

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Улдаханов Өркен Хамитұлы

Изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди из
продуктивных растворов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

6M070900 – «Металлургия»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

УДК 669.053.4:669.3(043)

На правах рукописи

Улдаханов Өркен Хамитұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Название диссертации	Изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди из продуктивных растворов
Направление подготовки	6M070900 – Металлургия

Научный руководитель:
д-р ph.D., ассистент профессора
_____ Мамырбаева К.К.
« ____ » _____ 2020г.

Рецензент,
Доктор ph.D, старший научный
сотрудник Филиал РГП «НЦКПМС»
ГНПОПЭ «Казмеханобр»
_____ Суримбаев Б.Н.
« ____ » _____ 2020 г.

Нормоконтролер,
канд. техн. наук, сеньор-лектор
_____ Коныратбекова С.С.
« ____ » _____ 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой
МПТиТСМ, д-р ph.D.,
канд. техн. наук, доцент
_____ Чепуштанова Т.А.
« ____ » _____ 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

6M070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

МПТиТСМ,

д-р ph.D., канд. техн. наук, доцент

_____ Чепуштанова Т.А.

« ____ » _____ 2020 г.

ЗАДАНИЯ

на выполнение магистерской диссертации

Магистрант Улдаханов Өркен Хамитұлы

Тема: Изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди из продуктивных растворов

Утверждена приказом Ректора Университета № 1202-М от «29» 10. 2018 г.

Срок сдачи законченной диссертации « ____ » _____ 20 ____ г.

Исходные данные к магистерской диссертации: научная, учебная и методическая литература по теме диссертации, методики анализа техногенного сырья, данные о месторождении.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы;

б) анализ состава исходного минерального сырья, исследование примесей при экстракции меди;

Перечень графического материала: _____

Рекомендуемая литература:

1 Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.:Металлургия, 1995. – С.272

2 Филипп Крейн. Экстракция в гидрометаллургии меди: развитие и современное состояние//Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 2. – С. 36-55.

3 Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. Под редакцией Б.Н. Ласкорина. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

4 Набойченко С.С., Юнь А.А. Расчеты гидрометаллургических процессов. – М.: МИСИС, 1995. – 428 с.

5 Трейбал Р., Жидкостная экстракция, пер. с англ., Изд. «Химия», 1966.

ГРАФИК

Подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Аналитический обзор литературы	20.02.20	
Характеристика исходных материалов и термодинамический анализ	20.03.20	
Исследования влияние примесей при экстракции меди и их поведения	15.06.20	
Заключение	25.06.20	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Консультанты, И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Современный гидрометаллургический переработка меди из продуктивных растворов	д-р ph.D., ассистент профессора К.К. Мамырбаева		
Исследования влияние примесей при экстракции меди и их поведения			
Нормоконтролер	канд. техн. наук С.С. Коныратбекова		

Научный руководитель _____ Мамырбаева К.К.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Улдаханов Ө.Х.

Дата

«__» _____ 2020 г.

АҢДАТПА

Диссертация 2 бөлімнен, тапсырмалардан, кіріспеден, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жұмыс 64 бетте сипатталған және 20 сурет пен 9 кестеден тұрады, пайдаланылған әдебиеттер тізімі 43 .

Бұл жұмыстың мақсаты өнімді ерітінділерден мыс экстракция кезіндегі қоспалардың әсерін зерттеу болып табылады.

Бірінші тарауда кедей мыс кендерін өңдеуге арналған гидрометаллургиялық технологияның қазіргі жағдайы, шаймалау ерітінділерінен мысты экстракция әдісімен өндіру кезіндегі кездескен проблемалар туралы әдебиет шолуы келтірілген.

Тәжірибелік бөлімде бастапқы материалдарды физика-химиялық талдау нәтижелері, әр түрлі жүйелерді термодинамикалық талдау, өнімді ерітінділерден мыс алу тәжірибелік эксперимент нәтижелері, ІК спектрометриясын қолдана отырып экстракцияда мыс пен қоспалық кешендердің пайда болу механизмі келтірілген. Арнайы әзірленген реагенттің қоспалардың әсерін төмендету бойынша тәжірибелік нәтижелері келтірілген. Арнайы реагенттің қосындысымен органиканың рафинатпен жоғалымы есептелген

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 2 глав, задачи, введения, заключения и список использованной литературы.

Работа описана на 64 страницах и включает 20 изображений и 9 таблиц, список использованной литературы состоит из 43 наименований.

Цель настоящей работы исследование влияния примесей на экстракцию меди из продуктивных растворов.

В первой главе приводится литературный обзор о современном состоянии гидрометаллургической технологии переработки бедных окисленных медных руд, о жидкостной экстракции меди из растворов выщелачивания, а также о проблемах, возникающих при извлечении меди экстракцией.

В экспериментальной части приведены результаты физико-химического анализа исходных материалов, термодинамический анализ различных систем, результаты экспериментальных опытов экстракционного извлечения меди из продуктивных растворов, механизм образования комплексов меди и примесей в экстрагентом с использованием ИК-спектрометрии. Приведены опытных результатов по снижению влияния примесей специально разработанным реагентом.

Выполнен расчет уноса органической фазы без и с добавлением специального реагента процесса экстракции предприятия.

ABSTRACT

The dissertation consists of 2 chapters, tasks, introduction, conclusion and list of used literature.

The work is described on 64 pages and includes 20 images and 9 tables, the list of used literature consists of 43 items.

The purpose of this work is to study the effect of impurities on the extraction of copper from productive solutions.

The first chapter provides a literature review on the current state of the hydrometallurgical technology for processing poor oxidized copper ores, on the liquid extraction of copper from leaching solutions, and also on the problems encountered in the extraction of copper by extraction.

The experimental part presents the results of physicochemical analysis of the starting materials, thermodynamic analysis of various systems, the results of experimental experiments on the extraction of copper from productive solutions, the mechanism of formation of copper and impurity complexes in the extractant using IR spectrometry. Experimental results on reducing the effect of impurities by a specially developed reagent are presented.

The ablation of the organic phase was calculated without and with the addition of a special reagent for the extraction process of the enterprise.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	10
1	Аналитический обзор литературы	13
1.1	Сырьевая база медной отрасли	13
1.2	Гидрометаллургические способ переработки медных руд	14
1.3	Экстракция и ее проблемы	16
1.4	Влияние примесей и добавок	20
2	Экспериментальная часть	24
2.1	Исходные материалы и оборудование	24
2.1.1	Характеристика исходной руды	24
2.1.2	Продуктивный раствор меди	25
2.1.3	Характеристика органических реагентов	26
2.2	Термодинамический анализ	27
2.2.1	Термодинамический анализ системы «Cu -H ₂ O», «Cu-Fe-H ₂ O»	27
2.2.2	Термодинамический анализ систем «Cu-S-H ₂ O»	27
2.2.3	Термодинамический анализ систем «Fe-S-H ₂ O»	28
2.2.4	Термодинамический анализ системы «Cu-Fe-S-H ₂ O»	28
2.2.5	Термодинамический анализ систем «Mn-H ₂ O» и «Mn-S-H ₂ O»	29
2.2.6	Термодинамический анализ систем «Si-S-H ₂ O»	30
2.3	Экстракция меди и примесей экстрагентом ACORGA M5640 из синтетических растворов	31
2.4	Изучение механизма образования комплексов меди и примесей в экстрагентом	34
2.6	Исследование снижения образования третьей фазы при экстракции со специальной добавкой	43
	Заключение	49
	Список использованной литературы	51
	Приложение А	55

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В настоящее время в мире значение медной индустрии для дальнейшего развития информационных технологии, электроэнергетики и техники играет огромную роль. По результатам последних статистических исследований, около 65 % всего меди в мире поступают на рынок как конечный продукт пирометаллургических процессов, 18 % как продукт по технологии жидкостной экстракции и электролиз и около 17 % как результат переработки вторичного медного сырья.

В последнее время процессы жидкостной экстракции занимают значительное место в процессах селективного извлечения, разделения и концентрирования металлов, а также в химической, радиохимической, нефтехимической и других отраслях промышленности.

Технология жидкостной экстракции и электролиз применяется в основном для переработки окисленных медных руд с применением кучного выщелачивания. Помимо перехода в раствор меди, при использовании технологии кучного выщелачивания протекает растворение многих металлов, входящих в состав руд, а именно растворение кремния, алюминия, магния, марганец, железа и т.д. Растворение попутных металлов неизбежно при использовании кучного выщелачивания.

В процессе реализации жидкостной экстракции в разных месторождениях часто приходится сталкиваться с трудными проблемами, такие как реализация самого процесса в резко континентальных условиях, снижение чистоты металла, возникновение микроэмульсий в различных типах экстракторов, или так называемую третью фазу (на английском языке – CRUD). Последний образуется в основном при соэкстракции примесей, который приводит к возникновению проблемы, т.е. в повышении основных показателей процесса экстракции: снижает степень извлечения основного компонента – меди, снижается чистота металла, повышается унос органической фазы, замедляется скорость потоков, и в целом снижается производительность экстракционного цеха.

Актуальность работы. Организация извлечения меди из бедных окисленных руд гидрометаллургической технологией невозможна без создания высокорентабельной технологии, включающего жидкостную экстракцию, способной органично соединиться с действующими требованиями по целевому продукту, охране окружающей среды, аппаратурно-технологической схемой медь производящего предприятия. Технология жидкостной экстракции относительно новая технология в РК. Такая технология должна основываться на новейших достижениях науки и техники, и прежде всего, в использовании новейших органических реагентов, обладающими высокими технологическими свойствами. Однако, в зависимости от состава исходной медьсодержащей руды при кучном выщелачивании неизбежно получение продуктивного раствора сложного состава и селективное извлечение меди является сложной проблемой.

По данному направлению отечественные научные исследования проводились только ранее использованными на предприятиях реагентами.

В связи с этим актуальной является изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди с новыми экстрагентами. Немаловажным аспектом является рыночная стоимость меди, по которому частично прогнозируется рост в экономике страны, главным образом, за счет экспорта меди высокой чистоты по низкой себестоимости.

Таким образом, исходя из сказанного, исследование, посвященное исследованию влияния примесей металлов на экстракцию меди, является актуальным.

Целью диссертационной работы является изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди из растворов выщелачивания Актогайского месторождения.

Объекты исследования: бедные окисленные руды месторождения Актогай, продуктивные растворы, полученные выщелачиванием Актогайской руды, синтетические сернокислотные растворы металлов.

Обоснование необходимости выполнения работы заключается в разработке оптимальной экстракционной технологии извлечения меди из продуктивных растворов.

Научная новизна работы – механизм образования комплекса меди и металлов.

Впервые в диссертационной работе получены обширные спектрометрические данные по ИК-спектрам поглощения высокодипольных молекул в области $4000-200\text{ см}^{-1}$ в чистых органических жидких, водных ионных растворах. Обнаружены новые полосы поглощения, отнесенные к колебаниям комплексных соединений металлов с экстрагентом Acorga5640, т.е. получены новые экспериментальные данные по ИК-спектрам - уменьшение интенсивности полосы при $1497\text{ (}1496\text{)}\text{ см}^{-1}$ и появление полосы при 1611 см^{-1} в диапазоне проявления валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец и валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ азометиновой группы оксимов в совокупности с изменением профиля спектра в области проявления валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$, где наблюдается одна полоса при 1182 см^{-1} , вместо дуплета в спектре экстрагента. Отмечается и снижение интенсивности валентного колебания ν_{OH} относительно спектра исходного экстрагента для образцов чистого, нагруженного продуктивным раствором и третьей фазы.

Задачи исследования:

- патентный поиск и литературный обзор по изучению влияния примесей на экстракцию меди;
- изучение физико-химических свойств исходных твердых и жидких образцов экстракционного предприятия месторождения Актогай;
- термодинамический анализ систем «медь-вода», «металл-сера-вода»;
- изучение влияния различных параметров на экстракцию меди и примесей металлов;

– изучение механизма образования комплексов металлов с экстрагентом ИК-спектрометрией;

– исследование влияния специального модификатора на показатели экстракции;

– расчет изотермы экстракции меди;

– расчет уноса органической фазы с водной фазой при присутствии специального реагента.

Методологическая основа исследований. При выполнении исследований по теме магистерской диссертации были использованы следующие методы:

– химический анализ; спектрометрический анализ;;

– рентген дифракционный метод анализа веществ, в результате которого устанавливается точный качественный и количественный состав исходных, промежуточных твердых образцов;

– ИК-спектрометрический метод исследования жидких органических, водных растворов, реагентов, основанный на получении и изучение инфракрасных спектров взаимодействия с основными составляющими молекул вещества. Инфракрасная спектроскопия изучает молекулярные спектры испускания, поглощения и отражения, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул;

– рН-метрия и др.

Практическая база – кафедра «МПТиТСМ», экстракционный цех предприятия Актогай, ИМиО.

Обоснование для написания работы - использование основных положений законов физики, физической химии, современных методов исследований и анализа, специальной программной обработки полученных экспериментальных данных по экстракции и подтверждается сходимостью теоретических данных и экспериментальных исследований.

Практическая значимость работы: полученные в магистерской диссертации результаты расширяют и дополняют сведения, необходимые для экстракционного извлечения меди из растворов сложного состава.

Публикация. Основные положения диссертации опубликована в 1 печатной работе:

1 Улдаханов Ө.Х. Мамырбаева К.К. Бақберген Ж. Мысты экстракциямен бөліп алуда үшінші фазаның түзілуін азайтуды зерттеу . Международная научно-практическая конференция «Сатпаевские чтения», 11 апреля 2019 г.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Сырьевая база медной отрасли

Медь входит в состав более чем 198 минералов, из которых промышленными являются 17. Основные рудные минералы – халькопирит, ковеллин, халькозин, малахит, хризоколла, азурит, куприт, диоптаз.

В первичных рудах большинства промышленных месторождений медь присутствует в сульфидной форме. В зоне окисления она представлена карбонатами, силикатами, сульфатами, оксидами и другими соединениями [42].

Содержания меди в различных типах руд колеблется в пределах 0,3-5 %. Содержания в них основных попутных компонентов варьируют в широких пределах. Основной способ добычи медных руд – открытый, на долю которого приходится около 65 % мировой добычи металла. Годовая мощность наиболее крупных медно рудных предприятий превышает 30 млн. т по руде и 200 тыс. т. по металлу (Чукикамата и Эль-Теньенте в Чили, Бингем в США, Пангуна в Папуа – Новой Гвинее).

Наиболее крупные запасы медных руд сосредоточены на Урале, в Казахстане, Средней Азии, Африке, Америке [43].

Китай, Чили, Япония, США и Россия являются лидерами мирового производства меди. В целом, больше всего меди производится в Азии (43 %), Америке (32 %) и Европе (19 %). В Африке производится всего 4 % меди, а в Австралии и Океании – 2 %.

В свою очередь, по добыче меди мировыми лидерами стали такие страны как Чили, Перу, США, Китай, Индонезия и Австралия [40].

Казахстан производит около 4 % мирового производства меди и около 50 % производства СНГ. При этом потребление меди в республике составляет 8 % от ее общего производства, 22 % экспортируется в страны ближнего зарубежья и 70 % экспортируется в дальнее зарубежье.

Медная промышленность – одна из ключевых отраслей Казахстана. Казахстан располагает значительными ресурсами медных руд (четвертое место в мире по подтвержденным запасам) и может контролировать почти десятую часть мирового рынка. По оценкам казахстанских геологов, внедрях страны имеется порядка 40 млн. тонн меди, что позволяет республике, разрабатывая 17 месторождений, войти в число крупных в мире производителей и экспортеров рафинированной меди.

Достоверные запасы меди в Казахстане оцениваются примерно в 36,6 млн. тонн. [41].

Обеспеченность горно добывающих предприятий подготовленными к эксплуатации запасами меди невелика и составляет ориентировочно 25-30 лет. В тоже время в республике имеются потенциальные возможности для развития минерально-сырьевой базы медно рудной промышленности. Резервом для укрепления минерально-сырьевой базы является ряд колчеданно-

полиметаллических месторождений Восточного и Центрального Казахстана. Значительным потенциалом рудной базы республики являются крупнейшие месторождения медно порфирирового типа Актогай, Айдарлы, Коксай и Бозшаколь.

Развитие сырьевой базы Казахстана предусматривается за счет строительства горно добывающих предприятий на базе медных месторождений Акбастау, Кусмурын, Актогайв Восточном Казахстане, Бозшакол в Павлодарской области, Каратальской группы медно-молибденовых месторождений в Карагандинской области.

1.2 Гидрометаллургические способ переработки медных руд

Медь всегда была неотъемлемой частью нашего развития, и спрос на медь постоянно увеличивался на протяжении всего 20-го века. Рост населения, повышение уровня жизни и расширение медноемких технологий, таких как передача энергии, будут и впредь способствовать этой тенденции вперед [1, 2]. Вероятно удвоение спроса на медь до 2050 года, и в некоторых исследованиях даже ожидается увеличение в пять-восемь раз [1, 3]. Поэтому обеспечение поставок меди является для нашего общества важнейшей задачей для обеспечения устойчивого будущего [1, 4].

Несмотря на увеличивающуюся переработку, первичные ресурсы все еще будут необходимы для удовлетворения спроса в обозримом будущем [1, 3]. Кроме того, медь является основным металлом; его руды часто содержат другие элементы, такие как золото, серебро, молибден, кобальт и селен [1, 5], что делает медные рудники важным источником этих побочных продуктов [1, 6, 7]. Однако количество основной меди ограничено, то есть содержание руды в ресурсах варьируется. Наибольшая доля – это породы с минимальными концентрациями [1, 8, 9], которые для нас бесполезны, по крайней мере, в современных условиях. Поэтому геологические скопления металлов в месторождениях имеют большое значение. Однако исторические данные показывают снижение содержания руды в добываемом материале [1, 10, 11]. Для этого есть много причин: например, огромный рост спроса и, следовательно, изменение типа добываемого месторождения, а также развитие технологий, используемых для добычи и производство [1, 12, 13]. Хотя эта тенденция не указывает на чисто геологическую нехватку, ее часто интерпретируют как указание на то, что доступность сырья ограничена.

Производство меди можно разделить на три основных этапа: добыча, переработка и металлургия. Каждый шаг процесса может быть выполнен с использованием различных методов (представлена на рисунке 1.1).



Рисунок 1.1 – Технологические методы производства меди

На первом этапе руда добывается в открытых или подземных шахтах. После этого руда перерабатывается пиро- или гидрометаллургическим путем. Какой метод выбрать, зависит в основном от типа руды. Сульфидные руды обрабатываются пирометаллургией путем дробления, измельчения и флотации с получением концентрата, который впоследствии выплавляется и очищается. Оксидные руды выщелачивают и затем обрабатывают экстракцией растворителем (SX) и электрохимическим извлечением (EW). В 1930-х и 1970-х годах были альтернативные процессы, а именно цементация и последующая плавка или прямое электролиз (EW).

Процессы, используемые для дальнейшей переработки, зависят главным образом от типа руды. Существует два типа руды - сульфидная и оксидная, первая из которых более распространена.

После добычи сульфидная руда была дроблена и измельчена. Степень измельчения зависит от конкретных свойств руды и последующих процессов, которые служат для отделения бесполезных и других нежелательных веществ из металла. Пенная флотация является предпочтительным процессом для меди. Химические вещества собирают минералы, которые распределяются в растворе

ила, и выводят их на поверхность, где они оседают в пене, которая обезжиривается. Эти процессы дают концентрат с содержанием меди приблизительно 30 %.

Оксидные руды были обработаны выщелачиванием, где медь извлекалась растворением металла. Поэтому руда больше не измельчается, а обычно дробится. Затем металл выщелачивают с использованием кислот, разбрызгивая их на измельченную породу.

Концентрат или раствор, полученный на предыдущих этапах процесса, был доведен до чистоты почти 100 % с помощью металлургических процессов. Для концентратов использовалась пирометаллургия, в которой концентрат расплавлялся и примеси, такие как сера, удалялись с помощью кислорода. Для дальнейшей доработки были использованы электрометаллургические процессы. На гидрометаллургическом пути, который использовался для дальнейшей обработки растворов, металл извлекается из раствора с помощью SX, а затем концентрируется с помощью EW. Альтернативные процессы использовались до 1980-х годов. Затем растворы с высокой концентрацией меди обрабатывали непосредственно методом электрометаллургии (прямое ЭВ). Растворы с низкой концентрацией цементировали с использованием лома черных металлов и затем подвергали пирометаллургической обработке. Продуктом пиро- или гидрометаллургического процесса является медный катод.

Оксидные руды выщелачиваются и в дальнейшем обрабатываются с помощью гидрометаллургических процессов. Строго говоря, процесс выщелачивания является частью гидрометаллургии, но рассматривается здесь отдельно. Сегодня кучное выщелачивание является наиболее важным методом выщелачивания, хотя в прошлом выщелачивание в чане также играло важную роль [14, 15].

1.3 Экстракция и ее проблемы

Экстракция (SX) – это процесс, посредством которого тесно связанные элементы или соединения в растворе разделяются на основании различий в распределении частиц между двумя несмешивающимися фазами. Эта методика была первоначально разработана химиками-аналитиками, которые в отсутствие современного оборудования, способного обнаруживать и распознавать незначительные количества большинства элементов в сложных матрицах, должны были отделять различные элементы друг от друга до их определения классическими аналитическими методами. Сегодня SX до сих пор в ограниченной степени используется в аналитической лаборатории, но его основное применение – очистка и модернизация широкого спектра металлов и химикатов. Область его применения варьируется от ядерной, фармацевтической, биологической и пищевой промышленности до разделения

нефтехимических побочных продуктов и переработки драгоценных и цветных металлов.

В процессе SX (также известном как экстракция жидкость-жидкость) представляющие интерес виды обычно экстрагируют из водной фазы в органическую фазу. Две фазы смешаны для облегчения массопереноса через интерфейс. Извлеченные частицы образуют комплекс с нерастворимым в воде экстрагентом и переносятся в органическую фазу, оставляя все другие виды в водной фазе (известной как рафинат). Несмешивающиеся фазы затем отделяют и загруженную органическую фазу, содержащую интересующий элемент или соединение, обрабатывают для ее извлечения.

Замечательная история успеха в коммерческом применении SX связана с медной промышленностью. За последние лет использование SX для первичной обработки меди достигло впечатляющего роста: производство высокочистой меди путем сочетания выщелачивания в серной кислоте, очистка меди с помощью SX и извлечение металла методом электролиза (EW) неуклонно растет, в настоящее время приближается к 30 % текущего производства [3].

Экстрагент. Важнейшим элементом процесс экстракции является состав и смесь органического экстракционного реагента. Реагент является не только дорогой частью первоначальных капитальных затрат, но и выбор органического реагента также будет влиять на технологические и эксплуатационные параметры, такие как рН и температура. Остальная часть технологической схемы установки также будет затронута, потому что контроль примесей, кинетика загрузки и отгонки, а также устойчивость цепи модификаторов выщелачивания или усилителей электрохимического извлечения зависят от характеристик органического реагента. Обратное также верно. Благодаря тому, что состав реагента наиболее подходит для обратной реакции и рудного тела, реагент SX можно адаптировать для наилучшего степени экстракции и обеспечения более эффективного извлечения.

Два основных класса реагентов для экстракции меди – это альдоксимные реагенты и кетоксимные реагенты. Реагенты кетоксима были изобретены вскоре после начала промышленного применения меди SX в 1968 году с использованием рецептур оксима 2-гидроксибензофенома. Позднее кетоксимные реагенты были приготовлены с использованием 2-гидрокси-5-нонилацетофенона, что сделало их более эффективными для разбавленных кислотных растворов с низким содержанием меди. Альдоксимовые реагенты были изобретены компанией Acorga Limited в 1979 году с использованием состава 5-нонилсалицилальдоксима. Эти реагенты были намного сильнее, чем экстрагенты класса кетоксима, и оказалось, что их трудно удалить с помощью обычных отработанных электролитов [16].

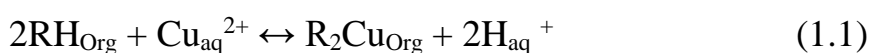
В течение следующего десятилетия было обнаружено, что при использовании хелатирующих модификаторов на альдоксимных реагентах производительность SX может быть улучшена в нескольких областях. Алкилфенол был первым таким модификатором, который позволил коммерциализировать альдоксимные реагенты. Использование алифатического

спирта привело к лучшей селективности по меди: железу, более быстрому разделению фаз и лучшей устойчивости к деградации окружающей среды. Реагенты, модифицированные сложным эфиром, имеют лучшую селективность в отношении меди: железа, а также лучшие физические свойства, которые приводят к меньшему уносу и образованию третьей фазы (CRUD Крад) [16]. Модифицированные сложным эфиром альдоксимные реагенты сегодня широко используются, особенно на новых заводах, где схемы технологического процесса не ограничены существующим оборудованием и запасами растворителей.

Контроль кислотности. Управление и контроль кислотности является наиболее важной эксплуатационной переменной в схеме жидкостная экстракции. Кислотность может повлиять на эффективность работы завода несколькими способами. Прежде всего, равновесные кривые загрузки / удаления органических реагентов являются сильными функциями pH.

pH PLS должен регулироваться так, чтобы медь переходила из водной фазы в органическую, тогда как pH электролита выше, чтобы эффективно очищать органику. Если эти переменные не контролируются должным образом, нагрузочная способность и кинетика органического реагента будут эффективно уменьшены. Стратегии контроля pH включают снижение водного уноса в органике для предотвращения загрязнения PLS-электролитом, нейтрализацию избытка кислоты основными солями или известью, а также тщательное регулирование любых отводимых рециркулирующих потоков из электролита.

Кислотное управление также может быть проблемой при обработке растворов с высоким содержанием кислоты и меди. Экстракция меди приводит к образованию кислоты в водной фазе, как показано в уравнении 1.1.



На каждый моль меди, удаленный из водного раствора, его заменяют 2 молями протонов, что эквивалентно кислотности 1 моля серной кислоты. В растворах с низким содержанием меди это несущественно, поскольку изменение концентрации меди в цепи относительно мало. Однако в растворах с высоким содержанием меди, таких как растворы для окисления под давлением концентрата, где концентрации меди могут превышать 40 г/л, уравнение 1.1 добавляет значительное количество кислоты в электролит. Это, в свою очередь, может повлиять на загрузку органического экстрагента путем смещения равновесия в сторону реэкстракция. Есть несколько решений этой проблемы. Самым простым и дорогим решением является непосредственная нейтрализация кислоты в смесителях. Это не требует дополнительного оборудования или смены технологической схемы, но затраты на реагенты могут быть чрезмерно высокими [17]. Другим решением является адсорбция кислоты ионообменными смолами. Однако это дает относительно бесполезную разбавленную кислоту [17]. Стадия загрузки также может быть разделена на

несколько ячеек для частичной нейтрализации промежуточного рафината известью или карбонатом. Это требует обработки гипса вниз по течению. Компания Bateman Engineering подошла к этой проблеме, разработав схему экстракции кислотным растворителем для Chambishi Metals в Замбии [17]. Оптимальное решение для данной установки очень зависит от участка, поскольку основной переменной является стоимость нейтрализующих агентов.

Еще один способ, которым кислотность может повлиять на производительность установки – это крад. Развитие локализованных зон с высоким рН может усилить образование кремнеземистого гель-крад (жидкий крад) с большим объемом и низкой плотностью, которым трудно управлять. Все эти факторы продемонстрировать важность строгого контроля рН всей меди SX схем.

Температура раствора. Температура водного потока, поступающего в ступень SX, не всегда может быть близка к комнатной температуре. Нагретые атмосферные выщелачивания и потоки окисления под давлением могут находиться вблизи температуры кипения, когда они впервые покидают реакторы выщелачивания. Даже если градирни используются, поток может быть выше комнатной температуры. Температура выщелачивающего раствора, поступающего в процесс, изменит химическое поведение и физические свойства органики. Более высокая температура органических веществ приведет к увеличению гидролитической деградации и увеличению вязкости жидкости, изменяя свойства смешивания/отстаивания [18]. Если используется смешанный состав органических реагентов, состав может изменяться со временем, если один реагент более чувствителен к температуре, чем другие. Повышенная температура также увеличит потери органического растворителя в результате испарения [19]. Точно так же это увеличит риск возникновения пожара и других угроз безопасности.

Крад. Крад - это название твердой стабилизированной эмульсии, образованной смешением водной фазы, содержащей мелкие взвешенные твердые частицы, с фазой органического экстрагента. Тонкий, компактный слой крада на границе раздела органика-вода в отстойнике оказывает положительное влияние на загрязнение между фазами и скорость разделения фаз. Тем не менее, крад должна эффективно управляться, поскольку избыточное накопление крада в отстойнике в конечном итоге распространится на остальную часть процесса и может привести к серьезным сбоям вниз по течению. Поскольку крад обычно содержит 50 % органического вещества по весу или более, для извлечения высокоценного органического экстрагента обычно используется обработка крада, такая как центрифугирование или нанесение глины [19, 20]. В зависимости от выбора оборудования для контактирования SX, можно более легко контролировать крад. Колонка SX обычно имеет меньше проблем, связанных с крадом [21].

Крад является проблемой на большинстве установок для экстракции, и ее образование в среде полного цикла является сложным. Твердые частицы, которые обеспечивают стабильность эмульсии, обычно моделируются как

кремнезем, но любое мелкое твердое вещество (<2 микрона), которое проходит через загустители, может вызвать образование крада. Глины, ярозиты, гипс, кварц и слюды были связаны с образованием крада при экстракции меди [22, 23].

Чрезмерное перемешивание может также улучшить образование крада за счет сильных сдвиговых сил, которые разбивают капли на микрокапельки, которые плохо оседают и имеют большую площадь поверхности раздела.

Присутствие коагулянтов и флокулянтов из процесса флотации выше по течению также может привести к увеличению образования сырой нефти. Это может быть вызвано тем, что модификатор связывается с взвешенными частицами и делает его более гидрофобным [23]. Гидрофобные частицы имеют более высокий потенциал стабилизации крада, чем гидрофильные частицы.

1.4 Влияние примесей и добавок

Выщелачивающие средства. Некоторые процессы производства меди используют выщелачивающие добавки на стадии выщелачивания для улучшения извлечения или кинетики. Часто эти химические добавки находятся в форме поверхностно-активных веществ, которые улучшают способность раствора для выщелачивания проникать в поры измельченных минералов путем уменьшения поверхностного натяжения раствора для выщелачивания, такого как Dearcodox или Dowfax 2AO [24]. Эти химикаты не удаляются из PLS перед входом в сегмент SX-EW схемы, поэтому они могут влиять на производительность в понижающем направлении. В частности, более низкое поверхностное натяжение в воде может помочь стабилизировать дисперсии, увеличивая время отстаивания и разделения фаз. Это, в свою очередь, может увеличить увлечение воды органикой и электролитом. Поверхностно-активные вещества также могут увеличивать скорость разложения органических реагентов либо путем гидролиза, либо путем нитрования, если раствор содержит нитрат-ионы [24]. В результате важно учитывать возможные негативные воздействия выщелачивающих добавок на процесс SX-EW и способы их наилучшего смягчения.

Нитрат. Нитраты иногда присутствуют в месторождениях медной руды в небольших количествах и, таким образом, могут проникать в растворы PLS. Через рециркуляционные потоки концентрация нитратов может возрасти до значительных уровней, которые негативно влияют на производительность SX-EW. Это было засвидетельствовано на шахте Lomas Bayas в Чили, где концентрация нитратов > 25 г/л в PLS ускорила нитрование органический экстрагент. Эта проблема была в конечном итоге решена в Lomas Bayas путем замены экстрагента из LIX 622N на LIX 84-IC. При нитровании альдоксимных экстрагентов образуется нитроальдоксим, который слишком сильно связывается с медью для удаления полосовых растворов, эффективно снижая экстракционную способность. Наличие модификаторов равновесия и хлорид-

ионов увеличивают скорость такого типа нитрационной эрадации [23]. Эта проблема усугубляется высоким потенциалом раствора в PLS или электролите. Проблемы нитрования имеют тенденцию усугубляться, если их не контролировать, поскольку побочные продукты реакции нитрования усиливают деградацию [25]. Было показано, что деградация нитрования может быть проблемой даже у заводов с низким (1-4 г/л) уровнем нитратов в PLS, хотя скорость деградации ниже [24]. На любом заводе с потенциальной возможностью попадания нитрат-ион в в PLS важно выбрать подходящий органический экстрагент или иным образом смягчить последствия накопления нитратов.

Кремнезем. Кремний часто может присутствовать в растворах для выщелачивания меди в результате кремния в медной руде или в вмещающей породе. Он может присутствовать как в виде мелких частиц кремнезема, которые не удаляются во время флотации, так и в виде растворенного кремнезема после растворения минералов меди. В любом случае присутствие кремнезема в растворе выщелачивания меди может вызвать затруднения на выходе из процесса экстракции. Мелкие частицы кремнезема стабилизируют эмульсии, замедляя разделение фаз и приводя к образованию *кпад* [26]. Растворенный диоксид кремния осаждается и полимеризуется в виде цепей коллоидного силоксана, согласно уравнению 1.2.



Этот коллоидный силикагель имеет низкую плотность и его трудно отделить от водной фазы. Гель впитывает органические вещества и не уплотняется легко. Эта проблема была детально изучена после проблем с кремнеземом на медном заводе Girilambone SX-EW. Там было обнаружено, что при использовании органического непрерывного процесса вместо непрерывного водного процесса уменьшается увлечение воды органическим веществом и снижаются уровни диоксида кремния в полосе с высокой кислотностью, где осаждение диоксида кремния является наиболее распространенным [22].

Хлористый. Хлорид может присутствовать в растворах для выщелачивания меди по нескольким причинам. Наиболее очевидными являются процессы, в которых хлорид является выщелачивающим агентом, такие как процесс очистки [28]. Тем не менее, эти процессы, как правило, приводят к получению меди из раствора для выщелачивания, а не к экстракции растворителем. Хлорид также может поступать с минералом, хотя это редко. Чаще всего в сульфатных процессах SX-EW хлорид поступает с водой в зависимости от источника воды. Это особенно верно, если используется соленая вода. Определенная концентрация хлорида желательна в электролитах, поскольку она увеличивает проводимость раствора [27]. Однако избыток хлорида может вызвать проблемы, если потенциал раствора достаточно высок, чтобы вызвать выделение газообразного хлора. Газообразный хлор ускорит

коррозию окружающего оборудования. Проблема выделения газообразного хлора усугубляется присутствием ионов марганца с высокой валентностью, которые увеличивают потенциал раствора [22].

Марганца. Марганец часто связан с минералами меди и может накапливаться в технологических цепях. Медных SX-EW контроль растворенного марганца в очень важен, поскольку он оказывает существенное негативное влияние как в экстракцию, так и в электролизе. Контроль марганца особенно важен, потому что, как только в электролите накапливается значительное количество марганца, потенциал раствора возрастает, вызывая попадание большего количества марганца в систему по контуру положительной обратной связи [22, 29].

Марганец (II) в установке SX первоначально имеет ограниченное воздействие, но когда он переносится в электролит через водный унос, возникают проблемы. Попад в электролит, марганец (II) может быть окислен до более высокой валентности марганца (III), марганца (IV) и марганца (VII), что приводит к снижению текущей эффективности процесса нанесения покрытия. Энергия тратится не только на эти побочные реакции окисления, но и потому, что присутствие марганца может понизить проводимость электролита. Образование MnO_2 из марганца (IV) также оказывает негативное влияние на эксплуатационные характеристики электродов, например, вызывает более быструю деградацию свинцовых анодов через образование слоя оксида свинца, который отшелушиваются (отслоение) [31]. Марганец также вызывает узловый рост меди на катодах, снижая конечное качество меди [30].

Присутствие MnO_4 – и других ионов марганца с высокой валентностью в отработанном электролите повышает потенциал раствора. Это вызывает несколько проблем в серии. Во-первых, деградация органических реагентов усиливается за счет увеличения потенциала раствора. Естественно, это вызывает снижение грузоподъемности и эффективно кинетики. Во-вторых, продукты этих органических реакций деградации являются поверхностно-активными, что делает их стабилизирующими эмульсии и замедляет разделение фаз в отстойниках [22]. Это усиливает унос воды в органическую фазу, что, в свою очередь, приводит к накоплению марганца в электролите. Таким образом, накопление марганца может проходить по кругуобороту, что приводит к резкому снижению производительности установки.

Несколько стратегий, как физических, так и химических, могут быть использованы для минимизации негативного воздействия марганца в медных цепях SX-EW. Физически, заборы или сетка могут способствовать слиянию и предотвращению уноса. Тщательное удаление крада и обработка также помогает [22]. С химической точки зрения, поскольку марганец в первую очередь вызывает проблемы из-за ионов с высокой валентностью, увеличивающих потенциал раствора, может помочь контроль потенциала посредством добавления восстановителя. Было показано, что барботирование SO_2 эффективно для поддержания потенциала раствора 400-450 мВ при условии, что в растворе содержится 1 г/л двухвалентного железа. Однако

избыток SO_2 может реагировать с растворенным кислородом с образованием HOSO_3 , который сам по себе является сильным окислителем, поэтому этот метод может быть рискованным, если его использовать в течение длительного времени [22].

Железо. Железо вездесуще в линиях экстракции меди, потому что оно растворяется из минерального сырья, как в случае окисления халькопирита под давлением. В любом случае это влияет на конструкцию и работу установки экстракции растворителем несколькими способами. Во-первых, как органический экстрагент ведет себя по отношению к железу. Селективность медь: железо значительно улучшилась в ходе процесса экстракции растворителем, и в настоящее время модифицированные эфиром реагенты обеспечивают лучшую селективность медь: железо (Cu/Fe) [32]. Именно железо конкурирует с медью за поглощение [33]. Наличие избыточного растворенного железа в полосовом электролите нежелательно, поскольку эффективность тока в резервуаре уменьшается вследствие циклического окисления железа (II), железо (III). Железо в электролите может быть уменьшено за счет улучшения селективности органических экстрагентов, а также за счет уменьшения уноса водной PLS в полосе. Тем не менее, в случае выщелачивающих растворов с высоким содержанием марганца, но с низким содержанием железа, железо может быть добавлено в PLS, чтобы гарантировать, что марганец не извлекается органическими [32]. Проблемы, вызванные марганцем, хуже, чем железо. Железо (II) также добавляют в растворы, чтобы снизить потенциал раствора и снизить высокий уровень ионов других металлов с высокой валентностью [33]. Попав в электролит, железо может быть удалено путем рециркуляции отводимого потока обратно в PLS. Однако это неэффективно, поскольку представляет собой потерю кислоты и меди. Другим решением является использование ионообменных смол для очистки от электролита и селективного удаления железа. Это процесс контроля железа в Фениксе, и он был эффективным при контроле железа на медном заводе в Маунт-Гордоне [34].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы и оборудование

Для эксперимента были использованы следующие пробы, реагенты и оборудование, программы

- окисленная руда месторождения Актогай;
- хелатный экстрагент ACORGA M5640;
- разбавители – технический керосин, авиационный керосин, спирты, специальные разбавители - Shellsol D70;
- сульфат меди пяти водный $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марки «хч»;
- фиксанал 0,1 N тиосульфатнатрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- калий йодистый, KI, марки;
- крахмал, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 1 %;
- серная кислота, H_2SO_4 , марки «хч» ;
- сульфат железа (III) семиводный, $\text{Fe}_3\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марки «хч»;
- соли марганца:
- кремниевая кислота.

Оборудование:

- экстракторы лабораторные и промышленные;
- мешалки электрические с подогревом;
- термометры;
- весы технические и аналитические;
- автоматические титраторы;
- спектрофотометры СФ 101, 103;
- рентгендифрактометр;
- ИК-спектрометр

Программные обеспечения:

- программа для расчета ступеней экстракции и реэкстракции компании Солвей;
- Outotec HSC Chemistry Software для термодинамического анализа.

2.1.1 Характеристика исходной руды

Пробы для исследований нами выбрана окисленная бедная руда Актогайского месторождения. Содержание меди в руде низкое и составляет всего 0,35 %.

Таблица 2.1 – Состав исходной руды, %

Компонент	Содержание в процентах
Медь	0,35
Оксид кремний	55-68
Fe ₂ O ₃	0,5-5
FeO	0,4-6
CaO	2-6
MnO	0,03-0,18
MgO	0,5-4
Al ₂ O ₃	14-18
Хлориды	0-0,08

Как следует из результатов физико-химического анализа пробы наряду с основным металлом меди в руде содержится значительное количество алюминия до 18 %, кремнезем до 68 %.

Доля сульфидных и окисленных минералов составляет 34 и 66 % соответственно.

2.1.2 Продуктивный раствор меди

Для извлечения меди на предприятии Актогай руда обрабатывается методом кучного выщелачивания. Выщелачивающие растворы протекают вниз через руду и собирается на пруды-сборники. Кислота содержащий раствор растворяет окисленные медьсодержащие минералы в куче (подушке), в итоге получается насыщенный медьсодержащий выщелоченный раствор.

Наряду с основными минералами идет растворение примесей.

Продуктовый раствор после выщелачивания подаются на процессы жидкостной экстракции и электролиза (SX-EW). Схема переработки растворов состоит из несколько стадий параллельно-последовательной экстракции, одной стадии реэкстракции и электролиза. Химический анализ раствора продуктивного раствора после сернокислотного выщелачивания руды (далее по тексту – PLS) приведена ниже в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав продуктивного раствора (PLS)

Me	Cu	SiO ²	Fe ²⁺	S _{общ}	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	Mn
C (Me), г/дм ³	3	0,65	3,21	57,9	0,10	7,8	3,0	0,031	15,0	7,21	0,900

2.1.3 Характеристика органических реагентов

Состав органической фазы менялся в зависимости от исследований влияния различных факторов и составили от 5 до 30 % в объеме. Для проведения тестовых опытов на действующем предприятии был использован состав ACORGA M5640 (5-30 %) и разбавитель ShellSol D70 (мл).

Экстракционные показатели извлечения металла зависят от многих факторов. Среди них важную роль играют свойства основного экстрагента, в нашем случае экстрагента ACORGA M5640.

По паспорту экстрагент ACORGA M5640 (таблице 2.3) обладает высокими технологическими и физико-химическими свойствами, обеспечивает оптимальный перенос меди в органическую фазу, обладает высокой селективностью, стабильностью физико-химических свойств в широком диапазоне рабочих условий (от -40 до +50 С воздуха).

Таблица 2.3 – Свойства экстрагента

Экстрагент для меди	ACORGA M5640
Химические компоненты	Альдоксим+модификатор
Селективность (Cu/Fe)	Более 2000
pH	Кислые
Cu	Высокое содержание
Производитель	SOLVAY

Разбавитель Shellsol D70 – углеводородный продукт с низким содержанием ароматических веществ с высокой температурой кипения и относительно высокой температурой вспышки. В состав жидкости входят в основном парафины и нафтены ряда C₁₁ – C₁₄. В процессе ее применения на производстве есть возможность контролировать параметры Shellsol D70, что позволяет выпускать продукт с малым количеством реактивных примесей и слабовыраженным запахом.

Таблица 2.4 – Основные характеристики разбавителя Shellsol D70:

Плотность при 15°C	0,78–0,80 кг/л.
Цветность не менее по Saybolt	+25-+30
T _{кип} , °C	>190
T _{вспыш} , °C	>70°C
C(S)	1 мг/кг
C _{арома в-в}	<0,1 %

Как следует из таблицы, в составе Shellsol D70 содержание ароматических углеводородов менее 0,1 %, серы 1 мг/л.

Изучение примесей в экстракции была взята исходная руда и продуктивный раствор выщелачивание PLS из Казахстанских производных комплексов.

2.2 Термодинамический анализ

Для прогнозирования поведения металлов в воде и кислых растворах нами проведен термодинамический анализ диаграмм Пурбэ - «потенциал – рН» следующих систем «Cu -H₂O», «Cu-S-H₂O», «Cu-Fe-H₂O», «Fe-S-H₂O», «Mn-S-H₂O», «Mn-H₂O», «Si-S-H₂O», «Cu-Fe-S-H₂O».

Термодинамический анализ выполнен с помощью компьютерной программы компании Оутокумпу Оу.

2.2.1 Термодинамический анализ системы «Cu -H₂O», «Cu-Fe-H₂O»

В кислых средах (представлена на рисунке 2.1) при рН = -2 ÷ 4 медь находится в растворе в форме Cu²⁺. А стабильными твердыми фазами являются элементная медь и ее оксиды Cu₂O и CuO. Дополнительно образует комплекс CuFeO₂.

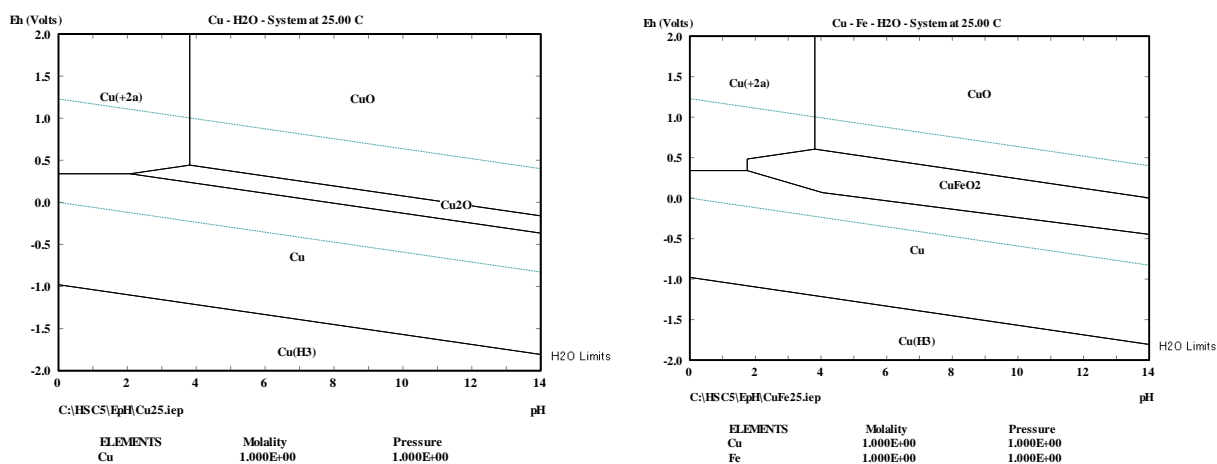


Рисунок 2.1 – Диаграмма «Потенциал – рН» системы Cu – H₂O, «Cu-Fe-H₂O»

2.2.2 Термодинамический анализ систем «Cu-S-H₂O»

Растворение сульфидов меди возможно лишь при проведении окислительного выщелачивания (представлена на рисунке 2.2). Существование ионов меди Cu²⁺ возможно лишь при окислительном потенциале не ниже 0,45 В, в интервале рН 0 - 4,5.

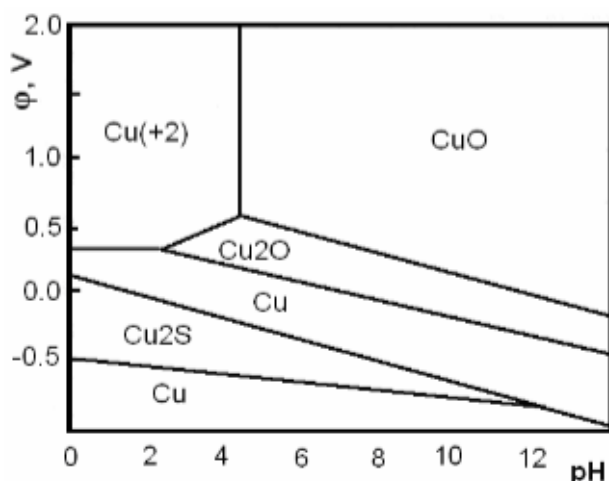


Рисунок 2.2 – Диаграмма «потенциал – рН» системы Cu-S-H₂O

2.2.3 Термодинамический анализ систем «Fe-S-H₂O»

В системе «Fe-S-H₂O» в растворе могут находиться ионы Fe²⁺, которые при потенциале выше + 0,77 В окисляются до Fe³⁺ в соответствии с уравнением: Fe³⁺ + e = Fe²⁺

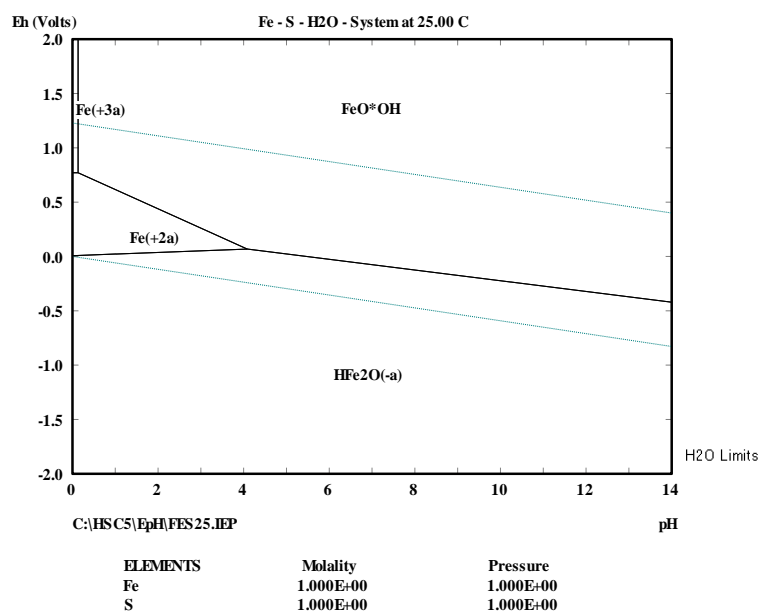


Рисунок 2.3 – Диаграмма «потенциал – рН» системы «Fe-S-H₂O»

2.2.4 Термодинамический анализ системы «Cu-Fe-S-H₂O»

Большинство медьсодержащие руды наряду с основными окисленными минералами меди содержат в своем составе халькопирит. Поэтому анализ диаграммы системы «Cu-Fe-S-H₂O» помогает прогнозировать поведение его основных составляющих (представлена на рисунке 2.4).

Как видно из рис 2.4 в водном растворе в интервале рН 0-4 и повышенном потенциале, $E > 0,4$, в системе «Cu-Fe-S-H₂O» медь существует в виде катиона Cu^{2+} . С понижением рН, в интервале рН 4-14 медь окисляется и переходит в CuO .

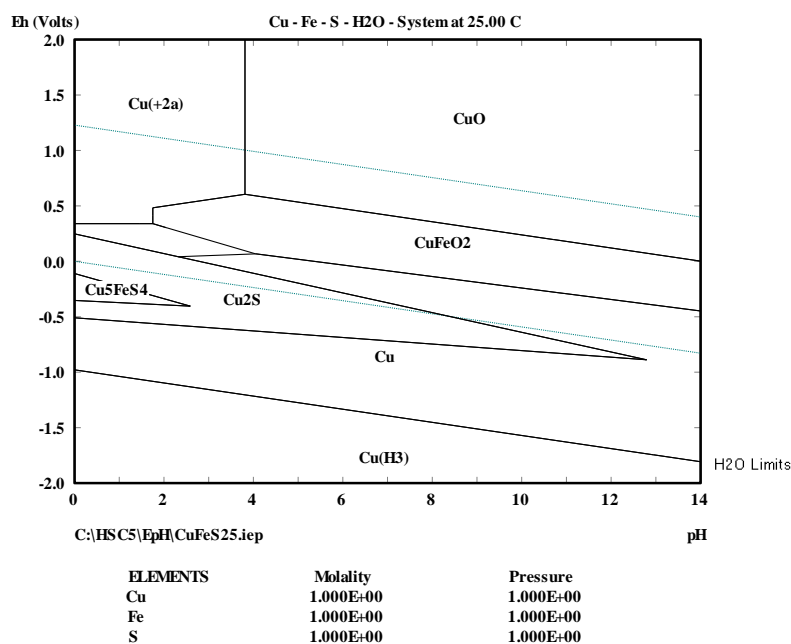


Рисунок 2.4 – Диаграмма «потенциал – рН» системы «Cu-Fe-S-H₂O»

2.2.5 Термодинамический анализ систем «Mn-H₂O» и «Mn-S-H₂O»

Диаграмма Пурбэ системы «Mn-H₂O» построена с помощью Outotec HSC Chemistry Software для растворов с исходной концентрацией по марганцу 1 моль/л (представлена на рисунке 2.5)

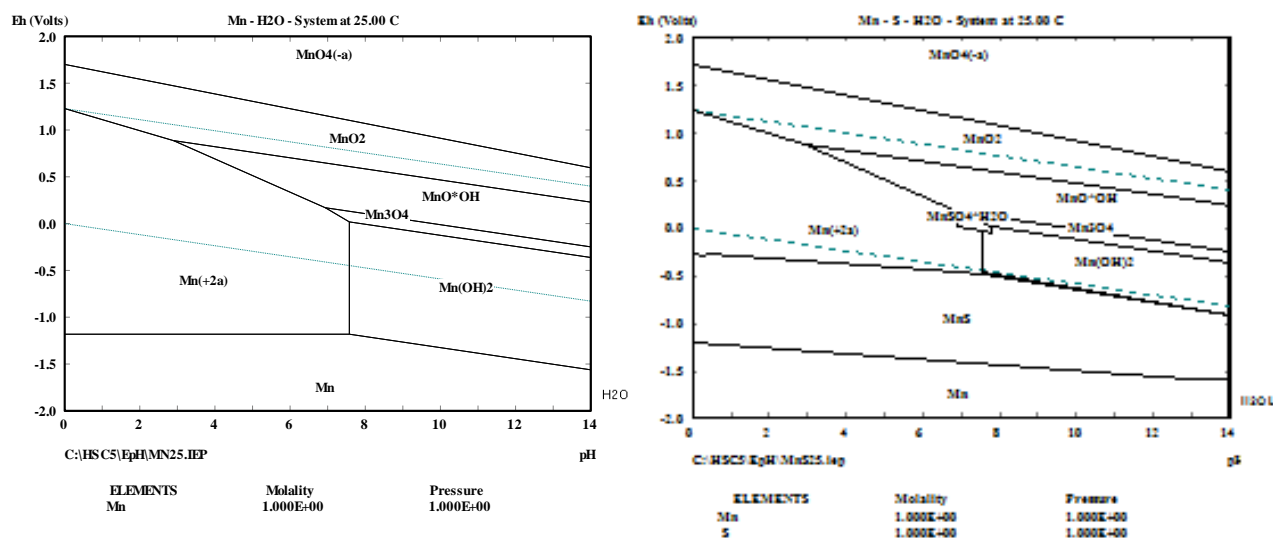


Рисунок – 2.5 Диаграмма Пурбэ систем «Mn-H₂O» и «Mn-S-H₂O»

Из диаграммы «Mn-H₂O» видно, что марганец в водном растворе в интервалах pH 1-7,6 и потенциале 1,3-1,2 существует в виде катиона Mn²⁺. Выше pH 7,6 в растворе образуется гидроксид марганца Mn(OH)₂, который является нерастворимым в воде. Поэтому полу реакцию для перехода марганца Mn(II)/Mn(0) до значения pH 7,6 можно записать в следующем виде:



При равновесном значении pH выше 8,6 протекает реакция:



Потенциал первой полуреакции не меняется при большом диапазоне pH, а во второй полуреакции уменьшается с повышением pH среды.

Манганат-анион MnO₄²⁻ образуется в области pH >14, что соответствует сильнощелочной среде. При повышении потенциала катионы Mn²⁺ склонны к окислению, и почти во всем интервале pH от 0 до 14 переходит в Mn²⁺, но с образованием диоксида марганца - MnO₂.

Анион MnO₄⁻ - перманганат марганца при восстановлении превращается в оксид - MnO₂, однако при снижении потенциала, т.е. в сильно кислой среде он переходит в катион Mn²⁺, происходит его восстановление.

Диаграмма Пурбэ системы «Mn-S-H₂O». В сернокислом растворе марганец может находиться в виде катиона Mn²⁺. Темне менее в интервале pH 1-7,6 область существования марганца в виде катиона Mn²⁺ по значениям потенциала меньше по сравнению с предыдущей диаграммой и составляет от -0,3 до -1,25 мВ. С понижением окислительного потенциала во всех значениях pH марганец переходит в сульфидное соединение MnS, с повышением потенциала в узкой, щелочной области pH 7-14 Mn может находиться в виде оксисоединения - сульфата марганца. С повышением окислительного потенциала при всех значениях pH образуется соединение MnO₂, далее - анион MnO₄⁻.

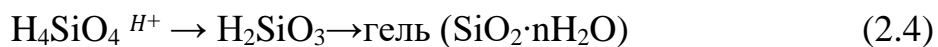
2.2.6 Термодинамический анализ систем «Si-S-H₂O»

При выщелачивании руды с раствором серной кислотой протекает взаимодействие раствора серной кислоты с оксидом кремния, содержащее в исходной руде и его можно записать в виде следующей реакции:



В результате этой реакции выделяется в свободном состоянии ортокремневая кислота. Известно, что в водном растворе при определенных условиях в очень малых количествах ортокремневая кислота -

(мономолекулярная форма) неустойчива, поэтому она очень быстро конденсируется в высокомолекулярные формы, которая является нерастворимой в воде, что видно из нижеприведенной реакции и диаграммы Пурбэ (представлена на рисунке 2.6):



и переходит в H_2SiO_3 - метакремневую кислоту.

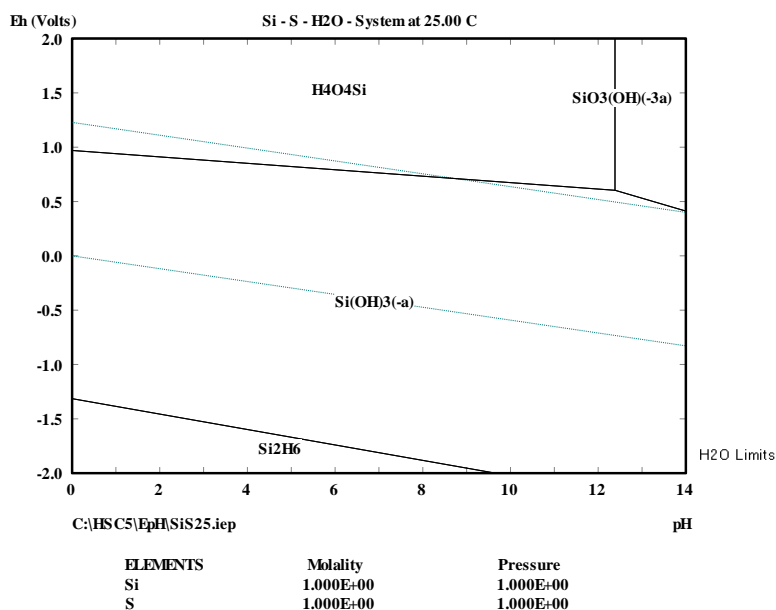


Рисунок 2.6 – Диаграмма «потенциал – рН» системы «Si-S-H₂O»

2.3 Экстракция меди и примесей экстрагентом ACORGA M5640 из синтетических растворов

Известно, что на показатели экстракции во многом зависит от значения рН раствора. Нами для уточнения влияния рН среды на степень извлечения металлов из многокомпонентного раствора были проведены опыты по экстракции металлов из синтетического раствора.

Для проведения процесса экстракции меди нами выбран модифицированный экстрагент ACORGA M5640, обладающий высокими технологическими свойствами, в качестве разбавителя экстрагента – специально разработанный для медного производства деароматизированный разбавитель марки Shellsol D70.

Изучение влияния примесей проводили в разделительной воронке, при рН: 1-1,5. Соотношение органической и водной фаз – 1:1, температура – 20 °С, интенсивность перемешивания – 1000 об/мин, время контакта фаз – 180 сек, время отстаивания – 300 сек. Реэкстракция проводилась раствором серной кислоты концентраций 100-200 г/дм³ в той же воронке.

Синтетический серноокислый раствор был приготовлен из солей металлов марки «химически чистый».

Содержание металлов был подобран аналогичным продуктивному раствору. Состав которого приведен ниже в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Содержание металлов в продуктивном растворе

Me	Cu	Fe ²⁺	Mn
C (Me), г/дм ³	3	3,2	1,0

Известно, что выбранный нами экстрагент по характеристикам должен обеспечивать высокую селективность к меди.

Результаты экстракции приведены ниже в таблице и иллюстрированы в графиках 2.6 .

Таблица 2.6 – экстракция Cu, Fe, Mn

pH	E, %			медь			железо			марганец		
	Cu	Fe	Mn	Сорг	С водн	D	Сорг	С водн	D	Сорг	С водн	D
0,5	55	10	0,5	1,65	1,35	1	0,32	2,88	0,11	0,005	0,995	0,01
1,0	69	18	1	2,07	0,93	2	0,576	2,624	0,22	0,01	0,99	0,01
1,5	92	19	2	2,76	0,24	12	0,608	2,592	0,23	0,02	0,98	0,02
2,0	93	15	3	2,79	0,21	13	0,48	2,72	0,18	0,03	0,97	0,03
2,5	94	0	19	2,82	0,18	16	0	3,2	0,00	0,19	0,81	0,23
3,0	94	0	65	2,82	0,18	16	0	3,2	0,00	0,65	0,35	1,86
3,5	95	0	88	2,85	0,15	19	0	3,2	0,00	0,88	0,12	7,33

Как видно из данных, приведенных в таблице, с увеличением pH среды повышается степень извлечения для меди и марганца, в случае железа – степень извлечения при pH среды с 0 до 1,5 повышается с 0 до 19 %, при дальнейшем увеличении pH степень извлечения резко падает. Это связано с тем, что при pH среды 2 и более железо гидролизует с выпадением в виде желтого осадка.

Оптимальной средой при содержании примесей железа и марганца является для извлечения меди является 2.2.

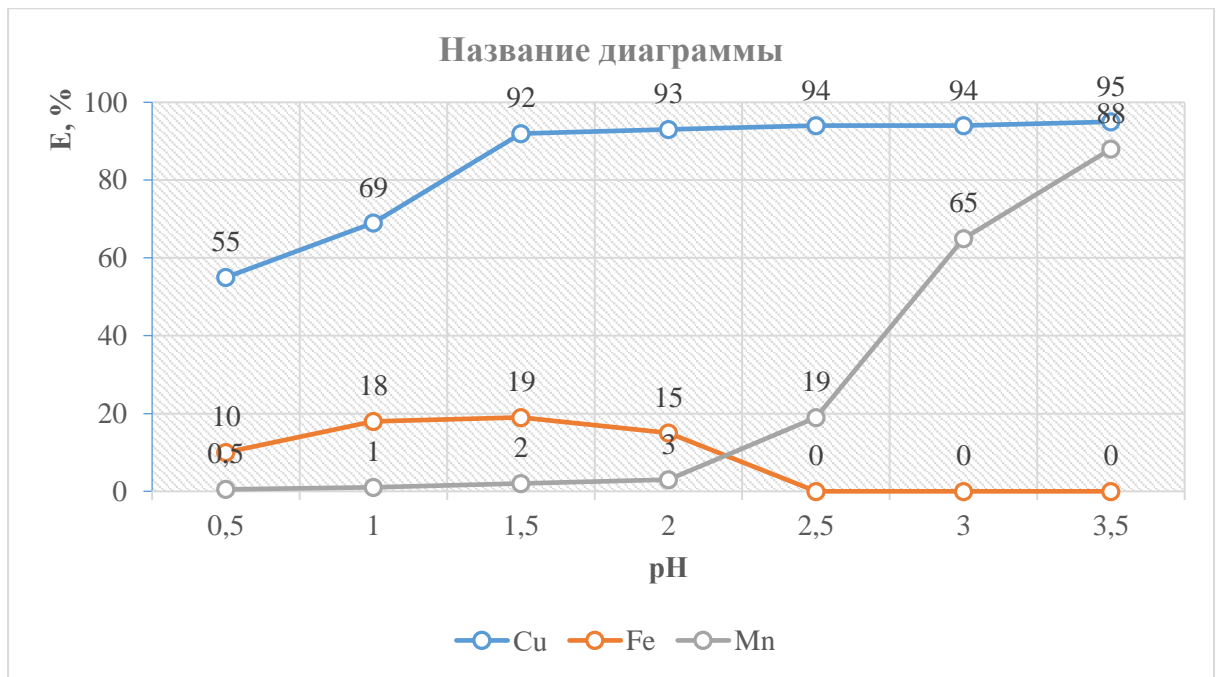


Рисунок 2.6 – Извлечение меди железа и марганца

Влияние рН среды на значения коэффициента распределения металлов важное и наглядно показано на рисунке ниже.

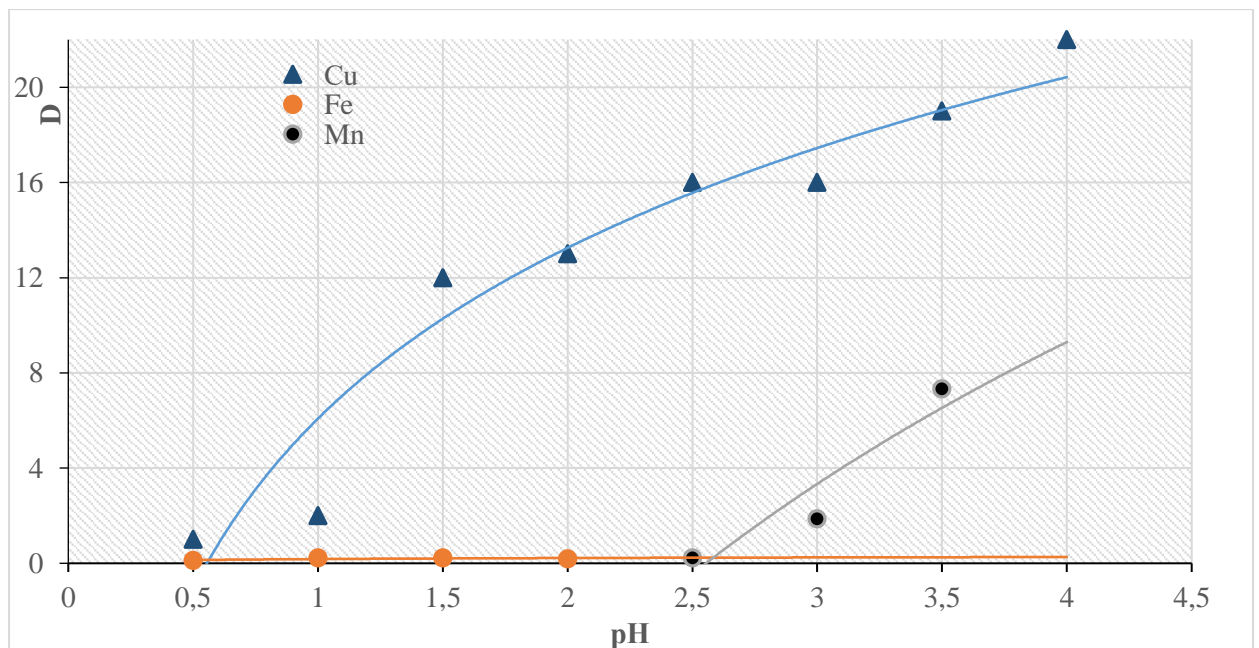
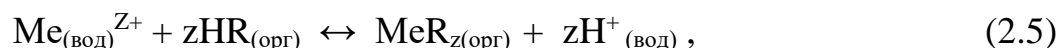


Рисунок 2.7 – Влияние рН среды на значения коэффициента распределения

Как видно из графика, с повышением рН среды коэффициент распределения меди и марганца увеличивается, а коэффициент распределения железа повышается до рН 2,0 затем – снижается до нуля.

2.4 Изучение механизма образования комплексов меди и примесей в экстрагентом

Извлечение меди с экстрагентом Асорга5640 относится к катионообменной экстракции. К этому типу экстракции относится извлечение катионов металлов органическими кислотами и их солями. Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента, происходящем на границе раздела фаз (межфазный ионный обмен). В общем виде катионообменная экстракция может быть описана уравнением:



где R – кислотный остаток органической кислоты.

К катионообменным экстрагентам относятся также хелатообразующие реагенты – органические вещества, образующие с катионами металлов циклические комплексные соединения хелаты. В процессе экстракции с одной стороны происходит замещение протона функциональной группы реагента на экстрагируемый металл, с другой стороны – дополнительная координация металла донорными атомами молекулы экстрагента.

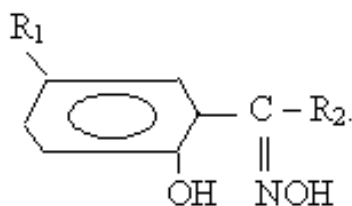
Таким образом, молекулы хелатообразующих реагентов имеют в своем составе функциональные группы двух типов:

– группы, из которых катион экстрагируемого металла вытесняет водород. Экстрагент Асорга5640, содержащий в своем составе оксимную группу =NOH должен образовывать комплексное соединение с таким механизмом с медью и другими катионами;

– группы, образующие с металлом донорно-акцепторную связь.

Эти группы содержат атомы кислорода (кетонная группа =C=O, гидроксильная –OH) или азота (аминогруппы –NH₂, =NH, ≡N, оксимная группа =NOH или др), обладающие повышенной донорной способностью.

Наибольшие достижения в области промышленного использования хелатообразующих экстрагентов связаны с извлечением меди. Применение экстрагентов содержащих в своем составе оксиоксимов позволило извлекать этот металл из относительно разбавленных сульфатных растворов, получаемых после кучного выщелачивания. Общая формула оксиоксимов следующая:



Важное достоинство хелатообразующих реагентов, особенно гидроксимов, – их высокая избирательность. Кроме того, все хелатообразующие реагенты проявляют избирательность к катионам того или иного радиуса в зависимости от вида и взаимного расположения активных атомов и пространственной ориентации их орбиталей, участвующих в образовании внутри-комплексных соединений.

Изучение механизма образования комплексных соединений металлов можно проводить химическими, физико-химическими методами.

В наших исследованиях механизм образования комплексного соединения выбранного нами экстрагента Acorga5640 с металлами проводилась ИК-спектрометрией.

ИК-спектрометрические исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI» в спектральном диапазоне 4000-250 см⁻¹ от капиллярных слоёв образцов в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P.

Таблица 2.6 – Пробы для ИК-спектрометрические исследования

№ пробы	Описание объекта исследований или выполняемых работ	Предполагаемые фазы, состав, характеристики
1	Экстрагент	Органика ACORGA M5640,
2	Разбавитель	ShellsolD70 (разбавитель)
3	Органическая фаза	ACORGAM5640+ ShellsolD70
4	Экстракт	Органическая фаза + продуктивный раствор (Cu 2.9 г/л, Fe 7,9 г/л)
5	Продуктивный раствор меди	Продуктивный раствор серной кислоты
6	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (Cu 5 г/л)
7	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (Fe 8 г/л)
8	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (Mn)
9	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (NaCl 1 г/л)
10	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (NH ₄ F 1 г/л)
11	Экстракт	Органическая фаза + модельный раствор (фторидный и хлоридный раствор)
12	Третья фаза	Третья фаза образованная между водный и органической фазами (CRUD)

В ИК-спектре чистого экстрагента ACORGA M5640 (представлена на рисунке 2.8) наблюдаются полосы валентных колебаний C–H алифатических углеводородов 2964, 2930, 2874 см⁻¹, деформационные колебания алифатических углеводородов δCH₃, δCH₂ – 1469, 1387 см⁻¹ [35]. Валентное

колебание ν ОН (спиртов, фенолов) – 3398 см^{-1} [35, 36]. Валентное колебание карбонильной группы ν С=О – 1736, 1712 см^{-1} [35, 36]. Полосы при волновых числах 1624, 1583, 1539, 1497 см^{-1} попадают в диапазон проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [35, 36]. Плоскостные деформационные колебания С–Н замещенных ароматических ядер и валентные колебания С–О эфиров, фенолов и спиртов проявляются в области 1300-1000 см^{-1} [35]. Полосы при 828, 795, 743, 711, 663 см^{-1} попадают в область проявления внеплоскостных деформационных колебаний СН ароматических соединений [35, 36]. В диапазоне 650-250 см^{-1} полосы замещающих групп производных бензола [1].

В спектре разбавителя ShellSolD70 (представлена на рисунке 2.9) наблюдаются полосы метиленовых (CH₂) и метильных (CH₃) групп алифатических углеводородов: валентные колебания ν CH₂, CH₃ - 2956, 2925, 2871, 2855 см^{-1} ; деформационные колебания δ CH₂, CH₃ - 1460, 1378 см^{-1} ; ρ CH₂ - 722 см^{-1} (маятниковые колебания) [35]. Очень слабая полоса при волновом числе 1169 попадает в диапазон проявления валентных колебаний связей С–С нормальных парафиновых углеводородов и связей С – О алифатических эфиров [35, 36, 37]. γ = СН нафтеновых структур - 967 см^{-1} [37]. Неплоские δ (С-Н) колебания нафено-ароматических структур, неплоские δ (С-Н) колебания ароматических структур различных типов замещения; моноциклы ароматические – 769 см^{-1} [37]. Неплоские деформационные –С–Н в –С=C–Н у соединений R'RC=CH₂ - 891 см^{-1} [35].

В спектрах смеси ACORGA M5640 и разбавителя ShellSolD70 пробе 3 (представлена на рисунке 2.10) (ACORGA M5640 - 3413, 2871, 1741, 1716, 1624, 1583, 1540, 1496, 1465, 1272, 1204, 1191, 1156, 1077, 1000, 952, 828, 795, 740 см^{-1} ; ShellSolD70 - 2956, 2925, 2871, 2855, 1460, 1378, 722 см^{-1}) полосы при волновых числах 1624, 1583, 1540, 1496 см^{-1} попадают в диапазон проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [35, 36]. Валентные колебания С–О - 1204, 1191 см^{-1} . Валентное колебание ν ОН – 3413 см^{-1} .

В спектре экстракта (представлена на рисунке 2.11) (после контакта экстрагента с продуктивным раствором, содержащим Cu – 2,9 г/дм³, Fe – 7,9 г/дм³) в диапазоне проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1611, 1541, 1506, 1497 см^{-1} . Интенсивность пика при 1497 см^{-1} в сравнении со спектром образца №3 уменьшилась. Появились полосы при 1611, 1506 см^{-1} .

В области проявления валентных колебаний С–О наблюдается полоса при 1182 см^{-1} . Валентное колебание ν ОН– 3413 см^{-1} .

В спектре (представлена на Рисунке 2.12) экстракта (после контакта экстрагента с модельным раствором, содержащим Cu – 5 г/дм³) в диапазоне проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1623, 1611, 1541, 1506, 1497, 1482 см^{-1} . Интенсивность пика при

1497 cm^{-1} в сравнении со спектром образца №3 уменьшилась. Появились полосы при 1611, 1506 cm^{-1} и плечо при 1482 cm^{-1} .

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдается полоса при 1182 cm^{-1} . Валентное колебание ν OH– 3413 cm^{-1} , интенсивность полосы уменьшилась, относительно спектра экстрагента (образец 3).

В спектре (представлена на Рисунке 2.13) экстракта (после контакта экстрагента с модельным раствором, содержащим Fe – 8 г/дм³) в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1583, 1541, 1506, 1497 cm^{-1} , интенсивность пика при 1497 cm^{-1} в сравнении со спектром образца №3 не изменилась. Появилась полоса при 1506 cm^{-1} .

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдаются полосы при 1203, 1187 cm^{-1} . Сдвиг на 4 cm^{-1} в длинноволновую область максимума при 1187 cm^{-1} относительно спектра образца 3 (1191 cm^{-1}). Валентное колебание ν OH– 3412 cm^{-1} .

В спектре экстракта (после контакта экстрагента с модельным раствором, содержащим Mn) (представлена на рисунке 2.14) в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1583, 1537, 1496 cm^{-1} . интенсивность пика при 1496 cm^{-1} в сравнении со спектром образца №3 не изменилась.

В области проявления валентных колебаний C–O полосы при 1203, 1190 cm^{-1} . Валентное колебание ν OH– 3413 cm^{-1} .

В спектре экстракта пробы после контакта экстрагента с модельным раствором, содержащим NaCl – 1 г/дм³). (представлена на Рисунке 2.15) в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1583, 1539, 1496 cm^{-1} .

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдаются полосы при 1204, 1185 cm^{-1} . Сдвиг на 6 cm^{-1} в длинноволновую область максимума при 1185 cm^{-1} относительно спектра образца 3 (1191 cm^{-1}). Валентное колебание ν OH– 3412 cm^{-1} .

В спектре пробы (представлена на Рисунке 2.16) экстрагента, после контакта экстрагента с модельным раствором, содержащим NH₄F – 1 г/дм³, в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1583, 1539, 1496 cm^{-1} .

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдаются полосы при 1203, 1190 cm^{-1} . Валентное колебание ν OH– 3412 cm^{-1} .

В спектре пробы 11 (представлена на Рисунке 2.17), экстрагента, после контакта с модельным раствором, содержащим NaCl и NH₄F) в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных

колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1624, 1583, 1541, 1497 см^{-1} .

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдаются полосы при 1203, 1189 см^{-1} . Валентное колебание ν OH– 3408 см^{-1} .

В спектре пробы 12 (представлена на рисунке 2.18) – третьей фазы, образовавшейся между водной и органической фазами (CRUD) в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов [35, 36] зафиксированы полосы при 1647, 1622, 1611, 1542, 1505, 1497, 1481 см^{-1} . интенсивность пика при 1497 см^{-1} в сравнении со спектром образца №3 уменьшилась. Появились полосы при 1647, 1611, 1505 см^{-1} и плечо при 1481 см^{-1} . Полоса при 1647 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям молекул воды δ HOH [38].

В области проявления валентных колебаний C–O наблюдается полоса при 1182 см^{-1} . Валентное колебание ν OH– 3410 см^{-1} .

В результате проведения ИК-Фурье анализа образцов установлено:

1) В образцах 4, 6, 12 присутствует внутрикомплексное соединение меди, о чём свидетельствуют наблюдаемые изменения относительно спектра экстрагента: уменьшение интенсивности полосы при 1497 (1496) см^{-1} и появление полосы при 1611 см^{-1} в диапазоне проявления валентных колебаний C=C ароматических колец и валентных колебаний связи C=N азометиновой группы оксимов в совокупности с изменением профиля спектра в области проявления валентных колебаний C–O, где наблюдается одна полоса при 1182 см^{-1} , вместо дуплета в спектре экстрагента. Отмечается и снижение интенсивности валентного колебания ν OH относительно спектра исходного экстрагента для образцов 4, 12, 6, наиболее сильное уменьшение отмечается для образца 6.

2) Наблюдаются изменения в спектре образца 7. Появление полосы при 1506 см^{-1} , сдвиг на 4 см^{-1} в длинноволновую область максимума валентных колебаний C–O – 1187 см^{-1} относительно спектра экстрагента (1191 см^{-1}) и увеличение интенсивности валентного колебания ν OH относительно спектра исходного экстрагента, возможно, свидетельствуют о деградации экстрагента.

3) Присутствие в спектрах образцов 4, 6, 7, 12 полосы при 1506 см^{-1} (1505 см^{-1}), возможно, свидетельствует о деградации исходного экстрагента.

4) В спектрах образцов 6 и 12 наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний двойной связи C=O. Большее увеличение интенсивности полосы при 1741 см^{-1} в спектре образца 12, что в совокупности с появлением в спектрах образцов 6, 12 плеча при волновом числе 1482 см^{-1} (1481 см^{-1}) более выраженном у образца 12, позволяет предположить значимое изменение в соотношении присутствующих органических фаз после экстракции или образование органической фазы в результате деградации экстрагента.

5) После математической обработки (сглаживание и автоматическая коррекция базовой линии в диапазоне 3600-3200 см^{-1}) отмечено увеличение интенсивности полосы валентного колебания ν OH для образцов полученных в

результате взаимодействия экстрагента с растворами фторида аммония, хлорида натрия и их смеси. Наиболее интенсивные и близкие по значению полосы наблюдаются в спектрах образцов 11 и 9, промежуточное значение между образцами 11, 9 и образцом 3 у образца 10.

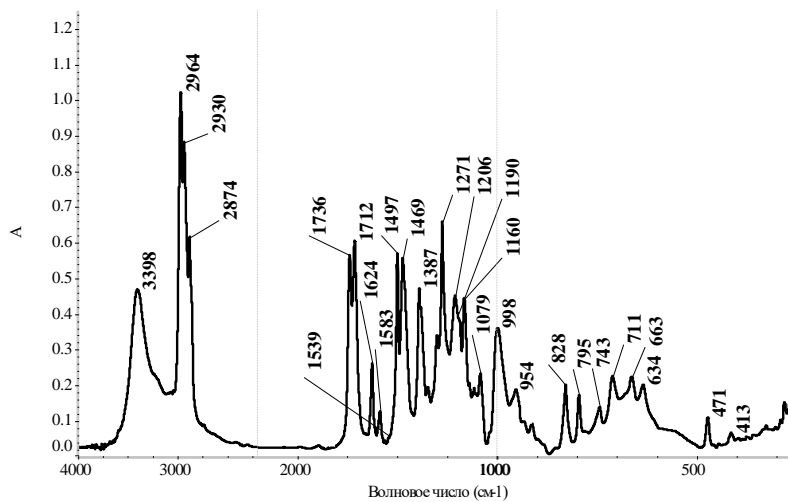


Рисунок 2.8 – Инфракрасный спектр проба 1

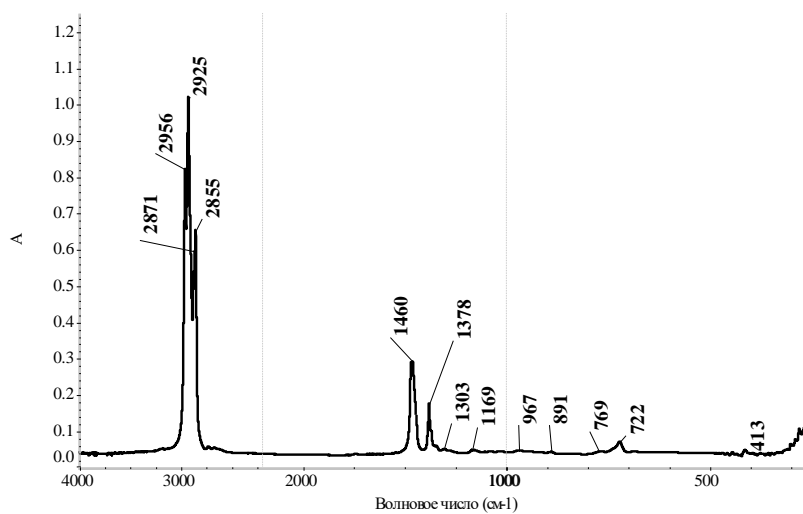


Рисунок 2.9 – Инфракрасный спектр проба 2

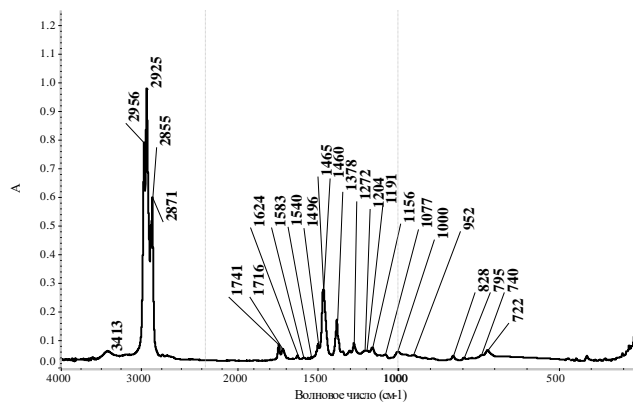


Рисунок 2.10 – Инфракрасный спектр проба 3

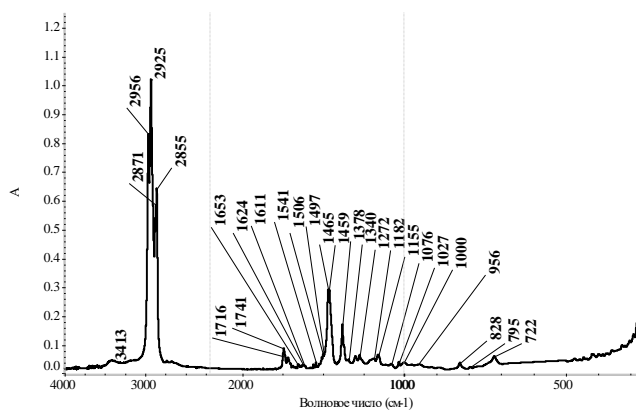


Рисунок 2.11 – Инфракрасный спектр проба 4

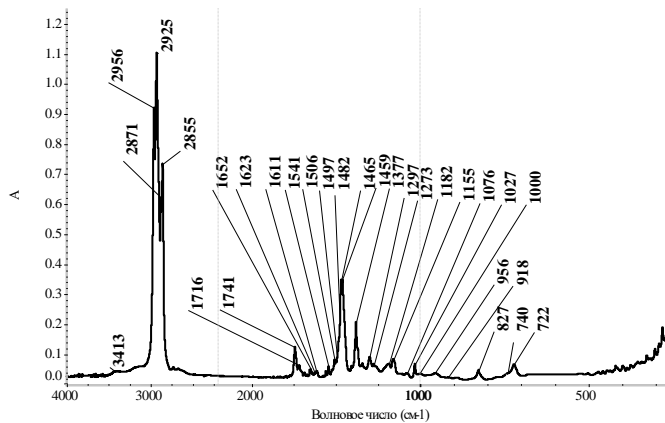


Рисунок 2.12 – Инфракрасный спектр проба 5

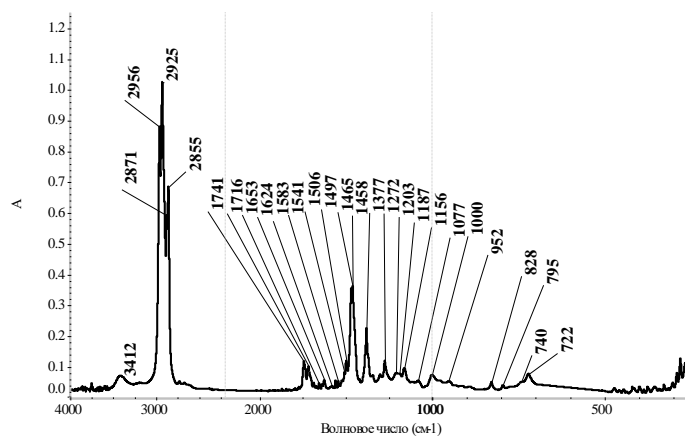


Рисунок 2.13 – Инфракрасный спектр проба 6

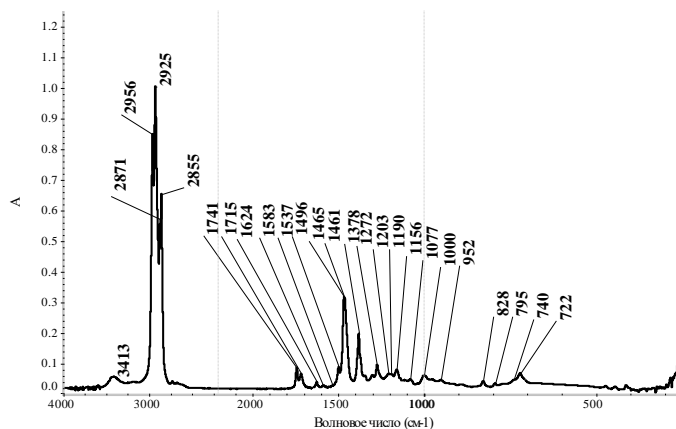


Рисунок 2.14 – Инфракрасный спектр проба 7

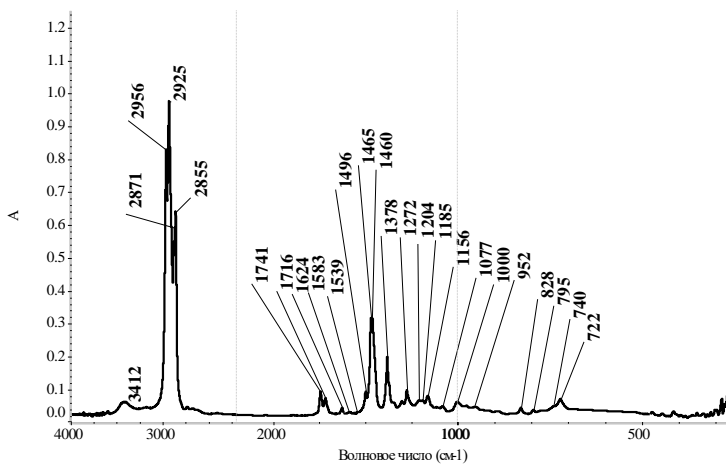


Рисунок 2.15 – Инфракрасный спектр проба 8

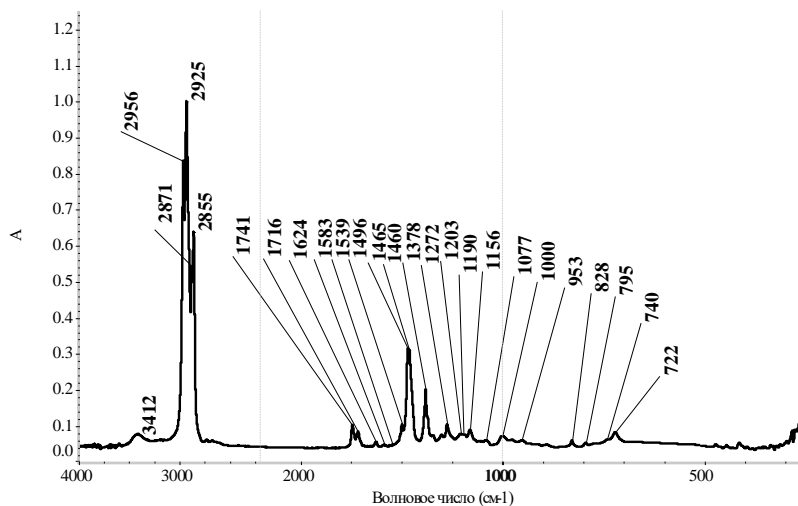


Рисунок 2.16 – Инфракрасный спектр проба 9

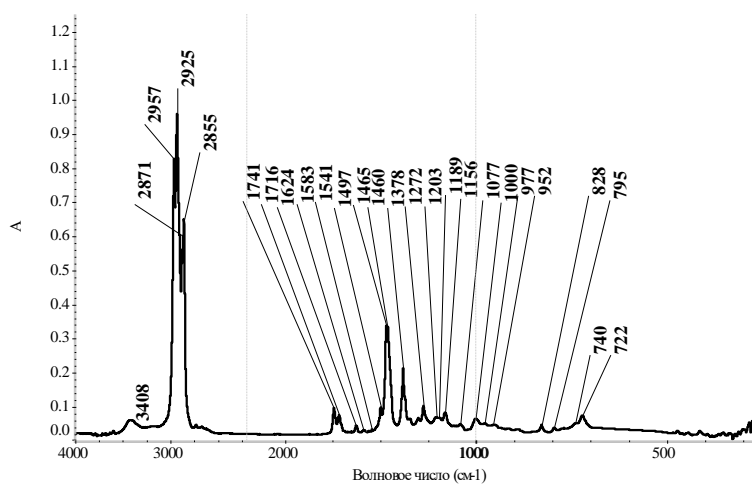


Рисунок 2.17 – Инфракрасный спектр проба 10

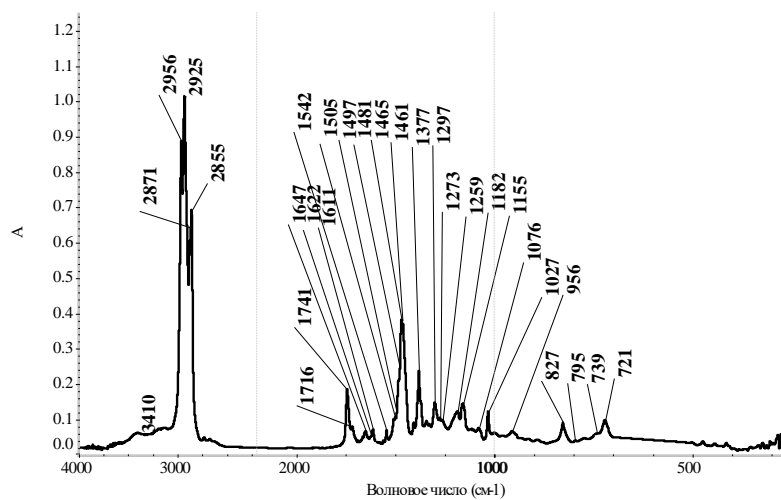


Рисунок 2.18 – Инфракрасный спектр проба 11

2.6 Исследование снижения образования третьей фазы при экстракции со специальной добавкой

Проблемы, возникающие при экстракции в технологической цепи могут быть разными и зависит от состава продуктивного раствора, выбранного экстракционного оборудования и т.д.

В общем в процессе жидкостной экстракция должно обеспечиваться:

- 1) химическая стойкость экстрагента;
- 2) низкое испарение разбавителя;
- 3) высокая скорость разделения фаз;
- 4) низкий унос органической фазы в водную фазу;
- 6) низкий унос водной фазы в органическую фазу;
- 7) высокая температура вспышки и т.д.

Среди прочего целый ряд проблем возникает из-за примесей в продуктивных растворах.

PLS, получаемый после выщелачивания концентратов и последующих стадий разделения твердой/жидкой фаз, может содержать различные типы и концентрации примесей, которые вызывают проблемы, связанные с физическим поведением процесса SX.

Таблица 2.8 – Примесей и их влияние

Виды примесей	Влияние
Взвешенные частицы	– Увеличение времени расслоения фаз – Обильное образование крада
Поверхностно активные вещества	– Увеличение времени расслоения фаз – Повышенные уносы – Широкий дисперсный пояс в отстойниках
Ионы металлов	– Проблемы с разделением фаз – например: попутная экстракция молибдена – Другие металлы – потенциальное загрязнение
Кремнезем (silica)	– Увеличение времени расслоения фаз – Повышенные уносы – Образование крада и стабильной эмульсии

Кремний. Одна из наиболее частых и распространенных проблем на всех заводах с извлечением меди методом жидкостной экстракции. Это может привести к большим потерям органики, что повлияет на расходы. Grad, результат смешивания органической фазы, водной фазы и мелких частиц, которые превращаются в густую смесь, которая находится в межфазном интервале, и предотвращает разделение фаз, когда оно достигает размеров, превышающих 5-8 см.

– Крад сильно отличается в разных экстракционных цехах, а твердые частицы, образующиеся при выщелачивании, также сильно отличаются друг от друга.

– Крад нежелателен, что затрудняет разделение фаз, способствуя тем самым утечке частиц воды в органическое вещество и органических частиц в водную фазу.

– Крад в основном формируется в начале стадии экстракции в сеттера E-1, его накопление приводит к увеличению утечки водной фазы в загруженную органику, что впоследствии приводит к загрязнению электролита различными примесями.

Если крад периодически не чистить, она может попасть в мешалки, превратившись таким образом в измельченное вещество, которое будет трудно счистить. И которая может перейти в дальнейшие шаги, вплоть до ванн. Поэтому необходимо регулярно очищать сеттер от загрязняющей массы.

Образующийся третья фаза имеет более разнообразный состав фаз, и зависит от состава примесей поступающего на экстракцию PLS. В таблице 2.9 приведен состав третьей фазы экстракционного передела Актогайского /предприятия.

Таблица 2.9 – Состав твердой фазы, образующегося на экстракционном переделе АП

Наименование	Компонент(формула)	Содержание, %
Магнезит меди	$CuMg_2$	12,1
Гидросульфат алюминия	$AlH(SO_4)_2$	25,9
Сера	S	29,1
Гидросульфат магния	$Mg_3S_2O_8(OH)_2$	25,1
Кварцит	SiO_2	9,5

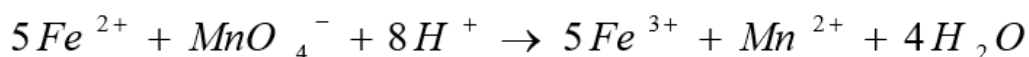
Железа, Марганец. Влияние марганца на SX/EW

- Физический трансфер через:
- Унос водной фазы с органической
- Движение крада
- Влияние Mn:
- Негативное воздействие на коррозию анодов
- Возможное окислительное разрушение органики
- Окисление органической фазы:
- В некоторых случаях марганец окисляется до высокой валентности
- Mn восстанавливается до низкой валентности потребляя разбавитель и экстрагент в процессе
- Контролировать соотношение Fe:Mn и потенциал электролита
- Окислительное разрушение органической фазы
- Возникает при контакте с ионами перманганата
- Реакция с очень высокой скоростью

- Растет время расслоение фаз
- Уменьшает трансфер меди в связи с тем, что молекулы экстрагента разрушаются

Эффект марганца на SX/EW

- Железо необходимо в электролите для предотвращения окисления Mn
- Производственная рекомендованная норма соотношения Fe/Mn - 10/1
- Также зависит от агитации в ваннах/условий в EW
- Точное соотношение Fe/Mn необходимое для предотвращения окисления марганца изменчиво в зависимости от условий
- Согласно реакции минимальное соотношение Fe^{2+}/Mn должно быть как 5/1



Кривая S для Альдоксима

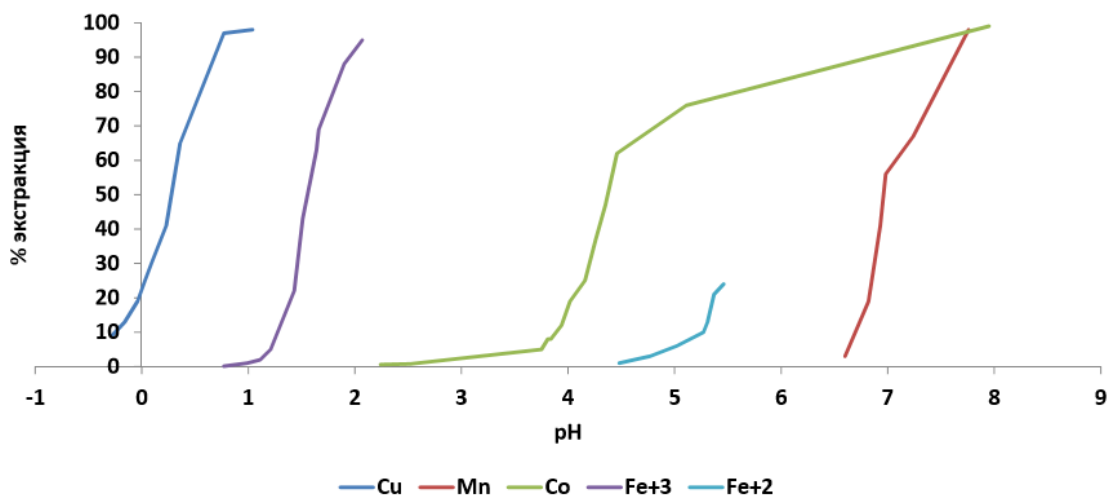


Рисунок 2.19 – Созэкстракция ионы металлов

На производстве с использованием кучного выщелачивания в SX экстрагируются только два металла: Cu и Fe^{3+} Селективность Cu:Fe является основным параметром в выборе экстрагента

Химический трансфер – Железо в органической фазе

Насыщенный органики железом зависит от загрузки органики медью. Если загрузка медью низкая, то незагруженная часть экстрагента будет нагружать железо.

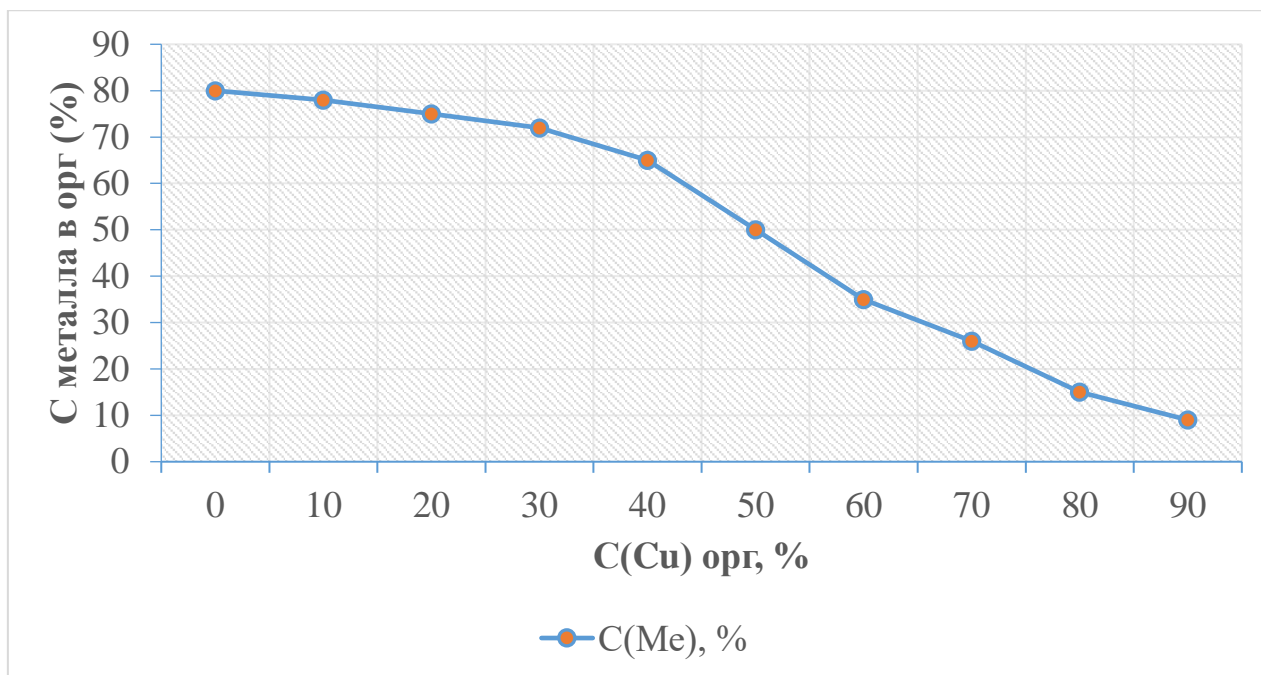


Рисунок 2.20 – Созэкстракция ионов железа с медью

Ион марганца, Mn^{2+} , сам по себе не влияет на работу установки SX. Однако Mn^{2+} может переноситься в электролит различными путями захвата воды в загруженном органическом потоке. Попадая в электролит, среда с высоким Eh ячеек EW может окислять Mn^{2+} до более высоких степеней окисления. Эта ситуация особенно заметна из-за низких концентраций железа как в PLS, так и в электролите. Эффекты марганца в электролите обусловлены высоким окислительным потенциалом ионов Mn^{7+} . Эти ионы реагируют с органической фазой в установке SX, давая продукты реакции, которые являются полярными: кетоны, карбоновые кислоты и альдегиды. Эти полярные молекулы являются поверхностно-активными веществами, которые концентрируются на границе раздела вода-органика и заполняют поверхность, доступную для реакции. Это имеет следующие вторичные эффекты:

- Снижение кинетики химической реакции экстрагента с потерей меди в рафинат.

- снижение способности реагента реагировать (хелатно) с ионом меди; то есть снижается пропускная способность реагента с дальнейшей потерей меди для рафината. Это интерактивный эффект с уменьшенной кинетикой и может привести к значительному снижению извлечения меди через SX. Обычно может происходить снижение с 70 % до 90 % восстановления.

Деградирующее снижение межфазного поверхностного натяжения имеет следующие эффекты:

- увеличение времени разделение фазы;
- снижение гидрофобности органической фазы;
- снижение способности коалесцировать органической фазы.

Последовательная к вторичным и третичным эффекты, дополнительные проблемы, которые могут появиться на заводе, включают следующее:

- получение устойчивой «смешанной» фазы, в результате чего в отстойниках образуются глубокие, устойчивые дисперсионные полосы;
- повышенный унос водного в органическом и органический в водном - эти уловления могут достигать экстремальных пропорций, когда органические потоки переносят 15000-20000 ppm водного из смесителя с непрерывной органикой;
- трудности в поддержании необходимой непрерывности фазы при перемешивании и сильная тенденция к изменению непрерывности, особенно на стадиях экстракции;
- или извлечение органики из электролита с использованием процессов, которые зависят от гидрофобности органической фазы, таких как воздушная флотация;
- повышенные потери органики в рафинат;
- увеличение производства плавучей корд;
- увеличенный перенос плавающего масла из E1 в загруженный бак для органики и, следовательно, в ленточный смеситель-отстойник.

Чтобы определить унос органики с водной фазы из каждой линии рафината отбирается пробы на специальные колбы. Пробы ставить на центрифугу на 12-14 мин, для разделения водной и органической фазы. Замеряет сколько деление (1 деление равно 40 ppm) показывает органическая фаза.



Рисунок 2.21 – приборы для измерения уноса органики

Таблица 2.10 – Уноса органики с водный фазы до добавление реагента

	проба	Значение делениях			Унос в ppm	Поток PLS м ³ / час	Поток органика м ³ / час
		день	ночь	среднее			
Цех1	RAFF E2	11	10	10,5	420	330	500
	RAFF E3	3	3	3,0	120	290	
Цех2	RAFF E2	10	10	10,0	400	330	500
	RAFF E3	3	3	3,0	120	330	

Расчет потери органики с водный фазой

Среднее значение уноса двум цехам $(420+120+400+120)/4=265$ ppm

Месячный расх. орг. = (сумма поток PLS * Сред. зн. уноса * месяц * сутку) / 1000000

Месячный расх. орг. = $((330+290+330+330)*265*30*24)/1000000=237,58$ м³

Растворитель	199,6 м ³	159,7 т	5,32 т суточный
Экстрагент	38,0 м ³	35,4 т	1,18 т суточный

Таблица 2.10 – Уноса органики с водный фазы после добавление реагента

	проба	Значение делениях			Унос в ppm	Поток PLS м ³ / час	Поток органика м ³ / час
		день	ночь	среднее			
Цех1	RAFF E2	3	3	3,0	120	220	350
	RAFF E3	3	3,5	3,3	130	220	
Цех2	RAFF E2	3	3	3,0	120	220	350
	RAFF E3	2,5	3	2,8	110	220	

Расчет потери органики с водный фазой

Среднее значение уноса двум цехам $(120+130+120+110)/4=120$ ppm

Месячный расх. орг. = (сумма поток PLS * Сред. зн. уноса * месяц * сутку) / 1000000

Месячный расх. орг. = $((220+220+220+220)*120*30*24)/1000000=70,71$ м³

Растворитель	59,4 м ³	47,5 т	1,58 т суточный
Экстрагент	11,3 м ³	10,5 т	0,35 т суточный

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Выполнен обширный анализ современного состояния и перспектив гидрометаллургической переработки бедных окисленных медных руд, включающую процессов жидкостную экстракцию и электролиза. Оценена возможность влияния различных примесей металлов и применения различных подходов для улучшения схем переработки экстракционной технологии применительно к медным рудам Актогайского месторождения и сделан выбор в пользу применения специальных реагентов.

2) Экстракционная технология может быть применена к производству многих цветных металлов, а именно меди, урана, благородных металлов и др. Состав органического экстрагента следует выбирать так, чтобы избежать разложения и совместной экстракции других ионов в системе. Поскольку емкость и кинетика органического экстрагента являются важными параметрами, на которых влияет равновесное значение рН раствора, регулируя этого параметра можно поддерживать эффективную работу процессов жидкостной экстракции (SX). Установлено, что различные примеси в продуктивном растворе могут влиять по-разному и в целом на эффективную работу всего процесса SX.

3) Выполнен физико-химический анализ проб исходной исследуемой руды: содержание меди в руде низкое и составляет всего 0,35 %, кремнезёма до 68 %; Fe_2O_3 до 5 %; FeO до 6 %; MnO 0,18 %.

4) Выполнен физико-химический анализ продуктивных растворов, полученных кучным выщелачиванием на месторождении Актогай. Результаты показывают, что содержание меди 3 г/дм³; Fe -7; Fe^{2+} - 3,21 Mn^{2+} - 0,9 SiO_2 - 0,65

5) Выполнен физико-химический анализ твердой третьей фазы, образующийся при процессе экстракции.

6) Выполнен термодинамический анализ диаграмм Пурбэ - «потенциал – рН» следующих систем «Cu -H₂O», «Cu-S-H₂O», «Cu-Fe-H₂O», «Fe-S-H₂O», «Mn-S-H₂O», «Mn-H₂O», «Si-S-H₂O», «Cu-Fe-S-H₂O».

7) Обоснован выбор селективного экстрагента для извлечения меди из продуктивных растворов выщелачивания Актогайской руды и экспериментально подтверждена эффективность использования в качестве растворителя специально разработанного разбавителя Shellsol D70.

8) Исследованы основные параметры экстракции меди и примесей металлов экстрагентом Acorga5640 из синтетических растворов. Установлено, что при присутствии марганца и железа экстракцию необходимо проводить в кислой среде при равновесном значении рН 2,5, степень извлечения при этом достигает 93 %.

9) Выполнено моделирование технологических характеристик экстракционных систем меди построением изотерм экстракции МакКэба-Тиле и показана необходимость наличия трех стадий экстракции и одной стадии реэкстракции отработанным электролитом для получения богатой по меди раствор в насыщенном электролите 45,00 г/дм³.

10) Изучен механизм образования комплексов меди и примесей в экстрагентом с применением ИК-спектрометрии. Получен широкий набор ИК-спектров чистых органических реагентов, образования комплексов металлов с экстрагентом Acorga5640.

В образцах нагруженные медью органической фазы присутствует внутрикомплексное соединение меди, о чём свидетельствуют наблюдаемые изменения относительно спектра экстрагента: уменьшение интенсивности полосы при 1497 (1496) см^{-1} и появление полосы при 1611 см^{-1} в диапазоне проявления валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец и валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ азометиновой группы оксимов в совокупности с изменением профиля спектра в области проявления валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$, где наблюдается одна полоса при 1182 см^{-1} , вместо дуплета в спектре экстрагента.

11) Исследован способ снижения образования третьей фазы при экстракции с использованием специальной, патентованной добавкой. Установлено, что при добавлении патентованного реагента образование третьей фазы резко уменьшается.

12) Установлено, что ионы марганца, Mn^{2+} , сам по себе не влияет на работу установки SX. Однако Mn^{2+} может переноситься в электролит различными путями, в том числе захватом воды нагруженной медью органическим потоком. Попадая в среду с высоким потенциалом, в электролит, Mn^{2+} может окисляться до более высоких степеней окисления. Эти ионы взаимодействуя с органической фазой в установке SX, образует полярных органических соединений такие как кетоны, карбоновые кислоты и альдегиды. В результате чего деградирует экстрагент, который приводит к снижению кинетики экстракции, тем самым степени экстракции меди до 70 %.

13) Выполнен расчет уноса органики с водной фазой до и после добавления специального патентованного реагента в экстракционный процесс. Установлено, что без добавления специального реагента унос органической фазы в месяц составил 237,58 м^3 , после добавлении специального реагента унос органической фазы составил 70,71 м^3

На основании проведенных исследований разработаны технологические рекомендации по экстракционному извлечению и концентрированию медьсодержащих продуктивных растворов сложного состава, содержащих примесей, склонных к соэкстракции с медью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rötzer, N.; Schmidt, M. Historical, Current, and Future Energy Demand from Global Copper Production and Its Impact on Climate Change. *Resources* 2020, 9, 31 p
- 2 Van der Voet, E.; van Oers, L.; Verboon, M.; Kuipers, K. Environmental Implications of Future Demand Scenarios for Metals: Methodology and Application to the Case of Seven Major Metals. *J. Ind. Ecol.* 2018, 13, 141–155.
- 3 Elshkaki, A.; Graedel, T.E.; Ciacchi, L.; Reck, B.K. Resource Demand Scenarios for the Major Metals. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 2491–2497.
- 4 Ali, S.H.; Giurco, D.; Arndt, N.; Nickless, E.; Brown, G.; Demetriades, A.; Durrheim, R.; Enriquez, M.A.; Kinnaird, J.; Littleboy, A.; et al. Mineral supply for sustainable development requires resource governance. *Nature* 2017, 543, 367–372.
- 5 Reuter, M.A.; Heiskanen, K.; Boin, U.; van Schaik, A.; Verhoef, E.; Yang, Y.; Gorgalli, G. *The Metrics of Material and Metal Ecology*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2005; ISBN 9780444511379.
- 6 Kavlak, G.; Graedel, T.E. Global anthropogenic selenium cycles for 1940–2010. *Resour. Conserv. Recycl.* 2013, 73, 17–22.
- 7 Arndt, N.T.; Fontboté, L.; Hedenquist, J.W.; Kesler, S.E.; Thompson, J.F.H.; Wood, D.G. Future Global Mineral Resources. *Geochem. Perspect.* 2017, 6, 1–171.
- 8 Skinner, B.J. Second Iron Age ahead? *Am. Sci.* 1976, 64, 258–269.
- 9 Lasky, S.G. How tonnage and grade relations help predict ore reserves. *Eng. Min. J.* 1950, 151, 81–85. *Resources* 2020, 9, 44 27 of 31
- 10 Mudd, G.M. *The Sustainability of Mining in Australia: Key Production Trends and Environmental Implications*; Research Report No RP5; Department of Civil Engineering, Monash University and Mineral Policy Institute: Melbourne, Australia, 2009.
- 11 Crowson, P. Some observations on copper yields and ore grades. *Resour. Policy* 2012, 37, 59–72.
- 12 Rötzer, N.; Schmidt, M. Decreasing Metal Ore Grades—Is the Fear of Resource Depletion Justified? *Resources* 2018, 7, 88.
- 13 Northey, S.A.; Mudd, G.M.; Werner, T.T. Unresolved Complexity in Assessments of Mineral Resource Depletion and Availability. *Nat. Resour. Res.* 2018, 27, 241–255.
- 14 Newton, J.; Wilson, C.L. *Metallurgy of Copper*; John Wiley and Sons Inc.: New York, NY, USA, 1942.
- 15 Biswas, A.K.; Davenport, W.G. *Extractive Metallurgy of Copper*, 1st ed.; Pergamon: Oxford, UK; New York, NY, USA, 1976; ISBN 0080196586
- 16 Maes, C., Tinkler, O., Moore, T., and Mejias, J. “The evolution of modified aldoxime copper extractants.” *Copper*, Santiago, Chile, 30 November–3 December, 2003. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, and J.M. Menacho. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2003. 753–760.
- 17 Grinbaum, B. “Optimization of Cu SX by control of the acidity.” *Copper*, Toronto, Canada, 26–29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger,

M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007. 81- 87.

18 Soderstrom, Matthew. "Copper Solvent Extraction: Concentrate Leach Considerations." Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007.

19 Bishop, M.D. et al. "Investigation of evaporative losses in solvent extraction circuits." Copper, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999. Ed. S.K. Young, D.B. Dreisinger, R.P. Hackl, and D.G. Dixon. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. 277-289.

20 Hartmann, T. and Corbella, J. "Tailor made crud treatment with 3 phase separating centrifuge." Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007.

21 Nielson, M.C. and Vancas, M.F. "Pulsed column application in copper solvent extraction." Copper, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999. Ed. S.K. Young, D.B. Dreisinger, R.P. Hackl, and D.G. Dixon. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. 319-327.

22 Readett, D.J. and Miller, G.M. "The impact of silica on solvent extraction: Girilambone Copper Company case study." Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 1995. 679-690.

23 Virnig, M.J. et al. "Crud formation: field studies and fundamental studies." Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007. 291-303.

24 Kordosky, G. and Virnig, M. "Degradation of Copper SX reagents in the presence of nitrate contributing factors." Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007.

25 Virnig, M., Eyzaguirre, D., Jo, M., and Calderon, J. "Effects of nitrate on copper SX circuits: A case study." Copper, Santiago, Chile, 30 November-3 December, 2003. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, and J.M. Menacho. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2003. 795-810.

26 Menacho, J. and Zivkovic, Y. "Control of emulsions in solvent extraction processes." Hydro-metallurgical congress on copper, Valparaiso, Chile, 1994.

27 de Maere, C. and Winand, R. "Study of the influence of additives in copper electrorefining, simulating industrial conditions." Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 1995. 267-286.

28 Peacey, J. et al. "Copper hydrometallurgy – current status, preliminary economics, future direction and position versus smelting." Transactions of Nonferrous Metals Society of China (2005), 14(3), 560-568.

29 Zhang, W. and Cheng, C.Y. "Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes." Hydrometallurgy 89 (2007): 178-188.

30 Hakakari, H. "Study of operational factors affecting copper anode quality." Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 1995. 165-173.

31 Hecker, C., Henriquez, C., and Almeyda, A. "Pb-Ca-Sn anode corrosion in the copper electrowinning plant, Codelco Chile, Division El Teniente." Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 1995. 437-443.

32 Sole, K.C. et al. "Customizing Copper-Iron selectivity using modified aldoxime extractants: pilot plant evaluation." Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007. 3-14.

33 Cupertino, D.C., Charlton, M.H., Buttar, D., and Swart, R.M. "A study of copper/iron separation in modern solvent extraction plants." Copper, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999. Ed. S.K. Young, D.B. Dreisinger, R.P. Hackl, and D.G. Dixon. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. 263-276.

34 Shaw, R., Vance, S., Illescas, J., Dreisinger, D., and Wassink, B. "Ion exchange for iron impurity control in the base metal industry." Iron Control Technologies, Montreal, Canada, 2006. Ed. J.E. Dutrizac and P.A. Riveros. 757-769.

35 Л.А.Казицына, Н.Б. Куплетская «Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии», Москва, В.Ш., 1971 г., с. 264.

36 Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил «Спектрометрическая идентификация органических соединений». Пер. с англ. – М.: Мир, 1977 г. – 592 с.

37 С.К. Калинин, С.Л. Терехович. Инфракрасные спектры нефтей Казахстана. (Атлас), Алма-Ата, 1987 г., – 258 с.

38 К. Накамото «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений»: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 412 с., ил.

39 V.C. Farmer «The Infrared Spectra of minerals», MINERALOGICAL SOCIETY, 41 QUEEN'S GATE. London, 1974, 539 p.

40 Кириченко Г.Г., Васильева М.В. Переработка бедных окисленных и забалансовых медных руд зарубежом // Цветная металлургия. – 1998. – №10. – С. 42-45.

41 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения / под. ред. А.А. Жарменова. – Алматы: ТОО Полиграфсервис, 2008. – Т.5. - 426 с.

42 Зайганов В.Г. Увеличение минерально-сырьевых ресурсов меди за счет развития технологий извлечения окисленных разновидностей металла // Горный журнал Казахстана.– 2010. - №2. – С. 14-19.

43 Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана // Справочник. – Алматы, 1995. – 231 с.

Приложение А

**ИННОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР - ҚР ЭКОНОМИКАСЫНЫҢ КЕН-БАЙЫТУ
ЖӘНЕ МҰНАЙ-ГАЗ СЕКТОРЛАРЫНЫҢ НЕГІЗГІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНБАЛЫ
МІСЕЛЕЛЕРІН ТАБЫСТЫ ШЕШУДІҢ КІЛТІ**

СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

I Том

ТРУДЫ

САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ РЕШЕНИЮ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ В РУДНОМ И НЕФТЕГАЗОВОМ
СЕКТОРАХ ЭКОНОМИКИ РК**

Том I

PROCEEDINGS

SATPAYEV'S READINGS

**INNOVATIVE TECHNOLOGIES ARE THE KEY TO SUCCESSFUL SOLVING
FUNDAMENTAL AND APPLIED PROBLEMS IN THE ORE AND OIL AND GAS
SECTORS OF THE ECONOMY OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

I volume

Алматы 2019 Almaty

Дуйсенбай А.Б., Байгенженов О.С. Асбест өндірісі қалдықтарын шаймалау процесінде алынған ерітіндіден никельді ДИЭГФҚ экстрагентімен экстракциялау	725
Есенгазиев А.М., Онаев М.И., Ультарақова А.А., Улдаханов О.Х. Переработка хлоридных отходов титаномагниевого производства	728
Жекенбай А.К., Алтымышбаева А.Ж., Байқоңурова А.О., Маркаметова М.С., Усольцева Г.А. Изучение условий синтеза ксерогеля ванадия	733
Жолдатаев В.М. Опыт промышленной эксплуатации биполярных электролизеров	736
Карелин В.А., Сазонов А.В., Карелина Н.В. Ультразвуковая обработка титан-циркониевых россыпей	740
Қожабеков Р.Р., Чепуштанова Т.А. Изучение процесса сульфидирования окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита	743
Магомедов Д.Р., Койжанова А.К. Выщелачивание золота из хвостов сорбции с использованием поверхностно-активных веществ и окислителей	747
Мамбетжанова А.М., Болотова Л.С., Мамырбаева К.К., Луганов В.А. Гидродинамические характеристики окомкованной медно-никелевой руды	751
Мамырбаева К.К., Бакберген Ж., Магомедов Д.Р. Изучение извлечения золота цианированием из окисленной руды	754
Наймаңбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Қасымжанов К.К., Кенжалиев Б.К. Извлечение редкоземельных металлов в производственный раствор из отхода производства фосфорной кислоты	758
Осеров Т.Б., Мухаметтүсунов Д.Е., Гусейнова Г.Д. Механохимический метод синтеза полисульфида натрия	762
Палеха С.А., Смаилов С.А. Повышение эффективности десульфурации на агрегате печь-ковш	767
Сарсембеков Т.К. Перспективы комплексной переработки Сатпаевского ильменитового концентрата	770
Суримбаев Б.Н., Байқоңурова А.О., Баймбетов Б.С., Усольцева Г.А. Термодинамическое обоснование применения уксусной кислоты в качестве активатора цианидного выщелачивания золотосодержащего сырья	775
Телков Ш.А., Мотовилов И.Ю., Бостандықов А.М., Барменшинова М.Б. Разработка технологии обогащения окисленных свинцово-баритовых руд с использованием гравитационных процессов обогащения	779
Улдаханов Ө.Х., Мамырбаева К.К., Бакберген Ж. Мысты экстракциямен бөліп алуға үшінші фазаның түзілуін азайтуды зерттеу	783
Шаутенов М.Р., Нурманова А.Н., Бакраева А. Исследования по извлечению полезных компонентов из золошлаковых отходов	787
Шаутенов М.Р., Нурманова А.Н. Аппарат для модифицирования флотационных реагентов на основе энергетических воздействий	792
Shautenov M. R., Askarova G.E., Abdirassil K.R. Enrichment of sulfide copper-molybdenum ore and getting collective copper-molybdenum concentrate	796
M. Gradzka-Dahlke, M. Lepicka Titanium-based composite materials for biomedical applications	799
H. Homolka, K. Dębiński, M. Grygorczuk, M. Gradzka-Dahlke Applications of powder metallurgy in high entropy alloys – a review	804

Секция «Роль геодезии и маркшейдерии в цифровом Казахстане»

Абенев Ә., Қырғызбаева Г.М. Цифрлы Қазақстандағы геодезияның атқарар ролі	809
Адильбекова Л.Қ., Қырғызбаева Г.М. Құрама тәсілмен кен игерудегі геомеханикалық процесстерді зерттеу	813
Аймбетова Г.А., Цычуева Н.Ю. Обзор современных геодезических методов изучения геодинамических процессов	817
Айтқожаева Т., Нұрпейісова М.Б. Алматы метрополитен аймағындағы ғимараттардың орнықтылығын бақылауда заманауи аспаптарды қолдану	821
Аталықова Н.С., Солтабаева С.Т. Жерге орналастыру саласында заманауи аспаптарды пайдалану	825

60 mm ore with subsequent enrichment of machine classes 60 + 12 mm, 12 + 2.5 mm, 2.5 + 0.63 mm by jigging and machine classes 0.63 + 0.071 mm and 0.071 + 0.00 mm on concentration tables and centrifugal concentrators.

The results of research have shown that the most optimal option is to obtain a total gravitational lead concentrate with lead content of 20% - 21%, at which the most complete extraction of lead and silver is achieved.

Keywords. lead, barite, silver, jigging, concentration table, centrifugal concentration.

УДК669.053.4669.3

Ө.Х.Улдаханов, К.Қ.Мамырбаева, Ж.Бақберген

Сәтбаев Университеті, Алматы қ.

uldahan.orken@mail.ru

МЫСТЫ ЭКСТРАКЦИЯМЕН БӨЛІП АЛУДА ҮШІНШІ ФАЗАНЫҢ ТҮЗІЛУІН АЗАЙТУДЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Мақалада мысты өнімді ерітінділерден мысты экстракциямен бөліп алу әдісімен өңдеу технологиясын жетілдіру бағыты бойынша жүргізілген зерттеудің нәтижелері келтірілген. Экстракция кезінде үшінші фазаның түзілуі металды бөліп алу дәрежесінің төмендеуіне, реагенттердің шығынының артуына, соның салдарынан жалпы металды өндіру тиімділігін азайтуға алып келеді. Зерттеу мақсаты болып мысты сульфатты ерітіндіден экстракциямен бөліп алу кезінде пайда болатын үшінші фазаның түзілуін азайту және оны жою жолдарын қарастырамыз. Экстракция кезінде үшінші фазаның түзілуін азайту мақсатында экстрагенттерге модификатор ретінде спирт және күрделі эфир тобының реагенттері таңдап алынды. Нәтижесінде спирт үшінші фазаның түзілуін аздап қана төмендеткені, ал эфир тобының реагенті үшінші фазаның түзілуін жоюға қабілеттілігін көрсетті. Соңғы жағдайда мыстың бөліну дәрежесі 89-дан 94 % артты.

Түйінді сөздер. Гидрометаллургия, экстракция, мыс, үшінші фаза

Гидрометаллургиялық технологияның маңызды сатыларының бірі – экстракция процесі болып табылады. Экстракция процесі өндірістік шығындарды азайтатын және еңбек өнімділігін арттыратын үздіксіз өндірістік процесс және энергия шығынын төмендетуге, жоғары тиімділігіне назар аударылады. Экстракцияның көрсеткіштерінің жоғары болуы көптеген факторларға тәуелді, атап шыққанда ортаның рН көрсеткіші, температура, органикалық және сулы фазалардың қатынасы, фазаларды араластыру және тұндыру уақыты [1].

Көптеген гидрометаллургиялық кәсіпорындар (SX) экстракция-реэкстракция процестерін жүргізу кезінде негізінен қатты бөлшектерден туындаған тұрақты мультифазалық эмульсиялардан зардап шегеді. Әдетте біз бұл тұрақты мультифазалы эмульсияларды **үшінші фаза** (әрі қарай - CRUD деп аталады, crud – кір, лас деген мағынаны білдіреді) деп атаймыз. CRUD органикалық, су, ауа және қатты фазалардан тұрады және көбінесе бөлгіш фазалардың ішінде кездейсоқ бөлуге болады, кейде сондай-ақ органикалық топтың жоғарғы жағында жүзіп, өзгермелі CRUD немесе «сақалды» тудырады.

Мысты өнімді ерітінді құрамынан экстракциямен бөліп алу кезінде тұрақты CRUD органикалық, су ерітінділері арасындағы шекарада жиналады [2].

CRUD көбейген сайын органикалық, су ерітінділерінің өзара әрекетесуіне кедергі келтіреді, мыстың органикалық фазадан реэкстракциялану жылдамдығын төмендетеді және экстрагенттің шығынын жоғарлатады, содан ол жалпы экстракция процесінің тиімділігін төмендетіп, соңында зауыттың жұмысын тоқтатады. Сондықтан, мыс экстракциясы кезінде CRUD қалыптасуын азайту немесе алдын алу маңызды міндет болып табылады. Зерттеулер көрсеткендей, осы уақытқа дейін қышқыл немесе аммонийлі ортадағы мыстың фазааралық бөлінуіне қатысты көптеген зерттеулер туралы хабарланды [3], бірақ CRUD мониторингінің механизмі мен әдістеріне қатысты зерттеулер жеткілікті түрде жүргізілмеген. Шетелдік

ғалымдармен жүргізілген зертеулер кедей мысқұрамды кендерді шаймалау ерітінділерінен мысты экстракциямен бөліп алу кезінде CRUD түзілу механизмін зерттеу арқылы, оның алдын алу немесе азайтудың ықтималды жолдары ұсынылған. Дегенмен олардың нәтижелері барлық өндіріс орындарында ерітінділердің құрамдарының өзгеше болуы себебінен қолданылмайды, оның үстіне қазақстандық зерттеушілер мұндай мәселемен өте аз шұғылданған. Мәліметтер бойынша отандық гидрометаллургиялық өндіріс орындары қазіргі кезде CRUD түзілу проблемасымен кездесіп отыр. Осыған орай, отандық мысқұрамды ерітінділерді экстракция процесімен өндіру кезінде түзілетін CRUD жою немесе оның алдын алу мәселесімен шұғылдану өзекті мәселе болып табылады.

Зерттеу объектілері – қазақстандық мыс кендерін шаймалаумен алынған өнімді ерітінді, LIX 984 экстрагенті, экстракция кезінде түзілетін үшінші фаза - CRUD.

Зерттеу мақсаты – өнімді ерітіндіден мысты экстракциямен бөліп алу кезінде пайда болатын CRUD және оның түзілуін азайту мен жою жолдарын зерттеу.

Зерттеу барысында LIX 984 реагенті (белсенді компоненттері 2-гидрокси-5-нонил-ацетофеноноксиді және 2-гидрокси-5-додэцилсалицилал-доксим болып табылады) және экстрагенттің еріткіші ретінде ТС-1 маркалы авициялық керосині қолданылды.

LIX 984 реагенті экстракция кезінде металл катиондары бар суда ерімейтін хелатты қосылысты түзеді [2].

Көпсатылы мыс экстракциясы кезіндегі CRUD механизмін зерттедік. Еріткіштің рН мәні және фазалық коэффициент (O/A) ерітінді экстракция кезінде CRUD қалыптасуына әсер ететін негізгі факторлар болып табылады. CRUD экстракциясының көлемі судағы рН-нің өсуімен, органикалық және сулы фазалардың қатынасының артуымен артады. Fe^{3+} , Mg^{2+} , ауа көпіршігі және сұйық ерітіндідегі суспензияланған бөлшектер CRUD қалыптасуына ықпал етеді. Кей-кезде гидролиз және полимерлеу реакцияларының Fe^{3+} үшін, $pH > 2,5$, полиатомдық кешен немесе $Fe-SO_4$ кешені болып табылады. Содан кейін $FeOH^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ кешенді иондары полимерлену реакциясына түсіп, соңында үлкен көлемді үшінші фазаның пайда болуына әкелуі мүмкін. Полимерленудегі негізгі реакциялар [3, 4]:



Сонымен қатар $FeOH^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ және т.б. әрі қарай полимерлене береді [3]. Әдетте, үшінші фаза (CRUD) органикалық, су және қатты фазалардан тұрады.

Экстракция кезіндегі үшінші фазаның түзілуін зерттеу

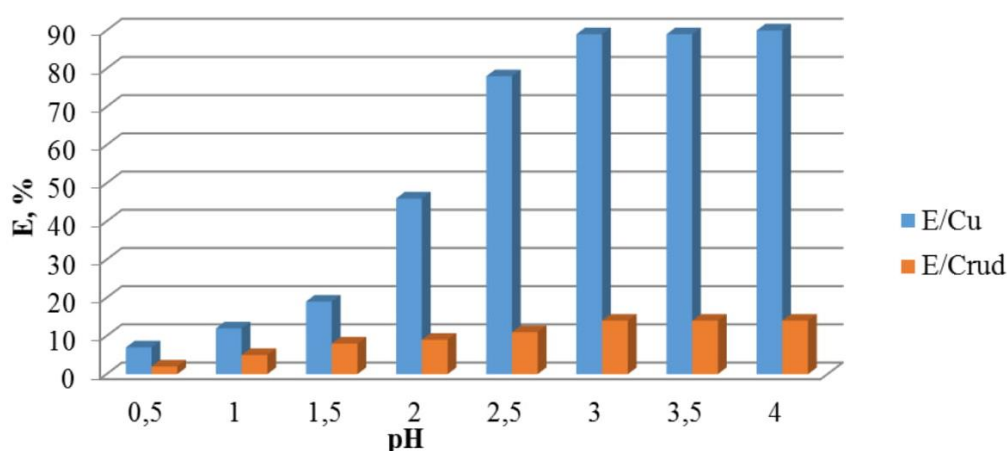
Зерттеуге қазақстандық кенді көпсатылы шаймалаумен алынған өнімді ерітінді алынды. Өнімді ерітіндінің құрамы х-кестеде келтірілген. Өнімді ерітіндіні химиялық талдау нәтижесінде құрамында мыстың мөлшері 4,2 г/л, ал негізгі қоспалар болып Fe, Al, Mg және Si металдары табылатындығы анықталды.

1-кесте - Күкіртқышқылды шаймалаумен алынған өнімді ерітінді құрамы

Атаулары	Cu	Fe	Al	Mg	Si
Қазақстандық кенді көпсатылы шаймалаумен алынған өнімді ерітінді құрамы	4,2	1,9	1,5	0,8	0,13

Экстракция кезінде бұл қоспа металдардың барлығы үшінші фазның түзілуіне негіз болып табылады, соның ішінде темір иондары үшінші фаза түзілу кезінде полимерленеді. Сонымен қатар өнімді ерітіндіні экстракция-реэкстракция процестерінің нәтижесінде мыстың бай ерітіндісі әрі қарай электролиз кезінде негізінен темір иондары мыстың анодты тұнуына ерекше зиянын келтіреді [2].

Бастапқы ерітіндінің рН мәні 0,5-тен 3-ке дейін көтерілген кезде Cu органикалық фазаға бөлінуі 7 ден 89 %-ға дейін өсті. рН көрсеткіші 3-тен 4-ке өзгерген кезде Cu органикалық фазаға бөлінуі оншалықты өзгермейді. Осы аралықта (0,5-4) үшінші фаза түзілуі мөлшері 2-14 % өсті. Нәтижелері графикте бейнеленген.



1 – сурет – Мыстың бөліну көрсеткіші мен үшінші фаза мөлшері

Үшінші фазаны жою немесе оның түзілуінің алдын алу үшін оның құрамын дәл білу қажет. Осы мақсатта экстракция кезінде түзілген үшінші фаза сүзіп алынып, қатты фаза алынғанша кептіріліп физика-химиялық зерттеулерге жіберілді. Химиялық талдау нәтижесінде оның құрамы келесідей болатындығы анықталды:

2-кесте – Экстракция кезінде түзілген үшінші фазаның (CRUD) химиялық құрамы

Элемент	Cu	Fe	Al	SiO ₂
мг/л	0,420	0,327	0,680	0,137

Талдау нәтижесі көрсетілгендей, қатты фаза құрамында көп мөлшерде Al, Mg, Fe және Cu иондары кездеседі. Ал SiO₂ мен Ca мөлшері аз болады.

Әдеби шолу көрсеткендей, экстракция тиімділігін арттыру экстрагент концентрациясы, ортаның рН мәні, сулы және органикалық фазалардың қатынасы, сәйкес сұйылтқыштарды таңдау және т.с.с. қатар экстрагент құрылымын модификаторларды қосу арқылы жетілдіру жүзеге асырылады. Модификаторлардың үлесі туралы зерттеулер аз және осы бағытта зерттеулерді жүргізу маңызды мәселе болып табылады.

Модификаторлар ретінде әдетте қаныққан, қанықпаған көмірсутекті спирттер, жай және күрделі эфирлер, алкилкетондар, нитрилдер, амидтер, карбаматтар, сульфоксидтер, амин тұздары және төртінші аммоний қосылыстары [3] қолданылады.

Зерттеу жұмысын жасау барысында біз модификатор ретінде спирттер тобынан гептадецил спирті $C_{17}H_{35}OH$, күрделі эфир тобынан - 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдибензоат тандап алдынды.

Экстрагенттегі модификатордың пайыздық үлесі 1; 1,5; 2; 2,5; ... 20% құрады. Модификаторды қосу тиімділігі үшінші фазаның қалыптасу көлемі бойынша бағаланды. Зерттеу бойынша эксперименттер келесі жағдайларда зерттелді: температура – 20 °С, органикалық және су фазаларының қатынасы - 1: 1, араластыру уақыты 5 минут, тұндыру уақыты - 7 минут. Жылдамдығы 1000 айн/мин. Тұндыру уақыты - 7 минут. Эксперименттер рН=3 мәнінде жүргізілді. Алынған мәліметтер 3-кестеде келтірілген.

3-кесте – Модификацияланған экстрагентпен үшінші фазаның түзілуі және мысты бөліп алу нәтижелері

Модификатор, %	Үшінші фазаның түзілу мөлшері, %	Мыстың бөліну дәрежесі, E, %	Үшінші фазаның түзілу мөлшері, %	Мыстың бөліну дәрежесі, E, %
	Спирт		Күрделі эфир	
0	14,00	89,0	14,00	89
1	10,00	90,0	9,00	90
3	11,00	90,8	7,00	91
5	9,00	92,0	5,00	91
7	8,00	92,9	3,00	92
9	5,00	93,6	1,00	94
11	4,00	93,1	0,00	94
13	4,00	93,0	0,00	94
15	4,00	93,1	0,00	94
17	3,00	93,1	0,00	94
19	3,00	93,1	0,00	94
20	2,00	93,1	0,00	94

Эксперимент нәтижелері күрделі эфирмен экстрагентті модификациялау үшінші фазаның толығымен жоюға мүмкіндік беретіндігін және де басқа модификатормен салыстығанда тиімді болатындығын көрсетті.

Әдебиеттер:

1. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1995. – С.272.
2. Ritcey, “Crud in Solvent Extraction Processing -A Review of Causes and Treatment”Hydrometallurgy, vol. 5, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1980), pp. 97-107.
3. Liu Jian-she, Lan Zhuo-yue, Qiu Guan-zhou, Wang Dian-zuo Mechanism of crud formation in copper solvent extraction // Journal of Central South University of Technology - 2002, V. 9, Issue 3, pp 169–172
4. Crud formation and its control in solvent extraction, Wang Chengyan Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China - P. 1066-1071

О.Х.Улдаханов, К.К.Мамырбаева, Ж.Бакберген

Исследование уменьшения образования третьей фазы в процессе жидкостной экстракции меди

Аннотация. В статье приведены результаты исследований по оптимизации экстракционной технологии извлечения меди из продуктивных растворов. Образующаяся в процессе экстракции металлов третья фаза

приводит к понижению степени извлечения металлов, увеличению расхода органических реагентов и тем самым к снижению общей эффективности производства металлов. Целью исследований явилась изучение состава, снижение и предотвращение образования третьей фазы во время экстракционного извлечения меди из сульфатных растворов. Для выполнения поставленной цели нами были выбраны модификаторы экстрагентов из группы спиртов и сложных эфиров. В результате исследований установлено, что модификатор на основе спирта приводит к снижению объема третьей фазы незначительно, а модификатор из группы сложных эфиров – почти предотвращает появления третьей фазы. При последнем извлечении меди повысилось от 89 до 94 %.

Ключевые слова. Гидрометаллургия, экстракция, медь, третья фаза

О.Н. Uldakhanov, К.К. Mamyrbayeva, Zh. Bakbergen

Study of reduction of the third phase formation during solvent extraction of copper

Abstract. The article presents the results of research on the optimization of extraction technology for the extraction of copper from productive solutions. The third phase formed in the process of metal extraction leads to a decrease in the degree of extraction of metals, an increase in the consumption of organic reagents, and thereby a decrease in the overall efficiency of metal production. The purpose of the research was to study the composition, reduction and prevention of the formation of the third phase during the extraction of copper from sulphate solutions. To accomplish this goal, we selected extractant modifiers from the group of alcohols and esters. As a result of research, it has been established that the alcohol-based modifier leads to a slight decrease in the volume of the third phase, while the modifier from the group of esters almost prevents the appearance of the third phase. The more recent copper extraction increased from 89% to 94%.

Keywords. Hydrometallurgy, extraction, copper, third phase

УДК 662.765

М.Р. Шаутинов, А.Н. Нурманова, А. Бакраева

*Научный руководитель – Шаутинов М.Р., профессор кафедры МиОПИ, канд. техн. наук, доцент. Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан.
shautenov_m@mail.ru*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Аннотация: В настоящее время с истощением запасов рудного минерального сырья, появляется необходимость переработки техногенного сырья, например, зола сжигания Экибастузских углей. Каждый год при сжигании углей образуется от 25 до 38 млн. тонн золы и по своим масштабам накопление золы сопоставимо с природными процессами. Переработка данного вида техногенного сырья наряду с получением из них полезных компонентов, дает возможность снизить высокие техногенные нагрузки добывающих перерабатывающих предприятий промышленных зон, на экологически уязвимые природные системы и проживающие в них население. Использование таких отходов в хозяйственных целях ограничено, в том числе и в связи с их токсичностью. Золоотвалы постоянно пылят, подвижные формы элементов золы активно вымываются осадками, загрязняя воздух, воды и почвы. Сжигаемые угли, являясь природными сорбентами, содержат примеси многих ценных полезных элементов, включая редкие земли и драгметаллы. При сжигании их содержание в золе возрастает в несколько раз и может представлять промышленный интерес.

Рассмотрена возможность переработки золошлаковых отходов Степногорской ТЭЦ работающих на углях Экибастузского месторождения с получением полезных компонентов в виде свободного самородного золота и железосодержащих продуктов на основе гравитационных методов обогащения. Проведенными лабораторными исследованиями изучен химический состав техногенного сырья и распределение золота в золошлаковых отходах. Выполненные лабораторные испытания по гравитационному обогащению материала класса крупности -2+0 мм показали принципиальную возможность извлечения золота (~45%) в гравитационный концентрат и железосодержащего продукта. Главная

787

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
Улдаханова Өркен Хамитұлы

на тему «Изучение влияния примесей металлов на экстракционное извлечение меди из продуктивных растворов»,
представленную на соискание степени магистра в области металлургии

выполнено:

- а) графическая часть (слайды презентации) на листах
- б) пояснительная записка на страницах

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

1. Соответствие работы специальности и отрасли науки

Представленная для оппонирования магистерская работа соответствует специальности 6М070900-Металлургия и посвящена изучению условий извлечения и концентрирования цветных металлов из продуктивных растворов экстракцией из продуктивных растворов, полученных кучным выщелачиванием Актогайской руды.

2. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

В последние годы в металлургии цветных металлов перерабатываемых бедных окисленных и смешанных, труднообогатимых руд и отвалов широко применяются гидromеталлургические методы. Среди гидromеталлургических методов, применяемых в цветной металлургии, особое место занимает экстракционная технология, как процесс разделения, концентрирования и очистки металлов. Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому целевому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших энергетических затратах и расходах химических реагентов.

Основное преимущество жидкостной экстракции в схеме выщелачивание — электролиз состоит в контроле содержания примесей. Органическая фаза выполняет роль буфера между выщелачиванием и электролизом, обеспечивая получение более чистой катодной меди. Так как примеси из выщелачивающего раствора не попадают в электролит, то в выщелачивающей цепочке можно допускать более высокое содержание примесей. Это, в свою очередь, позволяет уменьшить расход воды, и упростить проблему сброса отходов.

Избранная тема магистерской диссертации является актуальной, так как посвящена изучению влияния примесей экстракционного извлечения меди из продуктивных растворов, получаемых выщелачиванием Актогайской труднообогатимой окисленной медьсодержащей руды.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в магистерской диссертации

Приведенные в магистерской диссертации результаты экспериментальных работ, выводы и заключения достаточно обоснованы и достоверны, поскольку в работе использованы современные методы физико-химических исследований и анализов, такие как спектральный, ИК-спектрометрический, атомно-абсорбционный, рН-метрия, а также стандартные методы аналитической химии.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводы и заключения, сформулированные в диссертации

Научная новизна полученных результатов: впервые изучены условия концентрирования и рафинирования меди экстрагентом Acorga 5640, из продуктивного раствора, полученного выщелачиванием актогайской руды, с применением специальной патентованной добавки.

Впервые получены данные по механизму образования комплексных соединений ИК-спектрометрическими исследованиями.

Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов диссертации

По теме опубликован 1 доклад в сборнике Международной конференции, материалы которых охватывают результаты исследовательской работы, соответствуют выводам диссертации и является вполне достаточным для соискателей академической степени – магистра технических наук по специальности «Металлургия».

5. Замечания к работе

По представленной для рецензирования работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. не проведены сравнительные эксперименты по экстракции меди и примесей из продуктивного раствора с применением других экстрагентов;
2. не определены механизмы образования комплексных соединений металлов Acorga 5640 другими физико-химическими методами;
3. не даны точные характеристики специальной добавки, при исследований уменьшения объема третьей фазы.

Заключение и оценка работы

Несмотря на указанные замечания и недостатки, считаю, что диссертационная работа Улдаханова О. соответствуют требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и может быть оценена на «отлично», 95%, а автор заслуживает присуждения ей академической степени магистра технических наук по специальности 6М070900-Металлургия.

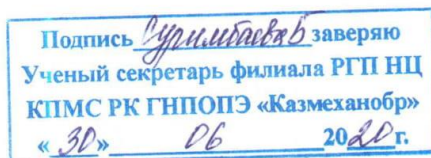
Рецензент

Доктор Ph.D,
старший научный сотрудник
Филиал РГП «НЦКПМС РК»
ГНПОПЭ «Казмеханобр»



Б.Н. Суримбаев

«30» 06 2020 г.



НАЗВАНИЕ:
Изучение примесей при экстракции меди из продуктивных растворов

АВТОР:
Улдаханов Өркен Хамитұлы

ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ:
ИМиПИ

КОЛИЧЕСТВО ПОВТОРНЫХ ПРОВЕРЕК ДОКУМЕНТА:
1

ПРОПУЩЕННЫЕ ВЕБ-СТРАНИЦЫ: 1

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
Кульзира Мамырбаева

ДАТА ЗАГРУЗКИ ДОКУМЕНТА:
2020-06-30 11:11:35

Объем найденных подоби

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся манипуляций в тексте, с целью изменить результаты проверки. Для того, кто оценивает работу на бумажном носителе или в электронном формате, манипуляции могут быть невидимы (может быть также целенаправленное вписывание ошибок). Следует оценить, являются ли изменения преднамеренными или нет.

Замена букв Использование символов из другого алфавита - нечет указать на способ обайти систему, потому следует установить их использование.	12	показать в тексте
Интервалы Количество увеличенного расстояния между буквами. Можно определить является ли расстояние инициальной пробелом, так как исходно слова могут быть написаны слитно.	0	показать в тексте
Микропробелы Количество пробелов с нулевым размером - необходимо проверить спелит ли они по неправильное разделение слов в тексте.	0	показать в тексте
Белые знаки Количество символов, выделенных белым цветом, полужириста, прозерте не используются ли белые символы вместо пробела, созданил слова (в отчете подоби система изменит автоматическая цвет букв в черный, чтобы их сделать незрельны).	0	показать в тексте