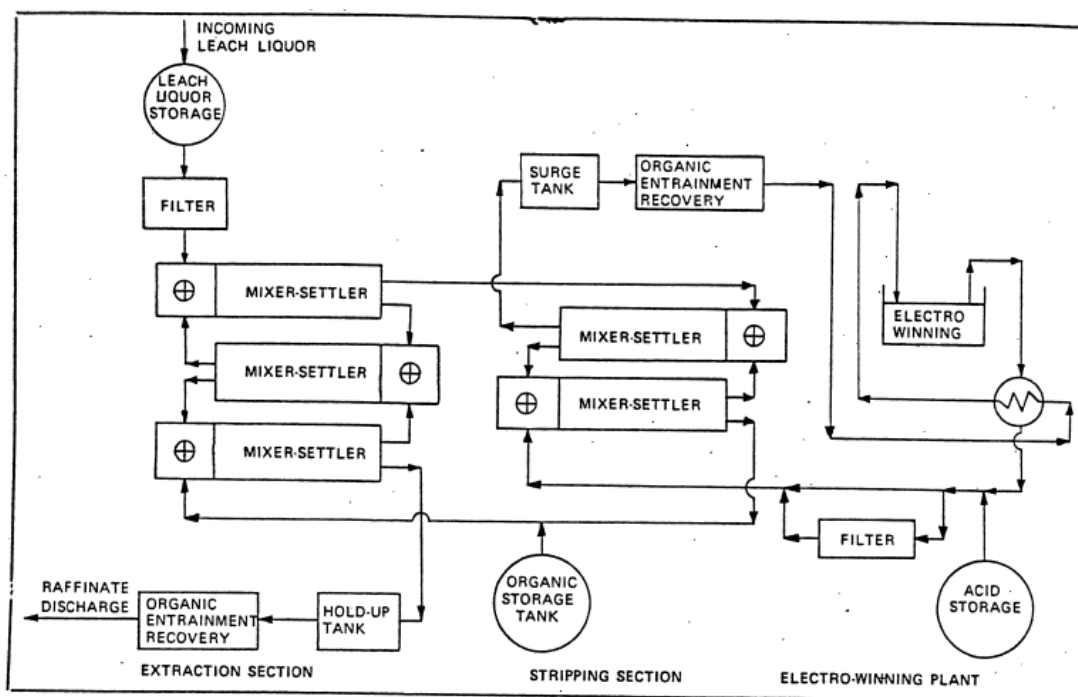
Мыстың органикалық фазаға бөлінуі сулы фазаның қышқыл деңгейінің жоғарылауымен қатар жүретіні байқалады. Осы фактіні еріткіштермен тиімді өңдеуге болатын сұйықтық түрін қарастырған кезде ескеру қажет.

LIX мыс үшін 1,5 – 2,8 дейін ерітінділерден мыс алу үшін өте тиімді болып табылады деп айтуға болады. 1,5 рН астынан экстрагент сыйымдылығы күрт төмендейді, ал рН 0,5-тен 1,5-ке тең. Су ерітіндісінің бастапқы рН-ы жеткілікті жоғары болған жағдайда, мыс құрамындағы литр үшін 30 граммнан жоғары пайыздық экстракцияға қол жеткізуге болады.

Құрамында мыстың үлесі 2-ден 3 г/л дейін және рН 2,0-ден 2,5-ке дейін болатын, шаймалау ерітінділерге қалыпты диапазонында органикалық фазаны қалыптастыру үшін керосин сұйылтқышында ерітілген LIX көлемінің әр 1 пайызын алады. 1:1 қатынасында органикалық/сулы қатынасы бар сулы фазаның мыс үшін кемінде 0,25 граммнан кем емес. Бұл органикалық фазада қолданылатын LIX концентрациясын анықтауға арналған іргелі дизайн параметрі. Араласу бөлімінен оралған органикалық фаза ешқашан мысты толықтай алып тастамайтындықтан, еркін LIX-ны қанағаттанарлық деңгейде ұстап тұру үшін аз мөлшерде қосымша LIX қосу керек.

Мыс үшін LIX жоғары таңдау қабілеттілігі

Мыс үшін LIX 64N селективтілігі, әдетте, қоспа металдармен салыстырғанда өте жоғары. Өлшенетін мөлшерге дейін алынған жалғыз металл ионы – темір. Сонымен қатар, мыс алынатын кеннің темірге қатынасы бірнеше жүздегенге тең болады. Азықтық ликердегі темір темірдің мөлшері ерітіндінің рН және органикалық фазадағы LIX концентрациясы сияқты маңызды емес. Соңғысы маңызды, өйткені экстракция жүйесі қарама – қарсы режимде жұмыс істейді [22].



1.14 Сурет – Сұйықтық экстракция технологиясы бойынша металды экстракциялау жүйесі

Ерігінділерді экстракциялау және металды электролиз қондырғысының жарықтандырғышы мыс – сулы ерігіндідегі сұйықтық фазасынан экстракция бөліміндегі органикалық фазаға, ал органикалықтан суландыру бөліміндегі сулы электроқорытпа зауытына өтеді, толық схема 1.14 – суретте бейнеленген.

LIX ең алдымен мыстың сулы ерігіндісімен әрекеттеседі, сондықтан жүйенің кез-келген бөлігіне қарағанда жоғары темір – мыс коэффициенті және рН төмен. Темірді органикалық және сулы фазалар арасында бөлу коэффициенті рН-ден төмен болғанмен, таза эффект темірді алу кезеңінде болады. Темірді жинап алғаннан кейін, ерігінді процестің шешілу кезеңіне дейін қалады. Осы қарама – қайшылықты әсерлерге байланысты кез – келген нақты жағдайда темір темірді алу мөлшеріне қатысты жалпы ереже қалыптастыру мүмкін емес. Алайда, темірді алу деңгейі органикалық фазада миллионға небәрі 10-нан 20 бөлікке дейін болады деп айтуға болады (бір миллион мыс үшін 1000-нан 3000-ға дейін);

Электролиттегі темірдің мөлшерін электрохимия процесінде 2 г/л дейін шектеген жөн. Алу сатысында алынған барлық темірді органикалық фазадан жұмсалған электролит алып тастағандықтан, электролиттің темір мөлшерін қалаған деңгейде ұстап тұру үшін электролиттен қан алу қажет. Темір жиналу жылдамдығы, әдетте, алғашқы шаймалау сұйықтық ағынының 1 пайызынан аз болады. Көптеген қосымшалар үшін темірді шаймалау әдісіне қайта жібереді, осылайша мыс пен қышқылдың аз ғана бөлігі жоғалады.

Мыстың құндылығын шаймалауда қолданылатын қышқыл қалпына келтіріліп, рафинаттың құрамында пайдалы қышқылдың жоғары мөлшері бар шаймалау операциясына қайта оралады. Сонымен қатар, құрамында цемен-

цияланған сұйықтықтың құрамында темірдің жоғары мөлшері жоқ, ол қоқысты төгіп тастағанда темірдің «жабылуы» әсерін тигізуі мүмкін.

Экстракт алу қондырғысының экстракциялық бөлімі бірқатар араластырғыш қондырғылардан тұрады. Сулы ерітіндідегі сұйықтық осы қарама-қарсы ағын арқылы органикалық фазаға өтеді, ол керосинде ерітілген LIX-тен тұрады, ал ерітіндідегі мыс органикалық фазаға өтеді. Екі ерітіндіні араластырғыш қондырғысы арқылы жүргізу үшін қажетті ағынменқамтамасыз ету үшін араластырғышқа сорғы қосылған.

Органикалық – сулы қатынасы 1:1 болатын экстракциялық араластырғышты пайдалану әдеттегідей. Жоғары коэффициенттерде экстракцияның төменгі концентрациясын қолдануға болады, бірақ зауыттың жалпы ерітінді қорлары көбейтіліп, жабдықтың көп мөлшерін көбейтеді. Төмен арақатынас кезінде органикалық экстракцияның жоғары концентрациясы қажет болатын темір алу проблемаларын күшейтеді.

Органикалық материалдың шығыны минимумға дейін азаятындай, органикалық үздіксіз дисперсиясы бар экстракция эксклюзивті қондырғысының соңғы кезеңін қолданған жөн. Сулы рафинатта әрдайым дисперсті органикалық заттар болады.

Соңғы сатыдағы араластырғыш қондырғыдан шыққан сулы рафинат кездейсоқ органикалық материалды кездейсоқ алып кетуге болатын резервуарға құйылады.

Содан кейін рафинат еріткішті қалпына келтіру қондырғысына түседі, онда флотациялық қондырғылар дисперсті органикалық материалдың көп бөлігін бөліп алып, оны шығару тізбегіне қайтарады.

Мыстан жасалған органикалық ерітінді бірінші сатыдағы қопсытқышты қалдырады және үгіту бөліміне жіберіледі. Бұл әдетте екі араластырғыштан тұрады, олар арқылы органикалық ерітінді және сулы электролит бір – біріне ағып кетеді. Электролиттің құрамында H_2SO_4 -нің литрі 150-ден 200 граммға дейін болады және байыту фабрикасында бір литр мыс үшін 40 – 50 граммға дейін жүктеледі. Зауыттың таңдаулы жұмыс әдісіне байланысты мыс тамшысының литріне 2 грамнан 20 немесе тіпті 30 граммға дейін өзгеруі мүмкін. Егер мыстың төмен түсуі таңдалса, электролиттің шығыны жоғары болады және органикалық – сулы жалпы ағынның қатынасы төмен болады, нәтижесінде еріткіш экстракция жабдықтары үлкен болады. Жалпы бұл жұмыс әдісі қолданылмайды, араластырғыш қондырғыларының өте тұрақты жұмысы жоғары су өткізгіштігімен мүмкін, өйткені жоғары ағындар катодтың сапасын нашарлататын жасушаларға жоғары органикалық ауысуды тудыруы мүмкін. Кәдімгі мыс тамшысының мөлшері литріне шамамен 10 грамм, литріне 30-дан 40 граммға дейін. Бұл органикалық / сулы ағынның қатынасын шамамен 5:1 құрайды. Органикалық материалдың сулы фазаға өтуін азайту үшін бірінші рет ашытқы араластырғышты органикалық үздіксіз дисперсиямен пайдалану әдеттегідей. Мыстың жоғары тамшылары қолданылған жағдайда, 5:1-ден жоғары жалпы коэффициенттер қажет, және мұндай жағдайларға жалпы тазарту сипаттамаларын сақтай отырып, араластырғыш қондырғысының

жұмысын тұрақтандыратын суды қайта өңдеу ағынын қосу арқылы қол жеткізіледі [23].

Еріткіш өндіретін зауыттың капиталдық құны мыс өндірісінің қарқынына емес, ерітіндінің өткізілуіне байланысты. Сұйықтықтағы мыстың жоғарырақ концентрациясы экстракция бөлімінде органикалық экстрагенттің органикалық фазадағы концентрациясының жоғарылауымен, жалпы органикалық сулы арақатынасты сақтай отырып шешіледі. Әр араластырғыштың мөлшері ол арқылы өтетін су және органикалық ағындардың аралас ағынына пропорционал болғандықтан, ол сулы шаймалау сұйықтық ағынына пропорционалды.

Бұрын айтылғандай, реэкстракция сатысын тұрақты органикалық / сулы арақатынасы арқылы пайдалану орнықтылығы мен аралық араластырғыш қондырғыларында жоғары сатылы тиімділікке қол жеткізу үшін пайдалану қажет. Бұл үшін экстрактордағы араластырғыштра мөлшері органикалық ағындарға, демек шаймалау сұйықтығының ағынына пропорционалды.

Органикалық ерітіндінің өткізу функциясы ретінде еріткіш экстракциялық қондырғылар. Сандар үш сатылы экстракциялық екі сатылы ағынды фабрикаға арналған, толығымен еріткіш қалпына келтіру қондырғылары бар, бірақ электроқондырғы зауытына кірмейді. Төменгі жолда жабдықтар мен бастапқы ерітінділердің бағасы ғана көрсетілген, ал жоғарғы жолда жасыл алаңға жабдық, инженерлік, монтаж және құрылыс жұмыстарын қоса алғанда жалпы шығындардың типтік диапазоны көрсетілген.

Органикалық ерітіндідегі мыс концентрациясы литріне 2 грамм болатын болса, қондырғының құны / болжалды тоннасы шамамен \$ 130 құрайды, тіпті минутына 1000 галлон ағымында да бұл шамамен \$ 260 құрайды. Фобтың жабдықтары мен химиялық заттарды алғашқы толтыруға негізделген, цифрлар сәйкесінше \$ 85 және \$ 130 құрайды.

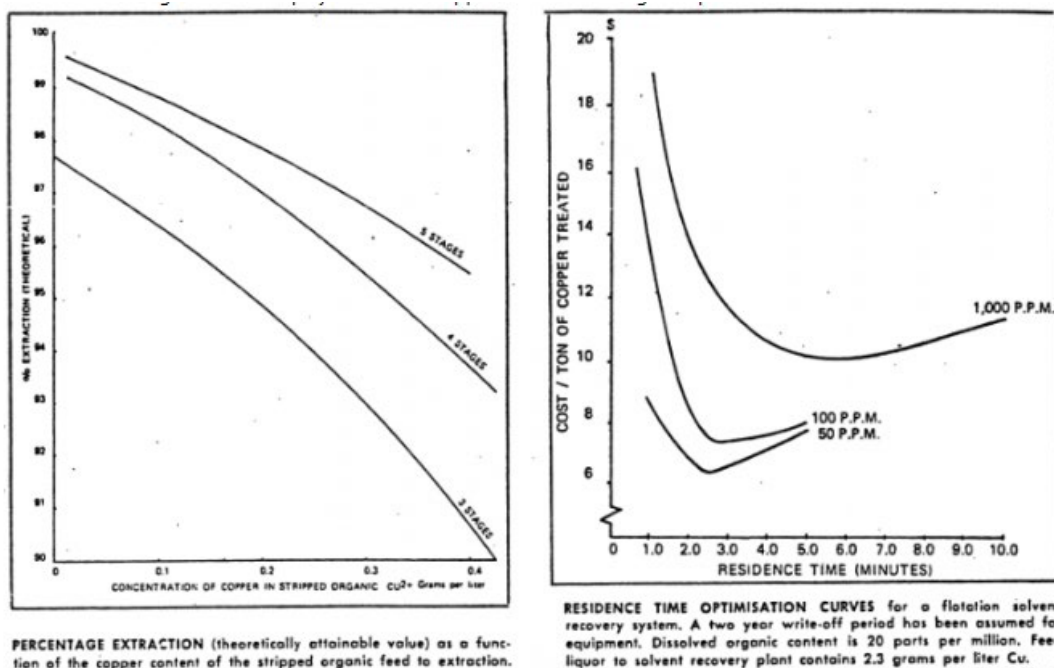
Лабораториядағы жүйелерді талдау кезінде қатты заттардың түзілу мүмкіндігі қарастырылуы керек. Бұл қатты заттардың көзі (а) бактериялар болуы мүмкін, олар ауа арқылы таралуы мүмкін, немесе сілтілі сұйықтық арқылы ағып кетеді, және олардың өсуіне органикалық / сулы интерфейстегі қолайлы жағдайлар ықпал етеді; б) саңырауқұлақтардың споралары. Керосинді тасымалдаушыда жиі кездесетін *Cladosporium Resinae*, сонымен қатар фазалық интерфейсте өсуге қолайлы жағдайлар және ерітінді құрамында өте ұсақ қатты заттардың болуы.

Араластырғыш қондырғылары қатты заттар түзілуінің әсерін зерттеу үшін колонналық байланыстырғыштарға қарағанда анағұрлым қолайлы, өйткені олар фазаларды араластыруды, масса өткізуді, орналастыруды және бөлуді бөлек зерттейді және әрбір операцияға қатты заттардың әсері тексеруге болады. Сонымен қатар араластырғыш қондырғысы қандай-да бір жиналу болған жағдайда қатты заттарды интерфейстен алып тастауды жеңілдетеді.

Реэкстракция кезеңдерінің санын анықтау

Араласқан бірнеше факторлар белгілі бір міндет үшін қажет миксерді алу сатыларының санын анықтау үшін қолданылады. 1.15 – суретте рН 2,0 ерітіндіден 11 пайыздық LIX ерітіндісін пайдаланып, экстракция кезеңінде бір

2,35 г/л мыс алуға арналған Маккабе – Тиеле типтік диаграммасы көрсетілген. Жолақ жүйесінен оралған органикалық ерітіндіде мыс мөлшері бір литрге 0,2 грамм болады.



3.15 Сурет – Маккабе – Тиеле типтік диаграммасы

Қосымша сатыларды іске қосуға жұмсалған қосымша пайдалану шығындары минималды болып табылады, бұл техникалық қызмет көрсету мен араластырғыштарға қажет қуат. Қарастырылып отырған қуат үшін әрбір қосымша араластырғыш үшін 75 киловатт алуға болады.

Қосымша кезеңдерді қосу немесе қоспау туралы соңғы шешім ішінара шаймалау операциясының экономикасына тәуелді болады, бірақ егер шаймалау схемасынан тазартылған рафинаттың өте жоғары үлесі қажет болса, онда экономика еріткіштегі мыстың максималды қалпына келуіне мүмкіндік береді өндіру зауыты.

Тығыздықтың маңызы

Органикалық ерітіндінің тиімділігі – алынған органикалық ерітіндідегі мыстың бөліну деңгейіне байланысты.

Жұмыс сызығы органикалық – сулы арақатынас үшін 6,25 болды және диаграммадан бір кезең органикалық фазаның Cu^{++} құрамын литріне 0,14 граммға және екінші сатыдан 0,1-ге дейін төмендететінін көруге болады, бұл соңғы кезеңді білдіреді. Теориялық тұрғыдан мүмкін болатын 95 пайыздық жалпы тиімділікті ескере отырып, органикалық фазаның нақты құрамы жолақ тізбегінен шыққанда литріне 0,2 грамм құрайды. Бұл мыс құрамының экстракция тиімділігіне әсері және ол пайыздық экстракцияны органикалық фазаның мыстан тазарту бөлімінен оралған функциясы ретінде көрсетеді. Тығыздаудың тиімділігі экстракция тиімділігіне едәуір әсер етуі

мүмкін және аралық араластырғыш қондырғыларын сатылардың максималды тиімділігіне жобалау өте маңызды. Арнайы әзірленген әдістерді қолдана отырып, Power Gas Corporation жалпы тиімділікті 95 пайызға дейін жақсартты, алайда, мұнда көптеген басқа жүйелер тек 90 пайызға немесе одан азға жетуі мүмкін, бұл сипатталған жағдайда мыс құрамына бір литрге 0,2 граммнан алынған органикалық мыс құрамына қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Экстракцияның қосымша сатыларының қосылуы капиталды және шығындарды аз мөлшерде көбейтетіндіктен, көбінесе мүмкін болатын максималды экстракция процесінің өзін ғана жүргізуді көздеуге болады. Айналымдағы органикалық фазада LIX 64N концентрациясын жоғарылату арқылы экстракцияның жоғары деңгейіне қол жеткізуге болады, ал ашылмаған бөлімдегі тиімсіз LIX концентрациясын жоғарылату арқылы осылай жоюға болады деп ұсынылды.

Органикалық еріткіштің жоғалуын қалай азайтуға болады?

Сулы рафинаттан және жүктелген электролиттен органикалық фазаның тамшыларын алып тастау экономикалық тұрғыдан ғана емес, сонымен қатар сулы ағындарда органикалық материалдың болуы электродинация сияқты кейінгі өндеу сатыларында зиянды болуы мүмкін болғандықтан қажет.

Тұндырылған мен сулы фазаны ажырату қиын, өйткені кейбір сулы тамшылар өте аз мөлшерде түзіледі, бірақ Power – Gas компаниясы жүргізген нақты органикалық ерітінділердің нақты органикалық құрамымен салыстырғанда миллионға 20 бөліктен аз екенін көрсетті. Су ағындары миллионға жуық 100 бөліктен тұрады.

Араластырғыш қондырғыларын мұқият жобалау және оны енгізу арқылы органикалық шығынды едәуір төмендетуі мүмкін және араластырғыш қондырғының дизайнына ерекше назар аудару керек. Араластыру адекватты масса беру аймағын алу үшін жеткілікті болуы керек, сонымен бірге өте жұқа тамшылардың көп үлесін тудырмайды. Power – Gas жобалаған араластырғыштар жүйенің көмегімен екі фазаның өтуі үшін жеткілікті сорғы басын ұстай отырып, өте төмен жылжу жылдамдығын береді. Қондырғылардың өзінде мүмкін болатындай етіп, ерітінді қорларын барынша азайта отырып, үйлесімділіктің максималды дәрежесін қамтамасыз ететін жеткілікті аймақ қарастырылуы керек. Соңғы сатылы отырғызушыны басқа сатыларға қарағанда консервативті түрде жобалауға болады, өйткені белгілі бір дәрежеде аралық саты жалпы қондырғының жұмысына әсер етпейді.

Қышқыл тұтыну және жалпы өндірістік шығындар

Жүйеден қышқылдың маңызды жоғалуы темір басқару жүйесінде ерітіндінің ағып кетуі болып табылады. Әдетте, бұл көрсеткіш бір литрге арналған күкірт қышқылы үшін 0,01 галлон 150 грамм болады. Бастапқы берілетін ерітіндіде мыс мөлшері 2 г/л болса, қышқылдың жұмсалуы өңделген мыс тоннасы 0,75 тоннаны құрайды, яғни бір кг мыс шамамен 29,00 доллар тұрады. Ерітіндідегі қышқылдың артық мөлшері шаймалау процесінде қайтадан қолданылуы мүмкін, бұл әдеттегі операциядағы қышқылдың өзіндік құнын тоннасына тек 10 доллардан 9 долларға дейін төмендетеді.

Мыс еріткішін өндіретін зауытта электролитті электролитпен қамтамасыз ету әдеттегі жағдай болғандықтан, мыс өндіруге арналған шығындарды цементтеу өндірісімен салыстырған кезде екі зауыттың пайдалану шығындарын біріктірген пайдалы. Кестеде жыл сайын 30 000 тонна мыс өндіретін зауыттың типтік операциялық шығындары көрсетілген. Оларды McGarr жақында берген сандармен салыстыруға болады.

Өндірілген мыстың бір тоннасына шамамен 24 АҚШ долларын құрайтын еңбек шығындарын есептей отырып, еріткіш алу және электрохимия өндірісінің жалпы шығындары мыс тоннасына 72 доллардан төмен болуы мүмкін. Цементация арқылы алынатын мысты өндіруде тек жүк және балқыту шығындары әдетте бұл көрсеткіштен асып түседі. Сонымен қатар, цементтеу процесінде қышқылдың жұмсалуды еріткіш алу электрохимиятау кезінде өндірілген мыстың әр тоннасына шамамен 1,5 тоннаға артады және темірдің тұтынылуы мыс үшін әр тоннаға 4 тоннаға дейін жетеді.

1.3 Мыстың экстрактивті технологиясының қазіргі жағдайы

Кен материалдарын ашудың прогрессивті әдістерінің – автоклавты шаймалау және хлорлаудың дамуына байланысты гидрометаллургиялық процестердің мәні артады. Ал қазіргі гидрометаллургиялық процестерге ерітінділерден металдарды алудың тиімді әдістері сәйкес болуы тиіс, олардың бірі экстракция болып табылады.

Экстракцияның артықшылығы ең алдымен үздіксіз жоғары өнімді процесті ұйымдастыру, демек, күрделі және пайдалану шығындарын азайту және еңбек жағдайларын жақсарту болып табылады. Көп жағдайда экстракция әдеттегі қысым мен температура кезінде жүзеге асырылатынын атап өту қажет. Экстракциялық технология алынатын металға қатысты жоғары таңдаулылықпен сипатталады, бұл технологиялық циклдың аз ұзақтығы кезінде процесті жүргізуге мүмкіндік береді, салыстырмалы түрде аз шығындармен және химиялық реагенттердің шығындарымен сипатталады. Осыған сәйкес, бұрын экономикалық тиімсіз деп саналған металдарды алу кедей шикізатты қайта өңдеу мүмкін болады [22].

Мысты алудың экстракциялық технологиясы мысты темір скраппен цементтеумен салыстырғанда анағұрлым күрделі, бірақ оны қолдану нәтижесінде бірден катодты мыс алынады, айналмалы ерітінділерде темір жиналмайды, сонымен қатар күкірт қышқылы қалпына келтіріледі. Соңғысы әрбір килограмм мысты бір жарым килограмм қышқылға дейін үнемдеуге мүмкіндік береді.

Осыған байланысты жаңа, тиімділігі жоғары, жеңіл қолжетімді және салыстырмалы түрде арзан экстрагенттерді қолдана отырып, күрделі құрамдағы ерітінділерден мысты экстракциялық алуды зерттеу өзекті болып табылады.

Сондықтан күкірт қышқылы ерітінділерінен мыс алудың перспективалық әдістерінің бірі экстракция болып табылады [23]. Экстракцияның артықшылы-

ғы ең алдымен үздіксіз жоғары өнімді процесті ұйымдастыру, демек, күрделі және пайдалану шығындарын азайту және еңбек жағдайларын жақсарту болып табылады.

Сондай-ақ, көп жағдайларда экстракция әдеттегі қысым мен температура кезінде жүзеге асырылатынын атап өту қажет.

Экстракциялық технология алынатын металға қатысты жоғары таңдаулылықпен сипатталады, бұл технологиялық циклдың аз ұзақтығы кезінде процесті жүргізуге мүмкіндік береді, салыстырмалы түрде аз шығындармен және химиялық реагенттердің шығындарымен сипатталады. Осыған сәйкес кедей шикізатты қайта өңдеу, бұрын экономикалық тиімсіз деп саналған металдарды алу мүмкін болады.

1.3.1 Шаймалау ерітінділерінен мысты бөліп алу

Гидрометаллургия саласында шет елдердегі экстракциялық технология жоғары селективті экстрагенттердің көп санының синтезі арқасында айтарлықтай табыстарға жетті. Бұл үдерістерді темір бүріккішпен цементтеудің орнына айтарлықтай экономикалық әсермен табысты енгізуге мүмкіндік береді.

Сондай-ақ ТМД елдерінде жоғары үлестіру коэффициенттерімен шацмалау ерітінділерінен мысты іріктеп алуға қабілетті бірқатар экстрагенттер синтезделген. Тәжірибелік – өнеркәсіптік сынақтар шаймалау ерітінділерінен мысты іріктеп алу үшін АБФ экстрагентінің (5 – третоктил – 2 – оксибензофеноноксим) жоғары тиімділігін көрсетті. Ерітіндіден оған ілеспе элементтер іс жүзінде экстрагироваланды.

Осылайша, су ерітінділерінен мыс алу үшін көптеген органикалық қосылыстар пайдаланылуы мүмкін, алайда селективті реагенттер саны шектеулі болғандықтан:

- экстракцияның селективтілігі мен дәрежесі айтарлықтай дәрежеде экстрагенттің құрылымына және су ерітіндісінің құрамына байланысты;

- құрамында гидроксильді және оксимді ($-NOH$) топтары бар экстрагенттер, басқа да сулы шаймалау ерітіндісінің рН кең интервалындағы мысқа қатысты селективті, бұл реагенттердің су ерітінділерін бейтараптандыруға жұмсалуды болдырмайды және процесс экономикасына оң әсер етеді.

Экстрагенттерді синтездеу және қолдану саласындағы "ноу – хауды" ескере отырып, нақты кен орнының кендерін шаймалаудың өнімді ерітінділерінен мыс алудың экстракциялық технологиялық процесін әзірлеу кезінде өнеркәсіптік жағдайларда экстрагентті таңдаудан бастап және сұйылтқышты таңдаудан тауарлық өнімді алғанға дейін схеманың барлық тораптарын мұқият зерттеу және тексеру жүргізу қажет.

Мыс үшін селективті экстрагенттерді синтездеу саласындағы қолда бар әзірлемелерге және экстракциялық технология қиын байытылатын мыс кендерін игерудегі перспективалы бағыт болып табылатынына қарамастан, ол әлі күнге дейін ТМД-да және Қазақстан Республикасында тиісті даму алған

жоқ. Сондықтан отандық өндірістің экстрагенттерін зерттеу және олардың негізінде Қазақстанның кен орындарын шаймалау ерітінділерінен мыс алудың экстракциялық технологиясын әзірлеу қазіргі уақытта – өзекті міндет.

Экстракция және цементтеу әдістерімен шаймалау ерітінділерінен мыс алудың экономикалық тиімділігін салыстырмалы бағалау [24] екі процесс экономикалық ақталғанын көрсетті, бірақ экстракция әдісінің кейбір артықшылықтары бар: ол үнемді, жоғары таза катодты мыс алуға мүмкіндік береді, оның тұздарын тікелей ерітінділерден алуға жарамды.

Экстрагенттер құнының жоғары болуына, ТМД және Қазақстан Республикасының аумағында өнеркәсіптік масштабтарда олардың өндірісінің болмауына байланысты үймелеп шаймалау ерітінділерінен мыс алу әдісін таңдау әрбір жұмыс істеп тұрған өндірістің техникалық – экономикалық көрсеткіштеріне байланысты.

Электролиттердің сулы ерітінділерінде металдар гидратталған иондар түрінде болады. Гидратталудың нақты еркін энергиясы $40 (Me^+, H^+) - 130 (Me^{3+})$ кДж/моль құрайды. Экстракция байқалатындай болуы үшін, бұл энергия экстрагентпен өзара әрекеттесумен өтелуі қажет, яғни 40×130 кДж/моль қатардағы сольватацияның еркін энергиясы қажет, бұл электробейтарапты молекулалардың түзілуі кезінде немесе гидрофобты қосылыстардың алынуымен гидраттық қауыздан шала босауы кезінде.

Осы шартқа жауап беретін органикалық заттарды екі топқа бөлуге болады. Біріншісі – бейтарап экстрагенттер – органикалық заттар, олардың молекулалары босайтын ионмен координациялық байланыстарды (донорлық – акцепторлық типті) құруға қабілетті. Екінші топ органикалық қышқылдарды және олардың тұздарын, органикалық негіздерді және олардың тұздарын қамтиды, олар органикалық емес катионды немесе экстрагенттегі анионды су ерітінділерімен түйіскен кезде ерітіндідегі бір ионның қатысуымен ауыстыруға қабілетті. Бұл жағдайда су ерітіндісінен иондармен бөлінгенмен салыстырғанда, органикалық фазадан иондарды суға гидратациялаудың жоғары энергиясы экстракцияның шарты болып табылады. Бұл топтың экстрактанттары сұйық ион алмасу деп аталады. Олар алмасу иондарының түріне байланысты катиониттер мен аниониттерге бөлінеді.

Ауысу тетігі бойынша экстракция процестері мынадай негізгі түрлерге бөлінеді: бейтарап экстрагенттермен экстракция; анион алмасуын ауыстыру; катиондық алмасу; қарапайым физикалық бөлу; айырудың құрамдастырылған механизмі.

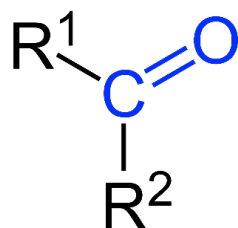
Бейтарап экстрагенттермен экстракциялау. Бейтарап экстрагенттер құрамында электронорды қабілеті бар белсенді атомдар бар органикалық қосылыстарды қамтиды. Олар оттегі компоненттеріне бөлінеді (белсенді атом $> O$); азот қосылыстарына (белсенді атом $> N$;) және күкірт қосылыстарына (белсенді атом $= S$;) бөлуге болады.

Оттегі құрамды экстрагенттер. Бұл гидрометаллургияда қолданылатын экстрагенттердің ең үлкен тобы. Құрамында R–ОН спирттері бар. Экстрагенттер ретінде 6–12 R көміртегі атомдары бар спирттер қолданылады.

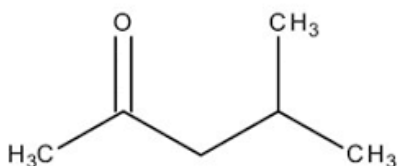
Көмірсутекті радикалдардың аз ұзындықтарында спирттер суда айтарлықтай ериді, ал жоғары деңгейде – жоғары тұтқырлығы бар. Өндіру үшін ең қолайлы қайтару.

Спирттердің техникалық қоспалары көп қолданылады, мысалы бастапқы спирттер – C_7H_{16} фракцияның және, қайтарма – $C_{13}H_{28}$ фракцияның және т.б.

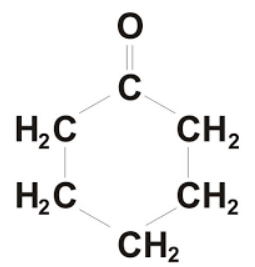
Қарапайым эфирлер ішінен (R_1-O-R_2) диэтилді эфирді $C_2H_5-O-C_2H_5$ бөлуге болады, ол аналитикалық химияда кеңінен қолданылады. Бейтарапты экстрагенттерге кетондарда жатады:



өнеркәсіптік масштабта метилизобутилкетон мен циклогексанон қолданыс тапты:

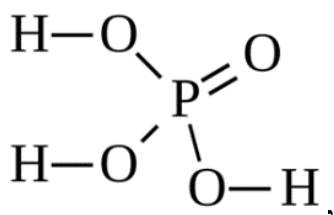


метилизобутилкетон (МИБК)



циклогексанон

Бейтарапты экстрагенттер ерекше орын алатыны бейтарапты фосфор-органикалық қосылыстар (НФОС).



бұған өнеркәсіптік тәжірибеде кеңінен қолданылатын реагент – трибутилфосфат (ТБФ) – $(C_4H_9O)_3PO$ жатады.

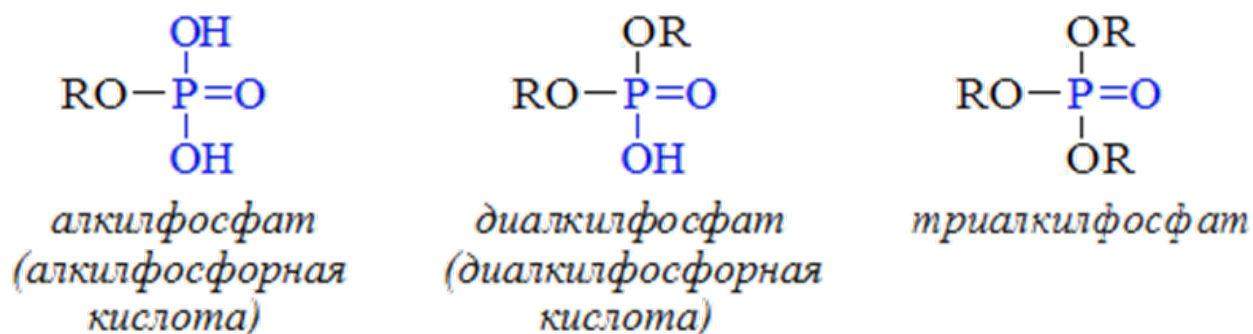
Алкилфосфонды қышқылдың бейтарапты эфирлері (*фосфонаттар*) құрылымы:

– диизооктилметилфосфонат $(C_8H_{17}O)_2(CH_3)PO$;

– диалкилфосфиндық қышқылдың эфирлері (*фосфинаттар*):

Мысалы, этилдигексилфосфинат $(C_2H_5O)(C_6H_{13})_2PO$;

– фосфиноксидтер: Мысалы, триоктилфосфиноксид (C₈H₁₇)₃PO.



Жоғарыда сипатталған экстрагенттердің барлығы құрамында оттегіқұрамды топтардың молекулалары бар. Экстрагент молекуласындағы электрондық бұлт оттегімен ығыстырылады. Экстракция өнімділігі топтың полярлығына және оттегінің сфералық (кеңістіктік) қол жетімділігіне байланысты. Кетондар мен фосфор қышқылының эфирлерінде оттегі атомдары оңай қол жетімді, себебі олар көміртекпен немесе фосформен қос байланыспен (кетондық топ > C = O және фосфор тобы > P = O) байланысты. Сонымен қатар, экстракциялық қабілеті орталық атомның қандай тобымен (орынбасарларымен) байланысты. Мысалы, фосфаттың эфирлік тобын R–O алкиль орынбасарларына ауыстырғанда фосфорлық топтың полярлығы мынадай тәртіппен артады: фосфат, фосфонат, фосфинат, фосфиноксид.

Бұл заңдылық электрондық бұлтқа фосфор оттегінен эфир оттегінің тартылуымен түсіндіріледі, бұл топтың полярлығын төмендетеді. Бірақ фосфиноксидтер элементінің реэкстракциясы органикалық фазада түзілетін оның қосылыстарының беріктігімен асқынады. Сондықтан негізінен фосфаттар қолданылады.

Экстракциялық әдістің негізінде бірқатар органикалық қосылыстардың сулы ортада ерімей, ерітінді көлемінде дербес қабатпен бөлінетін тұрақты кешендер мыс иондарымен селективті түзу қабілеті жатыр.

Құрамында мыс бар органикалық фазаны қышқыл ерітіндісімен өңдеу кезінде металл органикалық кешендер бұзылады, бұл ретте концентрацияланған мыс ерітінділерін алады және экстрагирлеуші фазаларды қалпына келтіреді. Жалпы процестер келесі реакция көрсетілуі мүмкін



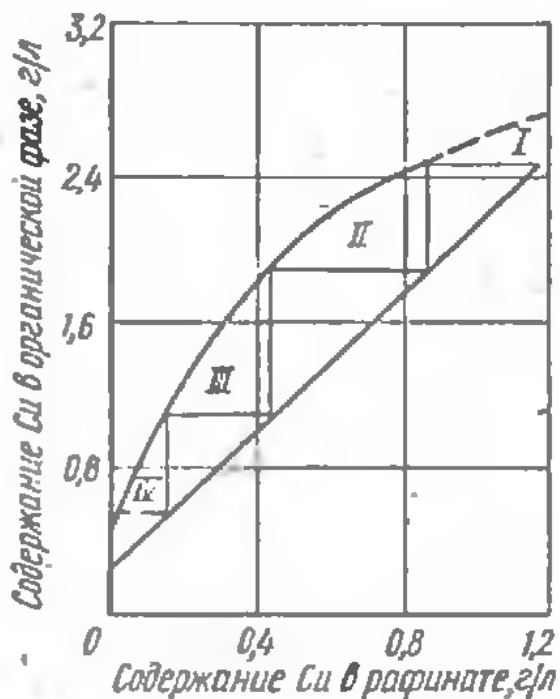
Қалпына келтірілген органикалық фаза мысты алу үшін қолданылады. Жалғыз шығындайтын реагент – күкірт қышқылы. Алайда, күкірт қышқылын регенерациялаумен мысты тұндыру процестерін (электролиз, автоклавты екпелер, электродиализ) пайдалану кезінде бұл реагентке қажеттілік айтарлықтай қысқарады және механикалық шығындардың орнын толтыру іс жүзінде төмендейді.

Экстракцияның тиімділігі бөлу коэффициентімен, яғни алынатын металл концентрациясының органикалық фазада және су ерітіндісінде қатынасымен бағаланады. Тарату коэффициенті экстрагенттің құрамына және оның алынатын металмен қанығуына байланысты. Экстрагентке қосымша талаптар да ұсынылады, ол селективті мыс шығарып, суда ерімейді және қаныққан металл бойынша сыйымдылығы жоғары болуы тиіс.

Экстрагент органикалық фазаның тұтқырлығы мен тығыздығын төмендету үшін сұйылтқышы бар қоспада қолданылады, бұл су ерітіндісінен соңғысының неғұрлым жақсы бөлінуіне ықпал етеді. Сұйылтқыштар таңдау кезінде экстрагентпен өзара әрекеттесу сипатын (сұйылтқыштар экстрагенттің диссоциациясына және оның сутегі иондарының металл иондарына алмасу жағдайларына елеулі әсер ете алады), тұтқырлығын, тығыздығын, химиялық төзімділігін, уыттылығын, өрт және жарылыс қауіпсіздігі мен құнын ескереді.

Кедей сульфатты және аммиакты ерітінділерден мысты алу үшін ең маңызды және практикалық қолдану *generalmills* синтезделген фирмасының экстрагенттері болды. 1963 жылдың соңында LIX экстрагенті жоғары селективті шығарылды, алайда оның әрекеті тек рН 3-тен көп болғанда ғана пайда болды (рН = 5,8 болғанда мыстың 98,8 %-ын, ал рН = 7,1 болған кезде 9,3 % Cu-ды алынды), бұл ерітіндіні бейтараптандыруға елеулі шығындарды талап етті және темірдің гидратты шөгіндісі бар мыстың жоғалуына себепші болды [25].

Кейінгі зерттеулер негізінде екі гидроксibenзофеноксимдердің қоспасын білдіретін LIX реагенті синтезделді. Бұл реагентке мыс бойынша жоғары селективтілік тән; рН = 2 кезінде бірінші кезекте мыс экстракцияланады, содан кейін ішінара Fe_{3+} , өте аз мөлшерде Mo^{6+} , V^{4+} , ал Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Si^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} мүлдем экстракцияланбайды. Фракцияның жоғары селективтілігі арқасында электролиз кезінде құрамында 99.9 % кем емес катодты мыс бөлінетін өте таза ерітінді алынады. LIX сутегі иондарына қатысты қайтымды жұмыс істейді, сондықтан экстракция кезінде ортаның қышқылдығы өседі. LIX үшін араластырғыш фазасы керосин болып табылады. Мыспен қаныққан органикалық фаза су ерітіндісінен оңай бөлінеді және ол іс жүзінде ерімейді [26].



1.16 Сурет – Мыс экстракциясының тепе–тендік изотермасы: органикалық және су фазасы ағынының қатынасы 1,9-ға тең; рН – 2,72

Экстрагенттің сыйымдылығы "LIX/керосин" қоспасының арақатынасына байланысты; экстрагенттің оңтайлы сыйымдылығын қоспадағы 7 – 10 % LIX құрамы кезінде алады.

Металл бойынша органикалық фазаның сыйымдылығын ескере отырып, экстракция сатысының санын, аппараттардың типі мен өнімділігін, ерітінділерді алу жылдамдығын таңдайды.

1.16 – суретте құрамында 1,11 г/л Си және 2,78 г/л Fe³⁺ бар мысты және ерітіндіні алу үшін LIX пайдаланған кезде экстракция каскадын есептеу кестесі көрсетілген. 1.16 – суретке сәйкес органикалық фазаны мыспен қанықтыру және оның пайдаланылған су фазасындағы мөлшері 0,03 – 0,05 г/л-ден аспайтын мөлшерде өңделетін ерітіндімен экстрагенттің 4 сатысын талап етеді.

1.3.2 Мыс экстракциясына әсер ететін факторлар

Экстракция көрсеткіштері өңделетін ерітіндідегі қышқыл құрамының артуымен нашарлайды. Мыс пен қышқылдың бастапқы құрамының 10 %-дық LIX ерітіндісімен органикалық фазаға мысты ажыратуға әсері 4 сатыда төменде келтірілген.

рН	2,20	2,20	1,85
Бастапқы ерітіндідегі Си құрамы, г/л	1,10	1,63	1,18
Экстрагентпен Си алу, %	97,5	97,5	94,1

Үш валентті темірдің болуы экстракция көрсеткіштеріне әсер етеді, оның теріс әсері электролиз процесінде ғана көрінеді. Тұйық циклды ұйымдастыру кезінде темірдің жиналуын болдырмау үшін темірді зиянды фторидті кешенге байланыстыру үшін аммоний фторидін енгізу ұсынылды.

Әдебиетте [27], сипатталған және басқа да маркалы экстрагенті сериясы LIX және LIX. "Келекс – 100" және "Келекс – 120" сауда маркасымен тиімді қолданылған. Бұл экстрагенттер үшін 6 г/л мыстың жоғары сыйымдылығы, қышқылдықтың өсуімен функционалдық белсенділіктің артуы, суда тұрақтылық пен ерігіштің төмендігі тән.

Фенолдар мен карбон қышқылдары негізіндегі басқа жоғары селективті экстрагент, $pH = 2,5$ кезіндегі оның сыйымдылығы 4,5 г/л мысқа жетеді (органикалық фазадағы экстрагенттің 10 %-дық құрамы кезінде). Органикалық фазадағы экстрагент концентрациясының $pH = 2,2$ және 5 % кезіндегі таралу коэффициенті мыс үшін 46, темір үшін 10^{-3} , кобальт үшін $8 \cdot 10^{-3}$ құрайды, ал никель, висмут, кальций, магний органикалық фазаға мүлдем ауыспайды.

Оксиоксимдер негізіндегі реагенттердің экстракциялайтын қабілеті жұмыс мәліметтері бойынша [28] құрамында хош иісті топ және алифаттык радиалкал болған кезде өседі. Хош иістендірілген сұйылтқыш су фазасындағы мыс кешендерінің ерігіштігін төмендетуге сәйкес келеді.

Мұндай тәуелділік көрсетілген тұздардың диссоциация дәрежесі үшін де орын алады.

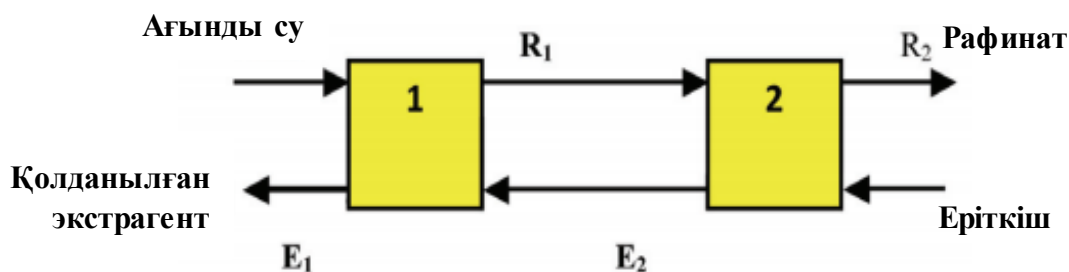
Инертті тұздар ерігіндісінде концентрацияның ұлғаюымен негізгі металды экстракциялау нашарлайды. Бұл күрделі кешендердің пайда болуымен немесе түсіндірілуі мүмкін, мысалы, қарапайым иондар қарағанда экстракциядан нашар экстрагент бар тұздардың бәсекелес өзара іс-қимылымен. Кешенді түзуші реагенттерді енгізу, әсіресе карбон қышқылдарын пайдалану кезінде, экстракция тиімділігін жақсартуға мүмкіндік береді, өйткені pH гидрат түзілу және оңтайлы экстракция шекараларының интервалын ұлғайту мүмкін. Сондықтан реэкстракция циклінде кешенді түзуші реагенттерді (лимон қышқылы, тиомочевина, екінатрий тұзы) пайдаланған дұрыс. Температураның жоғарылауымен тұз гидролизінің деңгейінің ұлғаюына байланысты алынатын металдың таралу коэффициенті өсуде. Алайда бір мезгілде судағы органикалық қышқылдардың ерігіштігі айтарлықтай артады, бұл экстрагенттің қайтымсыз жоғалуын арттырады. Сондықтан практикада экстракцияға түсетін ерігіндінің температурасының тұрақтылығын мұқият қадағалайды және оны 20 – 30 °C шамасында ұстайды [29].

pH теңе – теңдік эффектісі

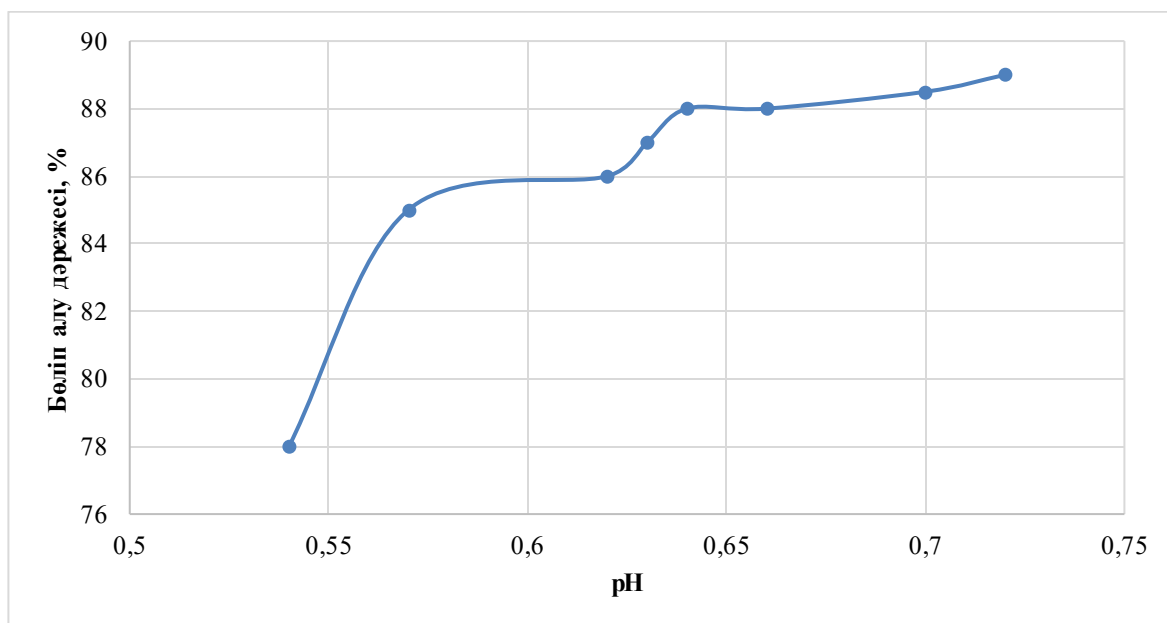
Бөлме температурасында теңе-теңдік pH -нің 0,1M Cu (II) экстракциясына керосинде 15 % (v / v) LIX қолдану әсерін зерттеу үшін эксперименттер жүргізілді. Нәтижелер 2.9.4 – суретте мыс pH -нің теңе – теңдікке қатынасы ретінде көрсетілген. Күтілгендей, пайыздық экстракция pH теңе – теңдіктің жоғарылауымен өсті; дегенмен, ол біраз уақыттан кейін теңе – теңдік жағ-

дайында өзгеріссіз қалды. РН 0,53 болатын тепе–теңдікте органикалық фазаға пайыздық қатысу 78 % құрады, ал 87 % мыс рН 0,71 және 88 % тепе – теңдік кезінде алынған. Бұл мінез–құлықты Асгари және басқалары да хабарлады. (2009) және Родригес және басқалар. (1997) мыс экстракциясының рН тепе – теңдік деңгейінің белгілі бір мәнге дейін жоғарылағанын анықтады, содан кейін ол рН өзгеруіне тәуелсіз болды. Бұл жұмыста мыстың ең көп алынуы 88 % болды (тепе – теңдік рН 0,63 – 0,71), 15 % LIX [30].

Бұл экстракция және рН тепе – теңдік мәндері Асгари және басқаларымен салыстырғанда төмен (2009). Мүмкін себептердің бірі мыстың жоғары концентрациясы болуы мүмкін – бұл зерттеуде пайдаланылған 6,55 г/л, Асгари және басқалары қолданған 2,5 г/л салыстырғанда. Мыс иондарының көп болуына байланысты экстракция қолайлы болады және H^+ иондарының көп бөлінуі тепе – теңдік рН мәнінің төмендеуіне әкеледі [31]. Экстракция процесінің жүру схемасын 1.17 – суретте көре аламыз.



1.17 Сурет – Қарама – қарсы экстракцияның схемалық диаграммасы



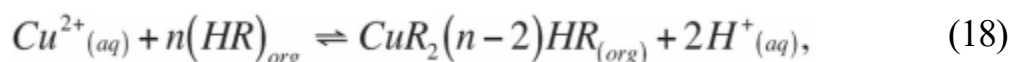
1.18 Сурет – Керосіндегі LIX 15 % экстрагентімен мысты өнімді ерітіндіден бөліп алу дәрежесіне тепе – теңдік рН-нің әсері (0,1 М)

Экстракция концентрациясының әсері

Мыс экстракциясына концентрациясының әсері 0,1 М мыс (II) бар сульфат ерітінділерімен бастапқы рН мәні 3,95 болатын LIX 5 – 25 % концентрациясында (v / v) байланысқан кезде зерттелді. 1.18 – суретте көрсетілгендей мыс өндірісі 2,8 г/л (44 %)-ден 6,27 г/л (98,7 %) дейін артады, ал экстракция концентрациясы 5 %-дан 25 %-ке (v / v) LIX-ге артады [32].

Экстракция механизмі

LIX хелаттүзгіш экстрагент болғандықтан, ол мыс (II) оксим тобының азот атомымен үйлестіретін және екі H^+ иондарын сулы ерітіндіге шығаратын бейтарап комплекстер түзеді.



Экстракция теңдеуін былай жазуға болады:

$$K_{ex} = \frac{[CuR_2 \cdot n - 2(HR)]_{org} [H^+]_{eq}^2}{[Cu^{2+}]_{aq} [HR]_{eq}^n} \quad (19)$$

Таралу коэффициенті (D) – реакция тепе – теңдігі кезіндегі органикалық фазадағы металл концентрациясының сулы фазадағы металл концентрациясына қатынасы. [20] теңдеуіндегі D ауыстыру нәтиже береді

$$K_{ex} = \frac{D[H^+]_{eq}^2}{[HR]_{eq}^n} \quad (20)$$

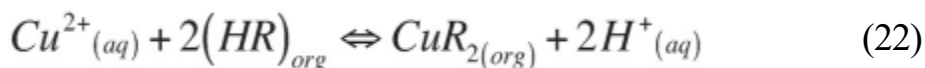
Сондықтан, $\log D = \log K_{ex} + 2pH + n \log [HR]_{eq}$

Осы зерттеу үшін таңдалған мыс концентрациясы 0,1 М құрайды, ал рН вариациясын зерттеу нәтижелері органикалық фазаның тепе – теңдік концентрациясын қарастыруға әкелді (еркін экстракция концентрациясы тепе – теңдіктен кейін қалды). Мұны келесідей есептеуге болады:

$$[HR]_{equilibrium} = [HR]_{initial} - n[Cu^{2+}]_{org} \quad (21)$$

Тұндыру санын анықтау үшін LIX түрлі концентрацияларын қолдану туралы Родригес және басқалар хабарлады. Экстрактивті молекулалар санының (n) әр түрлі мәндері үшін рН тепе – теңдікке қатынасы $D - n \log [HR]$ экв. Шамамен 2,0 көлбеу сызық таңдалған. Көлбеу теңдеуіндегі H^+ иондарының санына тең.

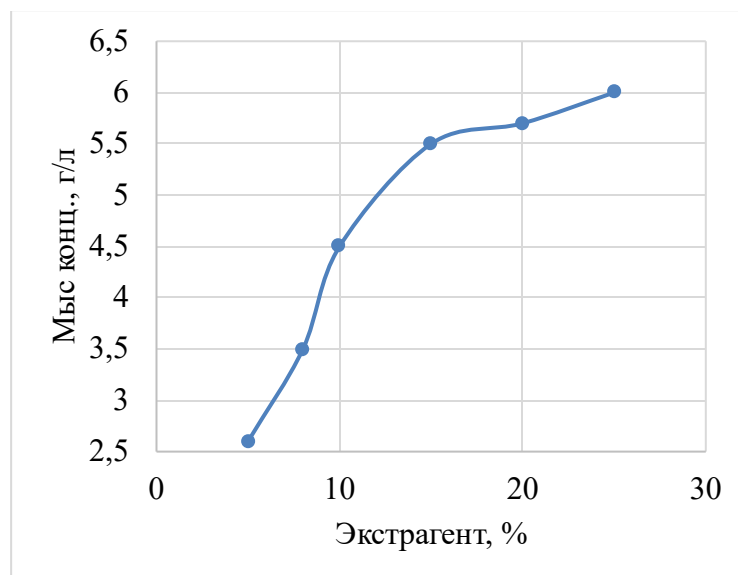
Жоғарыда келтірілген нәтижелерге сүйене отырып, экстракцияның тепе – теңдік реакциясы былай жазылады:



Букетова ИҚ спектрін талдап, LIX бар CuR_2 кешенінің құрылымы полярлы емес екенін дәлелдеді. 1.18 – суреттегі графиктің қиылысуы экстракция тепе – теңдік константасының логарифмдік мәні болып табылады. Жоғарыда келтірілген тепе – теңдік үшін тепе – теңдік константасы (K_{ex}) 2,90 құрайды, ал Гиббс экстракцияның бос энергиясы – 2,69 кДж моль⁻¹ ($T = 303\text{ K}$) [33].

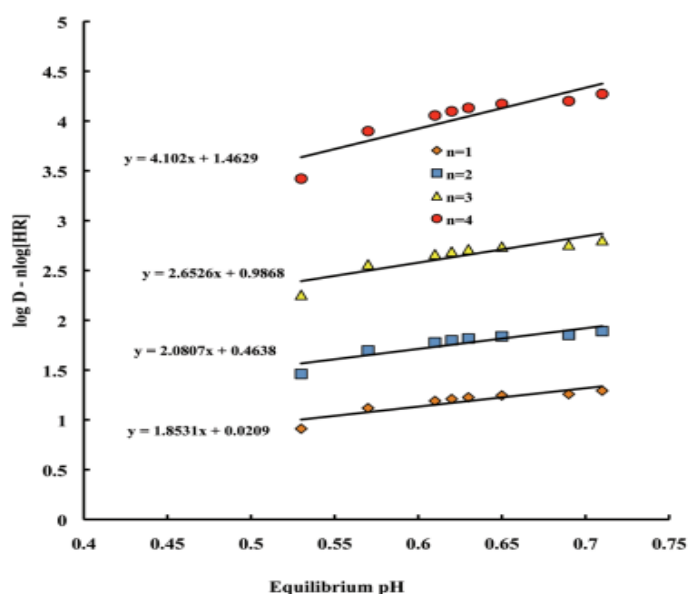
Мысты бөліп алуға әр түрлі аппарат құралдарының әсері

Кейбір металдар гидрометаллургиялық жолмен қалпына келтіріледі, ол үш қондырғыдан тұрады: шаймалау, SX және электрмен өңдеу. SX процесі негізінен шаймалау сұйықтығының сипатына байланысты. Сұйықтықты бір ортаға лақтырумен қатар, металды аралас орташа сілтілі ерітінділерден қалпына келтіру қазіргі уақытта да маңызды болып табылады (Саранги және т.б. 2007; El – Нefny және т.б. 2010). Саранги және т.б. темір (III), мыс (II) және мырыш (II) аралас сульфат пен хлоридті ортадан бөлініп алынуын зерттеді, ал Эль – Хефный және басқалары. мырыш пен кобальтты бөлу үшін сульфат / тиоцианат ортасы қолданылды. Осыны есте ұстай отырып, 0,1М Cu (II) экстракциясы 15 % (v / v) LIX көмегімен натрий сульфаты, натрий хлориді және натрий нитраты сияқты әртүрлі тұздар болған кезде 0,1 концентрация шегінен асып кетті. 1 М-ге дейін. Нәтижелер мыс үлестіру коэффициентінің натрий сульфатының концентрациясының 0,1 М ($D = 9.08$)-ден 1 М-ге ($D = 17.68$) дейін жоғарылағанын көрсетті, бірақ натрий хлориді концентрациясының жоғарылауымен төмендеді. Натрий нитратының мөлшері 0,1 М болған кезде бөлу коэффициенті натрий нитраты болмаған кезде тарату коэффициентінің мәнінен асады, бірақ ол $NaNO_3$ концентрациясының артуымен үнемі төмендейді, мұндай тұжырымға 1.19 – суретті және 1.20 – суретті бақылай отырып келдік. Алайда, натрий нитратына қарағанда натрий хлоридінің төмендеуі анағұрлым маңызды. Экстракцияның төмендеуі тұздану әсеріне байланысты болуы мүмкін.



1.19 Сурет – Мыс экстракциясының концентрациясының әсері (0,1 М)

Экстрагент концентрациясы артқан сайын ерітіндідегі мыс концентрациясы өте қатты жоғарылады.



1.20 Сурет – pH тепе-теңдік – $D / n / 2$ журналының тірек бөлігі. Cu (II) (0.1 М), 15 % (v / v) LIX

Ерітіндінің pH-ы әсері

Еріткішті таңдау SX сәтті жұмысының маңызды аспектісі болып табылады. Еріткіш экстрактивтердің тұтқырлығын төмендетеді, бірақ кейде еріткіш табиғаты экстракция процесіне әсер етеді. Мұны зерттеу үшін мыс (II) 15 % (v/v) LIX алу экстракция керосин, бензол, ксилол, толуол, көміртек тетрагидрид және хлороформ сияқты әртүрлі еріткіштерді қолдану арқылы

жүргізілді. Нәтиже мыс өндірісі сұйылтқыштың диэлектрлік тұрақты мәніне байланысты екенін көрсетті – диэлектрик тұрақтысының мәні неғұрлым жоғары болса, мыс өндірудің пайыздық төмендігі де төмен болады, бұл 1.20 – суретте көрсетілген. Мұның себебі, еріткіштің диэлектрлік тұрақтысының жоғарылауымен еріткіш пен экстракцияның өзара әрекеттесуі артады, осылайша экстракцияның мыс алу үшін қол жетімділігі төмендейді. Дәл осындай үрдісті никель мен сирек кездесетін жерді алуға сұйылтқыштардың әсерін зерттеу кезінде Nedjate және El – Nadi байқады [35].

Температураның әсері

Белгілі экстракциялардың экстракция тиімділігі температураға байланысты, сондықтан 0,1 М Cu (II) экстракциясы әр түрлі температурада зерттелді (299 – 323 К), керосинде LIX 15 % (v / v). Температураның жоғарылауымен мыс өндірудің таралу коэффициенті 7,35 (299 К)-дан 9.08 (323 К) дейін жоғарылағаны байқалды. Бұл экстракцияның эндотермиялық екенін көрсетеді.

Энтальпия өзгерісі (ΔH) және энтропияның өзгеруі (ΔS) сияқты термодинамикалық параметрлер $K_{сқ}$ мәндерін $1000/T$ -ге қатысты тәуелді болатындығы ескеріліп, есептелді, осының нәтижелерін 1.4-кестеде көре аламыз. Кестеден ΔH және ΔS есептелді және сәйкесінше 10,224 кДж/моль және 4,05 кДж/моль-деп анықталды. Сонымен бірге, LIX-пен мыс бөліп алу эндотермиялық сипатта болғанын, қолданылған эксперимент жағдайында ΔH 5,88 кДж/моль (0,94 г/л Cu, рН = 2 және O: A = 0,1) болатындығы 1.5 – кесте байқалды. Екі жағдайда да процесс эндотермиялық деп табылса да, H мәндерінің айырмашылығы әртүрлі эксперименттік жағдайларға байланысты болуы мүмкін.

1.4 Кесте – әр түрлі ортаның 0,1М Cu (II) экстракциясына әсері 15 % (v / v) LIX керосинде

Бөлу коэффициенті			
[Тұз], М			
0	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃
0.1	7.47	7.47	7.47
0.2	9.08	6.74	9.58
0.3	10.98	6.41	9.08
0.6	13.27	6.15	8.62
0.8	14.88	5.90	8.10
1.0	16.21	5.29	7.70

1.5 Кесте – ерігіндінің 0,1М Cu (II) экстракциясына әсері 15 % (v / v) LIX

Сұйылтқыштар	Диэлектрлік өтімділік	D
Хлороформ	4.81	3.26
Ксилен	2.57	4.25
Толуол	2.38	4.75
Бензин	2.27	5.29
Тетрахлорметан	2.24	5.48
Керосин	1.8	7.47

15 % (v/v) LIX экстрагентімен сульфат ерігіндісінен 0,1 М Cu (II) экстракциясы рН-ға тәуелділікті 0,61 дейін 1.5 – кесте көрсетті, содан кейін ол рН тепе – теңдігіне тәуелсіз. Мыс өндірісі экстракция концентрациясының артуымен ұлғайды. Органикалық фазаға шығарылатын түрлер CuR_2 деп ұсынылады. Тепе – теңдік тұрақтысы және Гиббс энергиясы сәйкесінше 2,9 және 2,69 кДж/моль деп анықталды. Мыс өндірудің пайыздық мөлшері натрий сульфатының концентрациясының жоғарылауымен өсті. Әр түрлі еріткіштердің диэлектрлік тұрақтысының жоғарылауымен мыс өндірісінің төмендеуі байқалды. Мыс пен никельді 6,35 г/л мыс (II) және 0,58 г/л никель (II) бар сулы ерігіндіден тиімді бөлуге, рН бастапқы диапазонында керосинде LIX 20 % (v / v) көмегімен қол жеткізуге болады (2.15 – 3.96), тепе – теңдік рН 0,91 – 01.08 сәйкес келеді. Экстракциялық экстракцияның О: арақатынасы: 3:4 қатынасы мыс ерігіндісіндегі 6,35 г/л-ден органикалық фазада 8,4 г/л-ге дейін көтерілді. Ағызу құралы ретінде 15 % H_2SO_4 қолдана отырып, 25,1 г/л мыс (II) электродтарды өндеуге жарамды жүктелген жолақты сұйықтыққа құйылды. Мыс пен никельді бөлу ұсынылады, мыс конверторлық шлактарды, никель балқыту қождарын және мыс сульфидті концентраттарын қысыммен шаймалау нәтижесінде алынған сульфатты сілтілі ерігінділерді тазарту үшін пайдалануға болады [36].

1.3.3 Экстрагенттердің түрлерін таңдау

Мыс алу үшін келесі экстрагенттерді қолданылады:

– Құрамында азот бар (негізінен аминдер), хлорид ерігінділерінде тиімді әсер ететін, ал күкірт қышқылды ерігінділерде тек темірді экстракциялайтын. Аминдер аммиакты ерігінділерден мыс алу үшін пайдалануға болады;

– Құрамында үш валентті темір жоқ хлоридті ерітінділерден жасалған гастролдайтын мыс жоғары көрсеткіштермен бейтарап органофосфорлық қосылыстар (трибутилфосфат);

– Үш валентті темір болмаған кезде хлоридті және азот қышқылды ерітінділерде мыс пен мырышты бөлуге жарамды алкилфосфор қышқылы (диэтилгексилфосфор қышқылы);

– Күкірт қышқылы ерітінділерінде мысты, никельді, темірді, мырышты, кадмийді, кобальтты бөлуге жарамды жоғары молекулалық массасы 165 – 300 карбоксильді топтары бар қышқылдар (нафтенді). Олар рН гидрат түзілгенге карағанда 0.5 бірлікке төмен рН кезінде ең жоғары қабілетті экстрагациялайды. Бұл сыныптың қызықты эстрогендері бромлаурин қышқылы болып табылады, ол мыс гидроксидінің шөгугін болдырмайды, мысалы, қышқыл ерітінділерден мыс экстрагирлеуге мүмкіндік береді. Экстракция катиондық алмасумен байланысты, бұл жүйеде сутегі иондарының концентрациясын арттырады. Сондықтан құрамында мысы жоғары ерітінділерді өңдеу кезінде ерітіндіні бейтараптандыру қажет, құрамында мысы аз болған жағдайда бейтараптандырудың қажеттілігі жойылады. Мысалы, үшінші реттік монокарбон қышқылын және ерітіндімен арнайы дайындықты рН = 2.0 – 2.6 кезінде темірді, рН = 3,6 – 4,7 мыс рН = 4,7 – 5,6 мырыш, рН = 5,5 – 6,5 никель және кобальт рН = 5,5 – 6,5. Жалпы экстрагенттер келесідей бөлінеді:

– бейтарап және сілтілі ерітінділерден майлы қышқылдар мен олардың сабын (қалайы, линолеин, элеостеарин);

– беттік белсенді экстрагенттер (полипропиленгликоль, жоғары молекулалық сульфон қышқылдары). Алкиларисульфон қышқылы рН 2 ерітінділерінен 95 % артық мыс болған жағдайда экстракция процесі жүреді.

– аралас реагенттер (спирттер, қарапайым және күрделі эфирлер, кетондар). 2 – октанол, карбол спирті, метилизобутилкетон сульфатты ерітінділерде нашар сығылады және сонымен қатар суда ерігіштігі жоғары [37].

Жалпы кедей, қиын байытылатын кендерді өңдеу технологиясы туралы әдеби көздерге талдау жасай отырып, кейінгі кезде «шаймалау-сұйықтық экстракция-электролиз» әдісі кеңінен таралғаны анықталды. Шаймалау кезінде ең негізгі шаймалаушы реагенттерді таңдау, аралас минералдары бар үлгілерді алдын ала өңдеу тәсілдерінің қолданылғаны, экстракциямен металды бөліп алуда көптеген реагенттердің бары және онымен металды бөліп алу үшін көптеген факторларды зерттеу қажет болғанына көз жеткізілді.

2 Тәжірибелік бөлім

Қазақстан кен орындарының бірінің кен сынамалары пайдаланылды. Кендегі мыстың мөлшері 0,60 % құрайды. Мыстың негізгі тотыққан минералдары – малахит, азурит, куприт, сульфидті минералдары – халькопирит, ковеллин, халькозин, темірлі – сидерит және пирит.

Физика-химиялық зерттеулердің нәтижесінде кенде бос жыныстың келесі минералдарының болуы анықталды: 80 % – SiliconOxide – SiO_2 , қалғандары: AluminumSilicate Al_2SiO_5 , Muscovite – $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, PotassiumHydrogenSulfate – $\text{K}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)$, aluminumSulfate – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Andalusite – $\text{Al}_{1.920}\text{Mn}_{0.023}\text{Fe}_{0.057}(\text{O}(\text{SiO}_4))$, Pyrophyllite – $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Nacrite – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

2.1 Эксперименттерде қолданылған реагенттер мен жабдықтар

Эксперименттерде қолданылған жабдықтар:

- СФ – 115 спектрофотометрі;
- И – 120М иономері;
- қыздырғышты магнитті араластырғыш SBL;
- сулы араластырғыш LDIV EC – 175;
- титратор X 40, Gentl – Max;
- қыздыру араластырғышы;
- таразы;
- дистиллятор;
- пипетка;
- өлшеуіш колба, көлемі: 1500 мл, 500 мл;
- бюретка;
- экстрактор ЭЛ – 3.

Эксперименттерде қолданылатын химиялық қосылыстар:

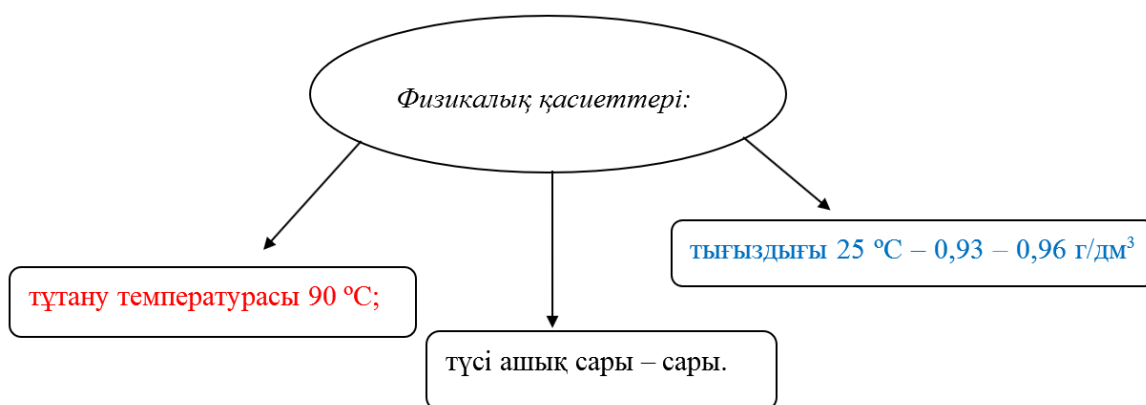
- тұз қышқылы – HCl 100 г/л;
- күкірт қышқылы – H_2SO_4 ; 120 г/л
- дистилденген су;
- мыс купоросы;
- натрий тиосульфаты;
- крахмал;
- аммиак;
- сульфосалицил қышқылы;
- трилон Б;
- Тағы басқалары.

2.1.1 Бастапқы органикалық реагенттер сипатамасы

Металдар құрамында карбон қышқылдары, алкилфосфор қышқылдары, оксибензофеноноксильді топтары бар органикалық қосылыстарды пайдалана отырып, ішкі кешенді қосылыстар түрінде сұйық экстракция жолымен өнімді ерітіндіден бөлінуі мүмкін.

Зерттеу жұмыстарында органикалық реагенттер мысты селективті бөліп алу үшін пайдаланылды.

Экстрагент ретінде СҮТЕС өндірісінің Acorga экстрагенті таңдалды. Acorga – альдоксим және кетоксимнен тұратын арнайы реагент. Acorga экстрагентінің физикалық қасиеттері 2.1 – суретте көрсетілген.



2.1 Сурет – ACORGA экстрагентінің параметрлері мен қасиеті

Өндіріске сай параметрлері:

– Мыс және темір иондарының ерітіндіге бөліп алу дәрежесі Cu/Fe 2000 карағанда жоғары.

– Мыс экстракциялық ерітінділердің концентрациясы – 0,57 – 0,61 г/л,

– 25 °C изотермиялық нүктесінде қайта экстракция кезінде органикалық фаза 2,3 г/л, су фаза 32,0 г/л құрайды.

– 25 °C тепе – теңдік 15 с орнайды – 85 %, 30 с – 93 %;

– 25 °C 30 с кинетикалық сызығы бар мыс 93 % дан жоғары көлемде ерітіндіден алынады.

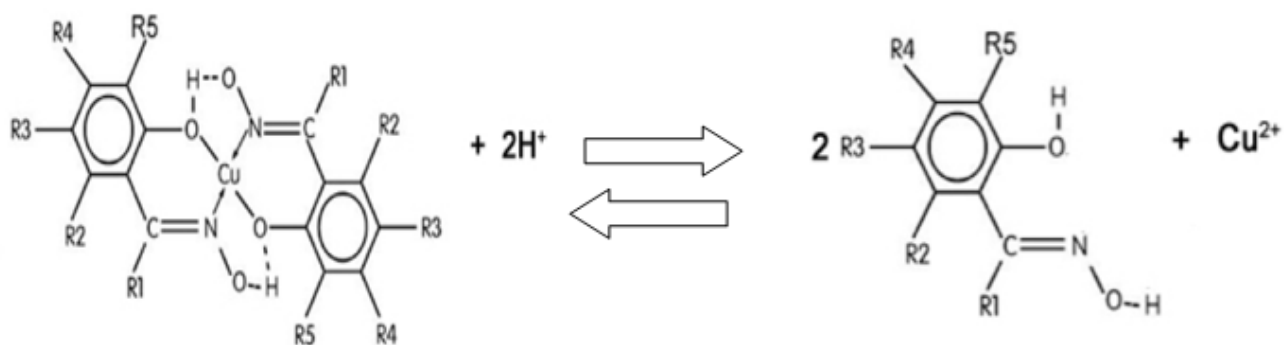
– Мыс өндіру кезінде 25 °C кезінде мыс изотермиялық нүктесі кемінде 4,3 г/л органикалық фаза, су фазасы кемінде 1,7 г/л болып табылады.

Осы қасиеттердің арқасында бұл экстрагент мыстың жоғары селективтілігімен бөліп алу қасиетімен және жақсы технологиялық қасиеттерімен сипатталады [38]. Бұл экстрагент мыспен хелатты кешенді қосылыс түзеді.

Мыстың хелатты жиынының түзілу механизмі. Әдебиетке шолу жасау барысында бұл экстрагент мыспен хелатты механизм бойынша қосылысты түзетіндігін анықтадық.

Экстракцияланатын мыс кешенінің құрамы CuR_2 формуласымен сипатталуы мүмкін, мұндағы R бидентатты органикалық анион болып табылады.

Егер екі валентті мыстың координациялық саны өзгермейтін болса, онда алынған жиынтық бай координация болуы тиіс, оның құрылымына су немесе SO_4^{2-} молекулалар болуы тиіс және оның формуласы $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немесе $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$ сәйкес келуі тиіс молекулалары болуы керек, ал реэкстракция реакциясы 2.2 – суретте бейнеленген.



2.2 Сурет – Реэкстракция реакциясы

Экстрагенттің сұйылтқышы ретінде авиациялық керосин органикалық сұйылтқыш қолданылды. Бұл сұйылтқыштың физикалық – химиялық қасиеттері:

- тұтқырлығы (Па·с) – 1,7;
- қайнау температурасы – 80 – 85 °С;
- суда ерігіштігі 0,01 кг/дм³;
- балқу температурасы – 42 °С;
- тығыздығы 0,8 кг/дм³.

2.2 Синтетикалық ерітінділерді дайындау кезінде пайдаланылатын реагенттер мен жабдықтар

Синтетикалық ерітінділер "химиялық таза" тұз мыс купоросы арқылы дайындалады. Әртүрлі концентрациялы жасанды ерітінділер осы қосылыстардан дайындалған.

Концентрацияланған күкірт қышқылы – H_2SO_4 , тығыздығы 1,84 г/дм³-ге тең қайта экстракция процесі үшін қажетті қышқыл ретінде алынды.

Экстракция және реэкстракция процестерін зерттеу үшін ЭЛ – 1 зертханалық экстрактор қолданылды.

Мыс, никель және темір иондарын анықтау үшін титрометриялық талдау әдістері қолданылды. Мыс йодометриялық әдіспен, ал никель – Трилон Б

ерітіндісімен анықталды. Темір иондары – спектрометриялық талдау әдісімен анықталды.

Мысты анықтау әдісі: үлгіден 5 мл аликвотты таңдап, көлемі 150 мл конустық колбаға құйып, оны 50 мл сумен араластырады. Оған 1 г (KI) ашық сары калий йодиді кристалдар ерітіндісі салынған. Осы қоспа 0,1 N Na₂S₂O₈ ерітіндісімен титрлейді, ол ашық сары болғанша. Ашық сары ерітіндіде мыстың болуын тексеру үшін крахмал ерітіндісінің 1 – 2 тамшысын колбаға қосылады. Егер ерітінді көк түске болса, ол қайтадан ақ болмайынша Na₂S₂O₈ ерітіндісін титрлейді. Соңында, толық титрлеу үшін пайдаланылатын Na₂S₂O₈ ерітіндісінің көлемі жазылады [39]. Мыс саны келесі формула бойынша есептеледі:

$$C = \frac{V \cdot T}{a} 1000, \text{ г/дм}^3 \quad (23)$$

мұндағы а – талданатын ерітіндіден алынған аликвота;

T – мысқа қатысты натрий тиосульфатының титрі, 0,15 г/мл;

V – титрлеу үшін пайдаланылатын натрий тиосульфатының көлемі, мл.

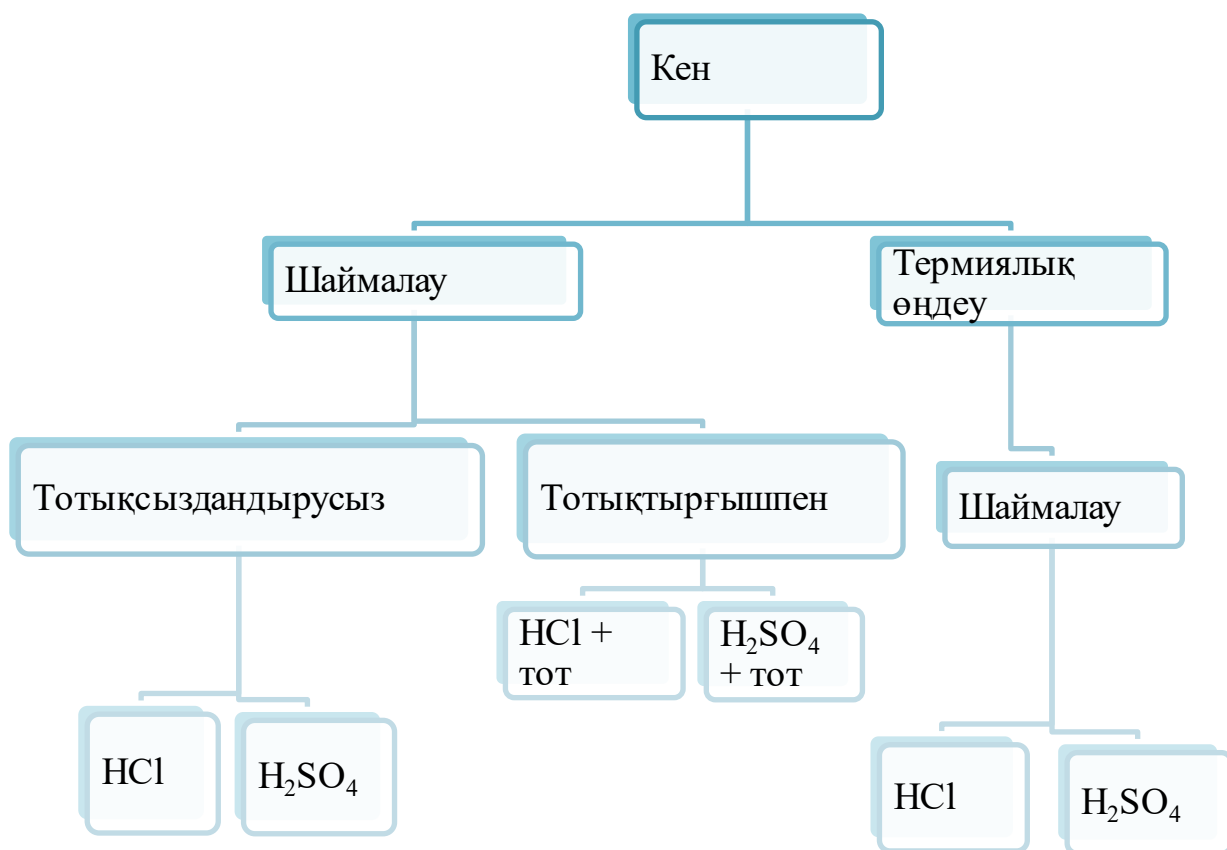
2.3 Кенді шаймалау эксперименттері

Қиын балқитын поликомпонентті кендердің сынамасын концентрациясы 100 г/дм³ тұз қышқылы ерітіндісімен және концентрациясы 120 г/дм³ күкірт қышқылы ерітіндісімен бір сатыда жүргізілді.

Қиын байытылатын поликомпонентті кендерді байытуды төмендегі сұлба бойынша тәжірибелер жүргізілді [40].

Бұндай кендерді байыту көптеген әдістер арқылы жүргізіледі, бірақ біз гидрометаллургиялық әдісті таңдадық, өйткені бұл әдіс арзан, табиғи таза және қалдықтарды қайта өңдеп басқа да бағалы металдарды бөлуге мүмкіндік береді.

Қиын байытылатын кендерді гидрометаллургиялық өңдеу үшін агитациялық шаймалау жүргізілді, себебі басқа шаймалау түрлеріне қосымша құрал – жабдықтар қажет болады, ал агитациялық шаймалау өте қол жетімді болып табылады. Басқа шаймалау түрлері ретінде бактериялық және автоклавты айтуға болады. Олар өз кезегінде, атаулары айтып тұрғандай бактерия және автоклавты қажет етеді. Сондықтан «ең қол жетімді» агитациялық шаймалау таңдалды.



Кенді шаймалау тотықтырусыз және тотықырып жүргізілді. Шаймалау реагенті ретінде гидрометаллургияда кеңінен қолданылатын әрі күшті тұз қышқылы мен күкірт қышқылы алынды.

2.3.1 Тотықтырусыз шаймалау

Бастапқы кеннің үлгісінде тотыққан және сульфидті кендер болғандықтан шаймалаушы реагенттер ретінде тұз және күкірт қышқылы таңдап алынды. Процестің ұзақтығы, бастапқы тұз қышқылы мен күкірт қышқылдарының концентрациясы және мысты ерітіндіде шығаруға Қ:С қатынасы зерттелді.

2.3.1.1 Шаймалау ұзақтығының әсері

Кен сынамаларынан мыс алуға ұзақтықтың әсерін зерттеу бойынша тәжірибелер Қ:С=1:2, температура – 20 °С, ұзақтығы 0,5 – 5.0 сағат тұрақты араластыру кезінде жүргізілді. Бастапқы сынаманың салмағы 40 г., ірілігі – 0,1 миллиметр.

2.1 Кесте – Тұз қышқылымен шаймалау ұзақтығына байланысты кен сынамаларынан мыстың бөлінуі

t, сағ	Шаймалау нәтижелері		
	C, г/дм ³	m, г	E, %
0,5	0,5254	0,09	18
1,0	0,9295	0,16	23
1,5	0,9525	0,16	25
2,0	0,9552	0,16	27
2,5	0,9632	0,16	30
3,0	0,9735	0,16	31
3,5	0,9853	0,17	32
4,0	1,0000	0,17	34
4,5	1,0000	0,17	34
5,0	1,0000	0,17	34

2.1 – кестедегі нәтижелер көрсетуі бойынша шаймалау ұзақтығын 0,5-тен 4 сағатқа дейін арттыру мыстың тұз қышқылы арқылы бөліп алу дәрежесі 18-ден 34 %-ға дейін артуына алып келеді.

2.2 Кесте – Күкірт қышқылымен шаймалау ұзақтығына байланысты кен сынамаларынан мыстың бөлінуі

t, сағ	Шаймалау нәтижелері		
	C, г/дм ³	m,г	E, %
0,5	0,5678	0,10	20
1,0	0,9254	0,15	23
1,5	0,9544	0,16	24
2,0	0,9595	0,16	26
2,5	0,9645	0,16	29
3,0	0,9755	0,17	30
3,5	0,9887	0,17	31
4,0	1,0000	0,17	32
4,5	1,0000	0,17	32
5,0	1,0000	0,17	32

2.2–кестегі нәтижелер көрсетуі бойынша шаймалау ұзақтығын 0,5–тен 4 сағатқа дейін арттыру мыстың ал күкірт қышқылы арқылы шаймалау мысты бөліп алудың 20–дан 32 % – ға дейін артуына алып келеді.

Процесс ұзақтығын одан әрі арттыру мыстың алынуының ұлғаюына әкеп соқпайды. Тек шаймалау уақытының ұзарып, уақыттың бос кетуіне алып келеді.

2.3.1.2 Қышқыл концентрациясының әсері

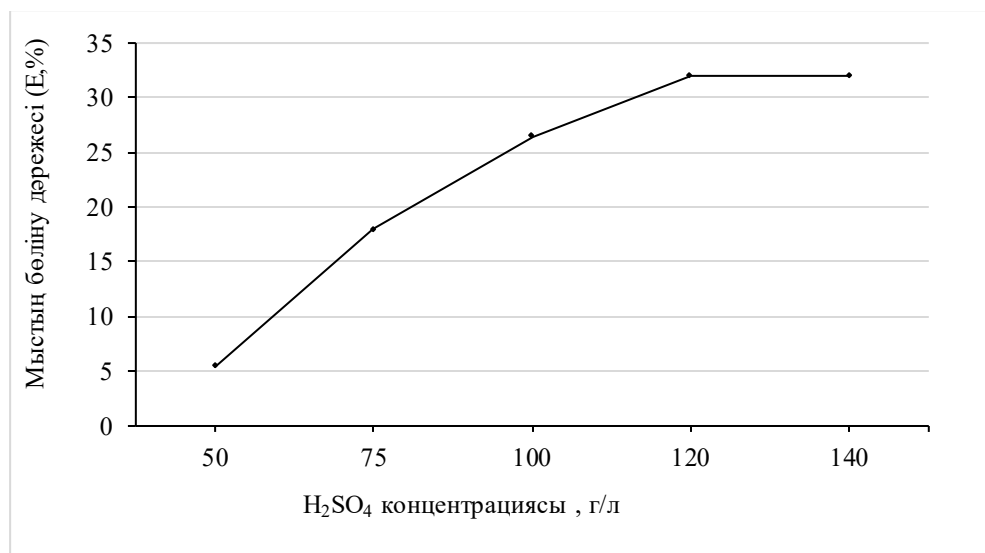
Сынамадан мысты алуға тұз қышқылы концентрациясының әсерін зерттеу 25, 50, 75, 100, 125 г/дм³ қышқыл ерітінділерімен, ұзақтығы – 4 сағатта жүргізілді.

Тұз қышқылының концентрациясы 25-тен 100 г/дм³-ке дейін ұлғайғанда, мысты шаймалау кезінде бөліп алу дәрежесі 8-ден 34 %-ға дейін артуы 2.3 – суретте байқалды. Күкірт қышқылының концентрациясы 25-тен 120 г/дм³-ке дейін ұлғайғанда, мысты шаймалау кезінде бөліп алу дәрежесі 8–ден 32 %-ға дейін артуы 2.4–суретте байқалды.

Қышқыл концентрациясының одан әрі артуы мыс өндірісінің ұлғаюына әкеп соқпайды. Бұл қышқылдың артық болуына әкеледі. Қышқылдың артық мөлшері кендегі бос мүшенің ерітіндіге өтуіне әкеп соғады.



2.3 Сурет – Тұз қышқылы концентрациясының ерітіндіге мыстың өту әсері



2.4 Сурет – Күкірт қышқылы концентрациясының ерігіндіге мыстың өту әсері

2.3.1.3 Қ:С қатынасының шаймалауға әсері

Зерттеулер – 20 °С температурада, тұз қышқылының концентрациясы–100 г/л, ұзақтығы 4 сағатты құрады. Қ:С қатынасы 1:1-ден 1:5-ке дейін болды.

Тұз қышқылының концентрациясы 25-тен 100 г/дм³-ке дейін көтерілген кезде мысты бөліп алу дәрежесі 7 %-дан 34 %-ға артуы байқалды.

Күкірт қышқылының концентрациясы 50-ден 120 г/дм³-ке дейін көтерілген кезде мысты шығару 5 %-дан 32 %-ға артқаны анықталды.

Қышқыл концентрациясының одан әрі артуы үйінділерден де, шаймалау қалдықтарынан да мыс алудың артуына әкеп соқпайды. Тек қышқылдың артық шығынына әкеледі.

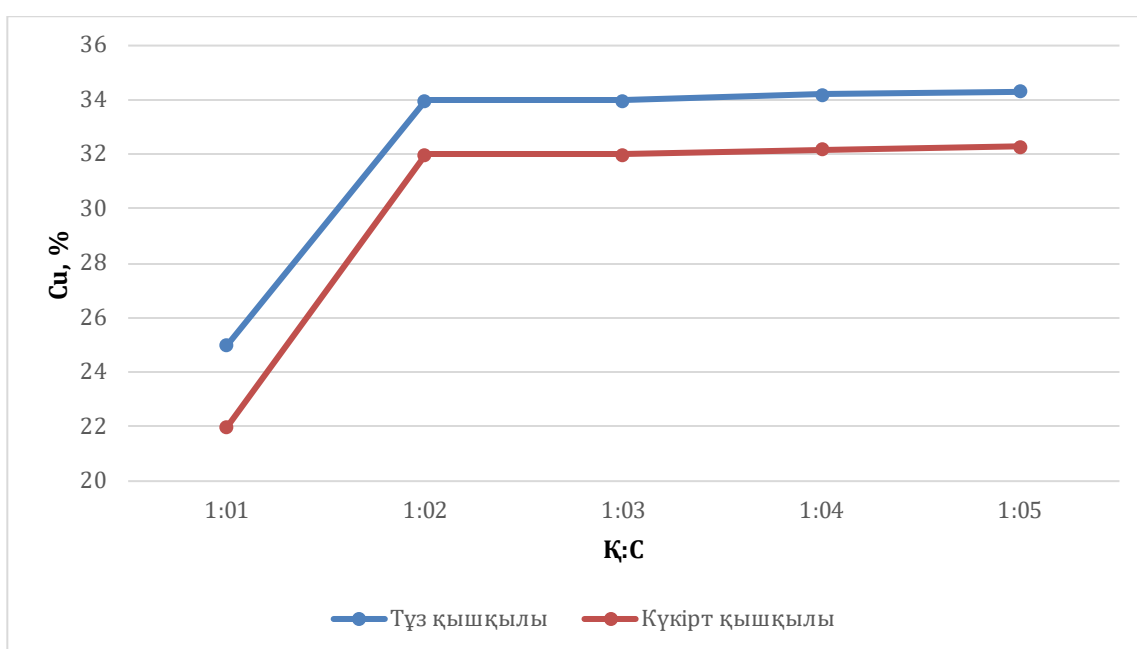
2.3, 2.4 – кестелер мен 2.5 – суреттегі нәтижелер көрсетуі бойынша, Қ:С 1:2 тең кеннен мыс алу үшін оңтайлы ара қатынасы.

2.3 Кесте – Тұз қышқылының Қ:С қатынасына байланысты кен сынамаларын шаймалау нәтижелері

№	Қ:С	Шаймалау нәтижелері		
		С, г/дм ³	m _{Cu} , g	E, %
1	1:1	0,72	0,13	25,00
2	1:2	1,00	0,17	34,00
3	1:3	0,63	0,17	34,00
4	1:4	0,46	0,17	34,20
5	1:5	0,36	0,17	34,30

2.4 Кесте – Күкірт қышқылының Қ:С қатынасына байланысты кен сынамаларын шаймалау нәтижелері

№	Қ:С	Шаймалау нәтижелері		
		С, г/дм ³	m _{Cu} , g	Е, %
1	1:1	0,72	0,13	22,00
2	1:2	1,00	0,17	32,00
3	1:3	0,63	0,17	32,00
4	1:4	0,46	0,17	32,20
5	1:5	0,36	0,17	32,30



2.5 Сурет – Тұз қышқылы мен күкірт қышқылының Қ:С қатынасына байланысы

2.3.2 Тотықтырып шаймалау

Тотықтырғыштың мыс шаймалауға әсерін зерттеу үшін үлгілерде 100 г/дм³ концентрациясы бар тұз қышқылының және 120 г/дм³ концентрациясы бар күкірт қышқылының ерітінділері қолданылды. Эксперимент келесі жағдайларда жүргізілді: ара қатынасы К:С = 1:2, температура – 20 °С, ұзақтығы – 0,5 – 5,0 сағат, үлгі мөлшері – 0,1 мм.

Ерітіндіге тотықтырғыш ретінде 100 г/дм³ концентрациясы бар сутегі асқын тотығы (H₂O₂) қосылды. Мыс шығару процесінің ұзақтылығы 2.5, 2.6 – кестелерде зерттелді. Қышқыл концентрациясының әсері және оған қатынасы:

К:С зерттелген жоқ, ол тотықтандырусыз шаймалау нәтижелері бойынша қабылданды.

2.3.2.1 Шаймалау ұзақтығының әсері

2.5, 2.6 – кестелердегі нәтижелер мыс алу дәрежесі тотықтырғыштың қатысуымен тотықтырусыз шаймалаудан кен шығару жылдамдығына қарағанда 10 %-ға жоғары екендігін көрсетеді. Шаймалау уақыты 4 сағат кезінде кеннен мысты барынша алу тиісінше 44 % және 42 % құрады. Шаймалау процесінің ұзақтығын одан әрі арттыру сепарацияның ұлғаюына әкеп соқпайды.

2.5 Кесте – Мысты тотықтырғышпен шаймалау нәтижелері

t, сағ	C _{су} , г/л	m _{су} , г	E _{су} , %
0,5	1,50	0,150	28
1,0	2,03	0,203	33
1,5	2,10	0,210	35
2,0	2,25	0,225	37
2,5	2,30	0,230	40
3,0	2,26	0,226	41
3,5	2,35	0,235	42
4,0	2,41	0,241	44
4,5	2,41	0,240	44
5,0	2,41	0,240	44

2.6 Кесте – Мысты тотықтырғышпен шаймалау нәтижелері

t, сағ	C _{су} , г/л	m _{су} , г	E _{су} , %
0,5	1,50	0,104	30
1,0	2,03	0,150	33
1,5	2,10	0,162	34
2,0	2,25	0,164	36
2,5	2,30	0,167	39
3,0	2,26	0,171	40
3,5	2,35	0,173	41
4,0	2,41	0,175	42
4,5	2,41	0,175	42
5,0	2,41	0,175	42

2.5 және 2.6 – кестелердегі шаймалау нәтижелеріне сәйкес ең жоғары бөліп алу дәрежесі 42 – 44 % шамасында болды, мұндай көрсеткіштер тиімсіз. Шаймалау нәтижелері бізді қанағаттандырмағандықтан күйдіріп шаймалауды шештік.

2.4 Шикізатты күйдіру

Мыс тотыққан минералдар әлсіз күкірт қышқылымен жақсы араласады. Мыстың сульфидті минералдары қышқылсыз шайылмайды.

Сульфидтерді активтендірудің ең тиімді тәсілдерінің бірі оларды термиялық өңдеу болып табылады [41]. Сульфидті минералдардың, атап айтқанда халькопириттің термиялық ыдырауы кезінде мыс пен темірдің төменгі сульфидтері пайда болады. Термиялық ыдыратылған өнімдерді шаймалау бастапқы халькопирит арқылы тез және толық өтеді.

Кенді қайта өңдеу технологиясын негіздеу үшін бірқатар кешенді қосылыстар пайдаланылады: халькопирит, шабуылдар және т.б. біз термоөңдеу кезінде халькопирит пен атакамиттің мінез – құлықын зерделедік. Мыс қосылыстарының ыдырау процесінің термодинамикасы $Cu-S-O$, $Fe-O-S$, $Cu-Fe-S$ жүйелерінің парциалды қысымдарының диаграммаларын құру жолымен зерттелді. Зертханалық жағдайларда халькопиритті, атакамитті және бастапқы кендерді күйдіру технологиясы пысықталды.

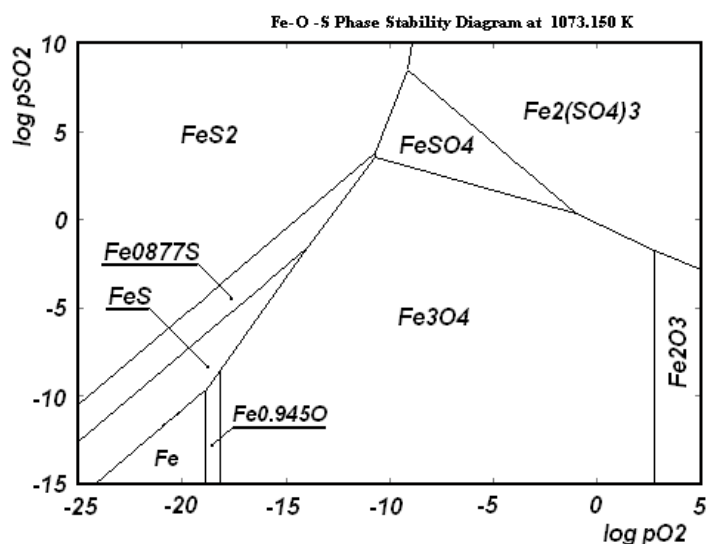
2.4.1 Термодинамикалық талдаулар

$Cu-Fe-O-S$ жүйесін термодинамикалық талдау

$Fe-O-S$ және $Cu-O-S$ жүйелерін термодинамикалық талдау нәтижелері (2.6 – 2.11 – суреттер) конденсацияланған фазаның газ фазасының температуралары мен құрамдарының кең диапазонында әртүрлі құрамдағы темір және мыс сульфидтері болуы мүмкін екендігін көрсетеді.

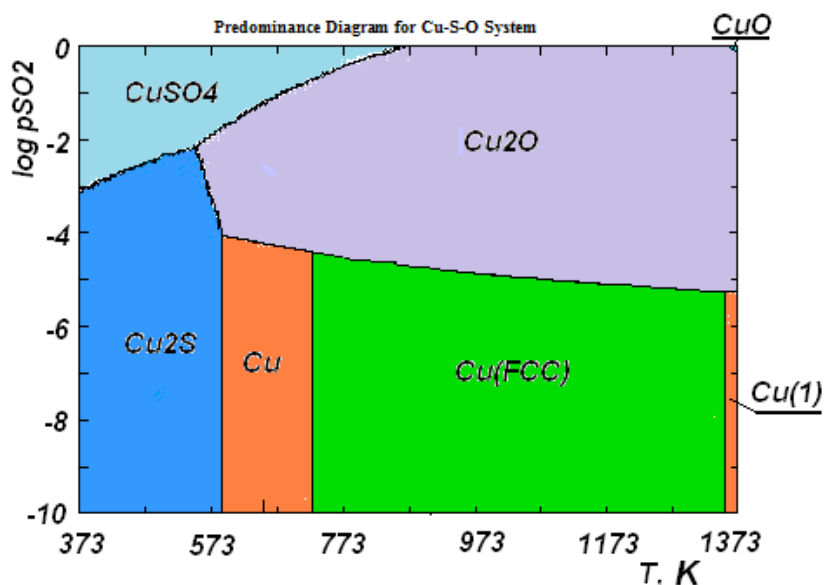
2.6 – суреттегі $Fe-S-O$ жүйесінде оттегінің жоғары парциалды қысымы кезінде тұрақты оттегі бар қосылыстар – мыс пен темір оксидтері мен сульфаттары пайда болуы мүмкін.

Температураның жоғарылауы мен төмендеуі кезінде темір сульфидтері түзіледі. FeS_2 температурасының жоғарылауы келесі өзгерістерге ұшырайды: $FeS_2 = Fe_2S_3 = Fe_{0,87}S = FeS$.



2.6 Сурет – 1073 К температурада Fe–S–O жүйесінің парциалды қысымдарының диаграммасы

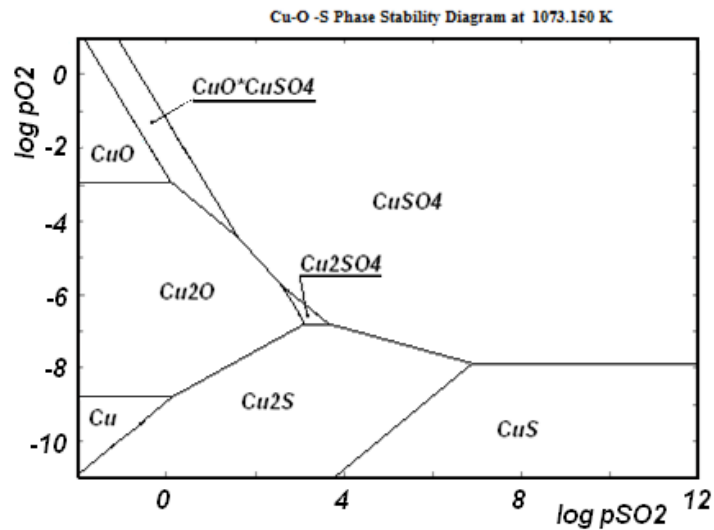
Cu–S–O жүйесінде газ фазасы құрамының кең аймағында мыс сульфидтері тұрақты болып табылады.



2.7 Сурет – Cu–S–O жүйесінің парциалды қысым

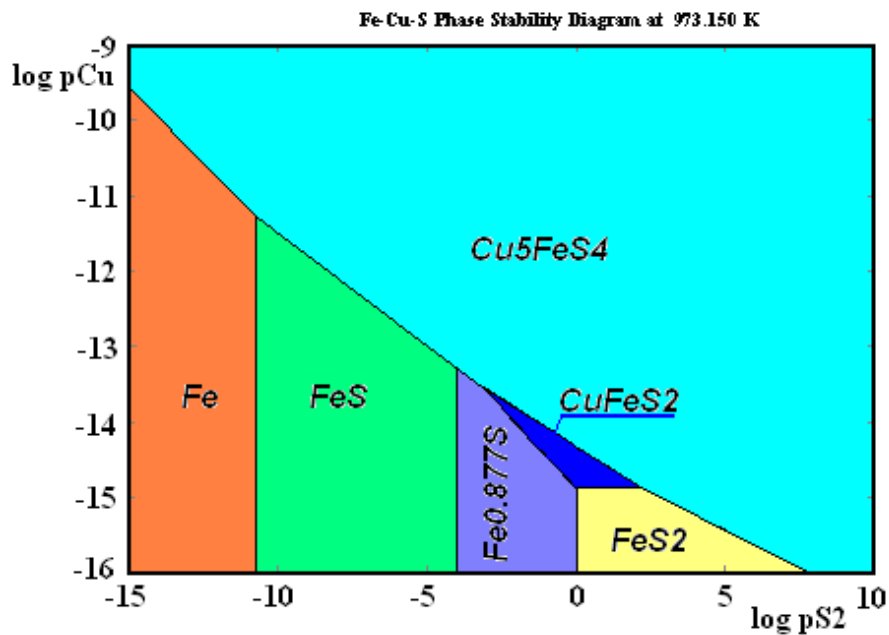
$P_{S_2} = 10^{-2}$ кезіндегі диаграммасы

2.7, 2.8 – суреттердегі мыс сульфидтерінің түзілуі темір сульфидтерінің түзілуіне қарағанда. Cu_2S , CuS сульфидтерінің пайда болуы PO_2 оттегінің төмен парциалды қысымы (10^{-7} төмен) кезінде ғана мүмкін. PSO_2 Cu_2S ұлғайған кезде CuS айналады.



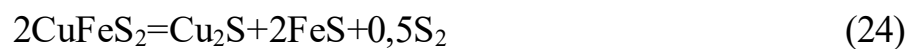
2.8 Сурет – Cu–S–O жүйесінің 1073 К температурадағы парциал қысымы диаграммасы

Cu–Fe–S жүйесін талдау халькопириттің ыдырау өнімдері халькоцит, троилит және элементтік күкірт болуы мүмкін екенін 2.9 – сурет көрсетеді.



2.9 Сурет – Cu–Fe–S жүйесінің парциал қысым диаграммасы

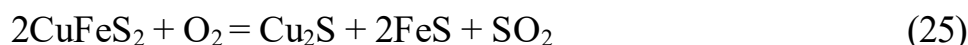
Газ фазасындағы күкіртқысымының төмендеуімен халькопирит борнит пен троилитке ыдырайтындығы 2.9– суретте, 2.7 және 2.8 – кестелерде байқауға болады.



2.7 Кесте – Оттегі тапшылығындағы халькопириттің ыдырауының термодинамикалық көрсеткіштері

T, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	lg K
673,15	980,17	713,994	499,542	$1,713 \cdot 10^{-39}$	-38,77
773,15	964,22	692,204	429,040	$1,026 \cdot 10^{-29}$	-28,99
873,15	790,73	483,110	368,906	$8,493 \cdot 10^{-23}$	-22,07
973,15	658,83	339,589	328,359	$2,364 \cdot 10^{-18}$	-17,63
1073,15	565,96	248,753	299,016	$2,783 \cdot 10^{-15}$	-14,56
1173,15	473,17	166,085	278,336	$4,037 \cdot 10^{-13}$	-12,39
1273,15	380,46	90,242	265,572	$1,268 \cdot 10^{-11}$	-10,89

Газ фазасындағы оттегінің тапшылығы бар атмосферада халькопиритті термоөңдеу кезінде пирротин мен ковеллиннің пайда болуымен халькопириттің ыдырау процесі (25) теңдеумен сипатталады:



және Гиббс энергиясының мәнін көрсететін температуралардың кең ауқымында орын алуы мүмкін.

2.8 Кесте – Оттегінің қатысуымен халькопириттің ыдырауының термодинамикалық көрсеткіштері

T, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG° , кДж	K	lg K
673,15	-181,29	76,505	-232,79	$1.163 \cdot 10^{18}$	18,066
773,15	-182,45	74,95	-240,4	$1.749 \cdot 10^{16}$	16,243
873,15	-206,26	46,262	-246,66	$5.715 \cdot 10^{14}$	14,757
973,15	-224,11	26,837	-250,23	$2.706 \cdot 10^{13}$	13,432
1073,15	-236,17	15,036	-252,31	$1.914 \cdot 10^{12}$	12,282
1173,15	-247,83	4,649	-253,28	$1.898 \cdot 10^{11}$	11,278
1273,15	-258,89	-4,402	-253,28	$2.469 \cdot 10^{10}$	10,393

Осылайша, термодинамикалық талдау:

– Температураның жоғарылауы мен p_{SO_2} -ның төмендеуінде Cu–S–O, Fe–S–O және Cu–Fe–S жүйелерінде темір мен мыс сульфидтері тұрақты болатындығын;

– Оттегінің болмауы халькопириттің термиялық ыдырауы кезінде борнит пен пирротин температураның жоғарылауымен және p_{SO_2} азаюымен қалыптасады. Күкірт ортадан шыққан кезде, соңғысы металл темірге дейін қалпына келуі мүмкін. Атмосферада термиялық ыдырау кезінде халькопирит, халькоцит, пирротин түзілуімен тез таралады;

– p_{SO_2} төмен қысымда атакамитті күйдіргенде, реакция куприт пайда болу бағытында өтеді.

2.4.2 Халькопириттің термиялық сипаттамасы

Сульфидтерді активтендірудің ең тиімді тәсілдерінің бірі оларды термиялық өңдеу болып табылады [42]. Халькопириттің термиялық ыдырауы кезінде жоғарыда айтылғандай, мыс пен темірдің төменгі сульфидтері пайда болады. Термиялық ыдыратылған өнімдерді шаймалау бастапқы халькопириттен тезірек және толық болады. Магнитті байытуды оттықтарды өңдеу үшін қолдануға болады, бұл темірдің негізгі массасын алуға және мыс қалдықтарын байытуға мүмкіндік береді.

Нәтижесінде ХМИ процесінде күйдіру өнімдерінде халькопириттің ыдырауы кезінде құрылады элементтік күкірт және борнит – Cu_5FeS_4 [42], температурада 540 – 550 °С аргон атмосферасында [43].

Жұмыс барысында 550 – 620 °С температурада тетрагональды халькопиритті Кубаға айналдыру жолымен қарапайым сульфидтерге дейін халькопириттің сатылы ыдырауы, 850 °С температурада борнит түзілуі және пирротин, троилит, халькоцит және металл Мыстың пайда болуы анықталды .

Ғылыми–техникалық әдебиеттерге шолу көрсеткендей, халькопириттің қызған кездегі сипаттамасы туралы бірыңғай пікір жоқ. Халькопириттің термиялық ыдырау өнімдерінің фазалық құрамы туралы деректер өте қарама–қайшы.

Зерттеудің мақсаты халькопириттің термиялық айналым механизмін анықтау болып табылады.

Халькопиритті өнімдерді талдау әдістемесі

Халькопириттің термиялық ыдырауы бойынша зерттеулер NETZSCH компаниясының STA 409 PC/PG дифференциалды сканерлеу калориметрінде инертті және тотығу атмосферасында, 10 °С/мин қызу жылдамдығымен жүргізілді.

Бастапқы материалдар мен ыдырау өнімдері талдаудың рентгенографиялық және химиялық әдістерімен талданды.

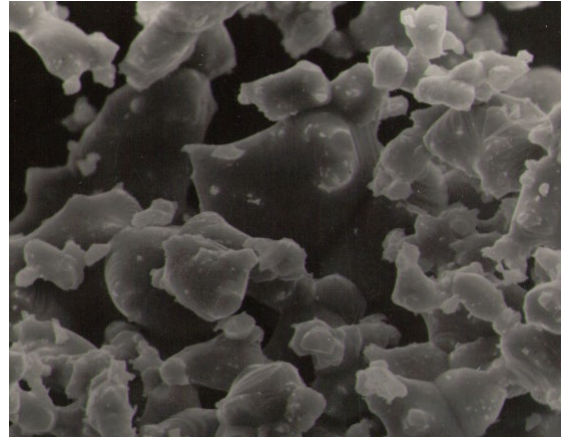
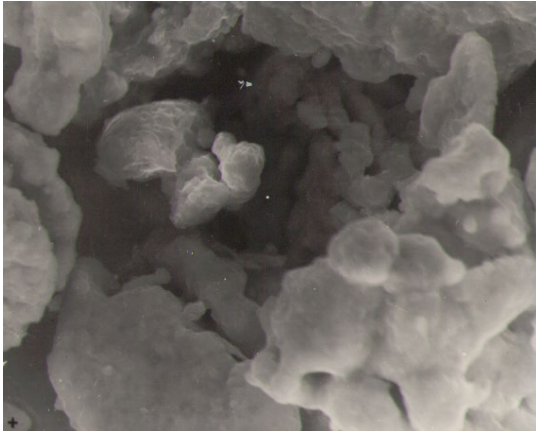
Рентгенографиялық зерттеулер XPert MPD PRO (PANalytical) рентген дифрактометрінде жүргізілді.

Микроскопиялық зерттеулер Jeol JSM – 6490 LA төмен вакуумды растрлық электронды микроскопында орындалды. 5 – 300000 есе арттыру, рұқсат ету қабілеті 3 нм дейін. Сынамалардың ірілігі + 70 – 100 микрон болды.

Бастапқы материалдар

Бастапқы материал құрамында халькопирит болды %: Cu – 34,3; S – 30,3; Fe – 34,7, ірілігі – 0,1 мм.

Халькопириттің термиялық ыдырауы кезіндегі электрондық–микроскопиялық зерттеулері реакция өнімі дамыған меншікті беті бар кеуекті өнім болып табылатынын 2.10 – суретте көрсетеді.



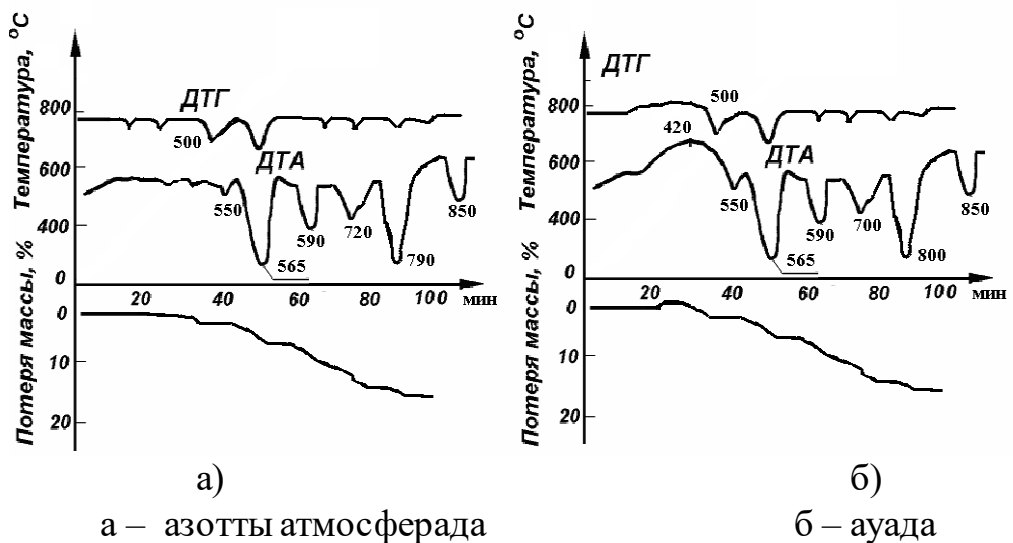
2.10 Сурет – халькопиритті электронды–микроскопиялық зерттеу

Халькопириттің термогравиметриялық зерттеулері азоттың атмосферасында және STA 409 PC / PG калориметрінде ауа ортасында этанолда тұз қышқылы оксидінен және адсорбцияланған оттегіден жуылған халькопириттің мономинералды үлгілерімен орындалды. Нәтижесін 2.11– суретте көре аламыз.

Ауада алынған термограммалар бастапқы минералдың тотығуынан, халькопирит күкіртінің тотығуынан 420 °С кезінде экзоэффектті 2.11 б суреті көрсетеді. Мұздатылған үлгінің бейтарап атмосферада ыдырауы кезінде 420 °С кезінде экзоэффект бекітілмейді.

500 °С жоғары температурада бекітілетін массаның күрт азаюы халькопириттің ыдырауының басталуына байланысты.

Эндотермиялық шыңы 550 °С температурада 2 – текті фазалық түрленудің ағуымен түсіндіруге болады.



2.11 Сурет – Халькопириттің термиялық анализі нәтижесі

Химиялық және рентгенфазды талдаулардың нәтижелері 565 °С температурада эндоэффект $\alpha - \beta$ – халькопириттің полиморфты айналуымен түсіндіріледі, ол дифрактограмм сызығымен (3,04, 1,85, 1,54 · 10⁻¹² м), бір мезгілде халькопириттің ыдырауымен расталады.

565 – 590 °С температуралар аралығында β – тетрагональды халькопириттің текше түріне құрылымдық түрленуі орын алады, бұл рентгенографияның нәтижесі (3,04, 1,85, 1,54 · 10⁻¹² м).

Эндотермиялық әсері 590 °С кезінде халькопириттің термиялық ыдырауын және аралық борнит пен пирротиннің пайда болуын көрсетеді. 700 °С кезінде жинақ қарапайым сульфидтерге ыдырайды.

Халькопириттен күкірттің бағытталған ағыны 600 – 700 °С диапазонында ыдырағанда сульфид бөлшектеріне ауаның кіруін болдырмайды, сондықтан ыдырау өнімдерінде тек сульфидтер ғана анықталады. Лабильді күкірттің көп бөлігін халькопириттен алып тастағаннан кейін (50 – 60 % ыдырағанда алынған деректерге сәйкес) ыдырайтын сульфидтен элементарлық күкірт ағыны азаяды және оттегі сульфидтің бетіне жетуге мүмкіндік береді, бұл сульфид бөлшектерінің тотығуына әкеледі. Массаның өзгеру қисығында бұл графиктің сипатын кейіннен өзгертумен сынумен бекітіледі.

800 °С кезіндегі эндотермиялық әсер және рентгенфазды талдау нәтижелері осы температурада ГЦК → ОЦК схемасы бойынша халькопириттің кубтық торында құрылымдық ауысу жүретінін көрсетеді (3,18, 1,56, 1,12 · 10⁻¹² м).

Алынған мәліметтер негізінде, мыс сульфидтері мен пирротин-халькопириттің диссоциациясының соңғы өнімдері болып табылады.

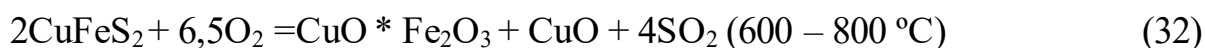
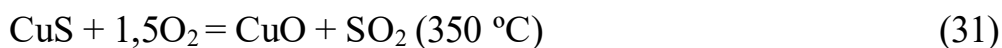
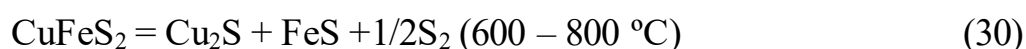
Осылайша, 4 сатымен сипатталатын инертті және тотықтырғыш атмосферадағы халькопириттің термиялық жүріс-тұрыс механизмі нақтыланды:

- 550 °С кезіндегі Неель нүктесіндегі магниттік өту;
- 565 °С температурада $\alpha - \beta$ – халькопириттің β – халькопиритке полиморфты түрленуі жүреді,
- аралық борнит пен пирротиннің пайда болуы, β – тетрагональды халькопириттен 590 °С кезіндегі халькопириттің кубтық түріне құрылымдық түрленуі,
- 800 °С температурасында құрылымдық айналым тіркелді.

2.5 Күйдірілген үлгілерді шаймалау

Күйдірілген кенді шаймалау ең эффективті тәсіл болып табылады, өйткені оларды тотықтырудың қажеттілігі жоғалады. Бұл әдісте мыстың бөліну дәрежесі өте жоғары болады. Бұл процесс келесі реакциялармен жүзеге асады:





2.5.1 Күйдірілген үлгілерді шаймалау нәтижелері

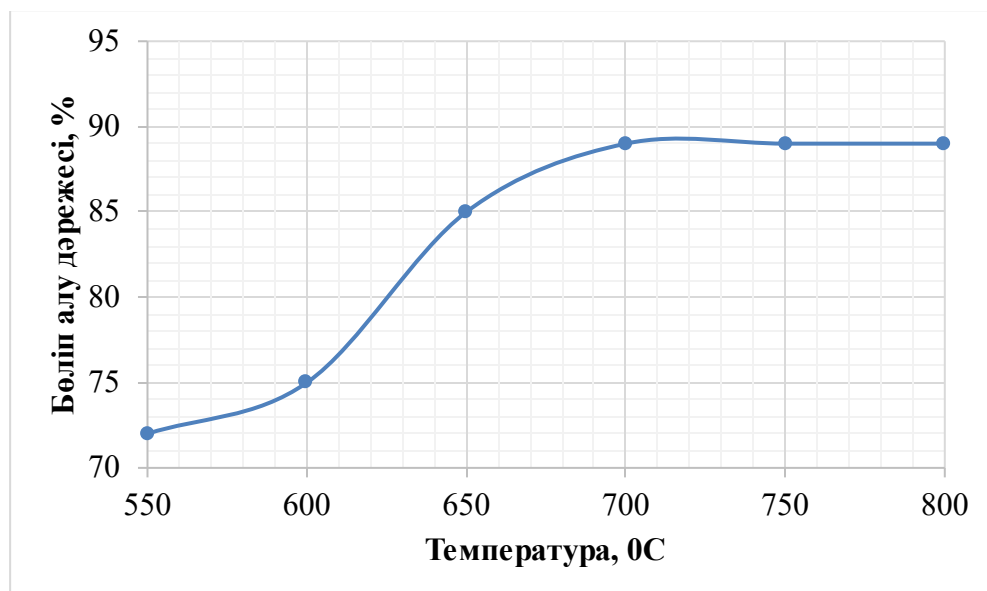
Күйдірілген үлгілерді шаймалауда күкірт қышқылы таңдап алынды.

Мыс кенін шаймалау дәрежесіне температураның (550 – 750 арасында) әсері, Қ;С 1:2, қышқыл концентрациясы 50 г/дм³, кен ірілігі – 0,65 мм болатындай тәжірибе жүргізілді. Нәтижелері 2.9 – кестеге енгізілді.

Күйдірілген үлгілерді шаймалау эксперименттері алдында анықталған оптималды жағдайларда жүргізілді: Қ;С 1:2, уақыт 4 сағат.

2.9 Кесте – Күйдірілген үлгілерді шаймалау нәтижелері

Т, °С	V _{ш.е.} , дм ³	a _(Cu) , Г	Cu ²⁺ , г/дм ³	E _{Cu} , %
550	69	0,170	0,00024	71
600	69	0,180	0,00026	75
650	70	0,198	0,00028	82,5
700	71	0,204	0,00029	89
750	72	0,204	0,00028	89
800	72	0,204	0,00028	89

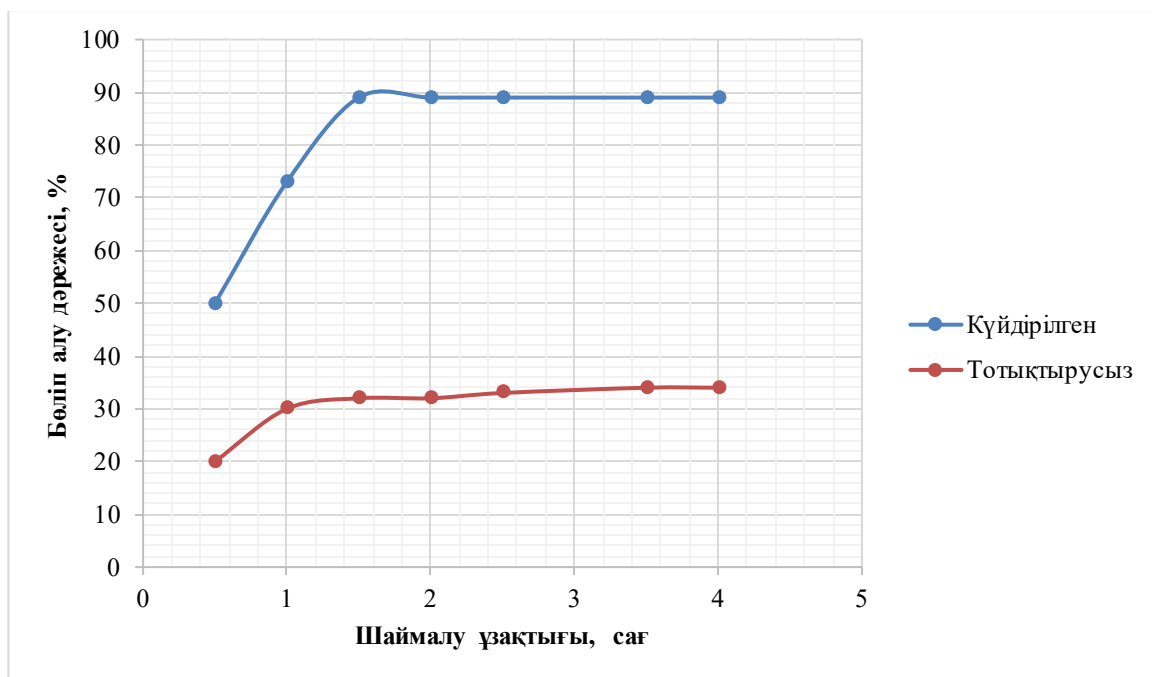


2.12 Сурет – күйдірілген үлгілерді шаймалау нәтижелері диаграммасы

2.9 – кестедагі және 2.12 – суреттегі нәтижелер көрсеткендей, мыстың бөліну дәрежесі күйдірілген мыс кендерінен мыстың шаймалау дәрежесі айтарлықтай жоғарылайды: біз жоғарғы дәрежедегі мыс концентрациясын алуымызға болады. 550–750 °C аралығында күйдірілген кендердің шаймалану дәрежесі 71,5 – 89-ге артты. Бұл күйдірілмеген кеннен мыстың шаймалану дәрежесінен 7 – 18 %-ға артты.

Қорыта келе, нәтижелерге сүйене отырып, қышқыл концентрациясы 50 г/дм³, Қ:С – 1:2, кен ірілігі – 0,65 мм, шаймалау ұзақтығы – 1 сағат осы параметрлерден тұратын тәжірибені жүргізіп 89 % мысты бөліп алу дәрежесіне қол жеткіздік.

Бастапқы кен құрамында мыстың мөлшері өте аз болғандықтан, өңдеуге түсетін кеннің жалпы көлемі орасан көп болады, оның үстіне күйдіру процесін жүргізетін болсақ өзіндік құны қымбатқа түседі. Сондықтан біз ары қарай бастапқы кенді шаймалау процесін қарсы ағынды көп сатылы сұлбамен жүргізуді ұсынамыз.



2.13 Сурет – Шаймалау әдістерін салыстыру

2.13 – суретте көрсетілгендей күйдірілген үлгілерді шаймалау мысты бөліп алу дәрежесін тотықтырусыз шаймалаумен салыстырғанда әлдеқайда жоғары болатындығын көрсетеді, демек, бұл әдістің тиімділігі әлдеқайда жоғары.

Бұдан да артық шаймалау дәрежесіне қол жеткізу үшін бактериалды немесе автоклавты шаймалау қолдануға болатын еді, бірақ біз бұл әдістерді қолданбағанымызға бірнеше себеп бар. Бұл әдістер әлдеқайда қымбат, қолжетімділік төмен және біздің зетханада жоқ.

2.6 ACORGA реагентімен мысты экстракциялау эксперименттері

Қазіргі әлемдік металлургиялық тәжірибеде ерітінділерден мысты бөліп алудың екі әдісі бар:

- 1) сұйықтық экстракция (SX–EW)
- 2) ион алмасу (сорбция) – электролиз

Бұл процестердің негізгі мақсаты – көп компонентті ерітіндіден металдарды селективті бөліп алу болып табылады [45].

Сұйық экстракция гидрометаллургияда металдарды іріктеп алудың ең перспективалы әдістерінің бірі болып табылады, бұл аппаратуралық безендіруде қарапайым үздіксіз жұмыс істейтін технологиялық схемаларды құру мүмкіндігімен байланысты. Технология төрт негізгі кезенді қамтиды:

- H_2SO_4 ерітіндісіне мысты шаймалау;
- мысты органикалық фазаға экстракция;
- бай реэкстракт – электролит алумен мыс реэкстракциясы;

– электролиттен мысты катодты шөгүі.

Жумыс барысында әр-түрлі химиялық және физико – химиялық зерттеу әдістері пайдаланылды. Экстракция жасау алдында органикалық фаза экстрагент ACORGA есептік баланыс бойынша гидрленген керосинмен керекті концентрациясы дайындалды. Нәтижесінде Бозшаколь кенінің сульфатты ертіндісінен ACORGA реагентімен мысты экстракциялаудың техникалық заңдылықтарын зерттелді [46].

Бұл сатылар 2.14 – суреттегі бірыңғай технологиялық схемаға байланысты. Әдеби шолу негізінде біздің зерттеулеріміз үшін мыс экстрагенті ретінде CYTEC американдық фирмасымен әзірленген ACORGA жоғары тиімді өнеркәсіптік экстрагенті таңдалды [47].



2.14 Сурет – Технологиялық схема

ACORGA экстрагенті мыстың төмен концентрациясы кезінде рН мөлшері төмен қышқыл сульфатты ертінділерден мысты экстракциялау кезінде барынша тиімді, органикалық және су фазаларының тез бөлінуіне ықпал етеді, жақсы реэкстракциялық қабілетке ие, жоғары массалық ауысу, ұйттанбайды, керосинде жақсы араластырылады және қымбат емес [48]. Эксперименттерге Акорга экстрагентімен қатар альдоксим реагенті таңдап алынды.

2.6.1 Экстракция процесіне әсер ететін факторларды зерттеу

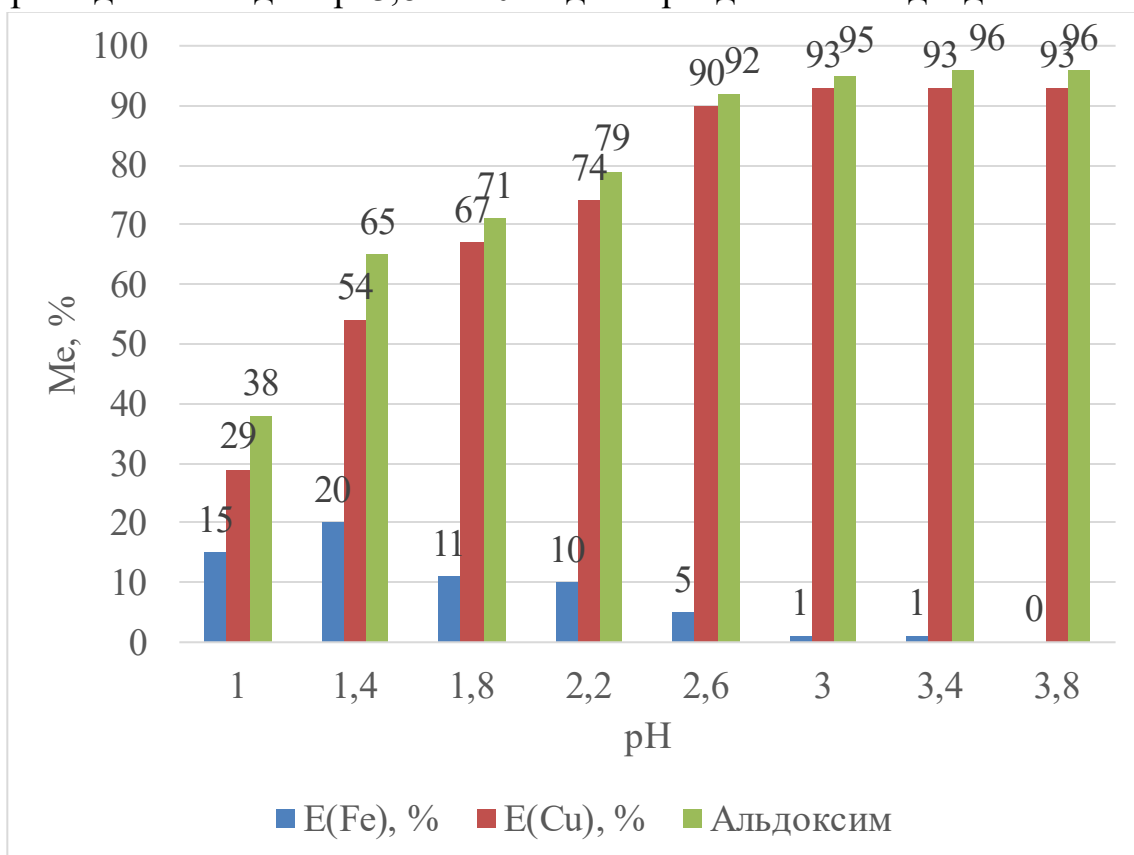
Экстракция жылдамдығы негізінен экстрагенттің концентрациясына, ортаның рН, араластыру және тұндыру уақыттарына, органикалық және су ертінділерінің арақатынасына байланысты.

Ортаның рН мәнінің экстракция көрсеткішіне әсер етуі

Ортаның қышқылдығы жоғары болған сайын, экстрагенттің құрылымы өзгереді, бұл металдың органикалық фазаға толық бөліну деңгейінің төмендеуіне әкеледі. Хелатты қатты кешен экстрагент пен металл арасында пайда бола алмайды.

pH сульфат ерітіндісін зерттеу барысында мәндер келесі диапазонда алынды: 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6 және 3,8. pH ортасының соңғы мәннен жоғары болуы мыс пен темір иондарының гидролиз түрінде тұнуына әкеледі. Экстракция эксперименттерінің есептелген нәтижелері 2.15 – суретте келтірілген.

2.15 – сурет және 2.10 – кестедегі эксперименталды нәтижелер көрсеткендей, pH ортасының ұлғаюымен мыстың органикалық фазаға ыдырауы артады. Орта pH 2-ге дейін ұлғайған кезде, темір иондары 15-тен 20 %-ға дейін шығарылды, содан кейін оның органикалық фазаға бөлінуі күрт қысқарды. Бұл pH 2 гидроксид түріндегі темір иондарының шөгуіне байланысты. Бұл өзгеріс Асорга экстрагентінің темір иондарымен тұрақсыз қосылыс жасау қабілетімен түсіндіріледі. Әр түрлі pH мәндерінде есептелген ортаның таралу дәрежесі ортаның қышқылдығының артуымен азаяды, органикалық фазада мыстың таралу дәрежесі 0,045-тен 19-ға дейін артады, яғни ол органикалық фазада жақсы бөлінеді, ал Темірдің таралу дәрежесі pH 1-ден 1,4-ке дейін өзгереді. 25-ке ұлғаяды және одан әрі 3,8-тен 0-ге дейін pH дейін төмендейді.



2.15 Сурет – pH мәніне байланысты металл иондарын экстракциялау арқылы алу

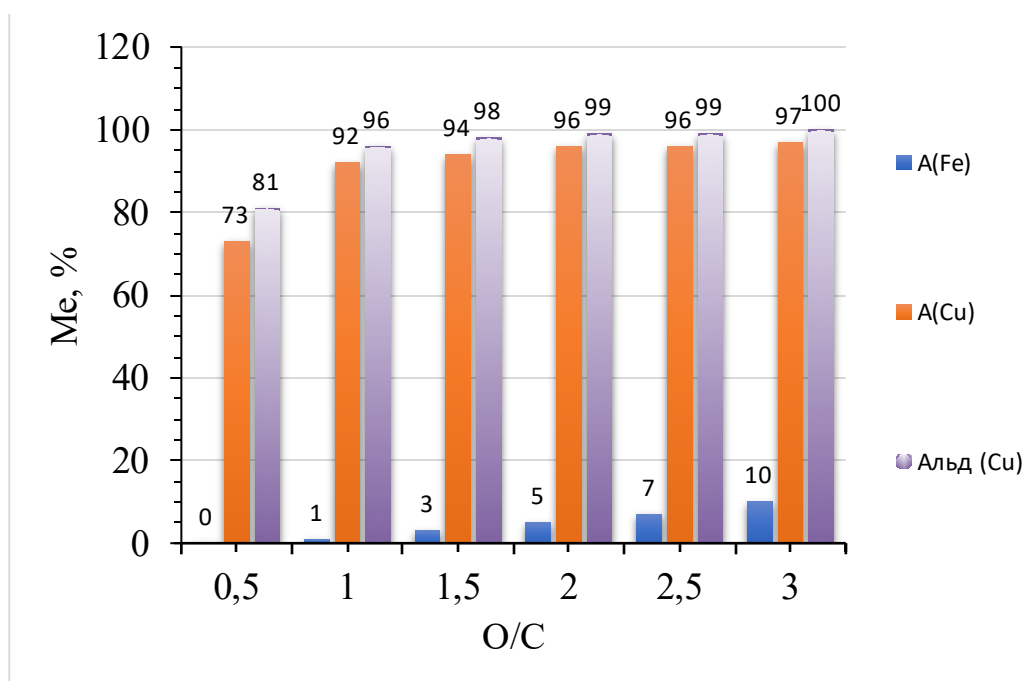
Осылайша, алынған мәліметтер рН 3,0 кезінде темірден мысты таңдап оқшаулауға болатынын көрсетеді.

2.10 Кесте – рН мәніне байланысты металл иондарын экстракциялау арқылы алу

O/C	1	1,4	1,8	2,2	2,6	3	3,4	3,8
Fe, %	15	20	11	10	5	1	1	0
Cu, %	29	54	67	74	90	93	93	93
	38	65	71	79	92	95	96	96

Органикалық және сулы фазалардың қатынасына қарай мыс пен темірді бөліп алуды зерттеу

Бұл органикалық фазаның сулы фазаға қатынасы әлдеқайда аз болса, алынған металл көп тұтынынылады. Басқа жағдайларда органикалық фаза тиісті ерітінділердің, оның ішінде органикалық фазаның көп мөлшерімен алынған металдар қоспасынан бөлінген металдың мөлшерлерінен әлдеқайда көп. Осыған байланысты органикалық және су фазаларының тиімді арақатынасын (O/C) анықтау жөніндегі эксперименттер 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 құрайды; 2,5 және 3,0 мәндерінде, бөлме температурасында – 20 ° С, араластыру уақыты – 4 минут; тұндыру уақыты 4 минутты құрады. 2.16 – сурет және 2.11 – кестедегі нәтижелер органикалық фазаның санының ұлғаюымен, екі металды бөліп алу дәрежесі өсуде екенін көрсетті.



2.16 Сурет – Органикалық және су фазаларының арақатынасына байланысты металды шығару дәрежесі

Органикалық фазаның су фазасына қатынасы 0,5-тен 1-ге дейін артқан кезде, мыс шығару деңгейі 73-тен 92 %-ға дейін өсті, содан кейін мыс шығару 97 % өсті, бірақ органикалық және сулы фазалар қатынасы 3 есе өсті. Бірақ бұл жағдайда темірді алу дәрежесі 10 есе артады, бұл, әрине, таза мыс алу мүмкіндігін төмендетеді. 1-ге органикалық және су фазаларының арақатынасы мыс пен темірді селективті бөлу үшін тиімді екендігі анықталды [49].

2.11 Кесте – Органикалық және су фазаларының арақатынасына байланысты металды бөлу дәрежесі

O/C	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Fe	0	1	3	5	7	10
Cu	73	92	94	96	96	97

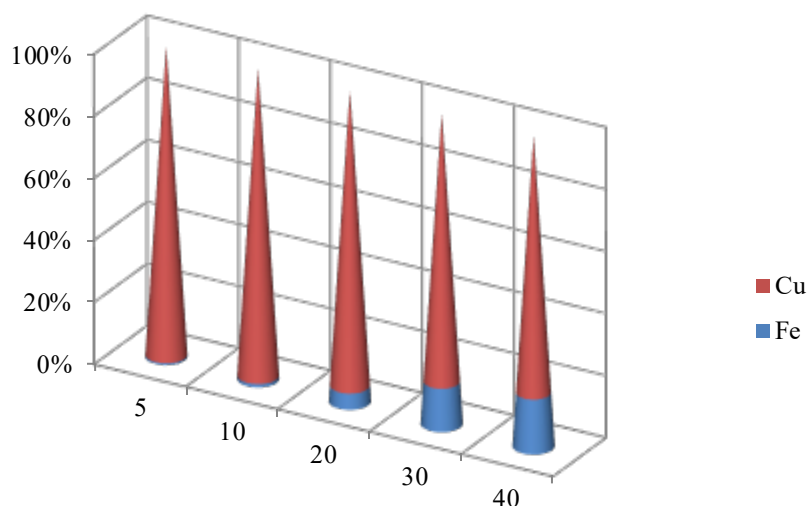
Экстрагент мөлшерінің металды бөліп алуға әсері

Металдарды шығару дәрежесі экстрагенттің концентрациясына байланысты. Бұл экстрагенттің төмен концентрациясы металдың бөлінуін қамтамасыз етпейді. Олай болмаған жағдайда өнім ерітіндісіндегі қоспалар негізгі металмен бірге шығарылады, бұл алынатын металл сапасының төмендеуіне әкеледі.

Керосинде Acorga экстрагенттің концентрациясына байланысты мыс пен темір иондарының бөлінуін зерттеу бойынша эксперименттер; 10; 20; 30 және 40 % ерітінділермен бөлме температурасында, Органикалық және сулы фазалар қатынасы – 1 арақатынасымен және араластыру уақыты – 5 минут, тұндыру уақыты – 5 минут, рН = 3,0. Алынған нәтижелер 2.16 – суретте көрсетілген.

Суретте көрсетілгендей, 10 %-дық асорга экстрагентінің ерітіндісімен экстракциялау кезінде рН = 3,0 Мыстың органикалық бөліну деңгейі 94 %-ға жетті. Экстрагенттің концентрациясы ұлғайса да, мыстың бөліну дәрежесі айтарлықтай өзгерген жоқ, яғни экстрагенттің концентрациясының әрбір ұлғаюымен мыстың бөліну дәрежесі тек бір немесе екі пайызға өсті. Темірдің органикалық фазаға ыдырау дәрежесі мысқа қарағанда экстрагент концентрациясының әрбір 10 % ұлғаюына 5 %-ға артты. Бұл өзгеріс әсіресе 10 –40 % диапазонында экстрагент концентрациясында 2.17 – суретте және 2.12 – кестеде байқалады.

Эксперимент нәтижелері бойынша экстрагенттің тиімді шоғырлануы ретінде Acorga 10 % таңдалды.



2.17 Сурет – Экстрагенттің еріткіштегі концентрациясына байланысты металл иондарының экстракциялану арқылы бөлінуі

2.12 Кесте – Экстрагент еріткіштің концентрациясына байланысты металл иондарының экстракциялану арқылы бөлінуі

	5	10	20	30	40
<i>Fe</i>	0,5	1	5	15	20
<i>Cu</i>	88	91	93	95	96

2.7 Рээкстракция процесі

Экстракция процесінен кейінгі ең маңызды процесс–металды органикалық фазадан кері бөлу процесі, яғни рээкстракция процесі деп аталады. Рээкстракция процесінің жылдамдығы мен өту – өтпеу мүмкіншілігі экстракция процесіне ұқсас болып келеді. Бұл процестің тиімділігіне температура, араластыру уақыты, реагенттің концентрациясы, органикалық және су фазаларының арақатынасын әсері жатады.

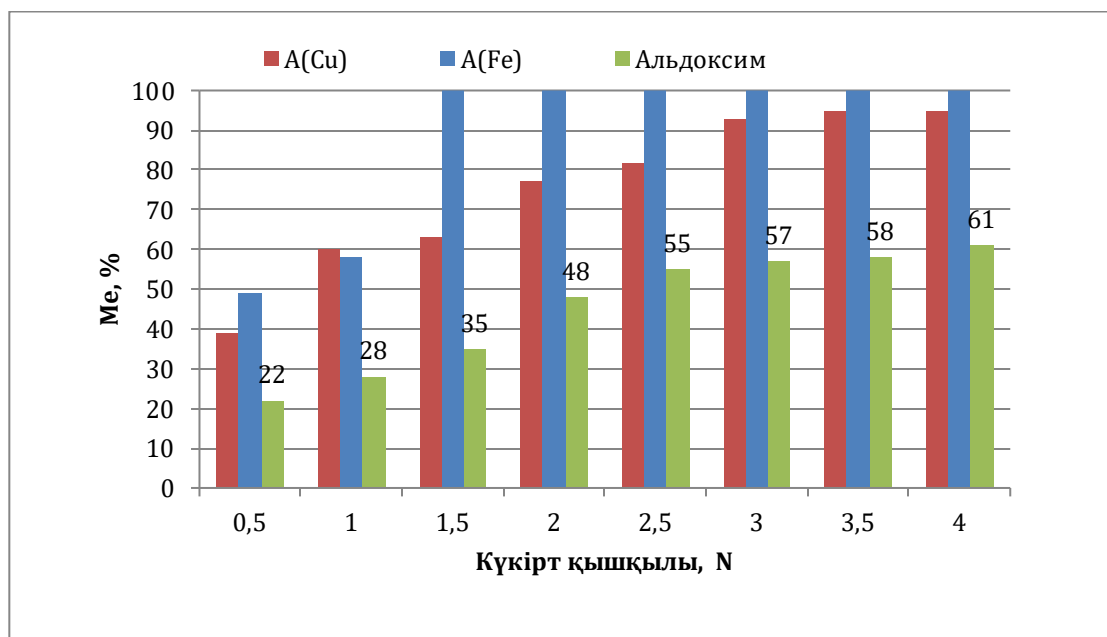
Тәжірибелік жұмысты жүршізу барысында, яғни рээкстракция процесі кезінде күкірт қышқылы реагент ретінде таңдалды. Зерттеу шарттары: температура – 20 °С, органикалық және сулы фазалар арақатынасы – 1 және араластыру уақыты – 4 минут, фазаларды бөлу уақыты – 4 минут. Күкірт қышқылының концентрациясы 40; 80; 120; 180; және 220 г/дм³ құрайды.

Күкірт қышқылының концентрациясы 180 г/л кезінде мыс иондарын қайта шығару дәрежесі 94 %-ға жетті. Одан әрі қышқылдың концентрациясы

220 г/л-ға арттықанымен, мысты қайта шығару дәрежесі өзгерген жоқ. Бұндай тұдырымға 2.18 – суретке және 2.13 – кестеге сүйене отырып жасадық.

Резкстракция кезінде темірдің иондары қышқылдың концентрациясы 80 г/л дәрежесі кезінде 100 %-ға жетті. Бұл нәтиже темірдің экстрагентпен тұрақты емес, байланысу энергиясы төмен екенін дәлелдеді.

Алайда қышқылдың өте жоғары концентрациясын пайдалану экстрагенттің бұзылуына әкелуі мүмкін. Осыған байланысты қайталама экстракциялау процесінде күкірт қышқылының тиімді концентрациясы ретінде 180 г/л қышқылы таңдалды.



2.18 Сурет – Қышқыл концентрациясына байланысты металл иондарын қайта алу

2.13 Кесте – Қышқыл концентрациясына байланысты металл иондарын қайта алу

C(H ₂ SO ₄), N	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
A(Fe)	49	58	100	100	100	100	100
A(Cu)	39	60	63	77	82	93	95
Альдоксим	22	28	35	48	55	57	61

2.8 Технологиялық зерттеулер

Технологиялық зерттеулерде Қазақстанның әлсіз тотыққан мыс кендерін күкірт қышқылды шаймалау нәтижесінде алынған келесі ерітінді алынды, г/дм³: 2,5 Cu²⁺; 0,8 Fe³⁺. Экстракция және резкстракция процестері жоғарыда таңдалған тиімді параметрлермен жүргізілді: экстрагенттің керосиндегі

концентрациясы – 10 %, О/С қатынасы 1, рН – 3,0, рэкстракция кезіндегі күкірт қышқылының концентрациясы – 3,5 N.

Зерттеу нәтижелері 2.14 – кестеде ұсынылған.

2.14 Кесте – Асорга экстрагентімен сульфатты ерітінділерден металдарды алу нәтижелері

Экстракция процесі							E _{С_иж} , %
C _{С_ис.ф.} , г/дм ³	C _{С_ио.ф.} , г/дм ³	E _{С_и} , %	C _{Feс.ф.} , г/дм ³	C _{Feо.ф.} , г/дм ³	E _{Fe} , %	β	
2,50	2,32	93	0,8	0,008	1	1276	87
Рэкстракция							
C _{С_ио.ф.} , г/дм ³	C _{С_ис.ф.} , г/дм ³	E _{С_и} , %	C _{Feо.ф.} , г/дм ³	C _{Feс.ф.} , г/дм ³	E _{Fe} , %	β	
2,37	2,23	94	0,008	0,0008	98	9306	

Технологиялық зерттеулердің 2.14 – кестедегі нәтижелері мысты экстракциялау және қайта экстракциялау жолымен өнім ерітіндісінен темірдің жоғары деңгейін селективті бөлу мүмкіндігін көрсетті (β – 1276). Экстракция және қайта экстракция процестерінің көмегімен мысты бөлудің жалпы дәрежесі 87 % – ды құрады. Соңғы ерітіндідегі темір иондарының концентрациясы өте төмен (0,001 г/дм³), оны елемеуге болады. Рэкстракция кезінде альдоксим Асорга экстрагентімен салыстырғанда өте төмен мәнді көрсетті, мысты сулы фазаға кері бөлу небары 61 % болды. Сондықтан ары қарай мысты бөліп алуға Асорга экстрагенті ұсынылады.

2.9 LIX реагентімен мысты экстракциялау

Мысты алудың экстракциялық технологиясы мысты темір скраппен цементтеумен салыстырғанда анағұрлым күрделі, бірақ оны қолдану нәтижесінде бірден таза мыс алынады, айналмалы ерітінділерде темір жинақталмайды, сонымен қатар күкірт қышқылы қалпына келтіріледі. Соңғысы әрбір килограмм мысты бір жарым килограмм қышқылға дейін үнемдеуге мүмкіндік береді [50].

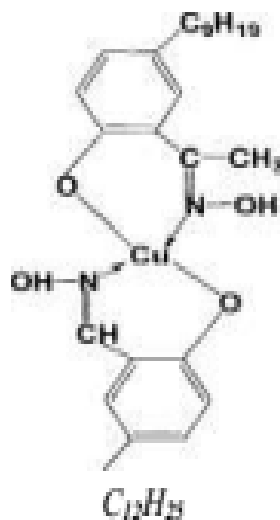
Қазіргі уақытта ерітінділерден мыс алудың негізгі өнеркәсіптік әдісі сұйық экстракция болып табылады [51]. Жинақталған әлемдік өнеркәсіптік тәжірибені, сондай-ақ мыс кенін шаймалау ерітінділерін қайта өңдеу бойынша зерттеулердің нәтижелерін ескере отырып, концентратты шаймалау ерітінділерін қайта өңдеу үшін LIX (20 % керосинді ерітінді). Ол бірқатар кәсіпорындарда өзін жақсы көрсете білді және мыс сульфидті концентраттар мен кендерді қайта өңдеу үшін енгізуге қабылданды [52].

Техникалық нәтиже күкірт қышқылының шығынын азайту, Мыстың алынуын арттыру, пайдаланылған ерітінділермен Мыстың шығынын азайту, алынған Мыстың сапасын арттыру болып табылады. Күкірт қышқылды ерітінділерден мысты алу тәсіліне катион алмастырғыш органикалық селективті экстрагент ерітіндісімен осы ерітінділерді араластыру кезінде экстракция және қоспаны құрамында мыс бар экстракция мен экстракция рафинатын ала отырып тұндыру арқылы бөліп алу кіреді [53].

Жұмыстың мақсаты 1 сағат ішінде 450 °С натрий хлоридінің қатысуымен күйдіру әдісімен алынған 95 % концентрат ерітіндісінен мысты алу және 60 г/л концентрациясы кезінде күкірт қышқылымен күйдіру өнімін LIX ерітіндісімен экстракциялау және кейіннен қоспаны бөле отырып, құрамында мыс бар реэкстракт пен экстрагент ерітіндісін ала отырып тұндыру арқылы күкірт қышқылының ерітіндісімен сығындыдан мыс шығару болып табылады. Мысты экстракциялық шоғырландыру параметрлері анықталды [54].

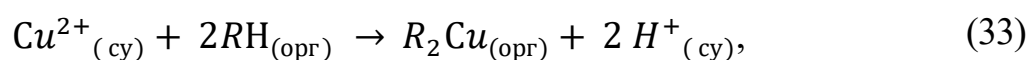
Экстрагенттің қасиеттері және экстракция механизмі

Мыс үшін ең тиімді LIX экстрагенті LIX (альдоксим) және LIX (кетоксим) қоспасы болып табылады. Бұл экстрагенттің өндірушісі – CognisCorp фирмасы., Henkel концернінің бөлімшесі. LIX экстрагенттерін өндіру зауыттары АҚШ-та және Ирландияда орналасқан. Экстрагент (LIX 20 %, керосин 80 %) құрылымы 2.19 – суретте келтірілген мыс кешенін құрайды [55].



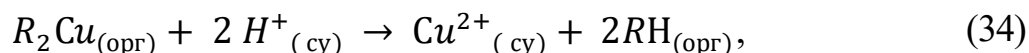
2.19 Сурет – Оксимов класты органикалық экстрагенті бар мыс кешені

Хе экстрагенттер әлсіз органикалық қышқылдарға жатқызылғандықтан, экстракция реакциясын шартты түрде жазуға болады



Мұнда $Cu^{2+}_{(cy)}$ – сұйық экстракцияға түсетін ерігіндідегі мыс;
 $2RH_{(орг)}$ – экстрагент;
 $R_2Cu_{(орг)}$ – экстрагенті бар мыс кешені;
 $2H^+_{(cy)}$ – рафинаттағы қышқыл.

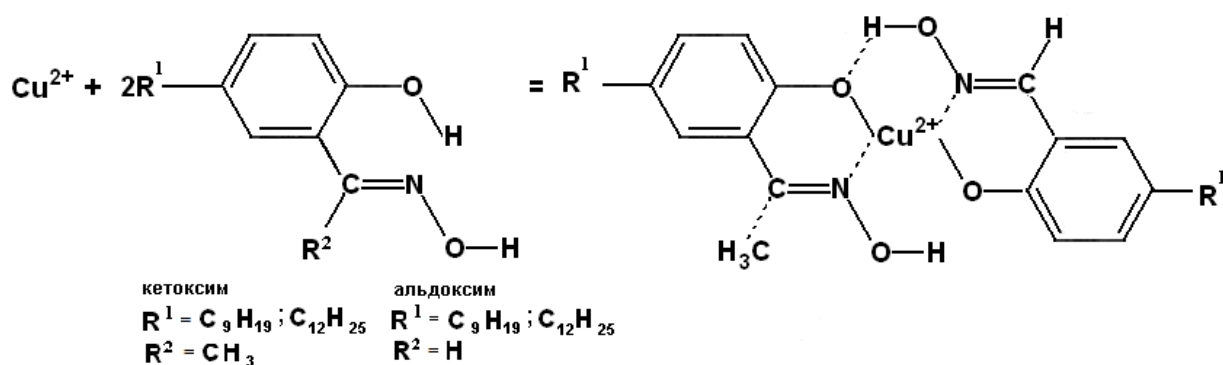
Сығындыдан жасалған мыс реэкстракциясын күкірт қышқылының су ерігіндісімен 150 г/л концентрациясымен жүргізген:



мұнда $R_2Cu_{(орг)}$ – экстрагенті бар мыс кешені;
 $2RH_{(орг)}$ – экстрагент;
 $2H^+_{(cy)}$ – пайдаланылған электролиттегі қышқыл;
 $Cu^{2+}_{(cy)}$ – электролитке қаныққан мыс.

Егер күкірт қышқылының концентрациясы реэкстракцияға дейін 150 г/л болса, онда реэкстракциядан кейін ол мыс концентрациясына байланысты 10 – 15 г/л сығындыда ұлғаяды, ал электрэкстракция кезінде бастапқы шамаға дейін қайта өседі. Егер реэкстракцияға қайтарылатын электролиттегі мыс концентрациясы 50 г/л болса, онда реэкстракциядан кейін ол 5 – 10 г/л өседі [56].

Мыстың LIX экстрагентімен әрекеттесуін шартты түрде келесі реакциямен 2.20 – суретте көрсетуге болады:



2.20 Сурет – Мыстың LIX экстрагентімен кешенді қосылысты түзуі

Экстракцияға рН әсері

Сульфатты мысқұрамды ерігіндіден Акорга экстрагентімен қатар Ликс экстрагентімен жүргізілді.

Ликс экстрагентімен ерігіндіден мысты селективті бөліп алуды зерттеу эксперименттері әр түрлі параметрлердің (рН, О/С, экстрагент концентрациясы)

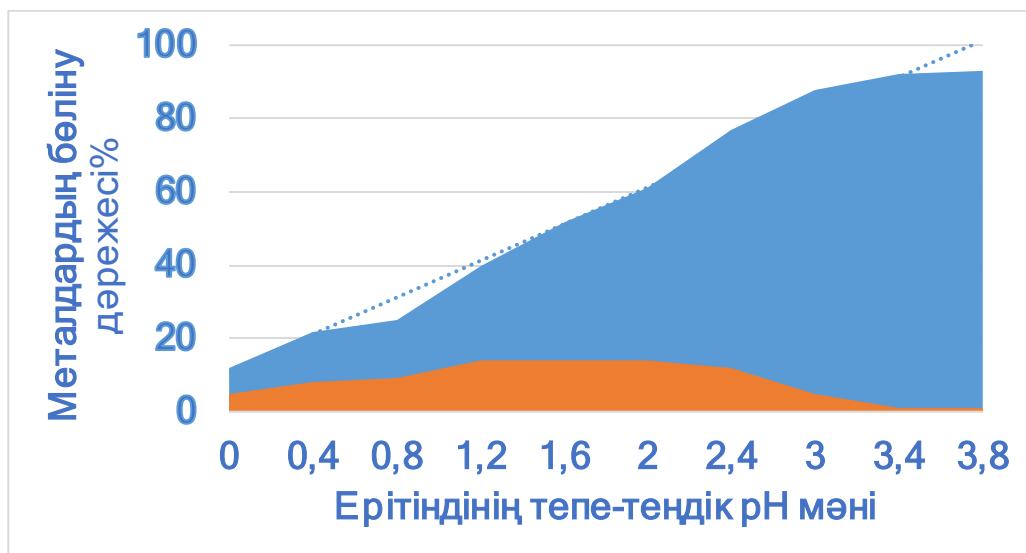
металды органикалық фазаға бөліну пайызына қалай әсер ететіндігін білу мақсатымен жүргізілді.

Ликс экстрагентімен зерттеу эксперименттері алдымен ерітіндінің әр түрлі рН мәндерінде, мына шартта қойылды: 40 мл мысқұрамды сульфатты ерітінді, органикалық және сулы фазалардың қатынасы 1:1, температура – 20 °С, араластыру және фазаларды тұндыру уақыты – 6 минут. Металдардың концентрациясы сулы ерітіндідегі металдардың концентрацияларын анықтау арқылы жүргізілді. Экстрагенттің сұйылтқышы ретінде керосин қолданылды.

Зерттеу нәтижелері 2.15 – кестеде келтірілген.

2.15 Кесте – Ликс экстрагентімен ерітіндіден металдарды бөліп алу көрсеткіштері

pH	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2	2,4	2,8	3,2	3,8
E\Cu\, %	12	22	25	40	52	69	82	88	92	93
C(оф)	0,36	0,66	0,75	1,2	1,56	2,07	2,46	2,64	2,76	2,79
D\Cu\	0,14	0,28	0,33	0,67	1,08	2,23	4,56	7,33	11,50	13,29
E\Fe\,%	5	8	9	14	14	14	12	5	1	1
C\Fe\	0,13	0,20	0,23	0,35	0,35	0,35	0,30	0,13	0,03	0,03
D\Fe\	0,05	0,08	0,09	0,14	0,14	0,14	0,12	0,05	0,01	0,01



2.21 Сурет – E – pH графигі

Жоғарыдағы 2.15 – кесте мен 2.21 – сурет негізінде рН мәні 3,2 болған кезде мысты темірден селективті бөліп алуға болатыны туралы қорытынды жасай аламыз. Бұл жағдайда мысты бөліп алу дәрежесі 92 % болды.

Ары қарай эксперименттер ОК – органикалық қышқыл экстрагент ретінде қолданыла отырып, жүргізілді. Зерттеу эксперименттері мына шартта қойылды: 40 мл мысқұрамды сульфатты ерітінді, органикалық және сулы фазалардың қатынасы 1:1, температура – 20 С, араластыру және фазаларды тұндыру уақыты – 6 минут. Металдардың концентрациясы сулы ерітіндідегі металдардың концентрацияларын анықтау арқылы жүргізілді.

Сулы ерітіндінің тепе-теңдік рН мәнінің металдарды экстракциялау көрсеткішіне жоғары деңгейде әсер етеді, сондықтан осы эксперименттер алдымен жүргізілді.

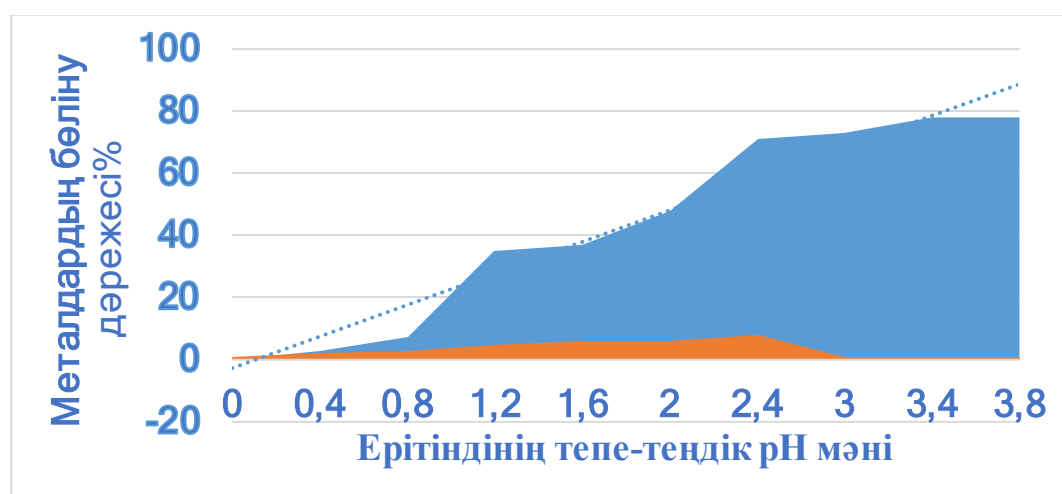
Алынған эксперименттік мәндер 2.16 – кестеде келтірілген.

2.16 Кесте – Органикалық қышқылды (ОК) экстрагентпен ерітіндіден металдарды бөліп алу көрсеткіштері

E\Cu\, %	0	3	7	35	37	48	71	73	78	79
C(оф)	0,0	0,1	0,2	1,1	1,1	1,4	2,1	2,2	2,3	2,4
D\Cu\	0,0	0,0	0,1	0,5	0,6	0,9	2,4	2,7	3,5	3,8
E\Fe\, %	1	2	3	5	6	6	8	1	1	0
C\Fe\	0,025	0,05	0,075	0,125	0,15	0,15	0,2	0,025	0,025	0
D\Fe\	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,06	0,08	0,01	0,01	0

2.16 – кестедегі мәндер бойынша рН 3,2 болған жағдай ең тиімді екенін көре аламыз, өйткені бұл мәнде мысты бөліп алу дәрежесі (78 %) жоғары әрі темірді бөлу төмен, бұндай жағдай мысты темірден тиімді бөліп алуға қол жеткізуге мүмкіндік береді. Алайда кесте бойынша рН мәні 3,8 болған кезде мысты бөліп алу дәрежесі 79 %-ға тең, бірақ бұл мәнің 78 %-дан айырмашылығы тым аз.

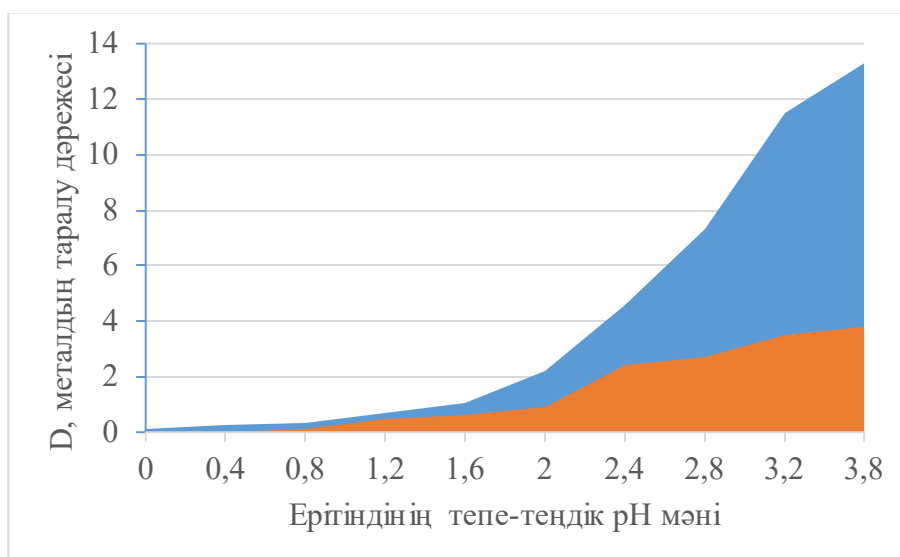
Алынған нәтижелер төменде Е – рН графигі түрінде 2.22 – суретте келтірілген.



2.22 Сурет – Е – рН графигі

Жоғарыдағы 2.22 – суреттен көрінетіндей рН мәні 3 болған жағдайда мысты бөліп алу дәрежесі 73 %, ал темірдікі 1 %, демек, біз мысты темірден бөліп ала аламыз. Алайда, рН 3,4-ке тең жағдайда мысты бөліп алу 78 %-ға жоғарылайды, ал темірді бөліп алу дәрежесі артпайды, рН 3,4 мәні тиімдірек деген қорытынды жасай аламыз.

Эксперименттік мәндерді талдай отырып, Ликс экстрагенті мен ОК экстрагентінің металдарды бөліп алу дәрежелерін нақты білу үшін D – рН графигі 2.23 – суретте тұрғызылды.



2.23 Сурет – D–рН графигі

Жоғарыдағы 2.23 – сурет бойынша Lix экстрагентіндегі металдың таралу дәрежесі (рН = 3,2 кезде D = 11,5) органикалық қышқылдағы металдың таралу дәрежесінен (рН = 3,2 кезде D = 3,5) әлдеқайда жоғары екенін байқай аламыз. Осылай Lix экстрагенті тиімдірек деп қорытынды жасай аламыз.

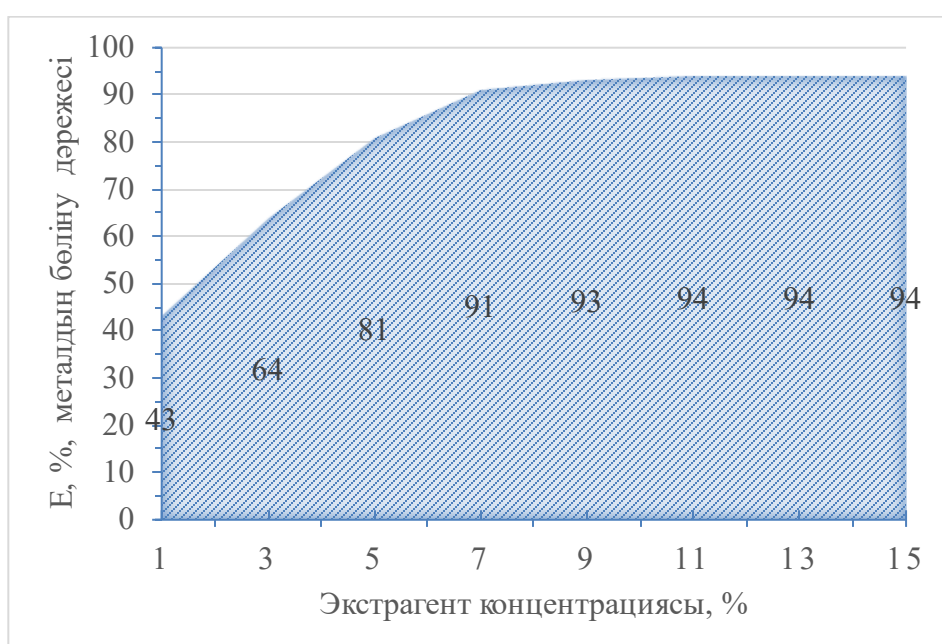
Мысты ерітіндіден бөліп алуға экстрагент концентрацияларының әсерін зерттеу

Эксперименттер 1,3,5, 7, 9, 11, 13 және 15 % ликс экстрагенттерімен жүргізілді. Эксперименттер мына жағдайларда жүргізілді: O\C – 1, араластыру уақыты – 6 минут, тұндыру уақыты – 6 минут, температура – 25 °C. Нәтижелер 2.17 – кестеде келтірілген.

Экстрагент концентрациясы 1 пайыздан 13 пайызға артқан сайын E\Cu\ 44 %-дан 94 %-ға дейін жоғарылады. Оптималды экстрагент концентрациясы болып 9% экстрагент концентрациясы табылды, яғни мысты бөліп алу дәрежесі максималды мәнге – 93 пайызға жетті. Экстрагент концентрациясын вры қарай жоғарылатқанымен (11, 13, 15 %) мыстың экстрагент фазасына өту дәрежесі тек 94 пайызға жетті. 2.23 – суретте көрсетілген.

2.17 Кесте – Экстрагент концентрациясына қарай ерітіндіден металдарды бөліп алу көрсеткіштері

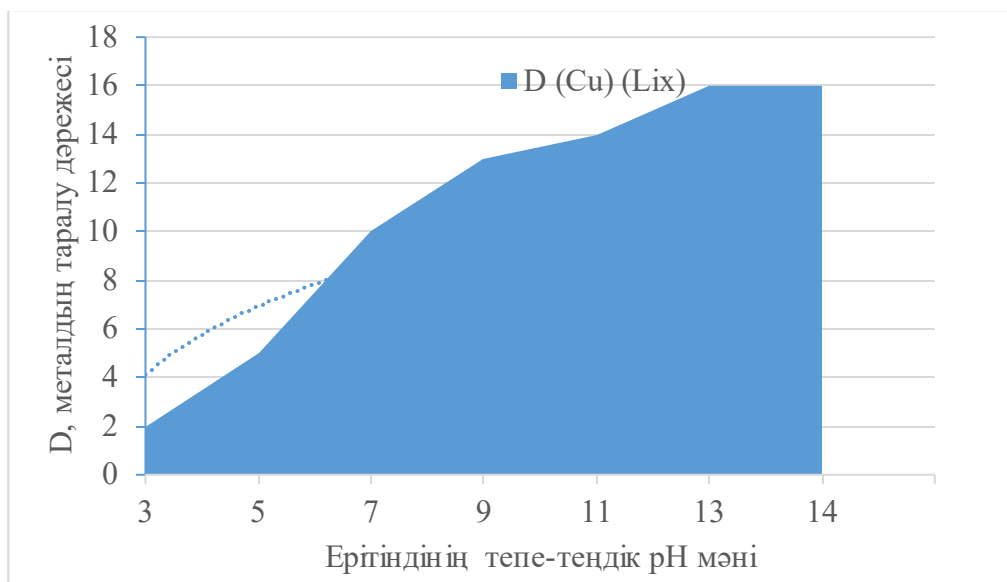
Экстрагент, %	1	3	5	7	9	11	13	15
E\Cu\, %	44	64	81	91	93	93	94	94
C(оф)	1,32	1,92	2,43	2,73	2,79	2,79	2,82	2,82
D\Cu\	0,79	1,78	4,26	10,11	13,29	13,29	15,67	15,67
E\Fe\,%	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	1
C\Fe\	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	1
D\Fe\	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7



2.23 Сурет – E – экстрагент концентрациясы тәуелділік графигі

2.23 – суреттен көретіміздей, тиімді экстрагент концентрациясы болып 9 пайыз болып табылады, сол кездегі мыстың экстракциялану дәрежесі – 93 %.

Экстрагент концентрациясының 1-ден 9 пайызға дейін артуымен металдың органикалық фазаға таралу дәрежесі де 44 %-дан 93 %-ға дейін артады.



2.24 Сурет – Экстрагенттің рН мәні мен мыстың таралу дәрежесі арасындағы байланыс графигі

Жоғарыдағы 2.24 – суретте байқайтынымыздай мыстың таралу дәрежесі рН өскен сайын артуда, демек, жоғары рН деңгейінде мыстың экстрагентке өтуі жоғары болады.

Резекстракция процесі

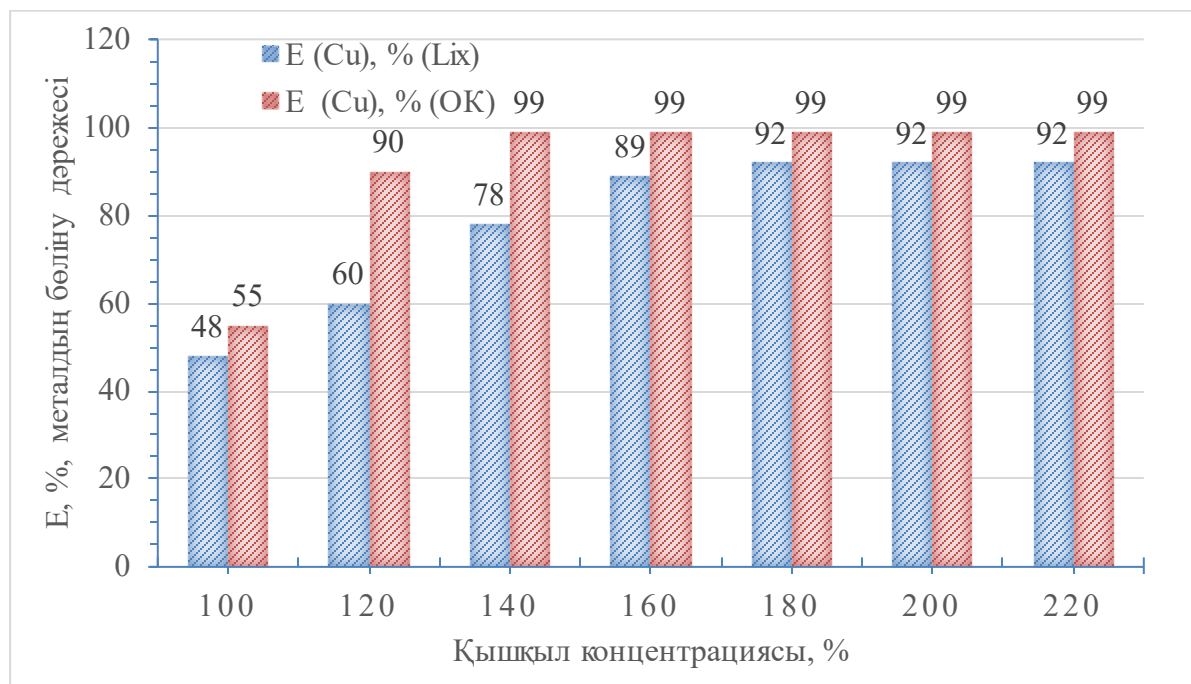
Металдарды органикалық фазадан ажырату үшін резекстракция процесі күкірт қышқылының ерітіндісімен жүргізілді. Резекстракция шарттары: О/С – 1, араластыру уақыты – 6 минут, тұндыру уақыты – 6 минут, температура – 25 °С.

Алынған нәтижелер келесі 2.18–кесте мен 2.25-суретте келтірілген.

2.18 Кесте – Резекстракция процесінің қышқыл концентрациясына байлынысы.

Күкірт қышқылы концентрациясы, г\дм ³	C _{су} , г\дм ³	C о.ф. , г\дм ³	E (Cu), % (Lix)	D(Lix)	C _{су} , г\дм ³	C о.ф. , г\дм ³	E (Cu), % (OK)	D (OK)
100	1,33	1,45	48	0,92	1,27	1,04	55	3,00
120	1,67	1,11	60	1,50	2,07	0,23	90	9,00
140	2,17	0,61	78	3,55	2,28	0,02	99	99,00
160	2,47	0,31	89	8,09	2,28	0,02	99	99,00
180	2,56	0,22	92	11,50	2,28	0,02	99	99,00
200	2,56	0,22	92	11,50	2,28	0,02	99	99,00
220	2,56	0,22	92	11,50	2,28	0,02	99	99,00

Кестеде көрсетілген реэкстракция эксперименттерінің нәтижелері органикалық фазадан мыстың бөлініп шығуы жоғары концентрациялы, яғни Ликс экстрагенті жағдайында 180 г/л, мыстың бөліну дәрежесі 92 %, ал ОК экстрагенті жағдайында 140 г/л к күкірт қышқылының ерітіндісін қолдануды талап ететіндігін анықтадық. Дегенмен, екі экстрагенттен мыстың реэкстракция дәрежелері үлкен айырмашылықпен жүреді, оны келесі 2.25 – суреттен көруге болады.



2.25 Сурет – Қышқыл концентрациясы мен металды бөліп алу дәрежесі арасындағы байланыс

Графиктен көретініміздей, мыстың ОК экстрагентінен бөліну дәрежесі максимумға, яғни 99 %-ға 140 г/л күкірт қышқылды ерітіндімен реэкстракциялауды жүргізгенде жетеді. Ал Ликс экстрагентінен мысты реэкстракциялау кезінде максималды көрсеткіш, 92 %, тек 180 г/л күкірт қышқылы ерітіндісімен жүргізілгенде байқалады.

Жүргізілген зерттеуді қорытындылай келе, мысты органикалық фазадан реэкстракция жүргізу үшін Ликс жағдайында 180 г/л, ал ОК экстрагенті жағдайында 140 г/л күкірт қышқылды ерітіндісін пайдалану анықталды. Бұл ОК экстрагенті мен мыстың берік органикалық кешенді құра алмайтындығын көрсетеді.

3 Экономикалық бөлім

3.1 Кесте – Жабдықтар және олардың амортизациясы құндылығы

Материал атауы	Жарамды мерзімі, жыл	Саны	Бағасы, теңге	Жылдық бағасы, теңге	Н _а , %	Жылдық амортизациясы, теңге
Конусты колба, 200 мл	4	10	380	3800	20	760
Конусты колба, 150 мл	4	12	420	5040	20	1008
СФ – 115 спектрофотометрі	10	1	33000	33000	10	3300
И-120М иономері	10	2	17600	35200	10	3520
Қыздырғыш магнитті араластырғыш SBL	10	1	14900	14900	10	1490
Сулы араластырғыш LDIV EC-175	10	1	27500	27500	10	2750
Титратор Х 40, Gentl-Max	10	1	49000	49000	10	4900
Қыздыру араластырғышы	10	2	27800	55600	10	5560
Таразы	10	4	26200	104800	10	10480
Пипетка	4	10	890	8900	10	890
Стақан	4	20	240	4800	10	480
Өлшеуіш колба, көлемі, 1500 мл	4	8	5270	42160	10	4216
Өлшеуіш колба, көлемі, 500 мл	4	8	950	7600	10	760
Бюретка	4	4	6100	24400	25	6100
Экстрактор ЭЛ-3	5	3	22000	66000	10	6600
Шыны таяқша	4	5	120	600	25	150
Барлығы:				483300		52964

Жоғарыдағы көрсетілген кесте жабдық-құралдардың толық соммасы 483300 теңге. Ал осы толық сомманың амортизацияға тиесілі көлемі 52964 теңге. Бір айға шаққанда 4 392 теңге.

3.2 Кесте – Негізгі, қосалқы жабдықтар шығыны

Жабдық атауы	Материал шығыны, кг	Бірлік бағасы, теңге	Жалпы бағасы, теңге
Зерттеуге алынған кен үлгісі, кг	1	5000	5000
Экстрагент №1 СНСІЗ	1	6200	6200
Экстрагент №2 ССІ4	1	4500	4500
Керосин	1,5	1000	1500
Тұз қышқылы, НСІ	2	1500	3000
Краун–эфир марка Краун–7	2	2200	4400
Краун–эфир марка Краун–5	2	2400	4800
Дистилденген су, л	10	175	1750
Мыс купоросы, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	900	900
Фильтр қағазы, бума	5	800	4000
Индикаторқағазы (рН), бума	1	520	520
Натрий тиосульфаты, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1	1200	1200
Крахмал	0,1	1000	100
Аммиак	2	750	1500
Сульфосалицил қышқылы	0,5	1680	840
Трилон С	1	1200	1200
Барлығы:			41410

Негізгі , қосалқы жабдықтар шығыны 100 тәжірибеге есептелген. Яғни, бір айда – негізгі, қосалқы жабдықтарға кеткен шығын 41410 теңгені құрайды.

3.1 Электроэнергия көздеріне кеткен шығын

Электр көзімен қамтамасыз етілетіндер:

Түзеткіш 2,2 кВт·сағ, 1 тәжірибе жүргізу үшін 3 сағат кетті, ал жалпы тәжірибелердің орташа саны 100, сондықтан $2,2 \cdot 300 = 660$ кВт·ч электр энергия көзі қажет;

Кондуктометр 1,4 кВт·сағ;

Бір күнде шығындалған электр шығыны, бір тәжірибе жасау кезінде қолданылатындар :

100 тәжірибе жүргізу үшін 660 кВт электр энергия көзі қажет;

1 кВт электр тоғы 16.69 тг құрайды. Сонда 600 кВт электрэнергиясы

$$660 \cdot 16.69 = 11\ 015 \text{ теңге.}$$

Яғни, 1 айға электрэнергия көзіне 11 015 теңге шығындалады

3.2 Төлем ақыны, жалақыны есептеу

Бір айдағы жетекшінің жалақысы 100 000 теңгені құрайды, ол орындаушының жалақысы (инженер 0,5) бір айда – 40 000 теңге .

Жұмысшы саны – 3, жұмыс ұзақтығы – 1 ай. Жалпы жұмыскерлердің бір айдағы жалақысы 220 000 теңгені құрайды.

Жалақының жалпы соммасынан 10 пайызы –сақтандыру қорына беріледі.

$$220000 \cdot 0,10 = 22000 \text{ теңге.}$$

1 % – еңбек қорына:

$$220\ 000 \cdot 0,01 = 2200 \text{ теңге}$$

2 % – тапсырыс шығындары құрайды:

$$220\ 000 \cdot 0,02 = 4400 \text{ теңге}$$

Аударымдармен есептеген жалақы мөлшері:

$$220000 + 22000 + 2200 + 4400 = 248600 \text{ теңге.}$$

3.3 Жалпы шығын сомасын есептеу

Жалпы шығындардың сомасы материалдарға, электрэнергия көздеріне, реагенттерге, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдар мен жалақыны енгізеді.

3.3 Кесте – Жалпы, ғылыми – зерттеу жұмысына кеткен ақша қаражатының шығындары

Шығындау атауы	Шығын соммасы, теңге
Бір айға кеткен амортизациялық шығындар	4 392
Негізгі және қосалқы материалдар	41 410
Электр көзі	11 015
Жалақы	248 600
Барлығы:	305 417

Қорыта келе, ғылыми – зерттеуге кеткен шығынның жалпы көлемі 305 417 теңгені құрайды.

4 Қауіпсіздік және еңбек қорғау бөлімі

Дипломдық жұмыстың зерттеу жұмыстары Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханада жүргізілді.

Зертханада жұмыс жасау кезінде төмендегідей адамдардың денсаулығына және жұмыс жасау қабілетіне әсер етуші факторлар:

- өндірістегі микроклимат – ауаның температурасы, ылғалдығы және ауаның желдетілу жылдамдығы, оған қоса сәулелену;

- ауаның химиялық құрамымен және атмосфералық қысымының орташа таралуы;

- химиялық реагент көздерінен туатын сәулелену (иондаушы және иондамаушы), электромагниттік өріс (электромагниттік, гравитациялық және т.б.), акустикалық және вибрациялық кедергілер;

- жұмыс ұжымда әлеуметтік психологиялық байланыс;

- жұмыс істеу қарқындылығы.

Зерттеу жұмысын жүргізу кезінде негізгі реагенттер ретінде негізгі минералды қышқылдар – тұз қышқылы, күкірт қышқылы, сілтілі ерітінділер, экстрагенттер, мыс құрамдас металдардың минералдары, таза суы мен реагенттер қолданылды.

Ол сондай-ақ тұз, күкірт қышқылдары түрінде берілетін басқа да реагенттер сұйылту үшін пайдаланылады. Физиологиялық ерітіндіні шамадан тыс енгізу (0,9 % NaCl) жағымсыз клиникалық зардаптарға әкелуі мүмкін. Физиологиялық ерітіндінің бір литрі 9 г тұздан тұрады, бұл ұсынылатын тәуліктік қажеттіліктен екі есе көп. Егер ерітіндіні енгізгеннен кейін қатты реакция пайда болмас үшін, эксперименттер лаборат бақылауымен жүргізіледі.

Тұз, күкірт қышқылдары негізінен сұйылтылған ерітінділер дайындауға қолданылады. Оларды зарарсыздандыру үшін техникалық ережелерге сай әдістерді қолданылу керек.

Бұл жасалған жұмыс барысында техникалық қауіпсіздігін сақтамаған жағдайда, өндірістік жарақат алу мүмкіндігі жоғары болады. Ең қауіпті және зиянды болатын жағдай:

- жабдықтарға химиялық активті орта әсерінен туындайтын, жоғары қауіптіліктің салдарынан электр тоғының тоқтап қалуы;

- қышқылдар және сілтілі ерітінділермен дұрыс жұмыс істемеген кезде терінің және дем алу жолдарының күйіп қалуы.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл жұмыста біз шаймалауға әсер ететін кейбір факторларды қарастырдық. Процестің ұзақтығы, бастапқы тұз қышқылының концентрациясы және мысты ерітіндіде шығаруға Қ:С қатынасы зерттелді. Бұл зерттеулер толық деп санала алмайды, өйткені біздің барлық факторларды қарастыруға мүмкіндігіміз болған жоқ. Толықтай қарастыру үшін автоклав қажет болар еді.

Біз жоғарыдығы факторларды қарастырып қана қоймай, тұз қышқылы мен күкірт қышқылын салыстырдық. Мысты шаймалауда күкірт қышқылын жиі пайдаланады, ал тұз қышқылы өте аз пайдаланылады.

Нәтижесінде біз осы факторлардың ең тиімді әсер ететен жағдайларын анықтадық (тұрақты атмосфера мен қысымда).

Шаймаланған өнімді ерітінділерден – көп компонентті мысты бөліп, соның ішінде мыс пен темірді селективті түрде бөліп алдық. Қазіргі кезде 2 металды бөліп алу үшін сұйықтық экстракциялық процестер жақсы қолданылады, және де кеңінен таралған. Жұмыс істеу барысында әртүрлі химиялық және физика – химиялық зерттеу әдістері пайдаланылды. Экстрагент ретінде CYTEC өндірісінің AKORGA экстрагентін таңдадық. Тәжірибелер нәтижесінде мыстың төмен концентрациясы кезінде рН мөлшері төмен қышқыл сульфатты ерітінділерден мысты экстракциялау кезінде AKORGA реагентінің барынша тиімді екеніне көзіміз жетті. Сонымен қатар органикалық және су фазаларының тез бөлінуіне ықпал етті, керосинде жақсы араласуын байқадық және де экономикалық тұрғыда бағасы қымбат емес.

Жұмыс барысында әртүрлі химиялық және физика – химиялық зерттеу әдістері қолданылды. Экстракция алдында сәйкес органикалық фазаға гидрирленген керосинде сұйылтылған Acorga және LIX экстрагентінің нақты концентрациясын дайындады.

Құрамында гидрирленген керосин немесе натрий хлориді бар сульфатты – хлоридті ерітіндіден мысты бөліп алу үшін LIX және Acorga коммерциялық экстрагенттерді пайдалана отырып зерттелді. Хлоридтің мыстың экстракциясының тепе – тең мәніне әсерін, мыс – темірдің селективтілігін және хлоридтің органикалық фазалармен экстракциясын бағалады. Экстракция бойынша жүргізілген эксперименттер Acorga мен LIX екеуі жақсы нәтижелер көрсетті. Дегенмен көптеген параметрлер бойынша Acorga LIX экстрагентінен асып түседі деген қорытынды жасалды.

Зертханалық, эксперименталды жұмыстар кезінде материалдар мен реагенттерге, электрэнергиясына, жабдыққа кеткен амортизациялық алынымдар және жалақы шығындардың жалпы сомасы есептеліп, экономикалық сараптама жасалды.

Мысты экстракциялау бойынша жүргізілген эксперименттердің нәтижелері басқа зерттеушілердің мәліметтерімен толық келісіледі. Жалғыз айырмашылық кедей мыс кендерін өңдеу кезінде алынатын нақты ерітінділерге қатысты экстракцияның оңтайлы шарттарын мыс пен рН ерітіндінің бастапқы концентрациясын қамтамасыз ету қажет.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 M.G. King, JOM Vol.59, No2 (2007) 21.
- 2 F. Habashi, Journal of Mining and Metallurgy, Section B. Metallurgy, 43(1) B (2007).
- 3 M. R. Vanhanen, The Finnish Environment Institute, Finland, 1999, p.71.
- 4 W.H. Dresher, How Hydrometallurgy and the SX–EW Process Made Copper the “Green” Metal, (2001), <http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08/hydrometallurgy.html>.
- 5 G.A. Kordosky, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 11/12 (2002) 445.
- 6 M.M. Antonijević, M.D. Dimitrijević, Z. O. Stevanović, S.M. Šerbula, G.D. Bogdanović, Journal of Hazardous Materials, 158 (2008) 23.
- 7 T. McWaters, Mining Eng., September (1990) 1075.
- 8 K. Rotuska and T. Chmielewski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42 (2008) 29.
- 9 G. Morrison and H. Freiser, Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
- 10 A.M. Ross, Mining Engineering, 9 (1957) 21.
- 11 K.L. Power, Operation of the First Commercial Copper Liquid Ion Exchange and Electrowinning Plant, Copper Metallurgy, R.P. Ehrlich, ed., AIME, New York 1970, p.1.
- 12 G.W. Seward, Leaching, SX–EW Production of Copper – A Global View. ZenecaChina–Symposium, Acorga Ltd. Technical Library (www.acorga.com), 1997, p.10.
- 13 Ашихмин, А. А. Геолого–экономические и организационные аспекты формирования программ развития горно–обогачительных комбинатов медной промышленности на основе внедрения гидрометаллургических технологий переработки руд и концентратов / А. А. Ашихмин, Т. А. Дмитриева // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). – 2006. – № 12. – С.341–348.
- 14 Samans, Carl H. Engineering Metals and their Alloys. MacMillan 1949
- 15 <http://mykazakhmys.kz/kz/projekt/id/740>
- 16 Copper Investing News. Дата обращения 26 июля 2011. Архивировано 12 августа 2012 года.
- 17 Набойченко С.С., Смирнов В.И. «Гидрометаллургия меди» Издание:Металлургия, Москва, 1974 г., 272 стр.
- 18 Аксенов, А. В. Кучное выщелачивание меди из окисленных руд. Особенности процесса применительно к российским климатическим условиям / А. В. Аксёнов, А. А. Васильев, А. Г. Никитенко // Вестник ИрГТУ. – 2014. – №1 (84) – С.72–75.
- 19 Sinclair L., Thompson J. In–situ leaching of copper: Challenges and future prospects // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 306–324.

- 20 Жалгасулы, Н. Исследование выщелачиваемости медных руд Жезказганского месторождения / Н. Жалгасулы, А. В. Когут, А. А. Исмаилова // Горные науки и технологии. – 2018. – №2. – С.14–20
- 21 Гиндин Ж.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984.– 144 с.
- 22 <https://www.911metallurgist.com/solvent-extraction-techniques-copper-recovery>
- 23 Травкин В Ф., Заставный А.М. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд. – М.: ЦНИИЦветметэкономики и информации, 1980 . – 47 с
- 24 Гиндин Ж.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
- 25 Травки ВФ., Заставный А.М. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд. –М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации,1980. – 47 с.
- 26 Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. –М.: Металлургия, 1985. – 222 с.
- 27 Майк Пирт. Реагенты компании СУТЕС для извлечения окисленной меди и золота/
- 28 Ас. 355159 СССР, МКИ – С07С 131/00. Способ получения 4 алкил–2–оксибензофеноноксимов /Якшин В.В., Мирохин. А.М. и др. – Заявл. 20.11.70.; Оpubл. 16,10.72. 312
- 29 А с. 358312 СССРиМКИ С07С 131/00 Способ получения замещенных 2–оксибензофеноноксимов / Яшкин В.А., Мирохин А.М. – Заявл. 07.12.70., Оpubл. 03.11.72.
- 30 А.с. 363693 СССР, МКИ С07С 131/00. Способ получения замещенных оксибензофеноноксимов / Якшин В.В., Мирохин А.М. – Заявл. 07.12.70.; Оpubл. 25.12.72.
- 31 Ас. 365352 СССР, МКИ С07С 49/82. Способ получения замещенных 2– оксибензофенонов / Якшин В В., Мирохин А.М. –Заявл.30. 10.70.; Оpubл. 08.01.73.
- 32 Ас. 370198 СССР, МКИ С07С 49/82. Способ получения замещенных бензофенона 4 Якшин В.В., Мирохин А.М. – Заявл. 20.11.70.; Оpubл. 15.02.73.
- 33 А.с. 392133 СССР, МКИ С22В 15/12; В01Д 11/04. Способ извлечения меди из кислых растворов экстракцией / Зегер И И., Виноградова М.А. и др. – Заявл. 18.02.70.; Оpubл. 27.07.73.
- 34 Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 222 с.
- 35 Пат. №2339713 (RU) Способ экстракции меди из серноокислых растворов, Воронин Дмитрий Юрьевич(RU), Панин Виктор Васильевич(RU), Крылова Любовь Николаевна(RU), 27.11.2008.
- 36 Стеблевская Н.И., Медоков М.А., Белобелецкая М.В., Смольков А.А., Молчанов В. П. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии получения неорганических материалов// ВстникДВО РАН. – 2006. – №5. – С. 38.

- 37 Справочник химика 21. – С. 180.
- 38 Пат. 19955881 Германия. Способ извлечения металлов / Шваб В., Кехл Р., Коппл Д.; опубл. 23.05.2001.
- 39 Яковлева В.Н, Щелкунов В.В., Воропанова Л.А Экстракция РЗЭ из водных растворов//ТрудыСКГМИ.2005. вып.12. с.68–72.
- 40 Медведев Ф.С., Хамаш А. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлообработки. 2007. 3. С. 2–7.
- 41 Козин, В. З. Исследование руд на обогатимость: учебное пособие / В. З Козин. – Екатеринбург, 2008. – 312 с Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. – Челябинск: Metallurgy, 1988 – 432 с
- 42 Козин В. З. Исследование руд на обогатимость. – Екатеринбург, 2008. – 350 с.
- 43 Алгебраистова Н. К. Исследование руд на обогатимость : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых». – Красноярск : СФУ, 2009. – 123 с.
- 44 Ягодин Г А, Каган С.З, Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции. – М. Химия, 1981 –400 с
- 45 Стеблевская Н.И., Медоков М.А., Белобелецкая М.В., Смольков А.А., Молчанов В.П. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии получения неорганических материалов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 38.
- 46 Последние достижения в области жидкостной экстракции / Перевод с англ.; Под ред. К. М. Хансона. – Химия, 1994. – 448 с.
- 47 Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. –М.: Metallurgy, 1983. – 480 с.
- 48 Экстракционное извлечение меди из растворов кучного выщелачивания /Б.Н. Ласкорин, И.Ф. Попов, В.С. Ульянов и др // II Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов: Научные труды. –Алма-ата: Наука, 1975. – С.16–21.
- 49 Патент 2339713 RU. Способ экстракции меди из серноокислых растворов /Воронин Д. Ю., Панин В. В., Крылова Л. Н.; опубл. 27.11.2008.
- 50 J. H. Russell and R. L. Rickel, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1990, 8, 855.
- 51 MOLNAR R.E., VERBAAN N., 2003, Extraction of copper at elevated feed concentrations, materials presented at Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference, Vol. 2: Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy.
- 52 MOORE T., TOWNSON B., MAES CH., TINKLER O., 1999, Solvent Extraction of Copper from Concentrated Feed Solutions, paper presented at ALTA Copper 1999.
- 53 The Chemistry of Metal Recovery using LIX reagents, MCT Red book. Solvent Extraction using Cognis Corporation, Liquid Ion-Exchange Reagents, Mining Chemical Technology Division., 1998.

54 Owusu, G., 1999. Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using LIX 622. *Hydrometallurgy* 51, 1–8.

55 Panigrahi, S., Parhi, P.K., Sarangi, K., Nathsarma, K.C., 2009. A study on extraction of copper using LIX 84–I and LIX 622N. *Sep. Purif. Technol.* 70, 58–62

56 SRIDHAR, V., VERMA, J.K., KUMAR, S.A., 2009. Selective separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 984N. *Hydrometallurgy* 99, 124–126.