

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Рахимбаев Султан Муратбекович

Термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки
медьсодержащих отходов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

УДК 669.334(043)

На правах рукописи

Рахимбаев Султан Муратбекович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации

Термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов

Направление подготовки

7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Научный руководитель

Мамырбаева К. К.

доктор PhD.,

ассистент-профессор

«09» июня 2021 г.

Рецензент

кандидат технических наук

«09» июня 2021 г.

Нормоконтроль

кандидат технических наук

«14» июня 2021 г.

«14» июня 2021 г.

Койжанова А.К.



ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой МПТиТСМ

доктор PhD., канд. техн. наук,

ассоциированный профессор

«14» июня 2021 г.

Чепуштанова Т.А.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой МПТиТСМ
доктор PhD, канд. техн. наук
Челуштанова Т.А.
«03» декабря 2019 г.



ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Рахимбаеву Султану Муратбековичу

Тема: Термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов

Утверждена приказом Ректора Университета № 435-м от «03» декабря 2019г.

Срок сдачи законченной диссертации: 10 июня 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) литературный обзор по переработке медных отходов и отвальных руд;

б) термодинамический анализ медьсодержащих систем;

в) физико-химические исследования медьсодержащих образцов отходов медного казахстанского месторождения.

Перечень графического материала: демонстрационный материал с результатами исследований на 15-20 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 Муканов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. - Алматы, 2005. – Т. 5. - 290 с.

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

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	01.06.2020 г.	
Физико-химические исследования	20.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	20.04.2021 г.	
Заключение	01.06.2021 г.	

Подписи

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

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	К.К. Мамырбаева, доктор PhD., ассистент- профессора		
Нормоконтроль	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук		

Научный руководитель _____ Мамырбаева К. К.

Задание принял к исполнению обучающаяся _____ Рахимбаев С. М,

Дата _____ «03» декабря 2019 г.

АННОТАЦИЯ

Настоящая магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 80 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 13 таблиц. Список содержит 104 наименований.

Цель магистерской работы – термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор и патентный поиск по современным технологиям по переработке медьсодержащих отходов, отвальных руд и забалансовых труднообогатимых руд.

Во второй главе приведены результаты физико-химических исследований проб отвальной руды казахстанского месторождения, термодинамического анализа растворения меди и экспериментов по выщелачиванию меди.

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными фазовыми составляющими являются α -кварц – 20 %, андрадит – 13,5 %, волластонит – 11,6 %. Рентгенофлуоресцентный анализ выявил силикатную природу (53,5 % O, 20 % Si) исследуемой пробы, кроме того было обнаружено значительное содержание алюминия, которые составляют основу кварца, андрадита и волластонита. Содержание основного извлекаемого компонента меди составила 0,189 %. Минералогическим анализом установлено, что сульфидная неокисленная руда представлен густовкрапленной халькопирит-пиритовой рудой. Основной минерал пробы – пирит. Промышленно-ценный минерал – халькопирит, присутствующий в небольшом количестве в плоскости аншлифа – не более 2-3 %.

В работе проведен термодинамический анализ медьсодержащих систем и на основе рассчитанных значений изменения термодинамических характеристик (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) в интервале температур +50 и 50 °C. Расчеты показывают, что реакциями растворения меди наиболее термодинамически возможны в кислых средах.

Определены оптимальные параметры выщелачивания меди из отвалов и оптимальный состав выщелачивающего раствора: число орошений – 400, концентрация серной кислоты – 20 г/дм³, скорость подачи раствора на выщелачивание - 7 дм³/(м²·час), извлечение меди 38 %.

АНДАТПА

Осы магистрлік диссертация тапсырмадан, кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан және әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс машинкаға басылған мәтіннің 80 бетінде баяндалған, 18 сурет, 13 кесте бар. Тізімде 104 атау бар.

Магистрлік жұмыстың мақсаты – құрамында мыс бар қалдықтарды қайта өңдеуді термодинамикалық талдау және физика-химиялық зерттеу.

Диссертацияның бірінші тарауында мыс бар қалдықтарды, үйінді кендерін және баланстан тыс қиын байытылатын кендерді өңдеудің заманауи технологиялары бойынша әдеби шолу және патенттік іздеу келтірілген.

Екінші тарауда Қазақстан кен орнының үйінді кені сынамаларын физика-химиялық зерттеу, Мыстың еруін термодинамикалық талдау және мысты сілтісіздендіру эксперименттерінің нәтижелері келтірілген.

Рентгенофазалық талдау негізгі фазалық құраушылар α -кварц – 20 %, андрадит – 13,5 %, волластонит – 11,6 % болып табылатыны анықталды. Рентгенофлюоресценттік талдау зерттелетін сынаманың силикаттық сипатын (53,5 % O, 20 % Si) анықтады, сонымен қатар кварц, андрадит және волластонит негізін құрайтын алюминийдің айтарлықтай мөлшері анықталды. Мыстың негізгі алынатын компонентінің құрамы 0,189 % - ды құрады. Минералогиялық талдау сульфидті тотықтырмайтын кен тығыз жабылған халькопирит-пирит кендерімен ұсынылатындығын анықтады. Сынаманың негізгі минералы-пирит. Өнеркәсіптік құнды минерал-аншлиф жазықтығында аз мөлшерде болатын халькопирит – 2-3 %-дан аспайды.

Жұмыста мыс бар жүйелерге термодинамикалық талдау жүргізілді және термодинамикалық сипаттамалардың өзгеруінің есептелген мәндеріне (Гиббс энергиясы, энтальпия және энтропия) +50 және -50°C температура аралығында есептеулер мыс еріту реакциялары қышқыл ортада термодинамикалық мүмкін болатындығын көрсетеді.

Мысты үйіндіден шаймалаудың оңтайлы параметрлері және шаймалайтын ерітіндінің оңтайлы құрамы анықталды: суару саны – 400, күкірт қышқылының концентрациясы – 20 г/дм³, шаймалауға ерітіндінің берілу жылдамдығы – 7 дм³/(м²·сағ), мысты алу 38 %.

ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, 4 chapters, a conclusion and a list of references. The work is presented on 80 pages of typewritten text, there are 18 figures, 13 tables. There are 104 names in the list.

The purpose of the master's work is thermodynamic analysis and physico-chemical research of processing of copper-containing waste.

The first chapter of the dissertation provides a literary review and patent search on modern technologies for processing copper-containing waste, bulk ores and difficult off-balance sheet enrichment ores.

The second chapter presents the results of physical and chemical studies of bulk ore samples of the Kazakhstan deposit, thermodynamic analysis of copper dissolution and copper leaching experiments.

Radiophase analysis revealed that the main phase components are α -Quartz – 20 %, andradite – 13.5 %, wollastonite – 11.6 %. X-ray fluorescence analysis revealed the silicate nature of the sample under study (53.5 % O, 20 % Si), as well as a significant amount of aluminum, which forms the basis of quartz, andradite and wollastonite. The content of the main extracted component of copper was 0.189 %. Mineralogical analysis revealed that sulfide Non-Oxidizing ore is represented by tightly coated chalcopyrite-pyrite ores. The main mineral of the sample is pyrite. An industrially valuable mineral-chalcopyrite, which is present in small quantities in the anschliff plane-does not exceed 2 – 3 %.

In the paper, thermodynamic analysis of copper – containing systems was carried out and calculations for the calculated values of changes in thermodynamic characteristics (Gibbs energy, enthalpy and entropy) in the temperature range of -50-50 C indicate that copper dissolution reactions are thermodynamically possible in an acidic environment.

The optimal parameters of leaching of copper from the heap and the optimal composition of the leaching solution were determined: the number of irrigation – 400, the concentration of sulfuric acid 20 g/dm³, the rate of transfer of the solution to the leaching – 7 dm³/(m²*h), copper extraction – 38 %.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	10
1	Современное состояние и перспективы гидрометаллургической переработки медных отвалов и отходов	12
1.1.	Традиционные способы переработки медьсодержащих отходов	14
1.1.2	Совместная (коллективная) флотация	15
1.1.3	Раздельная флотация	15
1.1.4	Гидрометаллургические методы переработки медных отвалов и забалансовых руд и отходов	16
1.1.5	Автоклавное выщелачивание	19
1.1.6	Способ кучного бактериального выщелачивания	21
1.1.7	Перколяционный метод выщелачивания	24
1.1.8	Подземное выщелачивание	25
1.2	Комбинированные способы переработки медных руд	26
1.2.1	Выщелачивание - жидкостная экстракция - электролиз - флотация	28
1.2.2	Выщелачивание — флотация — электролиз	28
1.2.6	Автоклавные процессы	30
2	Экспериментальная часть	33
2.1	Исходные реагенты и образцы проб.	33
2.2	Методика определения металлов в растворах	34
2.2.1	Методика определения меди	34
2.2.2	Методика определения железа	34
2.2.3	Методика определения pH раствора	35
2.3	Физико-химические методы исследования проб	36
2.3.1	Рентгенофлуоресцентный метод анализа	36
2.3.2	Рентгенофазовый метод анализа	37
2.3.3	Петрографический анализ	38
2.4	Термодинамический анализ состояния меди в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе	41
2.4.1	Термодинамический анализ системы медь-железо-сера-вода «Cu-Fe-S-H ₂ O»	41
2.4.2	Термодинамический анализ системы медь-железо-азот-вода «Cu-Fe-N-H ₂ O»	46
2.4.3	Термодинамический анализ системы медь-железо-хлор-вода Cu-Fe-Cl-H ₂ O»	50
2.5	Результаты выщелачивания	55
3	Проведение колонных технологических исследований по выщелачиваемости руды серной кислотой	61
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	72
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОТТИСКИ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ	
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. РЕЦЕНЗИИ	

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается истощение запасов богатых по меди руд, отчего возникает необходимость поиска и внедрения новых способов производства из нетрадиционных источников сырья, таких как: окисленные или бедные сульфидные, хвосты обогатительных фабрик и шлаки цветной металлургии. А потому использование отвалов, хвостов в качестве сырьевых источников с попутным снижением нагрузки на окружающую среду актуальная экологическая и экономическая задачей. Для разных руд, в зависимости от содержания металлов, свойств минералов, климатических условий существуют такие способы как агитационное, автоклавное, перколяционное и подземное выщелачивание. Самыми новыми являются методы по переработке бедного и техногенного сырья гидрометаллургические методы, в том числе кучное и бактериальное выщелачивание.

В медной отрасли Республики Казахстан развитие рудной базы связывается не только с освоением новых месторождений, но и с вовлечением в эксплуатацию ранее неперерабатываемых отвалов некондиционных руд, вскрышных минерализованных пород, потерянных запасов в недрах месторождений, хвостов обогащения, шлаков металлургического производства и т.п. Мировой спрос на рафинированную медь, несмотря на колебание цен на LME, непрерывно растет.

Трудности обработки материала отвалов связаны с их сложным, многообразным и крайне непостоянным минеральным составом; различной степенью окисленности рудной минерализации; тонкой структурой. Известные способы переработки упорных окисленных и смешанных медных руд, содержащих окисленные медные минералы и различные формы сульфидных минералов меди, в основном базируются на выщелачивании окисленных медных минералов серной кислотой.

Актуальность.

Для бедного некондиционного медьсодержащего сырья повсеместное распространение в мировой практике получили геотехнологические способы с кислотным выщелачиванием меди из отвалов или куч и переработкой продуктивных растворов жидкостной экстракцией и электролизом. В Казахстане технология отвального и кучного выщелачивания с переработкой растворов по схеме SX/EW в медно-рудной промышленности находится в стадии становления и развития и может быть широко востребована в ближайшие годы на многих объектах для переработки окисленных, забалансовых руд и на накопленных отвалах существующих рудников. В связи с этим разработка новых современных технологии производства меди из такого вида сырья и внедрению их в производство металлов является актуальной проблемой.

Цель магистерской работы – термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов.

Задачи

- литературный обзор по переработке медных отходов и отвальных руд;
- термодинамический анализ медьсодержащих систем;
- физико-химические исследования медьсодержащих образцов отходов медного казахстанского месторождения;
- исследования по изучению влияния параметров на выщелачивание медьсодержащих забалансовых руд, отвалов и отходов казахстанских медных месторождений;

Новизна. В результате термодинамического анализа в интервале температуры -50 – 50 С медьсодержащих систем установлено:

- присутствие сульфатов, карбонатов в рудном сырье приводит к образованию окисленных малорастворимых соединений меди, область существования катиона меди (II) сужается при росте температуры и находится в довольно узких пределах окислительного потенциала;
- с увеличением температуры наблюдаются смещение областей устойчивости соединений меди.
- рост концентрации углерода, серы и меди сокращает область существования ионов меди – требуется создание рН менее 1;
- устойчивость катионов меди уменьшается с повышением температуры.

Область оксидов почти не зависит от температуры. Причина такого поведения связана с температурной зависимостью ионного продукта раствора. Во-вторых, концентрация растворенных металлических частиц также изменяет различные области стабильности.

Практическая значимость – результаты исследований могут быть применены при гидрометаллургической переработке отвальных руд, хвостов флотации в медной промышленности и в научных исследованиях по проблеме переработки медных руд.

Практическая база выполнения исследований. Диссертационная работа выполнена автором в Сәтбаев Университеті, на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института Metallургии и промышленной инженерии, АО Институт металлургии и обогащения.

Публикация по теме магистерской диссертации:

Набиев Т.С., Рахимбаев С.М. Извлечение меди из хвостов выщелачивания руд Труды Международных Сатпаевских чтений «Современное развитие технологий в обогащении полезных ископаемых и металлургии» Том 1, г. Алматы, 2020, с. 531-534

1 Современное состояние и перспективы гидрометаллургической переработки медных отвалов и отходов.

1.1 Традиционные способы переработки

Физико-химическими исследованиями установлено, что в составе руд содержание меди составляет 0,55 %, основными минералами меди являются малахит, азурит, халькопирит.

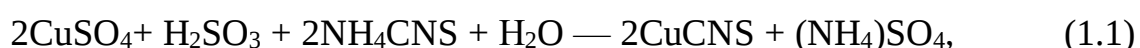
При выборе растворителя, определяющего последующую технологическую схему переработки сырья, необходимо знать химическое действие его на различные соединения меди. Растворы серной кислоты - наиболее распространенный промышленный растворитель в гидрометаллургии меди. Для него характерны достаточная растворяющая способность, дешевизна. Значительную часть серной кислоты рядом способов можно регенерировать в процессе осаждения меди из растворов. Для сырья с повышенным содержанием основных породообразующих минералов (кальцита, известняка, магнезита и т. д.) применять сернокислые растворы не целесообразно, поскольку в этом случае резко возрастает расход растворителя.

Металлургами Чили для переработки окисленных руд предложена технология, основанная на использовании солянокислых растворов. Хлориды железа, образуемые при вскрытии пустой породы, способствуют выщелачиванию меди, особенно из ковеллина и халькозина. По этой схеме руду крупностью -9,5 + 6,4 мм (выход фракции 58-64 %) обрабатывают при аэролифтом перемешивании в течение 48 ч до конечной кислотности $\text{pH} = 2,5$. При этом извлекается 82 % меди, а раствор содержит 22-26 г/дм меди, 2,5 г/дм железа, 1,8-4,8 г/дм³ алюминия. Примеси осаждают молотым известняком при контролируемой кислотности и аэрации пульпы. Технология пригодна для руд с пониженным содержанием известняка. Достоинства ее - невысокий расход реагентов, незначительные капитальные затраты, возможность механизации.

Другим методом, известным с прошлого века является, тиосульфатное осаждение меди из кислых растворов. Тиосульфат натрия используют для селективного выделения меди из кислых растворов различных гидрометаллургических технологий. Технологическая оценка процессов кучного тиосульфатного выщелачивания меди, выполненная специалистами института «Среднеазнипромцветмет», и укрупненные испытания выявили возможность совместного извлечения всех металлов из окисленных руд и хвостов обогащения сульфидных руд, устойчивость тиосульфатных растворов к окислению. Кроме того, был исследован процесс выделения меди из сульфатных растворов с концентрацией меди (0,02-0,5)М, железа до 0,5 М, серной кислоты до 0,2 М раствором тиосульфата натрия концентрацией 2М. Осаждение при температурах (273-373) К вели в термостатированном стеклянном сосуде, интенсивность перемешивания составляла 300 об/мин. Расход тиосульфата, обеспечивающий извлечение меди в осадок 99,9-99,99 % при температуре

355-370 К составлял 1,5-1,8 моля тиосульфата на 1 моль меди. При оптимальных условиях содержание меди в осадке составляло около 60 %. Содержание элементарной серы возрастало с увеличением расхода тиосульфата и температуры осаждения и составляло (5-15) %. Железо, если оно присутствовало в растворе, незначительно соосаждалось с медью. В условиях опытов содержание железа в осадке не превышало 0,22 %. Растворимые продукты реакции представлены преимущественно сульфатом натрия и серной кислотой. При температуре менее 330 К кислота не образуется; при (343-373) К ее выход составлял (0,4-0,6) моля на 1 моль осажденной меди.

Технология осаждения меди цианидами из кислых и нейтральных растворов в присутствии восстановителей с последующей обработкой осадка щелочью основана на следующих реакциях:



Из руды в кек, содержащий 80 % меди, извлекается 91-93 % меди. Степень регенерации растворителя 97 %. Расход натриевой щелочи при регенерации цианида не превышает 0,65 кг на 1 кг извлекаемой меди. Для повышения извлечения меди необходима тщательная промывка остатка от выщелачивания. Позднее было предложено осаждать медь цианистой кислотой и сернистым газом при $\text{pH} > 4$ и $t > 100^\circ\text{C}$. Этот процесс пригоден для переработки растворов от выщелачивания руды, огарков, скрапа. Он более экономичен, чем цементация или электроосаждение.

Цианид меди практически не растворим в серной кислоте, что обеспечивает полное извлечение металла. Осадок после промывки и сушки обрабатывают водородом при температуре 300-400 °С получая порошок меди, содержащий 99,8 % меди, и регенерируя цианистую кислоту:



Цианидные растворители позволяют эффективно перерабатывать весьма бедные материалы при обычной температуре; они селективны, эффективны и имеют высокую степень регенерации. При использовании цианидных схем невысоки капитальные и эксплуатационные затраты. Однако для цианидных реагентов характерны высокая токсичность; образование с воздухом взрывчатых смесей в широком интервале концентраций (6-41 % HCN), определяющее применение специального оборудования; необходимость низкой температуры (5-10 °С) при их хранении, а также развитой системы вентиляции

и утилизации газовых потоков. Все это сдерживает их применение в гидрометаллургии меди.

При переработке медных руд и концентратов применяются технологические схемы, различающиеся используемыми методами извлечения металла из руды, методами извлечения металла из растворов выщелачивания, способами разделением твердой и жидкой фаз, организацией потоков фаз, правилами компоновки операций и т. д. Совокупность и последовательность методов зависит, в первую очередь, от минерального состава меди в руде, содержания меди в руде и постоянства состава вмещающих минералов и пород руды. Для сложных по составу руд, например для комплексных и труднообогатимых медных руд, применяется разделение руды на технологические сорта с использованием для обогащения и извлечения из каждого сорта оптимальной для его вещественного состава технологической схемы.

Переработка медных руд и концентратов ведется по чисто гидрометаллургической технологии (процесс выщелачивания), либо по флотационной технологии, либо по комбинированным схемам.

1.1.1 Совместная (коллективная) флотация

Совместная (коллективная) флотация окисленных и сульфидных минералов с предварительной сульфидизацией поверхности окисленных минералов проводится только при незначительной степени окисления руды, при содержании окисленных минералов в руде до 30 %, в этом случае руда относится к технологическому типу сульфидных. Использование коллективной флотации для смешанных руд (содержание окисленных минералов от 30 % до 70 %) приводит к получению коллективного концентрата низкого качества, проблемам его переработки, сложным схемам флотации и невысокой степени извлечения меди.

Низкие технологические результаты коллективной флотации определяются различными флотационными свойствами окисленных и сульфидных минералов меди и, соответственно, невозможностью сочетания одновременно оптимальных условий для флотации окисленных и сульфидных минералов меди. В известных примерах применения коллективной флотации содержание окисленных минералов меди в продуктах, поступающих на флотацию, небольшое (сульфидный технологический тип руды). Например, на фабрике «Нчанга» в Замбии (содержание меди в руде 4,7 %, окисленных минералов 25 %), на комбинате «Медет» в Болгарии (содержание меди 0,4 %, окисленных минералов 20 %). Использование коллективной флотации для переработки смешанных руд Удоканского месторождения дает извлечение меди 75 %. Кроме того, вследствие нестабильности содержания окисленных минералов в Удоканских рудах возникают серьезные сложности с управлением подачей сульфидизатора - сернистого натрия, избыток или недостаток которого

приводит к значительному ухудшению флотуемости минералов меди и к потерям не только окисленной, но и сульфидной меди.

1.1.2 Раздельная флотация

Различный характер сростков и вкрапленности сульфидов и оксидов меди, различные флотационные свойства и склонность окисленных минералов к переизмельчению привели к широкому использованию для переработки смешанных руд раздельной флотации окисленных и сульфидных минералов (фабрики «Банкрофт», «Камото», «Кристмас»). Схемы циклов флотации обычно просты, поскольку флотируемость окисленных минералов и вторичных сульфидов меди, особенно ковеллина, резко ухудшается при длительной циркуляции их в процессе. По этой технологии получают медные концентраты более высокого качества в том случае, если руда не содержит труднообогатимые минералы. Раздельную флотацию для окисленных и сульфидных минералов меди предложено использовать и для Удоканских медных руд.

Было установлено, что из смешанной и отдельных проб окисленной руды (с содержанием меди в виде хризоколлы до 0,05 %) можно получить бедные хвосты рудной флотации, содержащие ~0,1 % меди путем увеличения продолжительности флотации и расхода реагентов. С увеличением содержания меди в виде хризоколлы до 0,1 % потери ее в хвосты рудной флотации увеличиваются от 0,11-0,12 % до 0,20-0,22 %, а при увеличении содержания хризоколлы в руде до 0,31 % флотация неэффективна. Удовлетворительные результаты обогащения руды достигнуты по методу проф. В. Я. Мостовича. По мере возрастания степени окисления с 83 % до 96,4 % и одновременного увеличения содержания меди в виде хризоколлы от следов до 0,14 % повышаются потери меди в хвостах контрольной флотации и в хвостах дофлотации, общее извлечение меди снижается с 81,28 % до 70,78 %.

Организация флотации промпродуктов в отдельном цикле позволяет выделить часть трудно флотируемой окисленной меди в отдельный продукт (хвосты дофлотации) для возможного доизвлечения ее гидрометаллургическими методами.

Переработка небогатых смешанных руд, труднообогатимых руд, содержащие плохо флотируемые минералы меди или минералы породы, исключают возможность селективного отделения их от медных минералов флотационным обогащением, сложна и дает низкие технологические результаты.

1.1.3 Выщелачивание серной кислотой

Для извлечения меди из такого сырья используют выщелачивание. Для окисленных минералов - серной кислотой, для сульфидных минералов - сернокислым железом $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с регенерацией его бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* в ходе выщелачивания. Химическое или сернокислое выщелачивание применяется для извлечения меди из руд, содержащих более

70 % меди, представленной окисленными минералами. Бактериально-химическое выщелачивание эффективно в тех случаях, когда сульфидными минералами представлено более 70 % меди, а окисленными менее 30 %. Необходимым условием успешного бактериального выщелачивания является эффективная аэрация дробленной горной породы.

1.1.4 Способ кучного бактериального выщелачивания

Способ кучного бактериального выщелачивания, применяемый в промышленности, имеет недостатки, основным из них является его чрезмерная продолжительность, которая обусловлена низкой активностью бактерий, малой степенью их адаптации, заиливанием орошаемых участков, ионным составом выщелачивающих растворов и т. п. В значительной мере процесс замедляется паузами в орошении, которые вызваны необходимостью просушки руды с целью обеспечения воздухом бактерий в рудной массе. Последовательно изменяющиеся условия влажности и аэрации затрудняют развитие микроорганизмов, их количество в руде колеблется, то снижаясь, то возрастая.

В статье описаны исследования по интенсификации процесса бактериального выщелачивания путем оптимизации условий развития бактерий. В работе используются бедные и отвальные сульфидные руды. Медь выщелачивается двумя способами с паузами в орошении и без пауз с непрерывным орошением и аэрацией. В выщелачивании меди участвовали автотрофные бактерии *Th. Thiooxidans* и *Th. ferrooxidans*, выделенные из руд и рудничных вод изучаемых месторождений. Опыты велись на укрупненной лабораторной установке. Дробленую руду (300 кг) засыпали при послойном смачивании в емкости установки, подкисляли до $\text{pH} = 3,5$, засевали бактериями и орошали растворами с $\text{pH} = 2$. Контроль за процессом вели ежедневно, измеряя pH на приборе $\text{pH} 340$ и определяя железо комплексонометрическим методом с трилоном Б, а медь — атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре.

Сопоставление результатов экспериментов показало преимущества разработанного способа кучного непрерывного выщелачивания: расход H_2SO_4 в 1,5 - 2,0 раза ниже, период адаптации бактерий в руде в 2 раза короче, а их количество на 2-3 порядка выше.

Для повышения эффективности бактериального выщелачивания необходимо непрерывное культивирование микроорганизмов за счет непрерывного орошения материала, постоянной подачи воздуха в систему, а также поддержания температуры руды и растворов в пределах 18-28 °С. Активные бактерии развиваются непосредственно в рудном отвале, используя в качестве источника энергии сульфиды. При этом сокращается продолжительность кучного выщелачивания меди в 5-6 раз, существенно снижается расход серной кислоты, исключается необходимость строительства прудков-регенераторов.

Степень влияния бактерий изменяется от максимума к минимуму в следующей последовательности: сульфидная, смешанная, окисленная руда.

Микробиологические исследования на действующих установках кучного и подземного выщелачивания показали, что как в растворах, так и в рудной массе количества имеющихся бактерий (около 10 клеток/мл) недостаточно для обеспечения активных процессов окисления сульфидов и оксида железа (II). Наиболее значительным фактором, снижающим активность бактерий, является понижение температуры (до 6-15 °С) и снижение биомассы клеток при цементации и сгущении на 2-3 порядка. В то же время исследованиями установлено, что культура бактерий при концентрации 10 кл/мл способна активно окислять сульфид железа даже при +5 °С. Практически столь высокую концентрацию можно обеспечить регенерацией хвостовых растворов. Но в условиях пониженных температур и быстрой циркуляции растворов через прудки-накопители этот процесс малоэффективен. Подогрев 3-5 тыс. м³ раствора нереален из-за высоких энергетических затрат.

Более эффективным является выращивание высококонцентрированной биомассы бактерий тионовой группы в культиваторах с последующим внесением их в рудную массу.

Перевод металлов в раствор является первой частью гидрометаллургической схемы. Второй, не менее важной, частью является его выделение из раствора, чаще всего из бедного. Наиболее простым способом выделения меди является ее цементация на железе. Для выделения меди из растворов кучного и подземного выщелачивания институтом «Унипромедь» разработан и внедрен барабанный цементатор, позволивший в десятки раз, по сравнению с желобами, увеличить скорость цементации. Пульпа цементной меди в этом случае поступает в сгустители и вертикальные отстойники. Обезвоживание и сушка может производиться в центрифугах, фильтр-прессах или в специально приготовленных для этих целей «прудках». Полученная цементная медь содержит 70-80 % Cu и перерабатывается на медеплавильном заводе. Однако из-за дефицитности железной стружки и низкого качества цементной меди процесс малоперспективен.

Особое значение имеет технология переработки окисленных руд, разработанная фирмой Харлан Металз Ко. Отличительная ее особенность - применение несложного оборудования, компактность, мобильность и высокая производительность. Продолжительность цикла переработки руды до конечной продукции составляет около 4 ч.

Руду, в которой не менее 2 % Cu (других составляющих не более: 5 % Fe_{раст}, 5 % CaO_{акт}, 20 % Al₂O₃, 80 % SiO₂, 1% Cl, Zn, Sb, 0,1 % Pb, Mo, 0,02 % F), дробят до крупности -6,35 мм и подвергают выщелачиванию отработанным электролитом, содержащим 8-9% H₂SO₄, 15 г/дм³ меди, при 43-54 °С (Ж:Т =1:1) и интенсивной восходящей перколяции раствора. Через 40-90 мин содержание меди в растворе достигает 25-45 г/дм³. Пульпу фильтруют, а раствор направляют на электролиз.

Электролиз проводят в ваннах особой конструкции при напряжении 6,25-8 В и плотности тока 1350-2700 А/м² (меньшее значение плотности тока поддерживается в начале процесса).

Используемую воду предварительно очищают от хлора, фтора, кальция, магния. В растворе поддерживают определенную концентрацию ионов алюминия, присутствие которых ускоряет осаждение меди.

Вредное влияние железа устраняют добавкой четырехнатриевой соли этилендиаминовой тетрауксусной кислоты (3,44 г на 1 г Fe^{3+} при $\text{pH} = 4-5$) или фосфорной кислоты (5,54 мл 85 %-ной кислоты на 1 г Fe^{3+}).

При использовании кислот со слабыми окислительными свойствами (уксусной, соляной) обязательным условием для эффективного растворения меди будет наличие окислителя (кислорода, перекиси водорода, соли трехвалентного железа). Бобов С.С., Самойленко В.Н. подтверждают положительное влияние хлорид-ионов на процесс электроосаждения меди. Высокая скорость растворения меди в растворах соляной кислоты обусловлена образованием более прочных комплексов, большей подвижностью хлор-ионов, выраженным автокаталитическим влиянием образующегося хлорида мед. В азотной кислоте медь растворяется с большей скоростью без внешних окислителей. Крупность породы, выводимой в отвал, не регулируется, при кучном выщелачивании руду предварительно дробят. Количество отрабатываемого материала в отвалах гораздо больше, чем руды в кучах.

Расход серной кислоты на выщелачивание медьсодержащего материала определяется минеральным составом руды и наличием в руде кислотопотребляющих пород и колеблется от 2-4,4 кг (Инспирейшн, Мангула), 2-8 кг (Уид Хайте) до 15 кг на кг меди (Зонтели). Выщелачивание осуществляют подземным, кучным (отвальным) или чановым методом (перколяционным или агитационным).

1.1.5 Кучный метод выщелачивания

Большое распространение получил кучный метод выщелачивания, как дешевый и обеспечивающий удовлетворительное извлечение меди как из окисленных, так и из сульфидных минералов меди. Кучное выщелачивание, в основном, используют для извлечения меди из бедных, забалансовых руд и отвалов вскрышных пород. Кучное выщелачивание меди из отвалов, вскрышных пород и вновь складироваемых куч является наиболее освоенной технологией извлечения меди, в том числе и в присутствии микроорганизмов. Широко распространено выщелачивание в отвалах, так извлекают медь на рудниках "Эсперанца", "Хино" в США.

Большой опыт накоплен при эксплуатации установок кучного выщелачивания на Коунрадском руднике и Николаевском рудниках.

Кучным методом выщелачивают медь на рудниках «Багдад Коппер», «Алум Крик», «Сильвер Белл», «Бингэм Каньон» в США, «Кананеа» в Мексике. Выщелачивание в отвалах и кучное выщелачивание имеют не только много общего в организации процесса, но и ряд принципиальных отличий, основные из которых систематизированы ниже:

Таблица 1 - Объем руды в отвалах и кучах

	В отвалах	В кучах
Объем руды, тыс. т.	$5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^6$	100-600
Содержание Cu в сырье, %	0,1-0,3	0,3-2,0

Крупность породы, выводимой в отвал, не регулируется, при кучном выщелачивании руду предварительно дробят. Количество отрабатываемого материала в отвалах гораздо больше, чем руды в кучах.

В настоящее время отвалы транспортируют или на площадку из пород с высокой механической прочностью и водонепроницаемостью (скальные породы типа базальта), или на специально подготовленные площадки. Отвалы складировются таким образом, чтобы обеспечить одну или две точки для сбора раствора, при рациональном использовании рельефа местности. Еще более тщательно готовят площадку и основание куч: необходимы не только прочная опора и эффективный дренаж раствора, но и доступ воздуха в слой руды.

Для орошения куч применяют три способа. При первом на поверхности кучи создают прямоугольные неглубокие прудки-отстойники. Выщелачивающие растворы закачивают в эти прудки размером 18х18 м и глубиной 0,46-0,61 м (Сильвер Белл, США) и заполняют до тех пор, пока содержание меди в продуктивном растворе не снижается менее установленного предела ($0,5 \text{ г/дм}^3$), а затем начинают просушку. Второй способ орошения - разбрызгивание через форсунки. По этому способу выщелачивающий раствор по распределительному пульповоду из нержавеющей или пластиковых труб подают к форсункам. Зоны орошения из форсунок должны перекрывать друг

друга. Потери воды при этом способе меньше, чем при прудковом заполнении. Увеличивается и извлечение меди. При третьем способе по всей поверхности отвала бурят вертикальные скважины на расстоянии 3 м или 7,6 м. В скважину на глубину 12 м опускают полиэтиленовые трубы диаметром 10 см с отверстиями диаметром 12 мм через 0,3 м.

Для извлечения меди на руднике Залдивар (Чили) используют кучное выщелачивание и выщелачивание из отвалов с последующей жидкостной экстракцией и электрохимическим извлечением на месте.

Дробленую руду штабелируют в кучи высотой 6-10 м, а раствор пропускают через них. Сульфидную руду выщелачивают отдельно, причем первую — соляной кислотой, а последнюю — биологическим выщелачиванием с использованием бактерий, присутствующих в руде.

В качестве выщелачивающих растворов обычно используют хвостовые растворы цементационных или экстракционных установок. Норма орошения обычно составляет 10 дм³/ч на 1 м² поверхности кучи при скорости подачи от 0,08 до 2,2 м³/с (в среднем 0,1 м³/с). Длительность движения растворов через толщу кучи зависит от ее высоты. Так при высоте кучи 30 м раствор дренируется через всю ее толщу за 2-3 дня, при высоте 76 м за 3-4 дня, 91 м - за 6 дней и при высоте 120-150 м - за 12 дней.

На Кальмакырском месторождении создан участок кучного выщелачивания с отсыпкой 3,6 млн т смешанных медных руд на специально подготовленное основание. В качестве метода переработки руд использовалось сернокислотное орошение с цементацией меди железным скрапом.

Если растворы проходят через кучу медленно, то горная масса имеет низкую проницаемость, что снижает извлечение меди. При быстром выводе растворов снижается их температура, происходит вымывание биомассы при бактериально-химическом выщелачивании, а некоторые участки оказываются вне зоны орошения. При снижении проницаемости кучи рекомендуется периодическое рыхление горной массы, особенно на поверхности кучи.

Температура растворов колеблется от 7-8 °С зимой до 30-35 °С летом (при круглогодичном химическом выщелачивании). При бактериально-химическом выщелачивании процесс проводится периодически только в летнее время, когда температура растворов составляет около 20-25 °С.

Суммарное извлечение меди при кучном выщелачивании за 3-4 года может составить от 50 % до 90 % в зависимости от минерального состава руды и условий выщелачивания. За первый год выщелачиваются окисленные минералы меди и извлечение ее составляет более 20-30 %; во второй год эксплуатации извлечение меди составляет 15 %; в третий - 10 %, когда окисляются и выщелачиваются сульфидные минералы меди. Сравнительный расчет технико-экономических показателей по вариантам извлечения меди кучным выщелачиванием и комбинированным - с отдельной переработкой фракции -1 мм агитационным и фракции +1 мм кучным выщелачиванием - показал повышенные эксплуатационные расходы по комбинированной схеме с достижением по ней небольшого преимущества — извлечение меди в растворы

выше на 2%, что не оправдывает превышение расходов. Средняя интенсивность выщелачивания меди из недробленых руд составляет в год: из особо "упорных" халькопиритовых и борнитовых руд – около 5 %:

1. из смешанных руд, содержащих наряду с оксидами от 50 до 80 % первичных и вторичных сульфидов меди, - 10 %;

2. из смешанных руд, содержащих только окисленные минералы и вторичные сульфиды меди (халькозин), - около 20 %;

3. из окисленных руд, содержащих 80-90 % окисленных минералов меди, - до 40-50 %.

Переработка руды в процессе кучного выщелачивания на руднике "Залдивар" в Чили включает 4 основные стадии. Рядовую руду из карьера дробят на 3 последовательных стадиях дробления до размера приблизительно 5 мм. Последняя из этих стадий является особенностью Залдивара: в ней используется третичное дробление с промывкой водой для удаления мелочи, которая осложняет выщелачивание, образуя непроницаемое наслоение куч. Владелец рудника концерн Оутокумпу также предоставил собственную передовую технологию для проекта, включающую установку смесителя-отстойника VSF с вертикальным плавным течением. Дробленую руду штабелируют в кучи высотой 6 — 10 м, а раствор пропускают через них. Сульфидную руду выщелачивают отдельно, сначала — серной кислотой, а затем — биологическим выщелачиванием с использованием бактерий, присутствующих в руде. Время выщелачивания до 150 дней для оксидной руды и до 500 дней для сульфидной руды. Богатый раствор, содержащий растворенную медь, направляют на жидкостную экстракцию, затем на электрохимическое извлечение, материал для выщелачивания из отвалов складывают в штабели, выщелачивание, как ожидается, начнется на 8-й год работы. Жидкостная экстракция и электрохимическое извлечение представляют собой замкнутый процесс, при проведении которого не происходит газовых выбросов и сброса сточных вод.

Недостатком кучного метода выщелачивания является длительность его осуществления (при большой крупности), невысокое извлечение и малоприемлемость для стран с холодным климатом.

1.1.6 Перколяционный метод выщелачивания

К чановому относят перколяционный метод выщелачивания минералов меди. Однако механизм этого процесса более близок к кучному выщелачиванию - просачивание раствора через руду, с той только разницей, что объем руды при перколяционном выщелачивании ограничен объемом огромных чанов. Преимущества перколяционного выщелачивания - отсутствие тонкого измельчения, небольшой расход кислоты, растворение меньшего количества пустой породы и высокая концентрация меди в растворах. Время

выщелачивания в перколяторах зависит от состава минералов, крупности руды и составляет от 40 часов до 9 суток, например, на заводе «Чукикамата» в Чили (крупность 10 мм, время 40-60 часов), на заводе «Инсперейшен Консолидейтед Коппер» в США (крупность 10 мм, время выщелачивания окисленных минералов меди 4,5-9 суток).

Выщелачивание смешанных руд в чанах с перемешиванием используют в основном в комбинированных схемах, чаще с сульфидной флотацией, так как выщелачивание сульфидных минералов руды при нормальных температуре и давлении происходит медленно. Растворение окисленной меди здесь по сравнению с перколяцией идет значительно быстрее (примерно в 100 раз) и заканчивается в течение 0,5-2 часов. Объем аппаратуры, необходимый для выщелачивания, уменьшается в 80-100 раз. Чановый метод выщелачивания с перемешиванием применяют для извлечения окисленных минералов меди из смешанных руд с содержанием более 1,0 % меди (на обогатительных фабриках «Инсперейшен», «Твин Бьюте», «Лейкшор»), из концентратов с содержанием 10-15 % окисленной меди («Нчанга»), из шламистых окисленных медных руд, из шламов, выделенных при классификации руды и непригодных для переработки другим способом, а также из хвостов обогащения смешанных медных руд («Чингола», «Моренси»).

Для оценки возможности выщелачивания меди из удоканских руд в институте "Унипромедь" были изучены 3 пробы руд. Так, в пробе 1 основным минералом являлся малахит, растворение которого определяет параметры выщелачивания меди. Отличительной особенностью пробы 2 являлось наличие двух медьсодержащих минералов: малахита и брошантита примерно в равных количествах. В пробе 3 наряду с брошантитом и малахитом в почти равном количестве с последним присутствовала хризоколлa. Исследования по выщелачиванию проведены на руде крупностью -3 +1 мм при загрузке в перколяторы. Выщелачивание вели серноокислыми растворами без внесения бактерий. Медь в брошантите находится в виде CuO , который в водных растворах серной кислоты растворяется в 2-4 раза медленнее, чем малахит. Хризоколлa является более упорным для выщелачивания минералом, чем малахит, в разбавленных серноокислых растворах. Дж. Д. Сюлливаном было предположено и позднее подтверждено, что основной причиной малой скорости растворения хризоколлы, особенно в более крепких по серной кислоте растворах, является экранирование поверхности минерала продуктом реакции — коллоидной кремниевой кислотой.

Для исключения отрицательного влияния этого продукта оказалось целесообразным использовать добавки веществ, в том числе природных, которые образуют растворимые комплексы с кремнием и легко удаляются с поверхности минерала в жидкую фазу. Методом вращающегося диска определено, что скорость растворения меди из хризокольного образца можно увеличить в 1415 раз без наложения других интенсифицирующих факторов (концентрационных, температурных). Небольшие количества органических добавок также благоприятно влияют на процесс растворения хризоколлы: на

поверхности образцов не обнаружена блокирующая пленка, и скорость растворения увеличилась. Результаты перколяционного выщелачивания представленных проб показали следующее.

На пробе 1 при многосуточной обработке слабым раствором серной кислоты среднесуточное извлечение меди составило 0,942 %, а при увеличении кислотности в 2 раза среднесуточное извлечение меди составило 1,366 %, при этом расход кислоты возрос. Медь из пробы 1 практически полностью извлекается за 250 суток при малом расходе кислоты. Следовательно, эта руда наиболее перспективна для выщелачивания.

На пробе 2 извлечение меди за 250 суток составило только 45 %. На этой пробе после 400 сут было проведено цикличное орошение руды ударной (т.е. повышенной) дозой серной кислоты. Цель этой операции — "обновить" поверхность минералов, глубоко не затрагивая порообразующие минералы. В результате такого приема извлечение меди возросло до 80 % за 600 сут.

На пробе 3 извлечение меди за 250 суток достигло 35 %. Для интенсификации процесса выщелачивания руд, содержащих хризоколлу, был изменен режим после 400 сут и применено дозирование реагента, образующего растворимые комплексы с кремнием: степень перевода меди в раствор возросла к 600 сут до 92 %.

Анализ полученных результатов позволяет констатировать:

- руды, представленные малахитом с включениями брошантита, вполне удовлетворительно могут выщелачиваться слабыми сернокислыми растворами;
- руды, сочетающие в себе в близких соотношениях минералы малахит и брошантит, достаточно интенсивно выщелачиваются сернокислыми растворами при цикличном изменении их кислотности;
- руды более сложного минерального состава (малахит, брошантит, хризоколла) требуют при выщелачивании специального ионного состава сернокислых растворов.

На основании первоначальной оценки выщелачиваемости руд при различном количественном соотношении окисленных минералов меди можно заключить, что имеются перспективы применения геотехнологического (перколяционного, чанового) метода переработки данного сырья, в том числе и для окисленных медных руд.

1.1.7 Подземное выщелачивание

Обработка месторождения методом подземного выщелачивания (ПВ) имеет следующие преимущества: низкая себестоимость, несравненно меньший ущерб, наносимый окружающей среде в результате исключения из технологической цепи отвалов, хвостохранилищ, карьеров, большого количества загрязненной воды, воздуха и других факторов; уменьшение до полного устранения тяжелого труда горнорабочих; возможность широкого применения автоматизированных систем ведения процесса ПВ и быстрая окупаемость, но не обеспечивает достаточного извлечения меди из руды, используется для извлечения металлов из бедных забалансовых руд и из заброшенных участков при подземной добыче богатых руд, добыча которых нерентабельна. Известно применение подземного выщелачивания на руднике «Огайо» в США (содержание сульфидной меди 0,3 %), на руднике «Бьют» в США, рудниках «Биг Майк», «Бор», «Майами», «Олд Рэлайэбл», «Сан Даминго» и др.

Различают естественный и искусственный режимы выщелачивания. В первом случае медь извлекается под действием продуктов окисления пирита, находящихся в водах естественного притока. Искусственное орошение отличается прежде всего тщательной подготовкой состава исходного раствора, его распределение по обрабатываемому участку, организованной системой сбора медьсодержащего раствора, а также обеспечением условий для жизнедеятельности бактерий. Для успешного применения подземного выщелачивания необходимо:

- 1) отсутствие вмещающих пород основного характера;
- 2) плотность окружающих пород;
- 3) пористость рудного массива;
- 4) присутствие меди в сравнительно легко извлекаемых формах;
- 5) достаточное количество пиритсодержащих пород;
- 6) многократная циркуляция раствора без существенного его загрязнения примесями;
- 7) наличие запасов дешевой воды.

Для выделения меди из растворов выщелачивания при переработке окисленных и смешанных руд используют электролиз, цементацию железом, сорбцию на ионообменных смолах, жидкостную экстракцию с последующим электролитическим осаждением, осаждение известью в виде гидроксида меди или сернистым натрием в виде сульфидов меди.

Как правило, непосредственное обогащение смешанных руд приемами флотации не обеспечивает высокое извлечение меди в концентрат. Для их переработки используют комбинированные методы. Для повышения извлечения при переработке смешанных медных руд, руд сложного состава и упорных руд используют комбинированные технологические схемы, включающие различные методы извлечения меди из руды и из растворов выщела-

чивания. Основные комбинированные схемы обогащения и гидрометаллургии, применяемые для переработки смешанных медных руд, приведены ниже.

1.2 Комбинированные способы переработки медных руд

1.2.1 Выщелачивание - жидкостная экстракция - электролиз - флотация

По этой схеме можно перерабатывать некарбонатные руды с различной степенью окисленности. В схеме учитывается различие флотационных свойств окисленных и сульфидных минералов меди, обеспечивается высокое извлечение меди из окисленных минералов серной кислотой, создаются оптимальные условия для флотации сульфидных минералов с получением более качественного флотационного сульфидного концентрата. Технология использовалась на медном комбинате «Твин Бьюте» в США для смешанных руд с содержанием 0,61 % меди с 1979 г., на СП «Эрденет» (Монголия) с 1997 г.

Для интенсификации процесса электроэкстракции возможно применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), исследование механизмов воздействия которых на осаждение меди рассмотрено в работах. Содержание железа, в основном трехвалентного, в растворах выщелачивания, идущих на экстракцию, должно быть невелико. Одним из перспективных методов очистки растворов (сернокислых) от железа является ионнообменный способ с использованием селективных к железу карбоксильных катионитов. Эффективное использование процесса возможно только в том случае, если железо в растворе находится в виде Fe (III).

1.2.2 Выщелачивание - флотация - электролиз

Комбинированная технология включает: сернокислотное выщелачивание основной части окисленной меди с электролитическим выделением ее из сернокислых растворов без очистки их от железа; флотацию сульфидной меди в сульфидный концентрат, сернокислотное довыщелачивание оставшейся меди из хвостов флотации с экстракционным извлечением ее из растворов выщелачивания и с последующим электролитическим выделением ее из реэкстракта. Исходный концентрат, содержащий, %: 21,8 Cu (в том числе окисленной - 10,7); 8,0 Fe; 32,1 SiO₂, 4,4 Al₂O₃; 7,8 S (в том числе сульфатной - 0,9); 2,32 K, Na; 0,32 Zn 0,15 Ni — выщелачивали отработанным электролитом (20 г/дм³ Cu, 30 г/дм³ H₂SO₄) при поддержании определенного pH пульпы, при pH = 3-3,1 окисленная медь выщелачивается более чем на 90 %, а железо — незначительно. Хвосты флотации, содержащие 5,2 % Cu_{общ} (в том числе 4,2

% окисленной), после сгущения (Ж : Т = 1 : 1) поступали на выщелачивание меди. Выщелачивание проводили серной кислотой с добавлением (для вскрытия сульфидной меди) диоксида марганца при рН = 1,0. Расход серной кислоты 92 %-ной на 1 т хвостов составил 140 кг. Извлечение меди в раствор на этой операции — 92 %, выход кека — 89 %. Для селективной экстракции меди из растворов выщелачивания применяли 30 %-ный раствор бенофенон оксима (АБФ) в керосине. Экстракцию - реэкстракцию меди проводили в ящичных горизонтальных экстракторах производительностью по сумме фаз 200 л/ч. При полупромышленных испытаниях комбинированной технологии переработки извлечение меди в катодную составило ~ 62,1 %, а в качественный сульфидный концентрат ~ 36,6 %.

1.2.3 Флотация - выщелачивание — сорбция.

По этой схеме сначала производят извлечение сульфидных минералов из руд флотацией, а из хвостов флотации окисленную медь выщелачивают серной кислотой. Возможно использование коллективной флотации и дальнейшее доизвлечение из хвостов флотации окисленных минералов. Растворенная медь сорбируется ионообменной смолой, после отделения которой от пульпы и регенерации получают раствор, пригодный для получения катодной меди путем электролиза с нерастворимыми анодами.

Наиболее полно требованиям извлечения меди из пульп отвечают макропористые хелатообразующие аминокарбоксильные сорбенты (амфолиты), синтезированные на основе полистирола и дивинилбензола (ДВБ). При сравнении испытанного ранее полифункционального амфолита АНКБ-10 и синтезированных в последние годы в НПО «Пластмассы» полифункционального амфолита АНКБ-35 и монофункционального амфолита АНКБ-50, обладающих более высокой емкостью по меди, установлено, что лучшими кинетическими свойствами обладают АНКБ-35 и АНКБ-10. Скорость поглощения меди на монофункциональном амфолите АНКБ-50 замедлена. Использование различных модификаций исходного сополимера при синтезе АНКБ-50 не улучшило кинетику сорбции меди. Емкость амфолита АНКБ-35 по меди, никелю, кобальту, цинку и железу во всем исследованном интервале рН выше, чем у АНКБ-10, а максимумы емкости смещены в более кислую область, что объясняется более высоким содержанием в амфолите АНКБ-35 иминодн- ацетатных групп, которые образуют более устойчивые комплексы, чем аминокислотные, аминные и карбоксильные группы. На емкость, кинетические свойства, удельный объем и механическую прочность амфолитов существенно влияет содержание в исходном сополимере сшивающего агента (ДВБ) и порообразователя (изооктана). При увеличении содержания ДВБ и порообразователя емкость амфолита по меди уменьшается. Механическая прочность с увеличением количества порообразователя снижается. Для технологических целей наибольший интерес представляет

сорбент с высокой объемной обменной емкостью, механической прочностью и скоростью достижения равновесия. Наиболее полно данным требованиям отвечает амфолит АНКБ-35, синтезированный на сополимере с содержанием 10 % ДВБ и 80 % изооктана.

Выполненные по результатам исследований технико-экономические расчеты показали, что наиболее перспективной является схема с выделением и сорбционной переработкой промпродукта. Она позволяет в 4-6 раз сократить объем гидрометаллургического передела по сравнению с сорбционной переработкой всей руды или всех хвостов флотации, на 5-7 % повысить извлечение меди по сравнению с чисто флотационной схемой, снизить удельные капитальные вложения на 1 т меди при сохранении приведенных затрат на одном уровне. Работы проводили в направлении исследования схем с выделением и сорбционной переработкой промежуточных продуктов флотации. В качестве сорбента для поглощения меди из сульфатных пульп был выбран аминокарбоксильный амфолит АНКБ-35. Максимальная емкость по меди амфолита АНКБ-35 (40 г/л) достигается при $\text{pH} = 4-4,5$ и концентрации меди в равновесном растворе $\sim 3 \text{ г/дм}^3$.

Равновесие между раствором и сорбентом достигается за 6-8 ч. Достоинством этого амфолита является его значительная емкость по меди при $\text{pH} = 1,54-2$, что особенно важно для ее извлечения из пульпы методом сорбционного выщелачивания. Медь легко десорбируется с амфолита раствором серной кислоты ($\sim 150 \text{ г/дм}^3$). Выпуск амфолита АНКБ-35 освоен в промышленном масштабе. Полупромышленные испытания схемы с выделением относительно богатого промпродукта флотации и с его сорбционной переработкой проводили на Рязанском ОЭМЗ.

Полупромышленная установка включала узлы выщелачивания и нейтрализации, противоточной сорбции, противоточной регенерации и электроосаждения. Для выщелачивания и нейтрализации применяли ректоры с мешалками, сорбцию меди из пульпы проводили в пачуках с наклонными сетками для разделения пульпы и сорбента, регенерацию сорбента — в пульсационных колоннах с насадкой КРИМЗ или в противоточных ионообменных колоннах (ПИК) с плотным, циклично движущимся слоем сорбента. За время полупромышленных испытаний суммарное извлечение меди во флотационный концентрат и в катодную медь составило 88,3 %, в том числе в катодную медь марки М1 — 15,2 %. Расход серной кислоты составил 13,5, извести — 1,2 кг/т руды.

При этом, чем ниже концентрация аммиачно-карбонатного раствора, тем выше емкость катионитов по меди. С другой стороны, медь может быть легко десорбирована с них аммиачно-карбонатным раствором повышенной концентрации. Анализ совокупности свойств катеонитов, их стоимости и освоенности промышленного производства позволил рекомендовать для извлечения меди макропористые сульфокатиониты КУ-23 и Вофатит KS 10 и сульфокатиониты гелевой структуры КУ-2-8 и Вофатит КР8. Они имеют высокую механическую прочность, небольшое время установления

равновесия (30-60 мин), хорошие десорбционные характеристики при использовании аммиачно-карбонатных растворов оптимального состава.

Исходный промпродукт содержал, %: 1,35 $\text{Cu}_{\text{общ}}$, 1,18 $\text{CuO}_{\text{окисл}}$ (в том числе в виде хризоколлы — 0,12), 3,2 Са. Противоточную сорбцию меди из пульпы после аммиачно-карбонатного выщелачивания промпродукта проводили в аппаратах типа "пачук" с использованием различных сорбентов. При использовании сульфокатионитов получены близкие значения извлечения меди из промпродукта на сорбент (на уровне 81 %). В твердой фазе хвостов сорбции медь в основном содержалась в виде нерастворимых в аммиачно-карбонатных растворах соединений, % (отн.): хризоколлы 47,8; «связанной» меди 13; сульфидов 21,7. Противоточная десорбция меди с катионитов аммиачно-карбонатными растворами оптимального состава в колоннах с плотным циклично движущимся слоем сорбента проходила удовлетворительно с получением товарного элюата, содержащего 21-24 г/дм³ меди. Из аммиачно-карбонатного товарного элюата путем его дистилляции получен осадок основного карбоната меди с ее содержанием 66-68 %. При растворении основного карбоната в отработанном электролите получали исходный раствор для электроосаждения меди содержащий, г/дм³: 55-56 меди; 0,12 железа; 0,01 мышьяка; 0,09 магния; 0,32 кальция; 0,012 хлора. Вредные для электроосаждения примеси присутствуют в электролите в минимальных количествах. Показатели и аппаратное оформление операций регенерации аммиака из товарного элюата и отработанной пульпы сорбции могут быть заимствованы из практики предприятия никелевой промышленности. Для удешевления технологии за счет исключения операции дистилляции товарного элюата, может быть использована жидкостная экстракция меди из аммиачно-карбонатного элюата оксиоксимами. В этом случае обезмеженный аммиачно-карбонатный раствор после корректировки состава возвращают на операцию десорбции меди.

1.2.4 Флотация - выщелачивание - экстракция - электролиз.

Это наиболее современная технологическая схема, так как позволяет получать высококачественную катодную медь (99,99 %) методом жидкостной экстракции и электролизом и производить отдельно флотацию сульфидных минералов и растворение окисленных минералов меди. Она используется на медном комбинате «Чингола». После флотации сульфидных минералов и последующего сгущения проводят выщелачивание в чанах с пневматическим перемешиванием, затем раствор отделяют и после фильтрации из него извлекают растворенную медь жидкостной экстракцией и электролизом.

1.2.5 Выщелачивание - сорбция – кристаллизация

В настоящее время для извлечения меди из растворов кучного выщелачивания применяют процессы цементации и экстракции. Создание эффективных ионитов дало возможность предложить конкурентоспособную технологическую схему на основе сорбции. В работе приводятся результаты сорбционных исследований по замкнутой технологической схеме переработки растворов кучного выщелачивания с получением товарной продукции в виде медного купороса. Исследования проводили в укрупненном лабораторном масштабе на растворах выщелачивания представительных проб забалансовых окисленных медных руд Каджаранского и Агарацкого месторождений.

Раствор выщелачивания, содержащий 1,4-5,3 г/дм³ меди и 1,0-6,2 г/дм³ железа и имеющий рН = 1,4-2,3, поступал в пачук, где, с целью увеличения емкости сорбента по меди и осаждения железа, проводили его нейтрализацию известковым молоком (концентрация извести 200 г/дм³) до рН = 3,9 в течение 30 мин при 20 °С. В процессе нейтрализации наряду с железом частично (~6 %) соосаждалась медь. Концентрация железа в нейтрализованном растворе снижалась до 0,056 г/дм³. В качестве сорбента использовали аминокарбоксильный амфолит АНКБ-35. Извлечение меди в элюат на стадии регенерации составило 99,5 %. Основным источником потерь меди являлся раствор донасыщения. С учетом оборота раствора донасыщения извлечение меди в элюат повысилось до 99,9 %. Изменение содержания серной кислоты в растворе, меди в сорбенте и растворе по стадиям операций регенерации свидетельствует, что выбранные условия процесса позволяют достигнуть высокой степени регенерации сорбента и отмывки сорбента от кислоты (96 - 98 %), высокой концентрации меди в элюате (до 55 г/дм³) при низком содержании серной кислоты. Отрегенерированный амфолит АНКБ-35 возвращался на сорбцию. За время проведения исследований сорбент прошел 9 циклов сорбции — регенерации, при этом ухудшения его свойств не наблюдалось. С целью получения медного купороса высокого качества проводили очистку элюатов от железа, которая заключалась в нейтрализации известковым молоком до рН = 3,7-3,8 при перемешивании при температуре ~ 20 °С.

Большое количество работ посвящено исследованиям переработки разных типов руд и промпродуктов с целью разработки безавтоклавных гидрометаллургических процессов окисления халькогенидного сырья. Изучению кинетических закономерностей поведения сульфида меди (I) в кислых растворах в присутствии окисленных соединений азота посвящена работа. Показана возможность применения для вскрытия сульфидов меди разбавленных растворов азотной кислоты. Данный вопрос подробно рассмотрен в работах. Механизмы взаимодействия сульфидных минералов меди с серноокислыми растворами рассмотрены в работе.

При кучном, подземном и чановом выщелачивании медных руд, как в зарубежной, так и в отечественной практике приходится иметь дело с окисленными и смешанными рудами, основной минерализацией которых часто

является хризоколл. Состав хризоколлы по содержанию воды весьма постоянен — CuSiO_3 . В работе использовались образцы с двумя молекулами воды. Хризоколл — метаколлоидный минерал и обычно встречается в виде плотных масс, тонких прожилок и псевдоморфоз по малахиту, церусситу и другим минералам. Хризоколл является более «упорным» к выщелачиванию минералом, чем малахит и азурит. Наличие сульфата оксида железа отрицательно сказывается на скорости растворения хризоколлы. Полученная величина энергии активации, равная 24,78 кДж/моль, характерна для диффузионного процесса. Присутствие микроорганизмов оказывает также отрицательное влияние на скорость растворения. Они концентрируются на хорошо развитой поверхности геля, снижая тем самым скорость диффузии через нее. Уменьшение скорости растворения объясняется дополнительным блокированием поверхности минерала. Установлен диффузионный режим растворения хризоколлы в растворах серной и соляной кислот. Подтверждено высказанное ранее отрицательное влияние пленок кремнекислоты на поверхности, затрудняющих диффузию растворителя к поверхности минерала. Для устранения тормозящего влияния пленки кремнекислоты в гидрометаллургических процессах растворения хризоколлсодержащих материалов следует не допускать накопления железа в оборотных растворах, создавать условия для интенсивного массообмена, повышать концентрацию кислоты, увеличивать температуру раствора $> 308 \text{ K}$.

1.2.6 Автоклавные процессы

Автоклавное выщелачивание проводится при высоких температурах и давлении с перемешиванием пульпы. Осаждение меди в условиях автоклавного процесса является перспективным способом получения медного порошка.

При автоклавном сернокислотном выщелачивании халькозиновых концентратов и медных штейнов месторождения "Эдернет", проводимом при $100\text{--}110^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0,2\text{--}0,7 \text{ МПа}$, $t = 6\text{--}8 \text{ ч}$, извлечение в раствор составило не менее 95 % Cu, а сульфидная сера окислялась до элементарной. Опыты проводились и с концентратом, подвергнутым предварительной высокотемпературной обработке подкисленным раствором сульфата меди с целью разрушения сложных сульфидов и превращения их в формы, более легко окисляемые при выщелачивании. Проведенные исследования подтвердили возможность переработки халькозиновых концентратов ГОКа "Эрденет" по схеме автоклавное сернокислотное выщелачивание - извлечение меди в форме металла.

С целью исключения накопления железа и компонентов пустой породы часть раствора, получаемого после выщелачивания, целесообразно подвергать очистке, например, методом нейтрализации.

Несмотря на многочисленные публикации по автоклавному осаждению водородом меди из сернокислых растворов, литературные данные по кинетике процесса ограничены и даже противоречивы. Показатели автоклавного осаждения меди зависят от массообмена водорода и температуры, от содержания в растворе меди и кислоты; отрицательное влияние последней ослабевает в присутствии сульфатов металлов, из которых наиболее предпочтительны соли щелочных металлов. Независимость скорости процесса от интенсивности гидродинамического режима, высокие значения экспериментальной энергии активации процесса и констант скорости реакции, суммарный порядок реакции, отличающийся от первого - все это указывает на развитие исследуемого процесса в кинетической области. Изменение характера влияния давления водорода, начальных концентраций меди и кислоты на кинетику процесса с увеличением кислотности раствора указывает на значительную роль ионов гидроксония в механизме активации молекулярного водорода ионами меди.

В схемах, замкнутых по растворителю, в растворах накапливаются примеси, способные влиять и на кинетику водородного восстановления ионов меди (II), и на чистоту получаемого порошка. При аммиачном окислительном выщелачивании сульфидного сырья в растворе накапливается сульфат аммония; последний при выщелачивании вторсырья и при сернокислотном выщелачивании сульфидных материалов специально вводят в раствор. Подробно влияние примесей на автоклавное водородное осаждение меди водородом рассмотрено в статье.

Одним из путей повышения извлечения меди из упорных окисленных и смешанных руд является их предварительное сульфидирование серой или другими серосодержащими реагентами с последующей флотацией огарка.

В работе на примере четырех разновидностей окисленных руд проведены испытания этой технологии. Опыты по сульфидизации проводили в графитошамотном тигле. Навеску руды (массой 1 кг) перемешивали с порошком сульфидизатора (сера, пирит) и загружали в тигель, который закрывали крышкой с отверстием для термопары. Щели замазывали влажным асбестом и тигель помещали в печь. По окончании опыта тигель охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. После сульфидирования руду измельчали при Т:Ж:Ш = 1:0,5:6 до 66-76 % класса - 0,074 мм и флотировали на флотомашине Гинцветмета с объемом камеры 3,6 л. Перечистки проводили на флотомашинах с объемом камер 1; 0,5; 0,3; 0,2 л.

Сульфидирующий обжиг руды позволяет поднять извлечение меди в объединенный концентрат до 79,1 %, что на 10,8 % больше, чем при стандартной технологии при практически одинаковом содержании меди в объединенном концентрате (соответственно 20,8 % и 22,2 %). Заметно беднее получают хвосты - 0,18 % против 0,28 %. Установлено, что по сравнению с обычным методом сульфидизации минералов в пульпе сернистым натрием, сульфидизация обжигом при температуре 350-400 °С и расходе серы 1%

позволяет увеличить извлечение меди из труднообогатимой руды в кондиционные концентраты от 68,3 % до 79,1 %.

(Патент на изобретение JP10317072A2 (Mutsukawa Nobuaki. Method for separating copper from chalcopyrite) предполагает выщелачивание халькопиритовой руды с нагревом до 110-140 °С в течение 1-6 часов растворами соляной кислоты.

В работе предложена обработка халькопиритных концентратов подкисленным раствором сульфата меди. При 160-180 °С (гидротермальная активация) образуются низшие сульфиды меди типа халькозина, а в раствор переходят до 40-70 % Fe и 20-25 % S. С увеличением температуры возрастают осаждение меди, переход железа и серы в раствор, особенно в интервале 150 по 160 °С. Опытами, проведенными при >170 °С, установлено, что во времени снижается переход железа в раствор; одновременно в твердом остатке обнаружены оксиды железа (III). Эти данные указывают на развитие побочных реакций, приводящих к окислению и осаждению железа, ранее перешедшего в раствор.

Предлагаемые технологии интенсификации процесса извлечения меди в раствор предполагают дополнительные затраты на реагенты и аппаратное оформление, либо существенное увеличение затрат на подогрев раствора, что усложняет схему и приводит к удорожанию конечного продукта.

Таким образом, выполнен литературный обзор по переработке медных отходов и отвалов, термодинамический анализ медьсодержащих систем, физико-химические исследования медьсодержащих образцов отходов медного казахстанских месторождений, исследования изучению влияния параметров на выщелачивание медьсодержащих забалансовых руд, отвалов и отходов казахстанских медных месторождений.

2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные реагенты и образцы проб.

Актогай - крупная шахта открытого типа на юго-востоке Казахстана, около 248 км от казахстанско-китайской границы. Расположен в Аягозском районе Восточно-Казахстанской области, в 22 км к востоку от железнодорожной станции Актогай. Месторождение разрабатывается PLC KAZ Минералз и является вторым по величине проектом роста добычи в группе. Проект будет включать в себя горно-обогатительный завод. Тело Актогайской руды состоит из месторождения окисленных руд, расположенных на сульфидном месторождении. Конечные отложения также содержат молибден в качестве переходного компонента.

В 2012 году компания одобрила сразу два крупных проекта-развитие месторождений Бозшаколь и Актогай. В 2015 году в Актогайском горно-обогатительном комплексе началось производство катодной меди из оксидной руды.

Объектами исследования являются исследование условий выщелачивания меди из проб месторождения Актогай. Для проведения исследовательских работ была проведена пробоподготовка окисленных медных содержанием 0,24 % меди.

Основные исследовательские цели касались исследования физико-химических и минералогических свойств данных проб и воздействие различных растворителей при разных условиях, коими являются неорганические кислоты — неорганические вещества, обладающие комплексом физико-химических свойств, которые присущи кислотам. Вещества кислотной природы известны для большинства химических элементов за исключением щелочных и щёлочноземельных металлов. [87]

При выполнении экспериментальных работ были проведены следующие виды работ:

- подготовка и отбор представительных технологических проб к исследованиям. усреднение, квартование, измельчение и отбор пробы на анализы. определение ситового анализа пробы;
- подготовка и проведение агитационного выщелачивания с растворами различных кислот и солей: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $FeCl_3$, $NaCl$;
- подбор режимов выщелачивания при различных параметрах
- при соотношении массы пробы и растворителя т:ж = 1:2, 1:3 1:4, времени контакта 1, 2, 4 часа при комнатной температуре.
- подготовка и проведение агитационного выщелачивания при соотношении массы пробы и растворителя т:ж=1:2, 1:3, 1:4.
- подготовка и проведение агитационного выщелачивания при соотношении массы пробы и растворителя т:ж=1:2, 1:3, 1:4.

2.2 Методика определения металлов в растворах

2.2.1 Методика определения меди

Для определения меди в пробе использовали дифференциальной абсорбционной спектроскопии применяют для повышения точности определения высоких концентраций веществ в растворе. При выполнении дифференциальных измерений в качестве раствора сравнения используют раствор определяемого вещества. Точность измерений тем выше, чем ближе концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе и растворе сравнения и чем больше условная оптическая плотность последнего. [*] Так как поглощение анализируемого раствора может быть больше или меньше поглощения раствора сравнения, то при дифференциальных измерениях удобнее использовать метод двусторонней дифференциальной абсорбционной спектроскопии. Работа по определению веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии включает следующие этапы:

Определение проводят в виде аммиачного комплексного соединения. Для приготовления стандартных растворов в 6 мерных колб вместимостью 50 мл вводят по 10 мл дистиллированной воды, стандартный раствор, содержащий медь в количестве, мг: 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0; 20,0, по 5 мл концентрированного раствора аммиака. Объем полученного раствора разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Выбирают оптимальный раствор сравнения, для этого измеряют оптические плотности каждого последующего из приготовленных растворов. [92]

2.2.2 Методика определения железа

Комплексонат железа (II) менее устойчив, чем комплексонат железа(III) и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Уже кислородом воздуха он окисляется до комплексоната железа (III). Комплексонометрически определяют только железо (III). В качестве металлоиндикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоты, гидроксамовые кислоты. [92] Эти индикаторы в растворах бесцветны, но образуют с железом (III) интенсивно окрашенные комплексы: красного цвета с тайроном, фиолетового цвета с салициловой или сульфосалициловыми кислотами, сине-фиолетового с гидроксамовой кислотой. Реагенты:

- ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор;
- Металлоиндикатор: сульфосалициловая кислота;
- 25 %-ный водный раствор;
- HCl, 1М, 2М растворы и концентрированная с пл. 1,17 г/мл;
- HNO₃, концентрированная с пл. 1,4 г/мл;
- NH₃, 10%-ный раствор.

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. 2. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для

титрования вместимостью 100 мл, вводят 5 мл концентрированной HCl и 2 мл концентрированной HNO_3 для окисления железа (II). 3. Помещают колбу на водяную баню и нагревают 3 - 5 мин, не допуская бурного кипения, до оранжево-желтой окраски раствора. 4. Колбу снимают с бани и охлаждают. Осторожно нейтрализуют содержимое раствором аммиака. Аммиак вводят по каплям до перехода лимонно-желтой окраски в 12 желтую (появляется слабая исчезающая муть). Затем вводят 1 - 2 капли 2М HCl , 1 мл 1М HCl , разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и нагревают почти до кипения. 5. В горячий раствор добавляют 4 - 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор во время титрования оставался горячим. 6. Результат анализа рассчитывают по формуле: Если в растворе присутствуют только ионы железа (III), то определение можно проводить по следующей методике: 1. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. 2. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл. 3. В раствор добавляют 4 - 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно.

2.2.3 Методика определения рН раствора

рН-метр и иономер работают по одному и тому же принципу - потенциометрическому принципу измерения, т.е. оба этих прибора измеряют электродвижущую силу (ЭДС) создаваемую электрохимической ячейкой, которая включает в себя измерительный электрод, электрод сравнения и водный раствор.

В рН-метре, в качестве измерительного электрода, выступает стеклянный рН-электрод, который селективен к ионам водорода.

В иономере используются электроды селективные к другим ионам, и дополнительный рН-электрод. Электроды иономера могут быть селективными, например, к NO_3^- , K^+ , Na^+ и др.

Электродом сравнения в обоих приборах служит хлорсеребряный электрод. Входное сопротивление прибора должно быть очень высоким — входной ток не более 10–11 А (у хороших приборов менее 10–12А), сопротивление изоляции между входами не менее 10-11 Ом, что обусловлено высоким внутренним сопротивлением зонда — стеклянного электрода. Это основное требование к входной схеме прибора.

2.3 Физико-химические методы исследования проб

Химический состав исследуемых проб определяли масс-спектрометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре Optima 2000 DV с индуктивно-связанной плазмой («PerkinElmerInc.», США).

Электронную растровую микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ проб осуществляли на электронном растровом микроскопе с электронно-зондовым микроанализатором JEOLJXA-8230 («JEOL», Япония).

ИК - спектры исходных, промежуточных и конечных растворов получены на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet Avatar 370 CsI FTIR Spectrometer .

Рентгенофлуоресцентный анализ твердых образцов проводили на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Venus 200 Axios PANalytical B.V. (Голландия).

Рентгенофазовый анализ твердых образцов осуществлен на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE BRUKER (Германия).

Минералогический анализ медьсодержащих проведен на поляризационном микроскопе LEICADM 2500 P (Германия).

2.3.1 Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементного анализа.

Содержание меди общей в пробе составляет 0,24 %, окисленной меди - 0,045 %. Нами изучен фазовый и элементный состав с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного методов анализа (рисунок 1). Результаты приведены в таблицах 3-4. Рентгенофлуоресцентный полуколичественный анализ проводился на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios 1 kW компании «PANalytical» (Нидерланды). Обработка полученных данных проводилась в программном обеспечении Super Q с помощью программного пакета Omnia 37 (по модели FP). По результатам анализа был определен качественный полуколичественный элементный состав образцов.

Таблица 2 - Рентгенофлуоресцентный анализ исходной пробы

Наименование элементов	Содержание в пробах, %
O	53.542
Na	1.755
Mg	0.761
Al	5.062
Si	20.044
P	0.053
S	0.413
Cl	0.026
K	1.001
Ca	9.432
Ti	0.135
Mn	0.194
Fe	7.329
Cu	0.189
Zn	0.007
Rb	0.003
Sr	0.030
Zr	0.006
Mo	0.006
Pb	0.012

Рентгенофлуоресцентный анализ выявил силикатную природу (53,5 % O, 20 % Si) исследуемой пробы, кроме того было обнаружено значительное содержание алюминия (которые составляют основу кварца, андрадита и волластонита), что подтверждено рентгенофазовым анализом. Содержание основного извлекаемого компонента меди составила 0,189 %.

2.3.2 Рентгенофазовый метод анализа

Для точного определения фазового состава изучаемых проб нами проведен рентгенофазовый анализ твердых проб. Результаты приведены ниже в таблице 2.3.

Таблица 3 - Фазовый состав исходной пробы месторождения Актогай

Наименование	Формула	S-Q, %
Quartz, syn	SiO ₂	20,0
Andradite, aluminian	Ca ₃ Al ₈₄ Fe _{1.16} Si ₃ O ₁₂	13,5
Wollastonite	CaSiO ₃	11,6
Cronstedite-6	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	9,6
Cordierite, ferroan, sodian	Na ₂ 5(Mg _{1.4} Fe ₆)(Al _{3.84} Be ₁₆)Si ₅ O ₁₈ (H ₂ O) ₆	9,6
Donbassite-2Mla	Al _{4.33} (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	8,5
Albite, calcian, ordered	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	6,6
Calcite	Ca(CO ₃)	5,6
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	3,3
Microcline	(K ₉₅ NaO ₅)AlSi ₃ O ₈	2,8
Magnetite syn	Fe ₃ O ₄	2,6
Muscovite-2M1	K _{0.932} Al ₂ (Al _{0.932} Si _{3.068} O ₁₀)((OH) _{1.744} F _{0.256})	2,4
Iron Oxide	Fe _{2.932} O ₄	2,1
Clinochlore	Mg _{2.5} Fe _{1.65} Al _{1.5} Si _{2.2} Al _{1.8} O ₁₀ (OH) ₈	1,7

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными фазовыми составляющими являются α-кварц – 20 %, андрадит – 13,5 %, волластонит – 11,6 %.

2.3.3 Петрографический анализ

Петрографический анализ обеспечивает подробное описание текстуры (диаметр зерна, разделение зерен и соприкосновение зерен), осадочной структуры (расслоение, биотурбация), состава минерального скелета, аутигенных минералов, а также типов и распределения макропористости этого шлифа.

Минералогическая характеристика пробы сульфидной и окисленной руды по месторождению Актогай. На изучение вещественного состава пробы руды по месторождению поступили штучные образцы, которые изучались в полированных шлифах (брикета) и в иммерсионных жидкостях.

Аншлиф 1. Сульфидная неокисленная руда. Образец представлен густовкрапленной халькопирит-пиритовой рудой. Основной минерал пробы – пирит. Он составляет около 45-50 % площади аншлифа. Представлен пирит скоплениями ангедральных (аллотриоморфных) зерен, промежутки между которыми выполнены пороодообразующими минералами. Промышленно-ценный минерал – халькопирит. Он присутствует в небольшом количестве в плоскости аншлифа – не более 2-3 %. Рассеян он в виде зерен и скоплений как во вмещающей породе, так и в пирите. В массе пороодообразующих минералов он развит в интерстициях между зернами нерудных минералов и имеет неправильную форму интерстициальных промежутков. Размер зерен и скоплений от сотых до 0,1-0,2 мм. Ассоциирует он с пиритом, находясь совместно в виде включений во вмещающей породе.

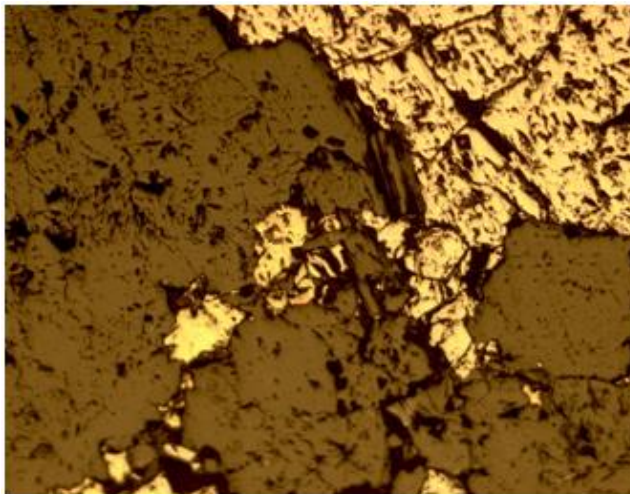


Рисунок 1 - Сульфидная халькопирит-пиритовая руда



Рисунок 2 - «Звездчатый» сросток призматических кристаллов малахита в окисленной руде месторождения Актогай (Актогай)

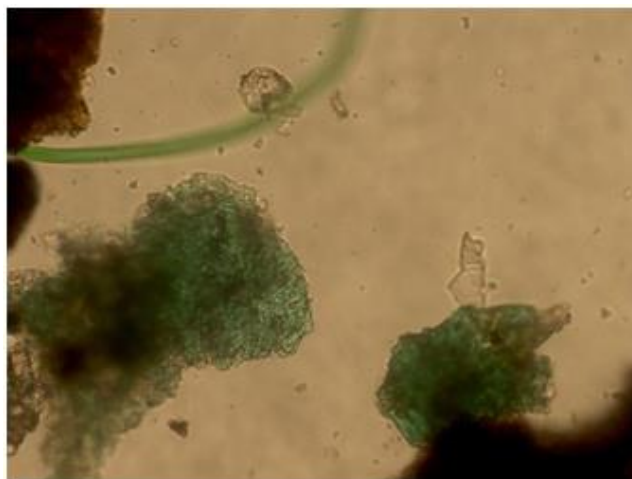


Рисунок 3 - Натечные массы малахита в окисленной руде

Штуфные образцы из окисленной руды внешне светлые бежево-серые с железистыми бурыми и светло-зелеными налетами и вкраплениями окисленных медных минералов. В иммерсионных средах установлено, что последние представлены малахитом. Малахит наблюдается в виде сплошных масс и скоплений призматических кристаллов, образующих сростки иногда звездчатого строения.

2.4 Термодинамический анализ состояния меди в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе

Для прогнозирования процессов растворения основных минералов меди нами проведен термодинамический анализ медьсодержащих систем в различных условиях.

Термодинамические расчеты выполнены с помощью компьютерной программы компании Оутокумпу Оу Chemistry 5.

2.4.1 Термодинамический анализ системы медь-железо-сера-вода «Cu-Fe-S-H₂O»

Термодинамический анализ системы медь-железо-сера-вода «Cu-Fe-S-H₂O» проводился в интервале температур от -50 до +50 °C.

Для данной системы (рисунок 4) характерно образование Cu₂S во всем диапазоне pH, а сульфаты устойчивы при значениях 0,5 < Eh < 1 и 1 < pH < 7.

При температуре -50 °C стабильность ионов Cu²⁺ возможна при потенциале 0,33 < Eh < 1,25 В и pH < 5,7.

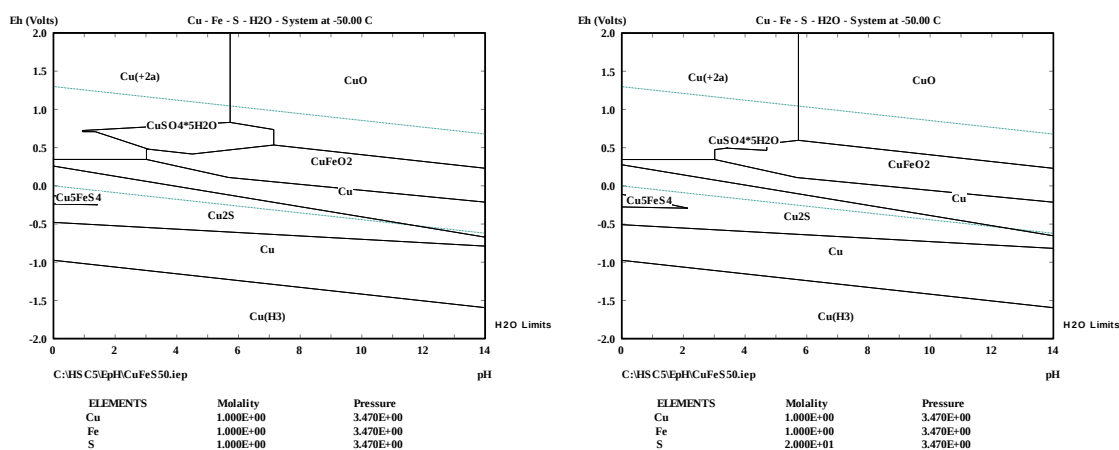


Рисунок 4 - Диаграмма Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре (-50°C) меди

Одновременно с этими расчетами показана возможность образования большого количества гидроксильных, сульфидных соединений меди, концентрация которых возрастает с уменьшением Eh и одновременным увеличением Eh системы.

По диаграммам наблюдается смещение области CuSO₄·5H₂O по мере увеличения концентрации серной кислоты.

На рисунке 4 не наблюдается видимых изменений с повышением температуры до -30 °C, за исключением расширения области Cu²⁺ pH со значения 5 до 6.

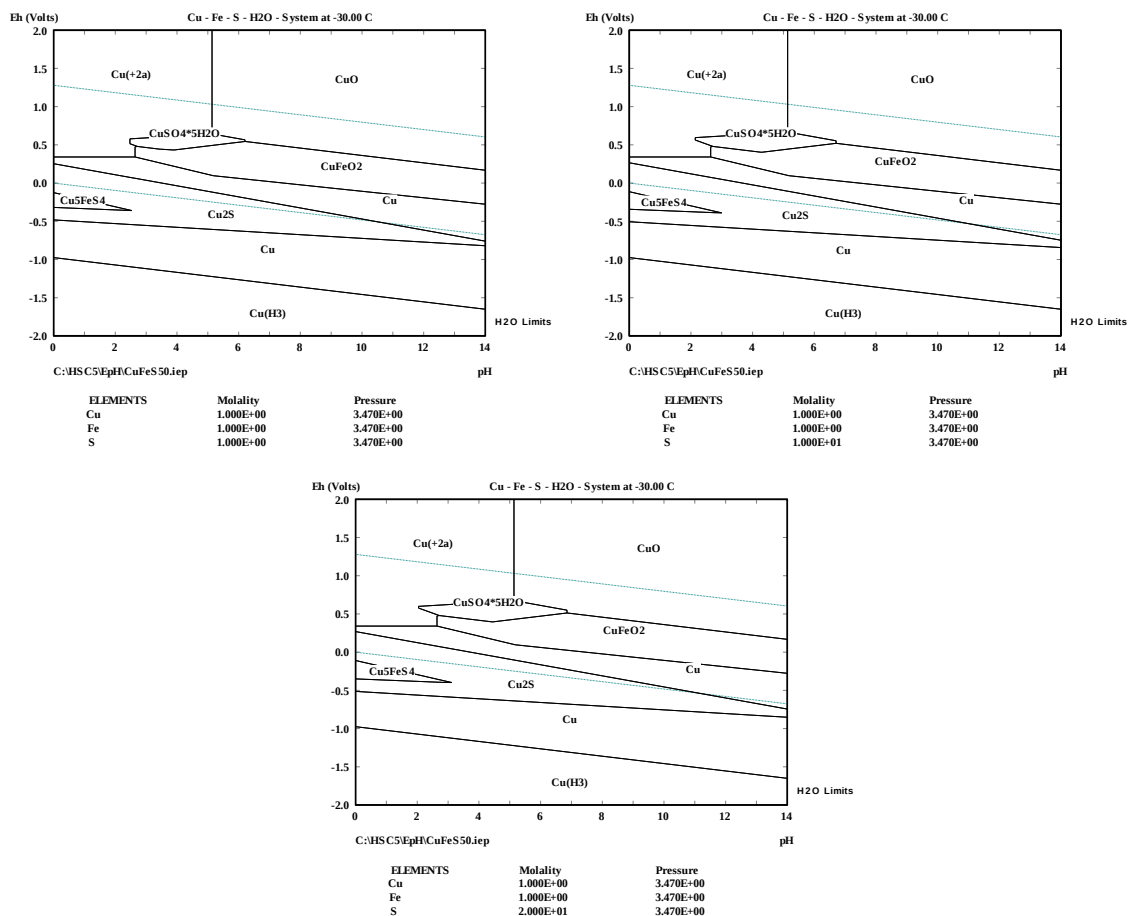
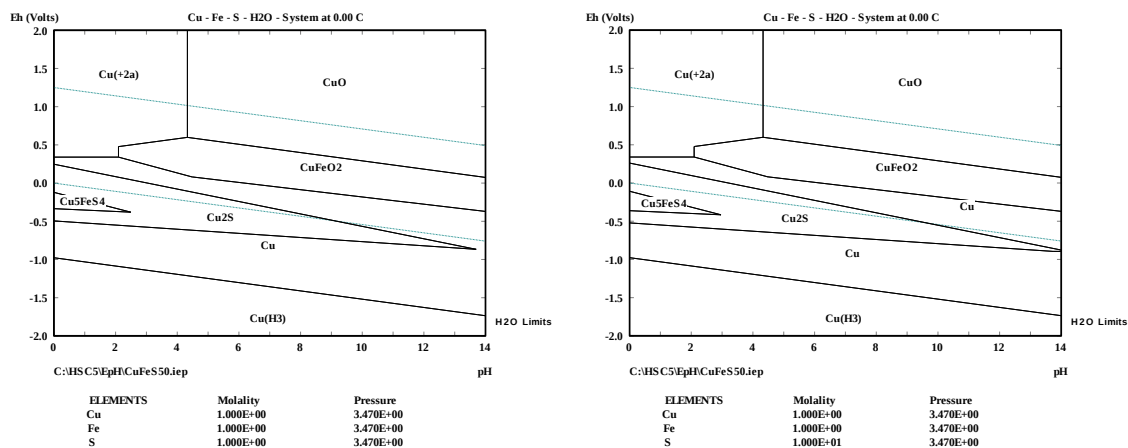


Рисунок 5 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре -40 °C

При увеличении температуры до 0°C заметно сужение области стабильности Cu²⁺ 0<pH<4,3, а с увеличением концентрации кислоты ситуация не меняется.



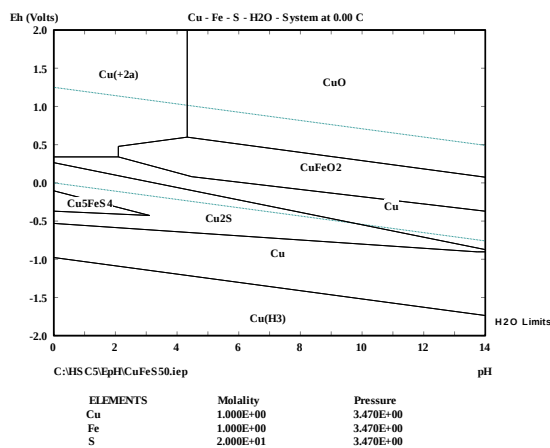


Рисунок 6 — Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре 0 °C

При температуре +10°C стабильность катионов Cu²⁺ возможна при потенциале 0,6<Eh<2,0 В и pH<4,1.

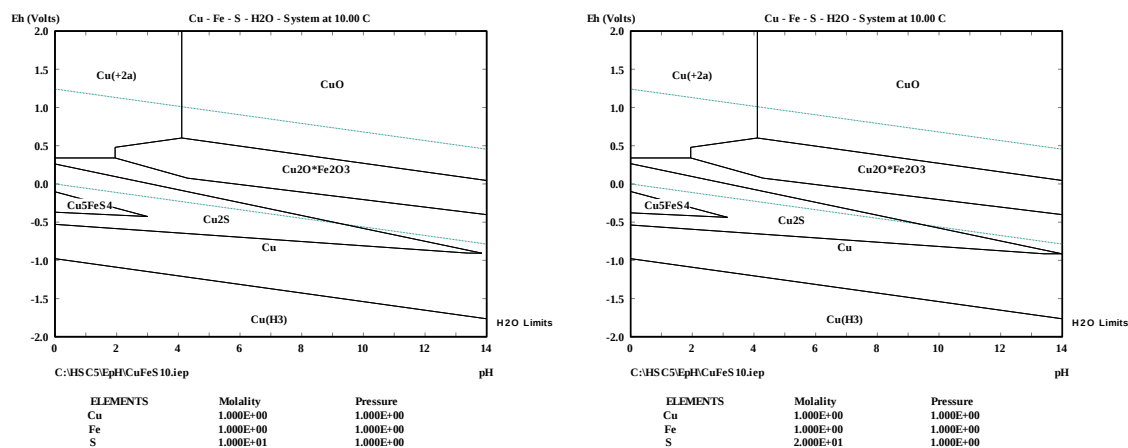


Рисунок 7 — Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре (10 °C)

При температуре +30 °C стабильность катионов Cu²⁺ возможна при потенциале 0,6<Eh <2,0 В и pH<3,8.

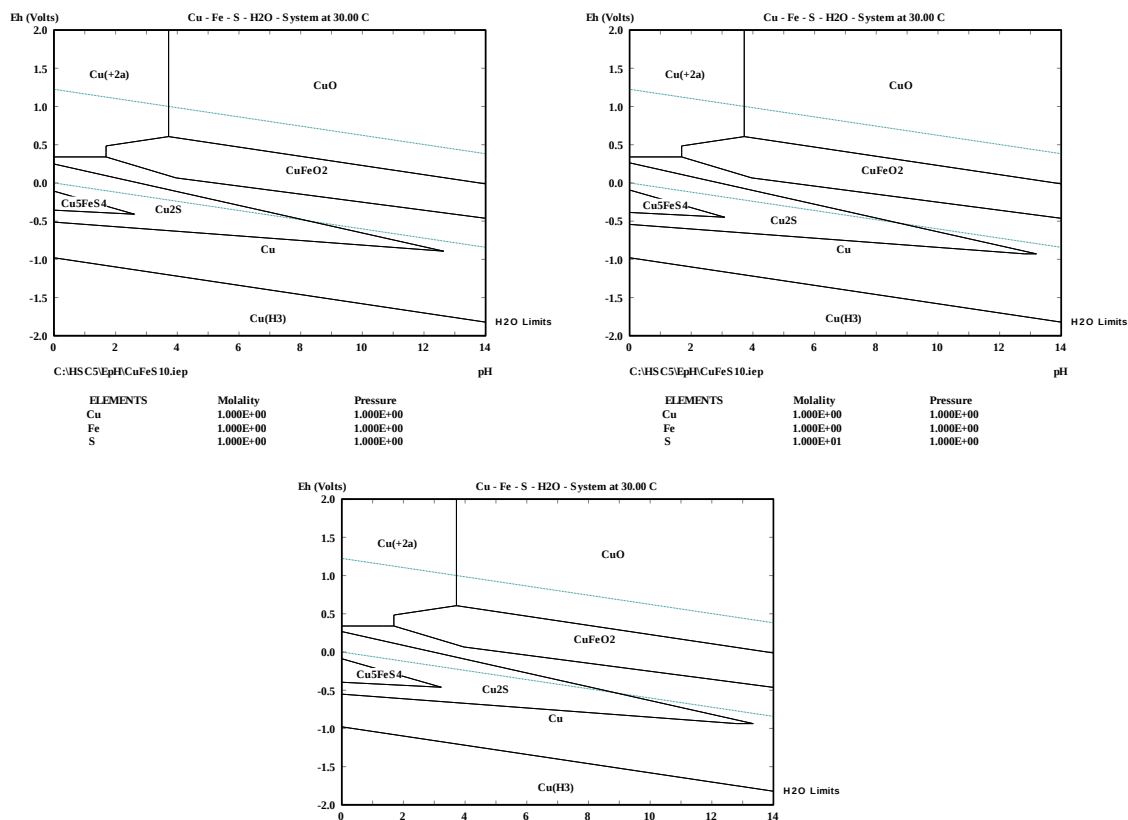


Рисунок 8 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре (30 °C)

При температуре +50 °С стабильность катионов Cu^{2+} возможна при потенциале $0,6 < E_h < 2,0$ В и $\text{pH} < 3,8$.

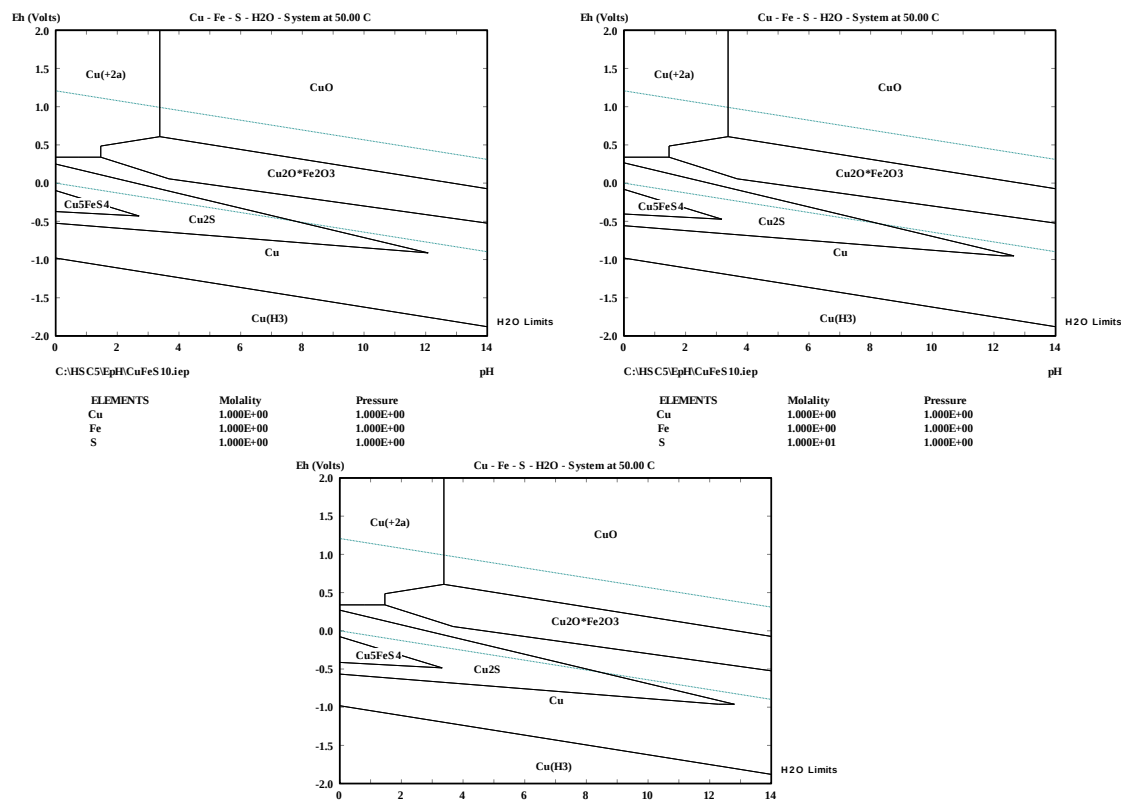


Рисунок 9 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре -10 °С

2.4.2 Термодинамический анализ системы медь-железо-азот-вода Cu-Fe-N-H₂O

Термодинамический анализ системы медь-железо-азот-вода «Cu-Fe-N-H₂O» проводился в интервале температур от -50 до +50 °С.

При температуре -50 °С стабильность катионов Cu²⁺ возможна при потенциале $0,33 < Eh < 1,25$ В и pH < 5,7.

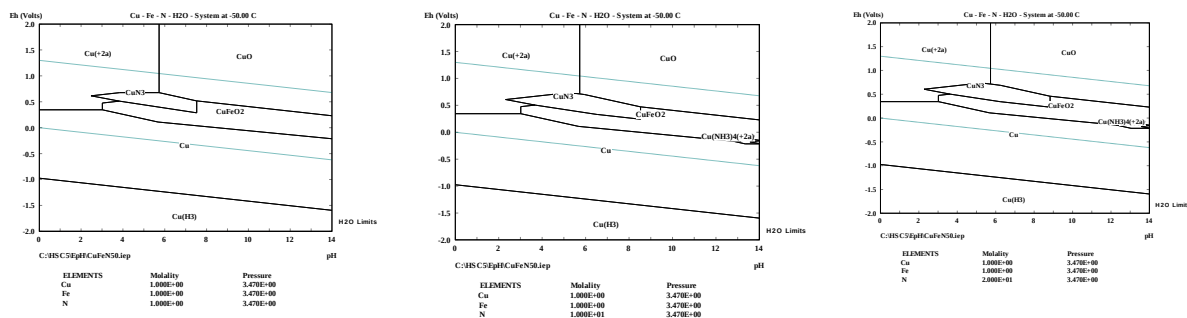


Рисунок 10 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-N-H₂O при температуре -10 °С

На данной диаграмме видим, что общая картина лишь при изменении концентрации азотной кислоты с появлением таких образований, как Cu(NH₃)₄²⁺ в узком диапазоне pH > 12.

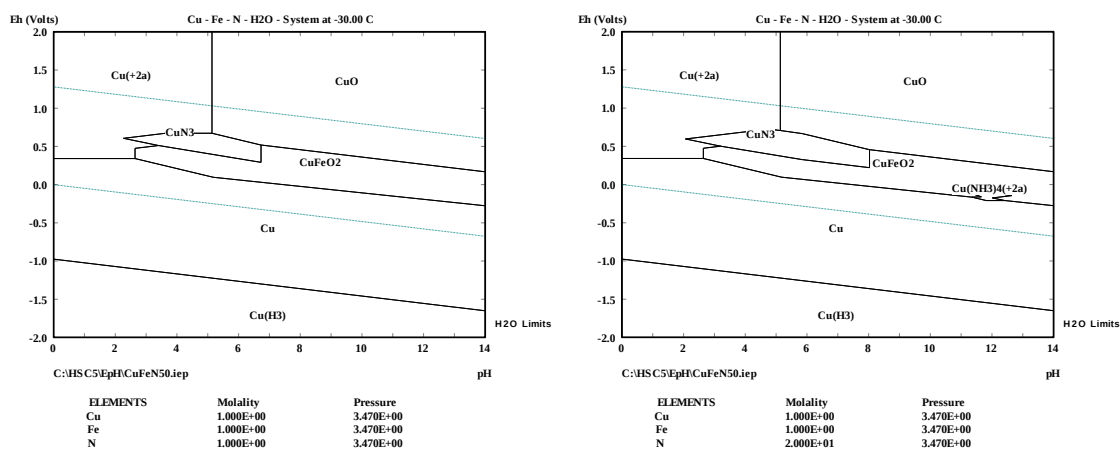


Рисунок 11 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-N-H₂O при температуре (-10 °С)

На данном рисунке видим, что общая картина лишь при изменении концентрации азотной кислоты с появлением таких образований, как Cu(NH₃)₄²⁺ при pH > 12.

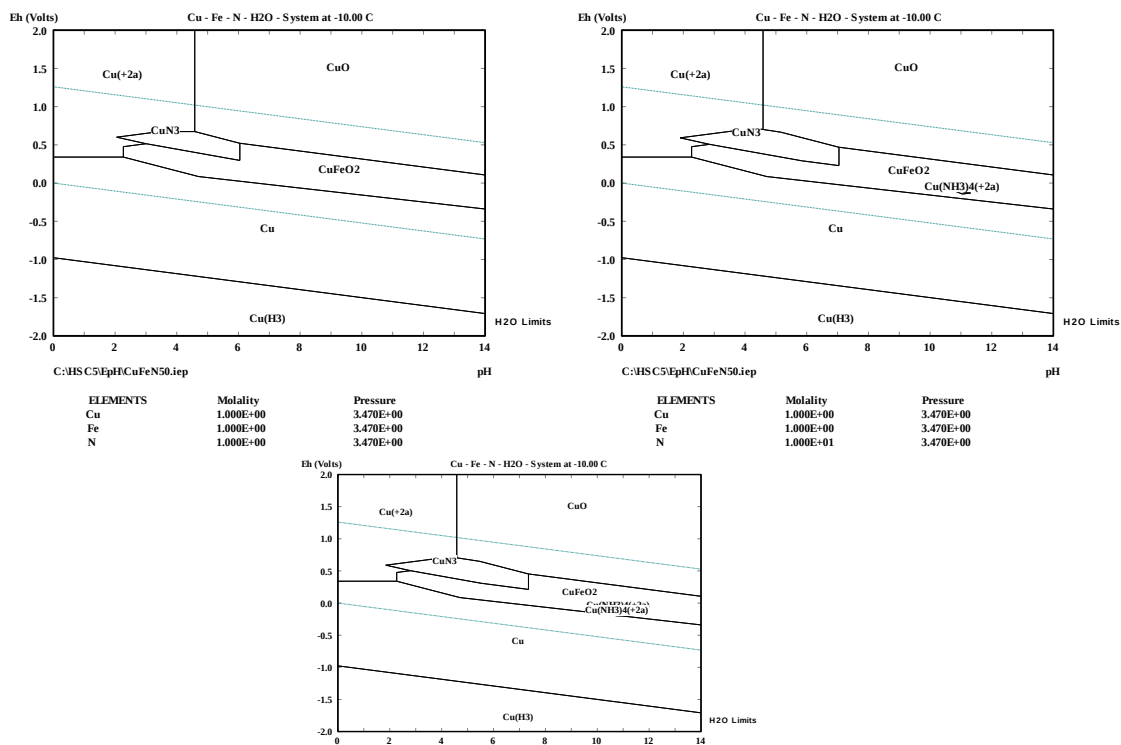


Рисунок 12 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-N-H₂O при температуре (-10 °C)

На следующей диаграмме видим, что общая картина лишь при изменении концентрации азотной кислоты с появлением таких образований, как $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в узком диапазоне pH>11,2.

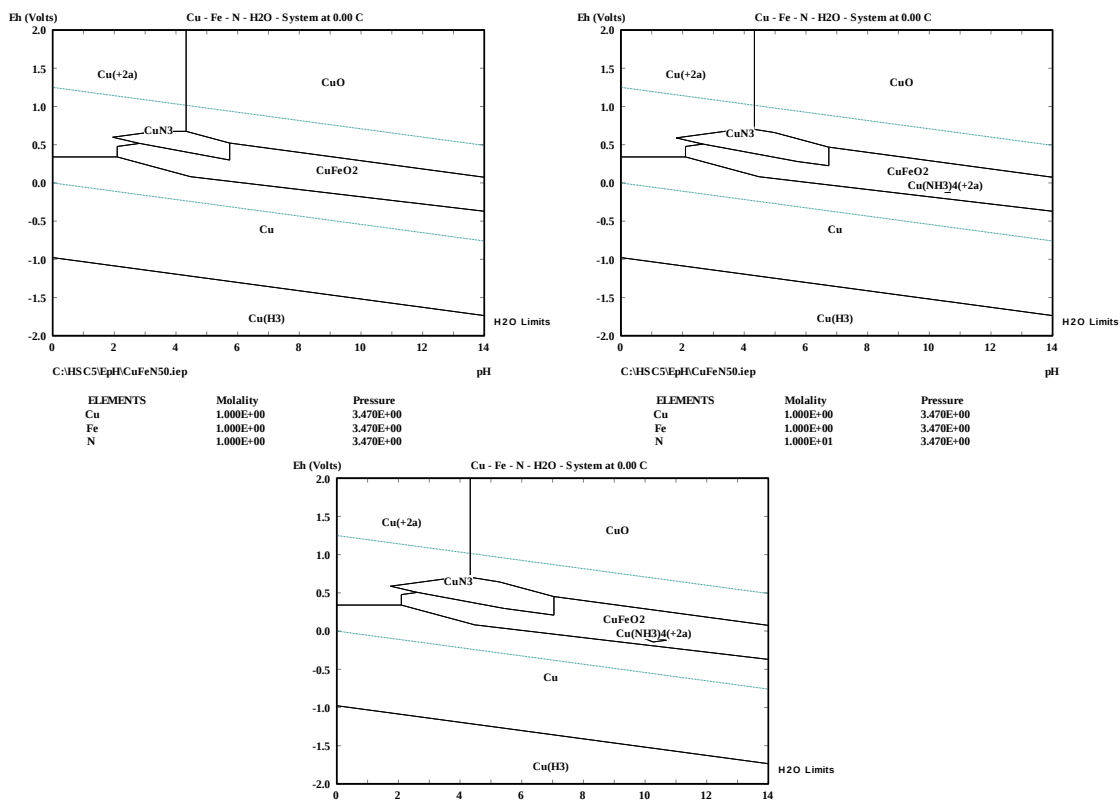


Рисунок 13 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-N-H₂O при температуре - 10 °C

На следующей диаграмме видим, что общая картина меняется лишь при изменении концентрации азотной кислоты с появлением таких соединений

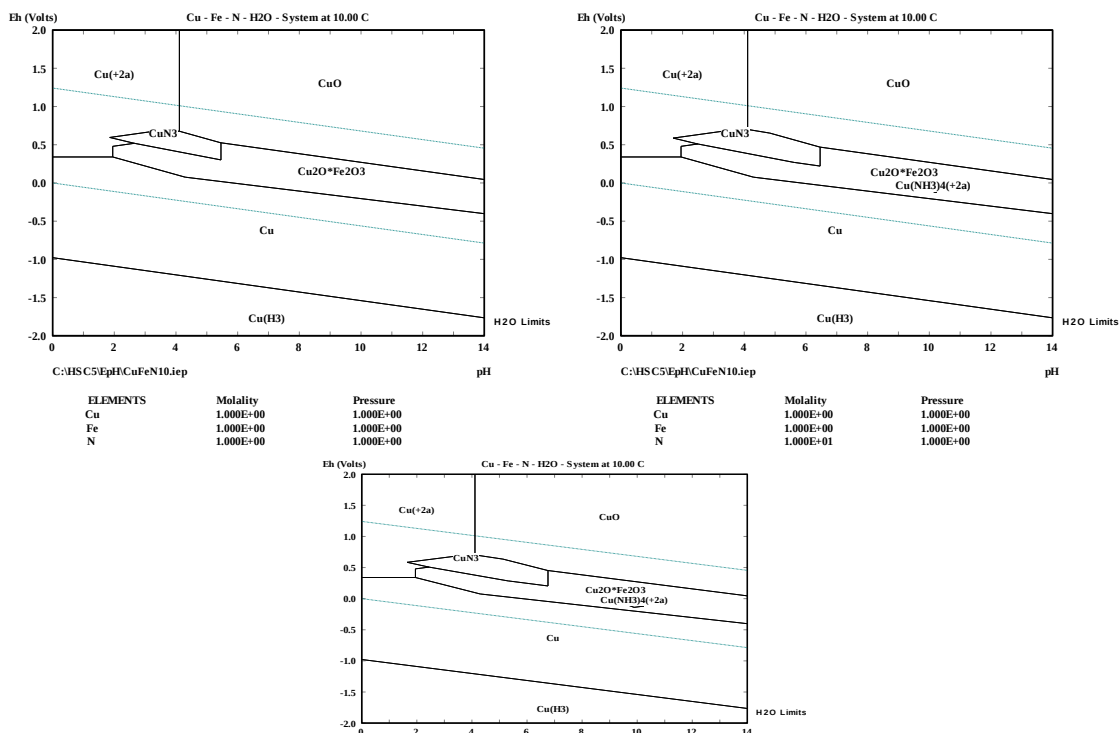


Рисунок 14 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-N-H₂O при температуре 10 °C

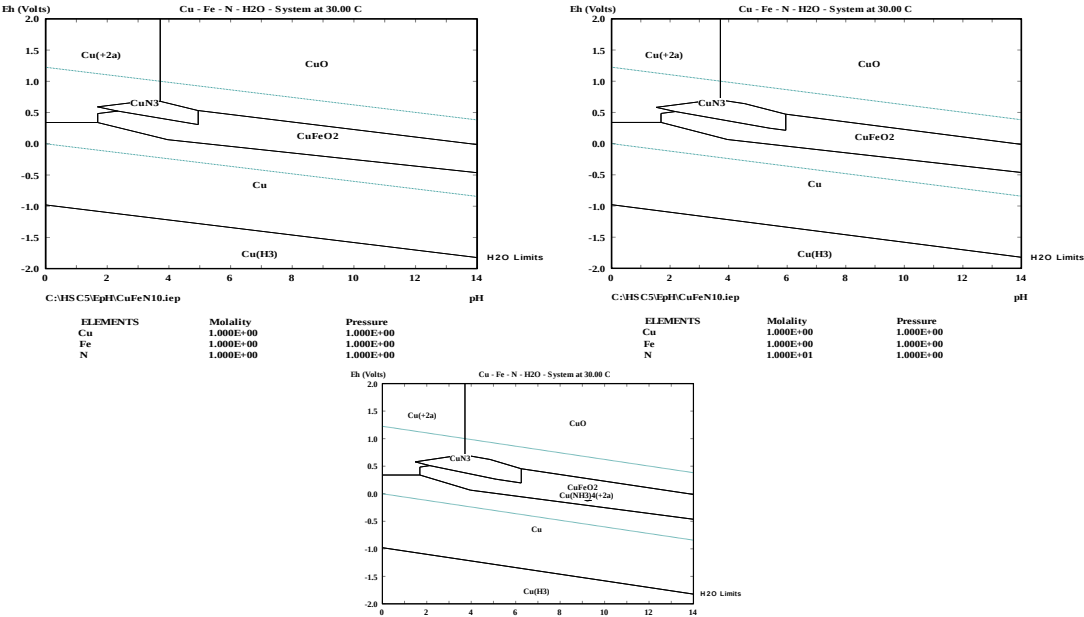


Рисунок 15 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре 30 °C

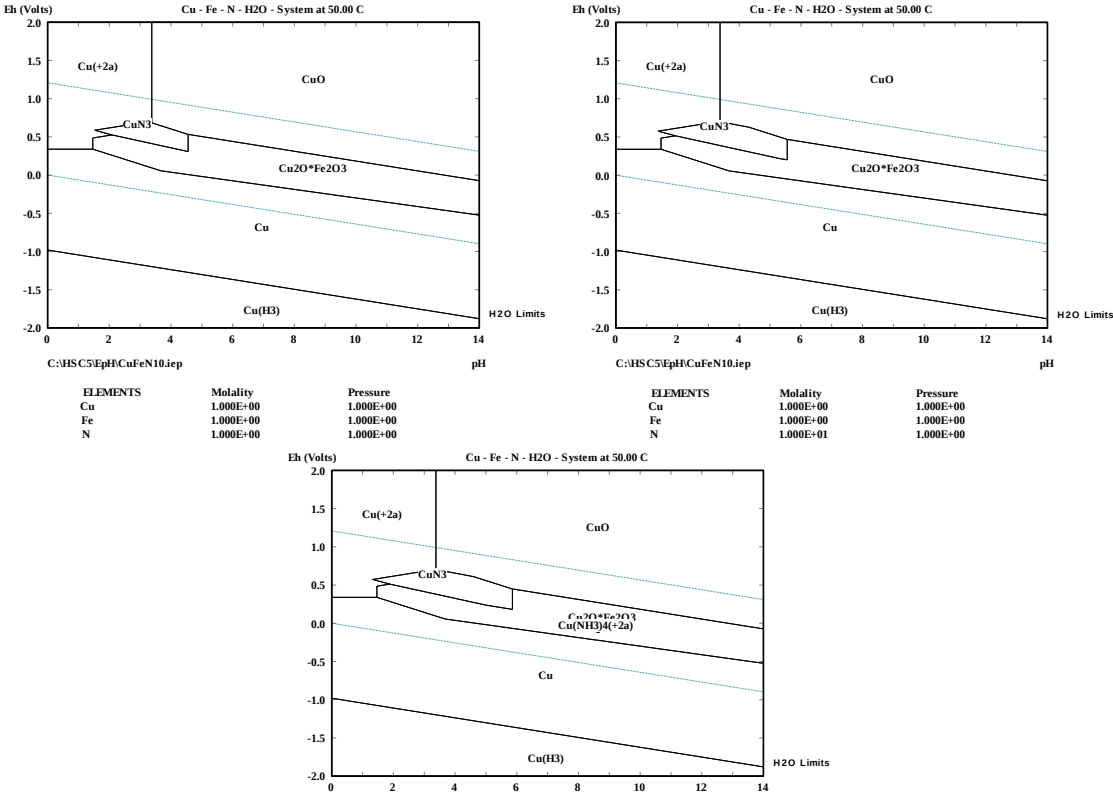


Рисунок 16 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Fe-S-H₂O при температуре - 50 °C

2.4.2 Термодинамический анализ системы медь-железо-хлор-вода Cu-Fe-Cl-H₂O

Термодинамический анализ системы медь-железо-хлор-вода «Cu-Fe-Cl-H₂O» проводился в интервале температур от -50 до +50 °C.

Как видно из рисунка 17 при взаимодействии руды с жидкой фазой наблюдаются сложные процессы.

С уменьшением значения Eh существенно возрастает концентрация одновалентных ионов меди в растворе.

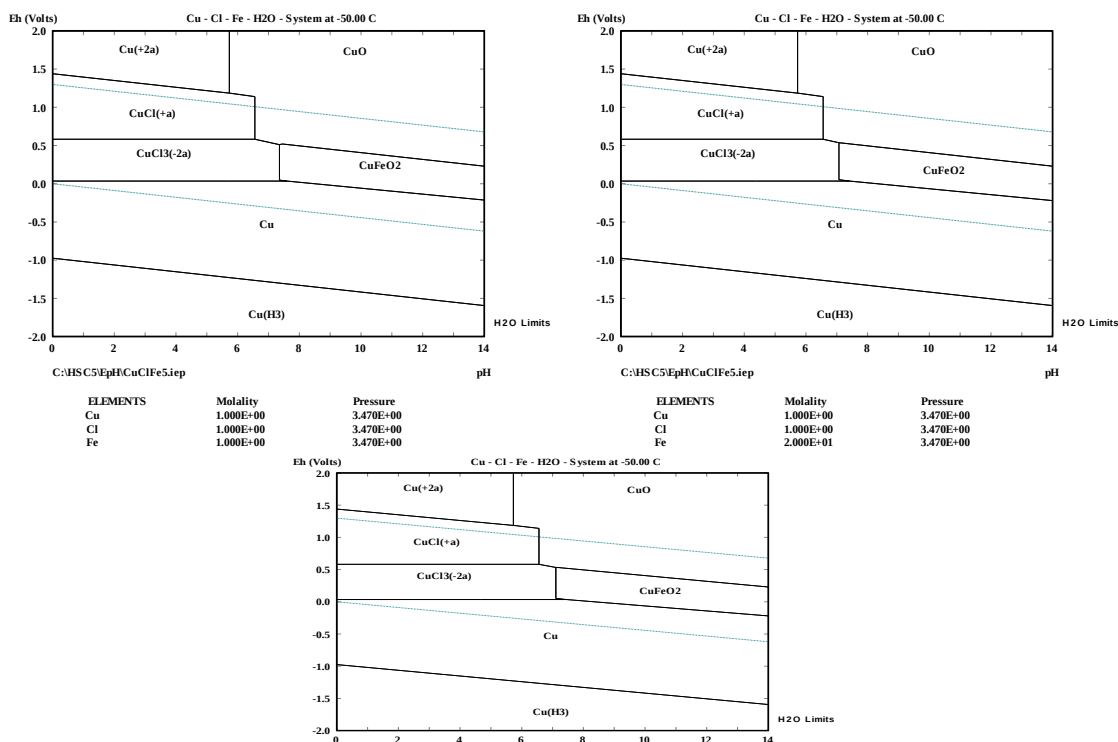


Рисунок 17 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре - 50 °C

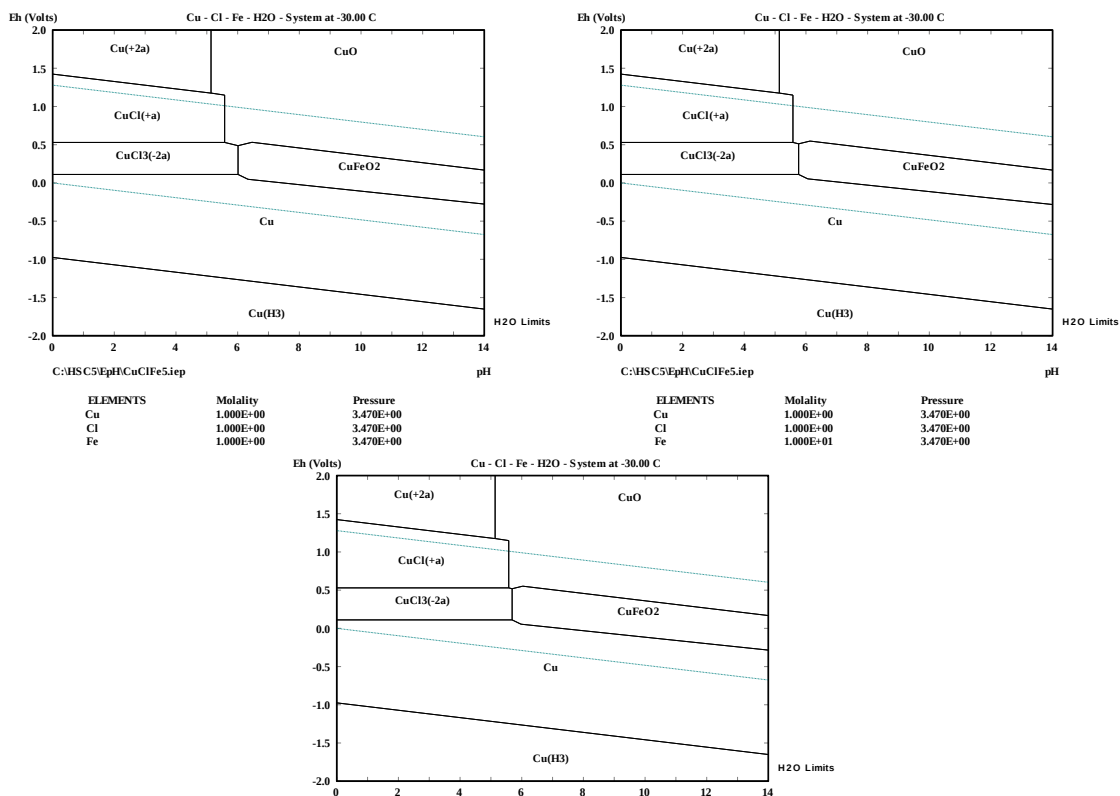


Рисунок 18 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-S-H₂O при температуре - 30 °C

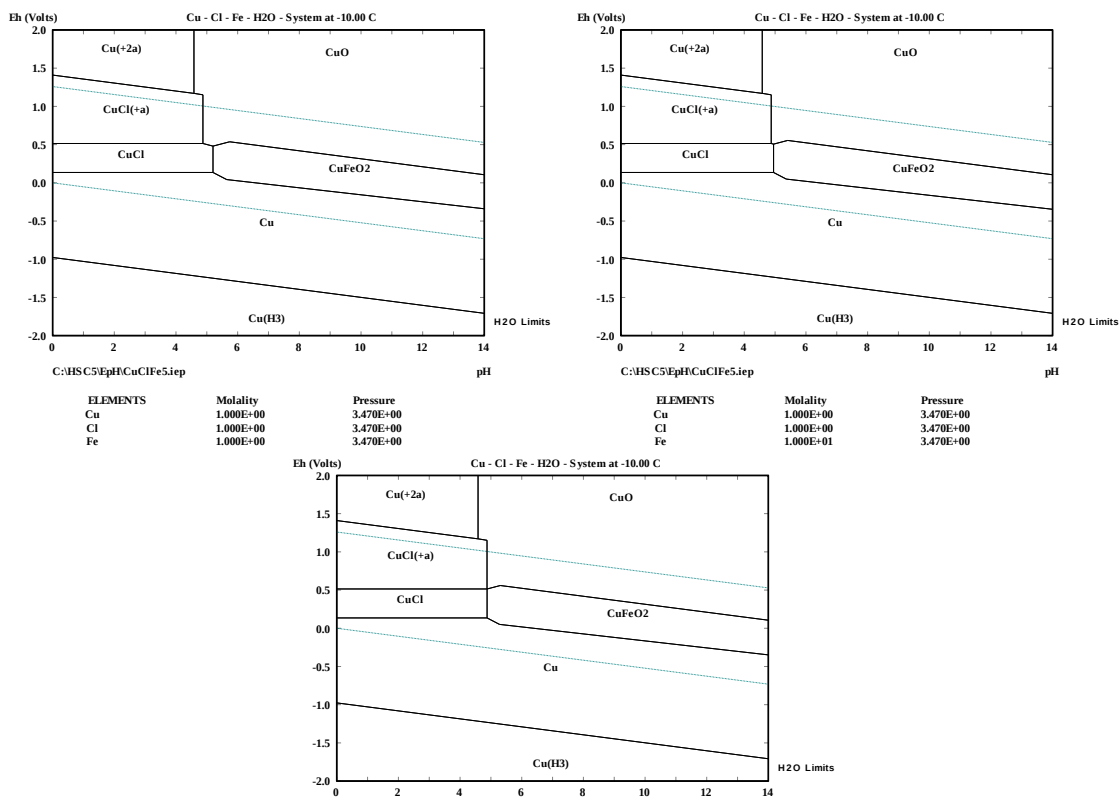


Рисунок 19 - Диаграмма Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре - 10 °C

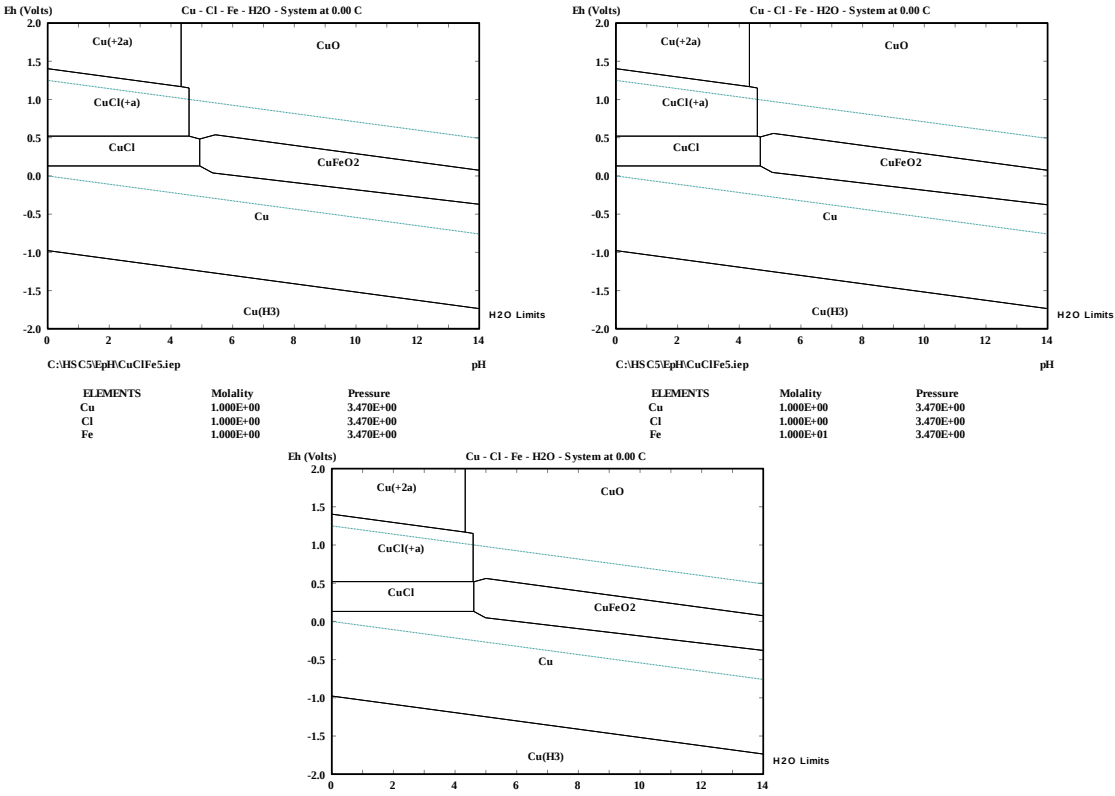


Рисунок 19 -Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре 0 °C

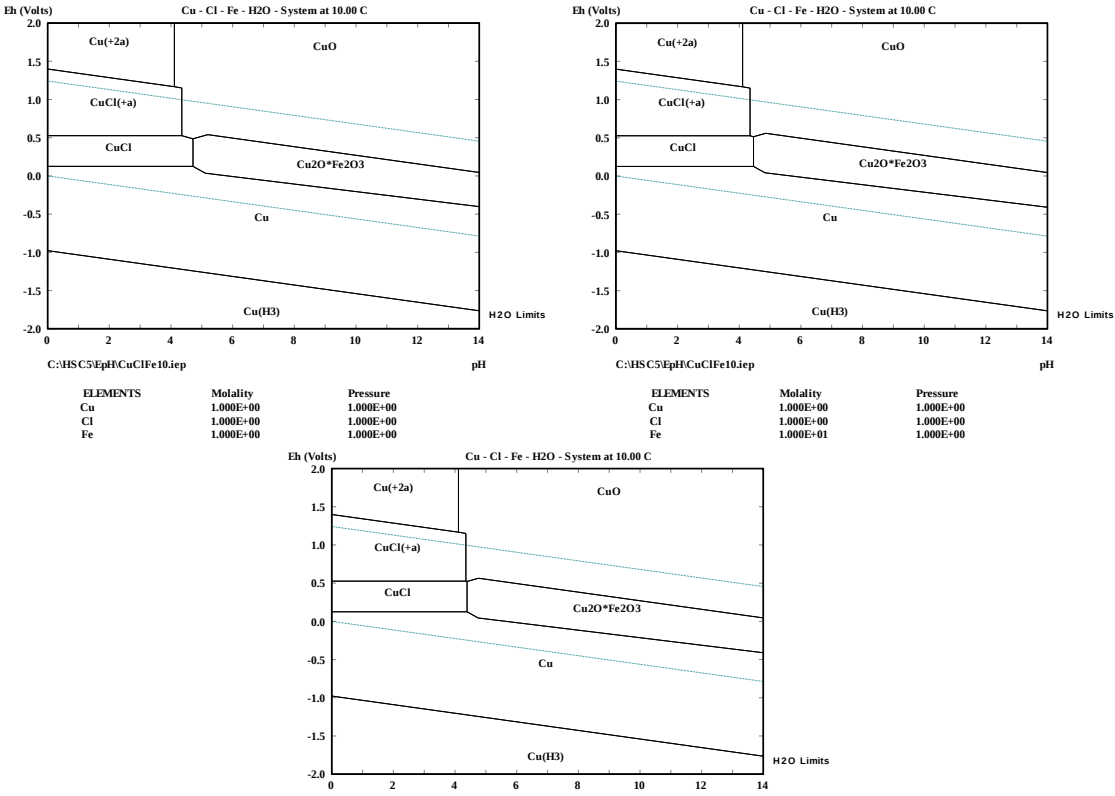


Рисунок 20 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре +10 °C

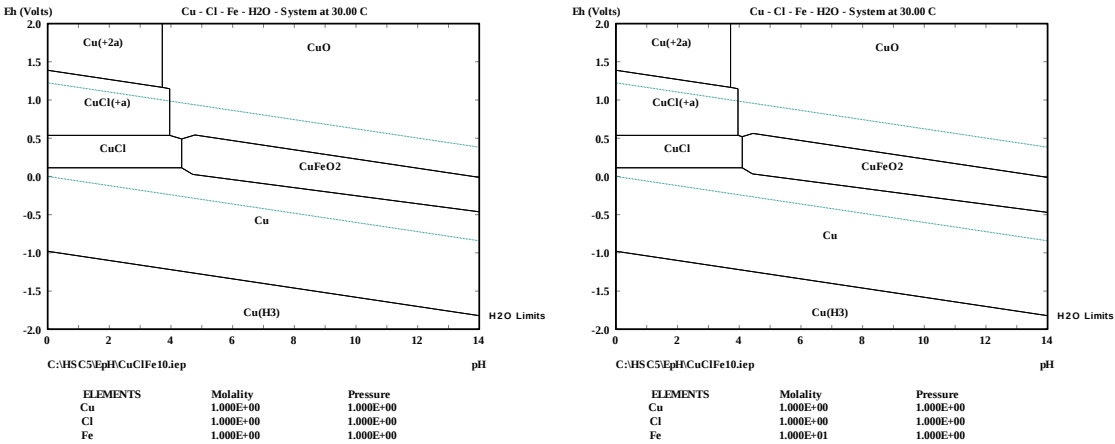


Рисунок 21 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре +30 °C

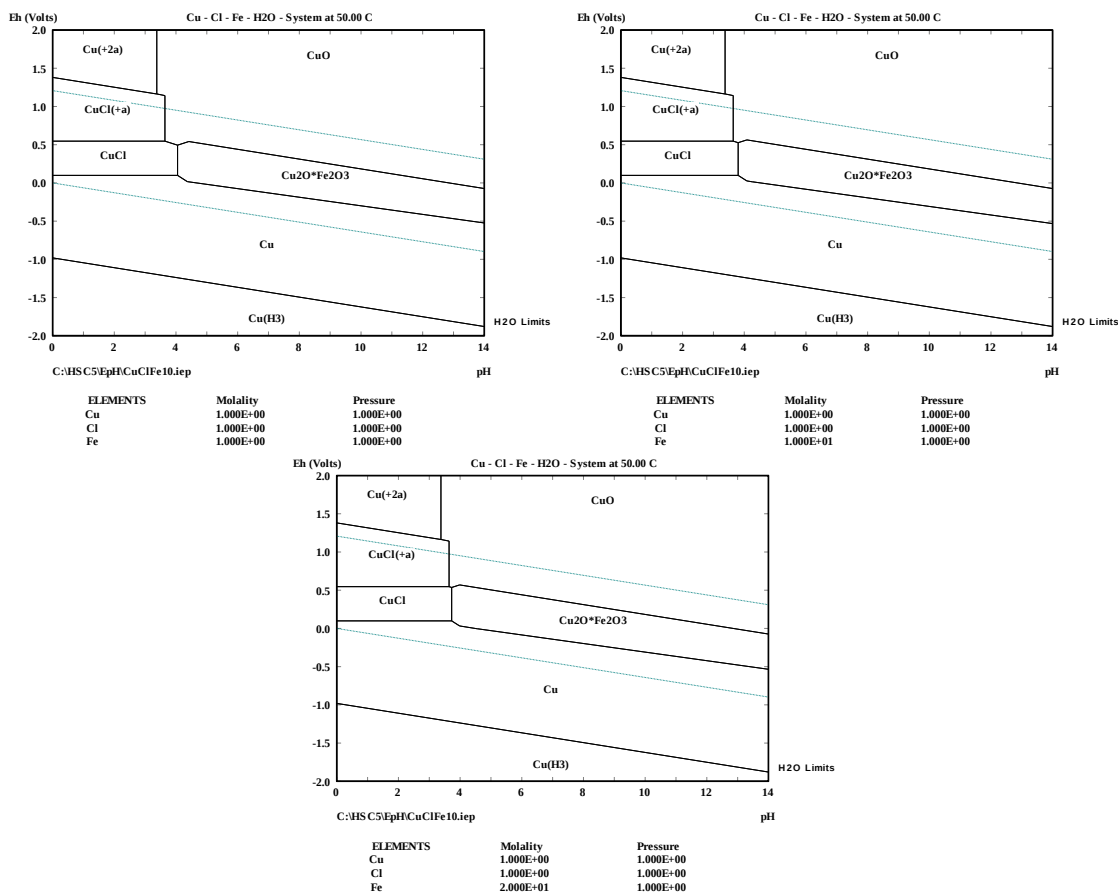


Рисунок 22 - Диаграммы Eh-pH для системы Cu-Cl-Fe-H₂O при температуре +50° C

На основе проведенных анализов медьсодержащих систем установили, что в зависимости от температуры и концентрации основных компонентов на диаграммах Пурбэ наблюдаются смещение или отсутствия участков термодинамической стабильности ионных состояний меди, медистых соединений.

Выщелачивание окисленных соединений меди следует проводить в кислой области pH, причем, рост температуры сокращает область существования ионов меди;

Присутствие карбонатов в рудном сырье приводит к образованию окисленных малорастворимых соединений меди, область существования катиона меди (II) сужается при росте температуры и находится в довольно узких пределах окислительного потенциала (0,25-0,8 В);

Выщелачивание сульфидных соединений меди следует проводить в кислой области pH и в присутствии окислителя;

Рост концентрации углерода, серы и меди сокращает область существования ионов меди – требуется создание pH менее 1;

Результаты термодинамического анализа растворения соединений меди растворами выщелачивающих реагентов показали, что вероятность протекания большинства реакций возрастает с повышением температуры процесса.

Оксиды и гидроксиды меди должны растворяться как в азотной, так и в серной и соляной кислотах (рис. 4-22). Растворение карбонатов меди сопровождается выделением углекислого газа, что может привести к нежелательному явлению вспенивания во время выщелачивания.

2.5 Результаты выщелачивания

Исследования по выщелачиванию в лабораторных перколяционных колоннах позволяют определить при крупности руды -220+200 мм, оптимальную скорость и режим орошения, максимальное извлечение меди на руде данной крупности, а также уточнить расход серной кислоты на выщелачивание.

Исследования по выщелачиванию отвальной руды в лабораторных перколяционных колоннах проводились на пробе Актогай с содержанием меди 0,24 %.

Для определения оптимальных параметров выщелачивания меди из отвалов и оптимального состава выщелачивающего раствора был испытан режим орошения с концентрацией серной кислоты 20 г/дм³, скорость подачи раствора на выщелачивание составляла 7 дм³/(м²·час). Масса меди в 41 кг руды = 98,4 г.

Гранулометрический состав проб для загрузки в колонну с содержанием меди общей (Cu - 0,24 %) приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Гранулометрический состав технологической пробы месторождения Актогай по классам крупности для загрузки в колонну

Образцы	Класс крупности, мм	Выход класса	
		кг	%
Актогай	-220+200	6,56	16,0
	-200+120	3,63	8,9
	-120+50	4,22	10,3
	-50+30	3,5	8,5
	-30+10	5,3	12,9
	-10+5	4,39	10,7
	-5+1	13,4	32,7
Итого:		41,0	100,0

$S = \pi R_{\text{Перколятора}}^2 = 10\text{см} = 0,1\text{м}$. $S = 3,14 \times 0,1^2 = 0,0314 \text{ м}^2$. Орошающий раствор 5,275 дм³, расход 0,22 дм³·час.

Исследования по выщелачиванию руды проводились в лабораторной колонне диаметром 200 мм и высотой 100 см (рисунок 7). Руда загружалась на перфорированное ложное днище. Подача раствора на выщелачивание руды осуществлялась с помощью перистальтического дозирочного насоса марки

LS-301 ЛС (Россия). Основные условия проведения экспериментов по выщелачиванию приведены в таблице 5 и 6.

Таблица 5 - Основные характеристики пробы Актогай медной руды месторождения Актогай, загруженный на выщелачивание в лабораторной перколяционной колонне

Проба Актогай	Масса руды, кг	Влагоемкость руды, %	Удельный вес, г/см ³	Средний диаметр куска, мм	Высота слоя руды, см
-220+1 мм	41	10	2,18	-30	60



Рисунок 23 - Перколятор №4 (общий вид)



Рисунок 24 - Перколятор №4 (отдельно по частям)

Таблица 6 - Показатели выщелачивания медной руды Актогай при концентрации серной кислоты 20 г/дм³ в перколяторе № 4

Количество орошений	Объем раствора, дм³		Среднее содержание компонентов, г/дм³				Извлечение меди, %	Расход кислоты, на 1г меди
	До выщелачивания	После выщелачивания	H₂SO₄		Cu			
			До выщелачивания	После выщелачивания	До выщелачивания	После выщелачивания		
			До выщелачивания	После выщелачивания	До выщелачивания	После выщелачивания		
10	5,275	4,7	20	0	0	0,03	0,14	709,22
20	5,275	5,1	20	2,2	0,03	0,1	0,52	392,16
30	5,275	5,2	20	7,35	0,1	0,23	1,22	241,45
40	5,275	5,2	20	8,6	0,23	0,34	1,80	198,28
50	5,275	4,9	20	9,3	0,34	0,36	1,79	230,07
60	5,275	5,1	20	11,5	0,36	0,37	1,92	243,92
70	5,275	5,1	20	12,0	0,37	0,4	2,07	245,89
80	5,275	5,2	20	15,4	0,4	0,43	2,27	241,69
90	5,275	5,1	20	16,2	0,43	0,45	2,33	244,16
100	5,275	5,2	20	17,4	0,45	0,52	2,75	213,65
150	5,275	5,0	20	14,81	0,52	0,64	3,25	278,0

На основании результатов выщелачивания в перколяционной колонне было решено повысить интенсивность орошения до 10 дм³/(м²·час). Динамика извлечения представлена на рисунке 8. Также производился анализ продуктивного раствора на содержание примесей кальция и железа.

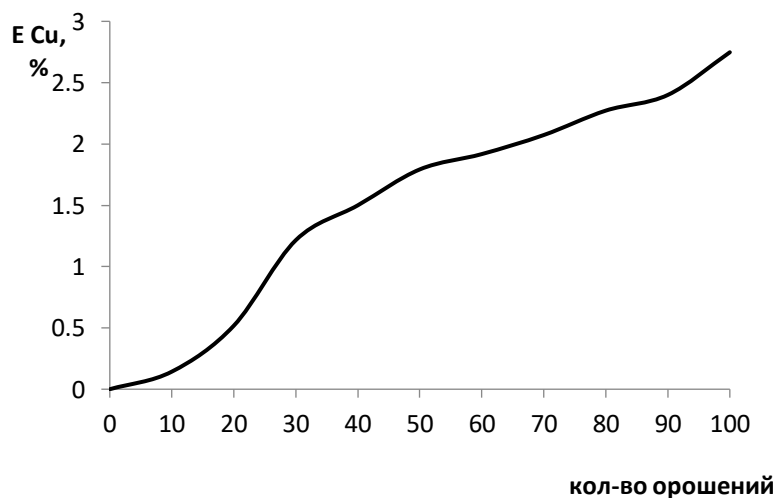


Рисунок 25 - Извлечение меди в перколяторе №4

Таблица 7 - Содержание примесей железа и кальция в продуктивном растворе

Кол-во орошений	Содержание, г/дм ³		
	Ca, г/дм ³	Fe ³⁺ , г/дм ³	Fe ²⁺ , г/дм ³
50	1,09	0,03	0,01
100	0,61	0,75	0,88

Динамика изменения концентраций кальция и железа показана на рисунке 9 и 10.

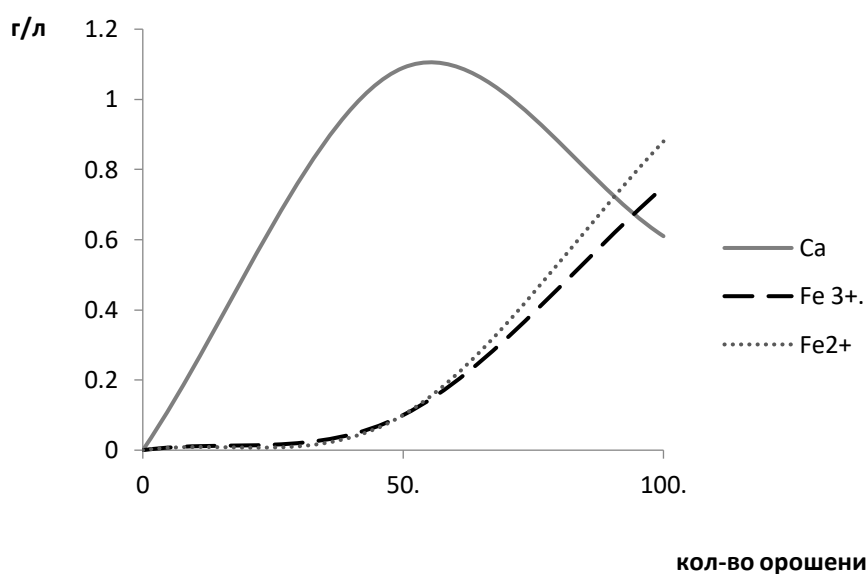


Рисунок 26 – Динамика изменения концентраций кальция и железа (Fe²⁺, Fe³⁺) в продуктивном растворе в течение 100 орошений

Результаты экспериментов показали, что снижение плотности орошения отрицательно сказывается на степени извлечения меди в продуктивный раствор.

3 Проведение колонных технологических исследований по выщелачиваемости руды серной кислотой

Для проведения колонных технологических тестов выбраны следующие оптимальные концентрации выщелачивающего раствора: 10; 15 и 20 г/дм³. Исследования по выщелачиванию руды проводились в колоннах (перколяторы) диаметром 0,5 м и высотой 1,7 м. Подача раствора на выщелачивание руды осуществлялась с помощью перистальтического дозировочного насоса марки LS-301 LS (Россия).

Условия проведения процесса выщелачивания в перколяторе №1: H₂SO₄ - 10 г/дм³; масса руды – 200 кг. Cu – 0,240 %; масса меди в 200 кг руды = 480 г; плотность орошения 10 л/м² в час, $S = \pi R^2 \text{Перколятора} = 25 \text{ см} = 0,25 \text{ м}$ $S = 3,14 \times 0,25^2 = 0,2 \text{ м}^2$, орошающий раствор 48 л, расход 2 л/час.

Результаты проведения опытов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Извлечение меди в перколяторе №1 при концентрации H₂SO₄ - 10 г/дм³

Количество орошений	Объем раствора, дм ³		Среднее содержание компонентов, г/дм ³				Извлечение меди, %	Расход кислоты, на 1г меди
	До выщелачивания	После выщелачивания	H ₂ SO ₄		Cu			
			До выщелачивания	После выщелачивания	До выщелачивания	После выщелачивания		
10	48	47	10,0	0	0	0,14	1,37	145,90
50	48	45	10,0	3,7	0,57	0,67	6,28	123,24
100	48	46	10,0	8,3	0,72	0,815	7,81	145,95
150	48	47	10,0	8,6	1,25	1,24	12,14	107,04
200	48	45	10,0	10,0	1,34	1,36	12,75	112,96
250	48	46	10,0	9,34	1,4	1,46	13,99	107,78
300	48	47	10,0	9,1	1,52	1,57	15,37	104,38
350	48	47	10,0	10,0	1,67	1,69	16,55	98,64
400	48	48	10,0	10,0	1,62	1,63	16,30	100,65

Как показали проведенные опыты по выщелачиванию меди из исследуемых проб с раствором серной кислоты концентрации 10 г/л, с увеличением количества орошений от 10 до 400 привели к увеличению извлечения меди от 1,37 до 16,3 %.

К сожалению, степень извлечения меди при таких условиях невысокое и достигает всего 16 % и для повышения степени извлечения меди из руд было решено провести выщелачивание при следующих условиях в перколяторе №2: H₂SO₄ - 15 г/дм³; масса руды – 200 кг. Cu – 0,240 %; масса меди в 200 кг руды = 480 г; плотность орошения 10 л/м² в час, $S = \pi R^2 \text{Перколятора} = 25 \text{ см} = 0,25 \text{ м}$ $S = 3,14 \times 0,25^2 = 0,2 \text{ м}^2$, орошающий раствор 48 л, расход 2 л/час.

Результаты проведения опытов приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Извлечение меди в перколяторе №2 при концентрации H_2SO_4 - 15 г/дм³

Количество орошений	Объем раствора, дм ³		Среднее содержание компонентов, г/дм ³				Извлечение меди, %	Расход кислоты, на 1г меди
	До выщелачивания	После выщелачивания	H ₂ SO ₄		Cu			
			До выщелачивания	После выщелачивания	До выщелачивания	После выщелачивания		
10	48	47	15,0	0	0	0,11	1,08	278,53
20	48	45	15,0	10,3	0,11	0,3	2,81	202,43
30	48	48	15,0	4,5	0,3	0,356	3,56	203,59
40	48	47	15,0	6,7	0,356	0,407	3,99	229,64
50	48	45	15,0	7,8	0,407	0,38	3,56	300,32
60	48	45	15,0	15	0,38	0,42	3,94	308,86
70	48	45	15,0	8,7	0,42	0,497	4,66	275,49
80	48	45	15,0	9,8	0,497	0,543	5,09	275,30
90	48	46	15,0	14	0,543	0,577	5,53	272,02
100	48	46	15,0	8,7	0,577	0,7	6,71	231,05
110	48	46	15,0	9,8	0,7	0,7	6,71	251,47
120	48	46	15,0	13,9	0,7	0,74	7,09	249,72
130	48	48	15,0	14,7	0,74	0,78	7,8	233,04
140	48	47	15,0	11,0	0,78	0,83	8,13	224,03
150	48	45	15,0	11,0	0,83	0,95	8,91	209,18
160	48	45	15,0	12,74	0,95	0,96	9,0	214,92
170	48	46	15,0	11,5	0,96	0,99	9,49	213,22
180	48	45	15,0	11,76	0,99	0,99	9,28	228,31
190	48	45	15,0	15,0	0,99	0,99	9,28	232,59
200	48	45	15,0	11,0	0,99	0,99	9,28	233,60
210	48	45	15,0	15,0	0,99	1,0	9,38	236,26
220	48	45	15,0	12,0	1,0	1,15	10,78	210,66
230	48	45	15,0	15,0	1,15	1,2	11,25	208,80
240	48	46	15,0	15,0	1,2	1,25	11,98	198,44
250	48	46	15,0	15,0	1,25	1,28	12,27	194,30
260	48	47	15,0	12,0	1,28	1,42	13,90	173,69
270	48	46	15,0	12,2	1,42	1,44	13,80	177,36
280	48	45	15,0	15,0	1,44	1,50	14,06	176,85
290	48	47	15,0	15,0	1,50	1,60	15,67	162,58
300	48	47	15,0	15,0	1,60	1,66	16,25	157,09
310	48	47	15,0	15,0	1,66	1,74	17,04	150,05
320	48	47	15,0	15,0	1,74	1,83	17,92	142,85

продолжение таблицы 9

330	48	46	15,0	14,0	1,83	1,92	18,40	139,28
340	48	46	15,0	15,0	1,92	1,95	18,69	137,98
350	48	47	15,0	13,5	1,95	2,01	19,68	131,33
360	48	47	15,0	15,0	2,01	1,98	19,39	134,24
370	48	48	15,0	15,0	1,98	1,96	19,60	132,95
380	48	47	15,0	15,0	1,96	1,99	19,49	133,73
390	48	48	15,0	15,0	1,99	1,95	19,50	133,79
400	48	48	15,0	15,0	1,95	1,97	19,70	132,43

Из таблицы видно, что во втором перколяторе, где концентрация серной кислоты составляет 15 г/дм³ извлечение меди по сравнению с первым перколятором ниже в течение 300 орошений, это возможно связано с попаданием в перколятор №2 значительного фрагмента известняка. Также при анализе продуктивного раствора установлено значительное количество кальция. Далее после 300 орошений степень извлечения меди увеличилась и при 400 орошений составила $19,7 \pm 20$ %.

Следующие опыты по выщелачиванию меди проводились в следующих условиях (перколятор №3): H₂SO₄ - 20 г/дм³, H₂SO₄ - 15 г/дм³; масса руды – 200 кг. Cu– 0,240 %; масса меди в 200 кг руды = 480 г; плотность орошения 10 л/м² в час, $S = \pi R^2_{\text{Перколятора}} = 25 \text{ см} = 0,25 \text{ м}$, $S = 3,14 \times 0,25^2 = 0,2 \text{ м}^2$, орошающий раствор 48 л, расход 2 л/час.

Результаты проведения опытов приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Извлечение меди в перколяторе №3 при концентрации H_2SO_4 - 20 г/дм³

Количество орошений	Объем раствора, дм³		Среднее содержание компонентов, г/дм³				Извлечение меди, %	Расход кислоты, на 1г меди
	До выщелачивания	После выщелачивания	H₂SO₄		Cu			
			До выщелачивания	После выщелачивания	До выщелачивания	После выщелачивания		
10	48	47	20,0	7,5	0	0,46	4,50	84,02
20	48	47	20,0	8,0	0,46	0,6	5,88	102,84
30	48	48	20,0	11,5	0,6	0,946	9,46	86,48
40	48	47	20,0	14,7	0,946	1,112	10,89	91,42
50	48	46	20,0	17,8	1,112	1,25	11,98	91,51
60	48	45	20,0	20,0	1,25	1,2	11,25	104,75
70	48	45	20,0	14,7	1,2	1,26	11,81	107,86
80	48	46	20,0	16,4	1,26	1,4	13,42	101,36
90	48	45	20,0	19,0	1,4	1,54	14,44	99,97
100	48	47	20,0	20,0	1,54	1,6	15,67	94,68
110	48	46	20,0	19,4	1,6	1,75	16,77	92,68
120	48	47	20,0	19,0	1,75	2,0	19,58	80,51
130	48	47	20,0	20,0	2,0	2,09	20,46	80,47
140	48	47	20,0	20,0	2,09	2,1	20,56	80,29
150	48	45	20,0	20,0	2,1	2,22	20,81	79,52
160	48	45	20,0	19,6	2,22	2,3	21,56	77,72
170	48	46	20,0	20,0	2,3	2,5	23,96	71,78
180	48	45	20,0	12,0	2,5	2,55	23,91	72,79
190	48	47	20,0	20,0	2,55	2,65	25,95	70,44
200	48	46	20,0	20,0	2,65	2,72	26,07	70,28
210	48	47	20,0	20,0	2,72	2,8	26,93	68,34
220	48	47	20,0	20,0	2,8	2,85	27,91	66,39
230	48	47	20,0	20,0	2,85	2,95	28,89	64,86
240	48	48	20,0	20,0	2,95	3,2	32,00	59,07
250	48	47	20,0	20,0	3,2	3,31	32,41	58,32
260	48	48	20,0	20,0	3,31	3,35	33,5	56,55
270	48	46	20,0	20,0	3,35	3,4	32,58	58,27
280	48	47	20,0	20,0	3,4	3,52	34,47	55,69
290	48	48	20,0	20,0	3,52	3,5	35,0	54,96
300	48	48	20,0	20,0	3,5	3,56	35,6	54,15
310	48	47	20,0	20,0	3,56	3,62	35,45	54,38

продолжение таблицы 10

320	48	46	20,0	20,0	3,62	3,7	35,46	54,48
330	48	47	20,0	20,0	3,7	3,75	36,72	52,84
340	48	47	20,0	20,0	3,75	3,8	37,21	52,26
350	48	47	20,0	20,0	3,8	3,9	38,2	51,03
360	48	47	20,0	20,0	3,9	3,9	38,2	51,13
370	48	48	20,0	20,0	3,9	3,82	38,2	51,23
380	48	48	20,0	20,0	3,82	3,82	38,2	51,23
390	48	48	20,0	20,0	3,82	3,82	38,2	51,23
400	48	48	20,0	20,0	3,82	3,82	38,2	51,23

В результате проведенного процесса выщелачивания в вышеуказанных условиях перколятора № 3 привели к увеличению извлечение меди от 4,5 до 38 %. При этом получен продуктивный раствор с содержанием меди 3,82 г/л, что является пригодным для дальнейшей переработки процессом экстракции.

Полученные результаты опытов по выщелачиванию меди с растворами серной кислоты 10, 15 и 20 г/л показывают эффективность повышения концентрации выщелачивающего реагента, который приводит к увеличению степени извлечения меди из проб почти в два раза (рисунок 27).

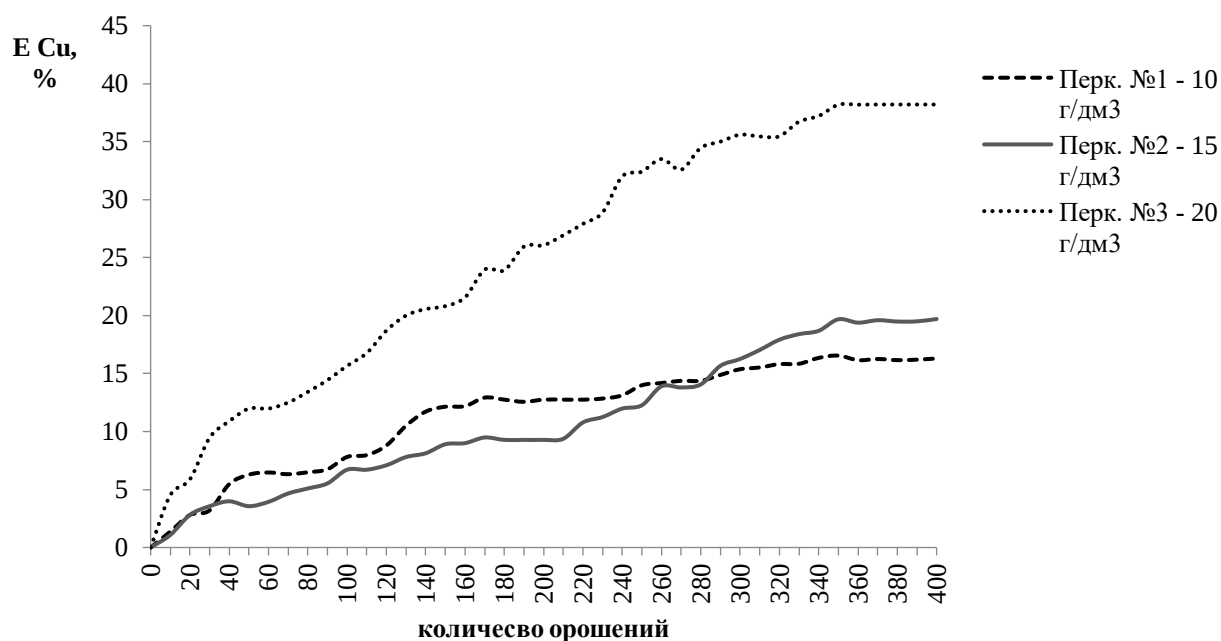


Рисунок 27 - График извлечения меди при различных концентрациях КИСЛОТЫ

Таким образом, эффективным условием выщелачивания меди из исследуемых проб является - H_2SO_4 - 20 г/дм³, H_2SO_4 - 15 г/дм³; масса руды – 200 кг. Cu – 0,240 %; масса меди в 200 кг руды = 480 г; плотность орошения

10 л/м² в час, $S = \pi R^2_{\text{Перколятора}} = 25 \text{ см} = 0,25 \text{ м}$ $S = 3,14 \times 0,25^2 = 0,2 \text{ м}^2$, орошающий раствор 48 л, расход 2 л/час.

Итоговые расчеты по изменению общей масса израсходованной серной кислоты, массы меди в продуктивных растворах и расхода H₂SO₄ на извлечение 1 г Cu, г по трем разным перколяторами обобщены и приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Расход кислоты за 400 орошений

Наименование	Перк. 1	Перк. 2	Перк. 3
	H ₂ SO ₄ 10 г/л	H ₂ SO ₄ 15 г/л	H ₂ SO ₄ 20 г/л
Общая масса израсходованной H ₂ SO ₄ , г	7874,71	12522,7	9392,9
Масса Cu в растворе, г	78,24	94,56	183,4
Расход H ₂ SO ₄ на извлечение 1 г Cu, г	100,65	132,43	51,23

Как показали сравнительные данные, в условиях, установленных в перколяторе №3 привели к увеличению массы меди в растворе от 78,24 (перколятор №1) до 183,4 г (перколятор №3), снижению расхода H₂SO₄ на извлечение 1 г Cu почти в два раза, т.е. от 100,65 (перколятор №1) до 51,23 (перколятор №3).

С целью уточнения перехода примесей ионов в продуктивный раствор при различных условиях выщелачивания, нами был проведен анализ продуктивных растворов на содержание примесей кальция и железа.

Полученные данные химических анализов продуктивных растворов приведен в таблице 12.

Таблица 12 - Содержание примесей кальция и железа в продуктивных растворах

Орошений	Перколятор 1 H ₂ SO ₄ –10 г/л			Перколятор 2 H ₂ SO ₄ –15 г/л			Перколятор 3 H ₂ SO ₄ –20 г/л		
	Ca	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ca	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ca	Fe ³⁺	Fe ²⁺
	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л
50	0,59	1,71	1,02	0,74	1,64	1,02	0,665	3,77	2,39
100	0,87	2,4	1,58	0,82	2,6	1,97	0,21	6,7	4,0
150	0,68	2,86	0,29	1,9	1,45	2,32	0,68	5,16	4,3
200	0,52	2,6	0,1	0,53	1,0	2,3	0,54	8,6	1,09
250	0,59	2,69	0,29	0,55	4,44	1,48	0,59	11,54	0,86

300	0,78	2,93	0,1	0,98	4,7	0,37	0,78	12,1	0,37
350	0,66	3,1	0,28	0,74	4,65	1,2	0,61	13,2	0,8
400	0,58	3,18	0,37	0,58	4,5	1,5	0,6	13,47	0,74

Вывод: содержание кальция увеличилось вдвое, а Fe^{3+} — почти в 4 раза.

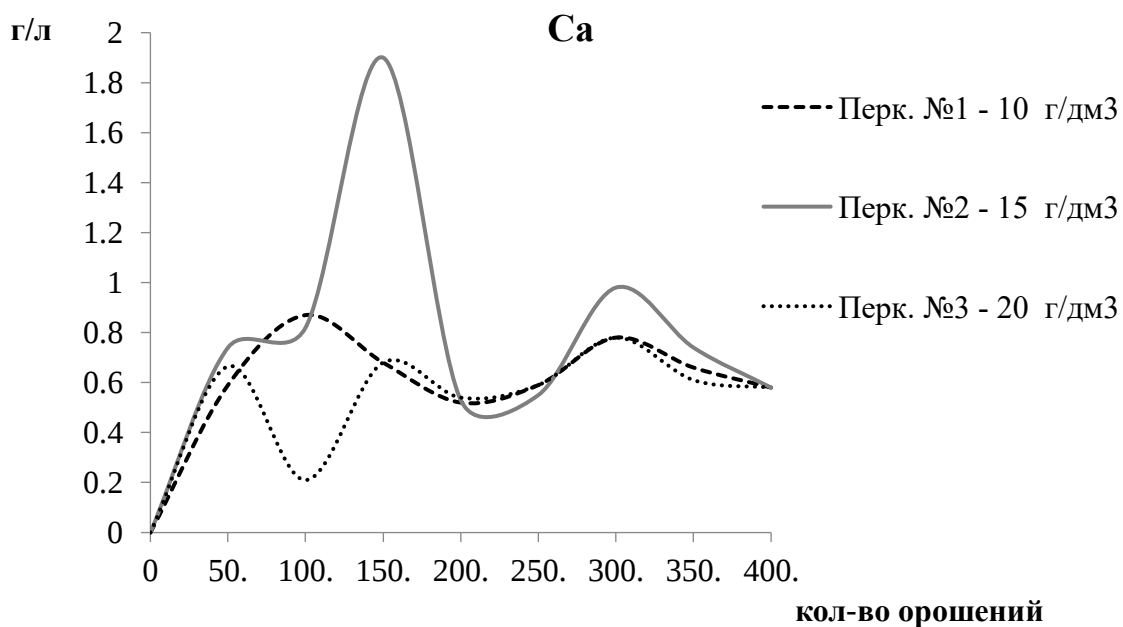


Рисунок 28 - Изменение концентрации кальция в продуктивном растворе

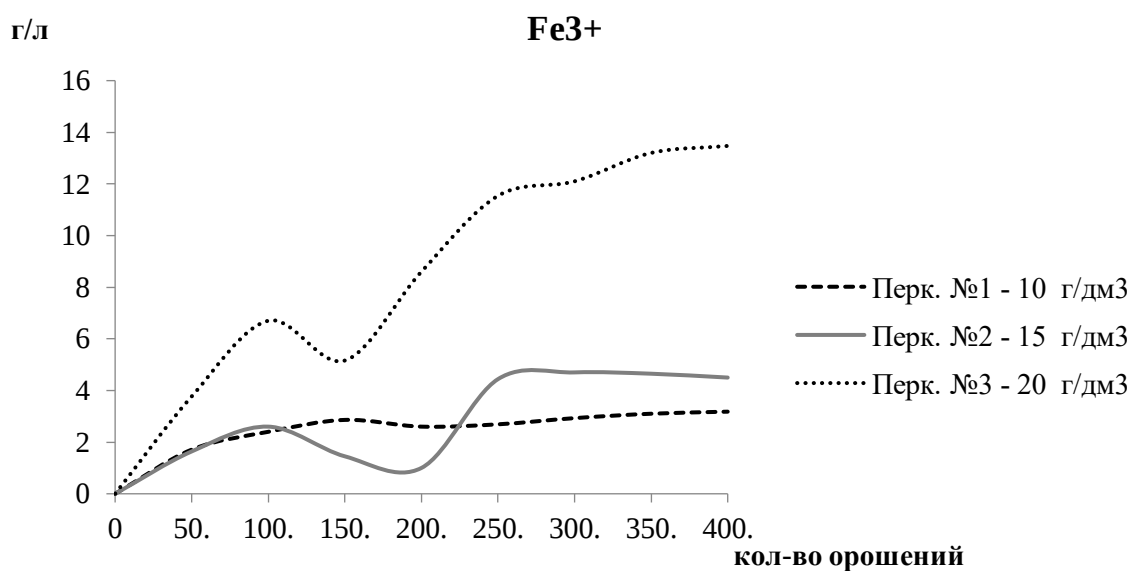


Рисунок 29 – Изменение концентрации железа Fe^{3+} в продуктивном растворе

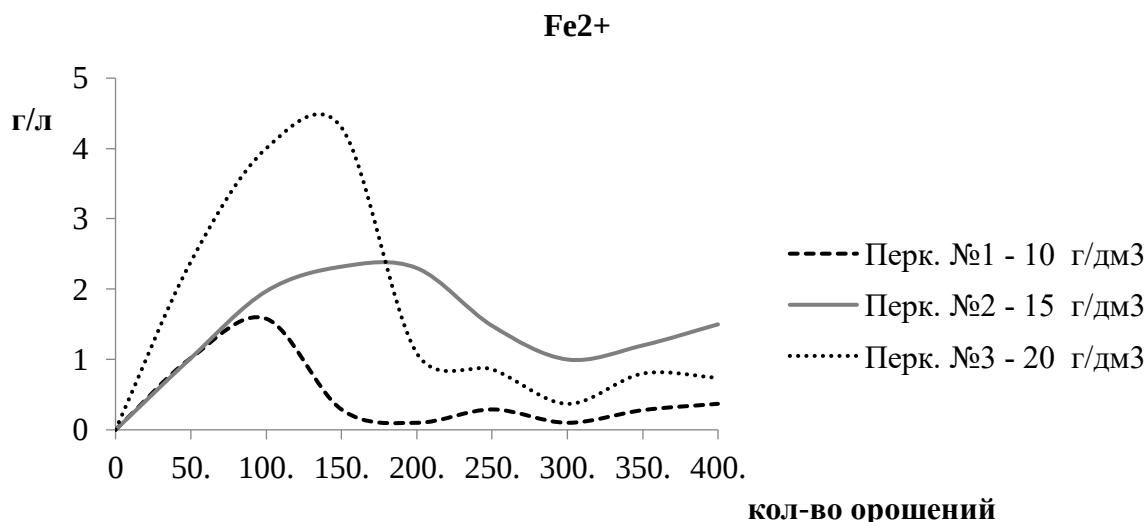


Рисунок 30 - Изменение концентрации железа Fe²⁺ в продуктивном растворе

В результате перколяционного выщелачивания установлено, что наиболее интенсивное выщелачивание меди наблюдается при концентрации серной кислоты 20 г/дм³, где уже после 350 орошений степень извлечения меди составила 38,2 %. Этот показатель намного выше, чем при концентрации 10 и 15 г/дм³, где этот показатель равен 16,30 и 19,70 % соответственно. Таким образом, выщелачивание отвалов крупностью -220 мм целесообразно вести раствором серной кислоты с концентрацией 20 г/дм³ так как данная концентрация позволяет извлекать наибольшее количество меди, а также снижает расход кислоты в пересчете кг H₂SO₄ на кг Cu. Извлечение за 350-400 орошений составило 38,2 %, расход H₂SO₄ 51,23 кг/кг Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с выполненным анализом литературных данных и полученными в ходе выполнения магистерской работы результатами сделаны следующие выводы:

- в результате деятельности многих предприятий по производству меди накоплено миллионные тонны отвалы и хвосты обогащения, разного типа отходы;

- любая гидрометаллургическая технология переработки отвалных медных руд включает следующие основные стадии: подготовку рудного сырья к выщелачиванию, собственно выщелачивание, очистку полученных растворов от примесей и осаждение металлов в виде соединений меди или металлической меди.

Целью работы явился термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов. Объектом исследования была медьсодержащая проба.

В результате минералогического, химического и фазового анализов установлено, что среднее содержание золота и серебра в технологических пробах месторождения Актогай составило окисленный - 0,16 г/т и 7,32 г/т.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными фазовыми составляющими являются α -кварц – 20 %, андрадит – 13,5 %, волластонит – 11,6 %. Рентгенофлуоресцентный анализ выявил силикатную природу (53,5 % O, 20 % Si) исследуемой пробы, кроме того было обнаружено значительное содержание алюминия (5 которые составляют основу кварца, андрадита и волластонита, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Содержание основного извлекаемого компонента меди составила 0,189 %.

Медь представлена сульфидами на 75,0 %, в том числе первичными сульфидами на 62,5 %. Часть меди 20,8% находится в виде окислов и карбонатов, в том числе представлена малахитом, а также вкраплениями в силикатах.

Минералогический анализ показал, что сульфидная неокисленная руда представлен густовкрапленной халькопирит-пиритовой рудой. Основной минерал пробы – пирит. Он составляет около 45-50 % площади аншлифа. Пирит представлен скоплениями ангедральных (аллотриоморфных) зерен, промежутки между которыми выполнены порообразующими минералами. Важный минерал меди халькопирит в пробах присутствует в небольшом количестве в плоскости аншлифа – не более 2- 3%.

Термодинамический анализ медьсодержащих систем показал, что с изменением температуры и концентраций сужается или расширяется области стабильности меди.

Установлено, что оптимальным выщелачивающим реагентом проб является серная кислота, а также причиной поверхностных изменений минералов является термодинамическая неустойчивость минералов меди при контакте с растворителями.

Определены оптимальные параметры выщелачивания меди из отвалов и оптимальный состав выщелачивающего раствора: режим орошения с концентрацией серной кислоты 20 г/дм^3 , скорость подачи раствора на выщелачивание составляла $7 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$.

Для определения оптимальных условий выщелачивания меди нами проведены колонные технологические исследования по выщелачиваемости руды серной кислотой: 10; 15 и 20 г/дм^3 .

В результате перколяционного выщелачивания установлено, что наиболее интенсивное выщелачивание меди наблюдается при концентрации серной кислоты 20 г/дм^3 , где после 350 орошений степень извлечения меди составила 38,2 %. Этот показатель намного выше, чем при концентрации 10 и 15 г/дм^3 , где этот показатель равен 16,30 и 19,70 % соответственно. Таким образом, выщелачивание отвалов крупностью -220 мм целесообразно вести раствором серной кислоты с концентрацией 20 г/дм^3 так как данная концентрация позволяет извлекать наибольшее количество меди, а также снижает расход кислоты в пересчете $\text{кг H}_2\text{SO}_4$ на кг Cu . Извлечение за 350-400 орошений составило 38,2 %, расход H_2SO_4 51,23 кг/кг Cu .

На основании полученных данных составлена технологическая схема и разработана технология кучного выщелачивания меди. В связи с тем, что после 350 орошений лучший показатель извлечения меди установился на уровне 38,2% в перколяторе №3, с концентрацией серной кислоты 20 г/дм^3 , в дальнейшее извлечение меди в раствор не наблюдалось. Так как произошло перенасыщение солями, и данная концентрация серной кислоты не позволяла, производить дополнительное извлечение меди.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Крушкoп О.Б. О возможности геотехнологической переработки руд Удоканского месторождения / О.Б. Крушкoп, Л.Д. Шевелева, Г.А. Павличенко // Цветные металлы. - 1993. - № 11. - С. 10-12.
- 2 Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. - СПб.: Наука, 1997.- 582 с.
- 3 Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. - М.: Металлургия, 1983.- 424 с.
- 4 Харизова М.З. Особенности каталитического растворения меди в сернокислой среде / М.З. Харизова, С.С. Набойченко // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1989. - № 5. - С. 52-56.
- 5 Набойченко С.С. Гидрометаллургия меди / С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. - М.: Металлургия, 1974.- 271 с.
- 6 Кнец В.Э. О механизме осаждения меди из растворов тиосульфатом натрия / В.Э. Кнец, Т.Б. Рашковский // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1986.-№2.-С. 22-28.
- 7 Engelhardt P.R. Long-Term Degradation of Cyanide in an Inactive Heap Leach // Cyanide and the Environment, ed. D. Van Zyl. Geotechnical Eng. Programm. Colorado State University. - 1985. - P. 78-79.
- 8 Культин Ю. В. О возможности применения метода подземного выщелачивания для отработки Удоканского месторождения меди // Цветные металлы. - 1995. - № 8. - С. 14-16.
- 9 Синявер Б.В. Гидрометаллургия меди / Б.В. Синявер, А.А. Цейдлер. - М.: Металлургия, 1971.- 113 с.
- 10 How Bagdad Uses LIX to Recover Copper from Dump Leach Solutions // World Mining. - V. 24 (4). - P. 46-48.
- 11 И) Павловский В.А. Термохимический способ обогащения медного низкосортного концентрата Удоканского месторождения / В.А. Павловский, В.А. Резниченко // Цветные металлы. - 2002. - № 4. - С. 13-16.
- 12 Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных медных руд / под ред. Митрофанова С.И. - М.: Недра, 1970.- 286 с.
- 13 Тарасов А.В. Комбинированные технологии цветной металлургии / А.В. Тарасов, В.А. Бочаров. - М.: Металлургия, 2001. - 304 с.
- 14 Совершенствование технологических процессов переработки медьсодержащего сырья: сб. науч. трудов. — Свердловск: Институт Унипро-медь, 1991.- 115 с.
- 15 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. - Челябинск: Металлургия, 1988.- 432 с.
- 16 Чантурия В.А. Состояние и перспективы обогащения руд в России // Цветные металлы. - 2002. - № 2. - С. 15-21.

- 17 Генералов В.А. Особенности технологии переработки Удоканского месторождения / В.А. Генералов, А.С. Кузькин // Цветные металлы. - 1995.-№5.-С. 66-68.
- 18 Слобцов Л.Е. Разработка комбинированных схем переработки медных руд Удоканского месторождения / Л.Е. Слобцов, Д.В. Сологуб, Г.П. Гиганов // Цветные металлы. - 1985. - № 5. - С. 18-21.
- 19 Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. - М.: Metallurgy, 1993.- 400 с.
- 20 Плаксин И.Н. Гидрометаллургия / И.Н. Плаксин, Д.М. Юхтанов. - М.: Metallurgizdat, 1949.- 732 с.
- 21 Гидрометаллургия / под ред. Б. Н. Ласкорина. - М.: Metallurgy, 1978.-464 с.
- 22 Поплаухин А.С. Перспективы использования гидрометаллургических процессов в металлургии меди / А.С. Поплаухин, И.Ф. Худяков, Б.Д. Халезов // Цветные металлы. - 1986. - № 4. - С. 20-23.
- 23 Польшин С.И. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С.И. Польшин, Э.В. Адамов, В.В. Панин. - М.: Недра, 1982.- 288 с.
- 24 Живаева А.Б. Повышение эффективности кучного бактериального выщелачивания меди / А.Б. Живаева, А.Л. Гринберг, М.А. Орел // Цветные металлы. -1982. - № 1. - С. 95-97.
- 25 Арамян В.Г. Бактериально-химическое выщелачивание меди из отвалов Каджаранского месторождения / В.Г. Арамян, Д.Н. Восканян // Цветные металлы. - 1983. - № 1. - С. 21-23.
- 26 Строганов Г.А. Критерии оценки пригодности минерального сырья для переработки методом кучного выщелачивания / Г.А. Строганов, А.М. Шутов // Цветные металлы. - 1996. - № 7. - С. 15-19.
- 27 Татаринов А.П. Опыт внедрения маломасштабной установки кучного выщелачивания / А.П. Татаринов, В.Я. Бывальцев, Ю.Е. Емельянов // Цветные металлы. - 1997. - № 11-12. - С. 13-15.
- 28 Воробьев А.Г. Всемирный форум по меди / А.Г. Воробьев, Е.В. Цирульников // Цветные металлы. - 2004. - № 2. - С. 101-102.
- 29 Keane J.M. Evaluation of Copper Dump and Heap Leaching Situation / J.M. Keane, C.K. Chase // Mining Eng. - 1987. - vol. 39, № 3. . p. 43.46.
- 30 Биотехнология металлов: практическое руководство / Научные редакторы: Г.И. Каравайко, Дж. Росси и др. - М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. - 375 с.
- 31 Шевалова Л.Д. Уроки испытания кучного выщелачивания меди / Л.Д. Шевалова, Д.А. Пирмагомедов // Цветные металлы. - 1999. - № 4. - С. 47-49.
- 32 Ивановский М.Д. Кинетика растворения меди в серной кислоте в присутствии сильных окислителей / М.Д. Ивановский, Л.С. Стрижко, С.А. Амарян // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1981. - № 3. - С. 26-30.

- 33 Бобов С.С. О влиянии хлорид-ионов на процесс электроосаждения меди / С.С. Бобов, В.Н. Самойленко, А.И. Вольхин // Цветные металлы. - 1996.-№3.-С. 23-25.
- 34 Маркович Т.И. Кинетика окисления халькозина в кислых азото-содержащих растворах / Т.И. Маркович, Ю.Т. Мельников // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 6. - С. 24-29.
- 35 Залдивар - образец медного рудника // Цветные металлы. - 1996. 10.-С. 14-18.
- 36 Технология жидкостной экстракции при вертикальном течении (VSF), разработанная концерном Оутотумпу, в Залдиваре // Цветные металлы. - 1996. -№ 10. - С. 17-21.
- 37 Хювяриннен О. HydroCopper - новый метод производства меди фирмы Outokumpu // Цветные металлы. - 2003. - № 12. - С. 36-39.
- 38 Павличенко Г.А. Возможности геотехнологии в переработке медьсодержащих окисленных руд / Г.А. Павличенко, Б.М. Фогов, Д.А. Пирмагомедова // Цветные металлы. - 1992. - № 4. - С. 17-20.
- 39 Богачева Л.М. Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов / Л.М. Богачева, Х.Р. Исмаев; АН УЗССР. Институт Химии. - Ташкент: Фан, 1989. - 116 с.
- 40 Павловский А.В. Переработка медного низкосортного концентрата Удоканского месторождения / А.В. Павловский, В.А. Резниченко // Цветные металлы. - 1997. - № 8. - С. 33-35.
- 41 Беликов В.В. Применение перспективных гидрометаллургических процессов в комбинированных схемах обогащения руд // Обогащение руд. - 1997. - № 1. - С. 7-10.
- 42 Козлов В.С. Оптимизация гидрометаллургического процесса производства меди / В.С. Козлов, Ю.М. Крылов, Н.А. Галактионова // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 4. - С. 105-111.
- 43 Тарасов А.В. Новое в металлургии меди // Цветные металлы. - 2002. - № 2. - С. 38-45.
- 44 Колеватова В.С. Хронопотенциометрическое исследование механизма действия поверхностно-активных веществ на электроосаждение меди из сернокислых электролитов / В.С. Колеватова, В.Н. Самойленко, И.Б. Муратова // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 6. - С. 33-36.
- 45 Шиврин Г.Н. Особенности влияния ПАВ на анодное растворение меди в сульфатном растворе / Г.Н. Шиврин, Т.А. Годовицкая // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 2. - С. 41-45.
- 46 Елесин А.И. Влияние добавок на анодное осаждение меди и флокуляцию анодного шлама / А.И. Елесин, В.М. Голиков // Цветные металлы. — 1989.-№5.-С. 52-54.
- 47 Пашков Г.Л. Сорбционно-экстракционная технология переработки медного окисленного сырья / Г.Л. Пашков, А.М. Копанев, А.И. Холькин // Цветные металлы. - 1989. - № 6. - С. 49-51.

48 Балакин С.М. Сорбционная очистка сернокислых растворов от железа / С.М. Балакин, В.Н. Рышков, И.Ф. Худяков // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1988. - № 2. - С. 48-55.

49 Халешский О.А. Полупромышленные испытания автоклавной очистки от мышьяка и железа отработанного медного электролита / О.А. Халешский, С.С. Набойченко, Р.Я. Коплун // Цветные металлы. - 1990. - № 9. - С. 45-47.

50 Котухов С.Б. Испытания комбинированной технологии переработки смешанных медьсодержащих концентратов / С.Б. Котухов, Г.П. Гиганов, Е.В. Каримов // Цветные металлы. - 1988. - № 1. - С. 20-23.

51 Травкин В.Ф. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд. Серия, Производство тяжелых цветных металлов: обзор, информ. / В.Ф. Травкин, А.М. Заставный. - М.: ЦНИИЭИУМ, 1980.-Вып. 8.-47 с.

52 Заставный А.М. Исследование свойств амфиолитов применительно к извлечению меди из сернокислых пульп / А.М. Заставный, Г.П. Гиганов, Л.Е. Слобцов // Цветные металлы. - 1980. - № 6. - С. 20-23.

53 Равновесие и кинетика сорбции меди из пульп на комплексообразующем амфиолите / В.Н. Рычков [и др.] // Цветные металлы. - 2004. - № 2. - С. 23-26.

54 Заставный А.М. Сорбционная технология извлечения меди из растворов кучного выщелачивания окисленных медных руд / А.М. Заставный, В.Г. Арамян, Э.А. Меликян // Цветные металлы. - 1984. - № 3. - С. 30-35.

55 Слобцов Л.Е. Аммиачно-карбонатный вариант флотационно-сорбционной переработки окисдных и смешанных медных руд / Л.Е. Слобцов, И.В. Сандулова, Н.В. Семенова // Цветные металлы. — 1987. - № 5. - С. 18-22.

56 Самсонов Г.В. Сульфиды / Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. - М.: Металлургия, 1972. - 304 с.

57 Денисов М.Е. Проект строительства Удоканского горно-металлургического предприятия // Цветные металлы. - 1999. - № 9. - С. 36-38.

58 Макаров Д.В. О механизме взаимодействия сульфидных минералов с сернокислыми растворами / Д.В. Макаров, Т.Н. Васильева, В.Н. Макаров // Цветные металлы. - 2001. - № 1. - С. 17-19.

59 Халезов Б.Д. Кинетика растворения хризоколлы в сернокислых растворах / Б.Д. Халезов, О.Б. Крусикул, В.И. Киселева // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 6. - С. 36-40.

60 Масленицкий И.Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии / И.Н. Масленицкий, С.И. Соболев. - М.: Металлургия, 1969. - 349 с.

61 Набойченко С.С. Автоклавное сернокислотное выщелачивание халькозинового концентрата месторождения "Эрденет" / С.С. Набойченко, М. Доржпурэв // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1982. - № 6. - С. 29-31.

62 Набойченко С.С. Гидротермальная переработка халькозинового концентрата с использованием автоклавного окислительного выщелачивания / С.С. Набойченко, Д. Цогтхангай // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1983. - № 1.-С. 55-58.

63 Набойченко С.С. Гидротермальная активация халькозинового концентрата / С.С. Набойченко, Д. Цогтхангай, М. Доржпурэв // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1982. - № 5. - С. 18-21.

64 Набойченко С.С. О кинетике автоклавного водородного осаждения меди из сернокислых растворов // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1982.-№ 1.-С. 24-27.

65 Набойченко С.С. Кинетика гидротермального восстановления ионов Си (II) водородом в сернокислых растворах / С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1987. - № 3. - С. 32-36.

66 Набойченко С.С. Поведение примесей при автоклавном получении порошка меди // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1985. - № 1. - С. 52-57.

67 Смирнов М.П. Переработка окисленных медных руд Удокана путем низкотемпературного сульфатизирующего обжига с последующей флотацией огарка / М.П. Смирнов, Д.В. Сологуб // Цветные металлы. - 1995. - № 1,-С. 12-14.

68 Холькин А.И. Экстракционное извлечение меди из сернокислых растворов / А.И. Холькин, В.В. Сергеев, Г.Л. Пашков // Цветные металлы. - 1987. -№ 1.-С. 39-42.

69 Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. - М.: Недра, 1986.- 302 с.

70 Ласкорин Б.Н. Экстракция меди замещением оксифеноксимами / Б.Н. Ласкорин, Р.А. Свиридова // Цветные металлы. - 1972. - № 6. - С. 49-51.

71 Ритчи Г.М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук. -М.: Металлургия, 1983.-480 с.

72 Металлургия меди, никеля и кобальта. / Под ред. А.А. Цейдлера. - М.: Металлургия, 1965. - 499 с.

73 Травкин В.Ф. Разделение эмульсий в смесительно-отстойных аппаратах для экстракции меди / В.Ф. Травкин, С.В. Дильман, А.И. Солодов // Цветные металлы. - 1983. - № 6. - С. 29-32.

74 Радушев А.В. Органические экстрагенты для меди / А.В. Радушев, В.Ю. Гусев, С.С. Набойченко // Цветные металлы. — 2002. - № 3. - С. 18-27.

75 Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1985.- 222 с.

76 Ивахно С.Ю. Исследование кинетики экстракции меди на проточном реакторе // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1980. - № 3. - С. 47-51.

77 Бузлаев Ю.М. Испытания экстракционной технологии извлечения меди из растворов кучного выщелачивания с экстрагентом

АСАО-РТ / Ю.М. Бузлаев, А.М. Копанев, Н.А. Ткачева // Цветные металлы. - 1991. - № 10.-С. 18-21.

78 Смирнов В.И. Металлургия меди / В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер. - М.: Металлургия, 1964. - 462 с.

79 Ливенсон Б.Б. Химические реактивы и высокочистые вещества: каталог. - М.: Химия, 1983. - 703 с.

80 Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. - М.: Химия, 1973.-518 с.

81 Малютина Т.М. Технический анализ в металлургии цветных и редких металлов / Т.М. Малютина, О.В. Конькова. - М.: Металлургия, 1977. - 208 с.

82 Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - Л.: Химия, Ленингр. отделение, 1978. - 392 с.

83 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962. - 286 с.

84 Тредвел Ф. Курс аналитической химии. - Т. 2, кн. 1. - М.: Государственное научно-техническое издательство, 1931. - 320 с.

85 Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбников. - М.: Химия, 1974. - 336 с.

86 Лазарев А.И. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев. - М.: Металлургия, 1976. - 184 с.

87 Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.А. Андреева, В.А. Молочко. - М.: Химия, 1987. - 319 с.

88 Гудима Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. - М.: Металлургия, 1975. - 536 с.

89 Хавезов И. Атомно-адсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. - Л.: Химия, 1983. - 144 с.

90 Приложение к инструкции по работе с атомно-абсорбционным спектрофотометром ААС IN. - М., 1975. - 54 с.

91 Берри Л. Минералогия / Л. Берри, Б. Мейсон, Р. Дитрих. - М.: Мир, 1987. - 592 с.

92 Анализ минерального сырья / под общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. - Л.: Гос. науч. техн. изд. хим. литературы, 1959. - 1056 с.

93 Морачевский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. - М.: Металлургия, 1993. - 212 с.

94 Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. - 463 с.

95 Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. - 584 с.

96 Набойченко С.С. Расчеты гидрометаллургических процессов / С.С. Набойченко, А.А. Юнь. - М.: МИСиС, 1995. - 428 с.

- 97 Фишман М.А. Технология полезных ископаемых. - М.: Металлургиздат, 1949. - 592 с.
- 98 Романович И.Ф. Полезные ископаемые / И.Ф. Романович, А.И. Кравцов. - М.: Недра, 1982. - 384 с.
- 99 Справочник металлурга по цветным металлам. Т. 1/ под ред. проф. Н.Н. Мурача. - М.: Гос. науч. техн. изд-во литературы по черным и цветным металлам, 1953. - 1155 с.
- 100 Свойства меди и ее сплавов. / под ред. А.А. Преснякова. - Алма-Ата: Наука, 1969. - 159 с.
- 101 Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / под ред. А.П. Зефирова. - М.: Атомиздат, 1965. - 460 с.
- 102 Крестовников А.Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии: справочное руководство / А.Н. Крестовников, Я.И. Герасимов. - Т. 2. М.: Металлургиздат, 1961. - 262 с.
- 103 Кистяковский Б.Б. Производство цветных металлов / Б.Б. Кистяковский, Н.В. Гудима. - М.: Металлургия, 1984. - 280 с.
- 104 Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1978. - 472 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОТТИСКИ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Приложение А

4 Мамырбаева К.К. Изучение кинетики выщелачивания продуктов обжига атакамита // Журнал «Комплексное использование минерального сырья». - 2011. - № 5 (278). - С.46-51.

5 Игнатьев М.М. Разработка экстракционной технологии получения меди из растворов выщелачивания руд месторождения Актогай: дис. ... канд. техн. наук. – Алма-ата, 1999. – 173 с.

6 Мамырбаева К.К. Изучение кинетики выщелачивания продуктов обжига атакамита // Журнал «Комплексное использование минерального сырья». - 2011. - № 5 (278). - С.46-51.

7 Иванов Б. В. Возможность гидрометаллургического кондиционирования низкосортных концентратов, полученных при переработке медно-колчеданных руд / //Цветные металлы. — 2014. — №.11. — С. 42–46.

8 Stevanovic Z. and other. Leach-SX-EW copper revalorization from overburden of abandoned copper mine Cerovo, Eastern Serbia // Jorنال of Mining and metallurgy. - 2009. -№ 45 B (1). – P. 45-57.

M. A. Mendeke, A. M. Khamitov, O.S. Baigenzhenov

Research on hydrometallurgical treatment technology of copper sulfide ores

Annotation. The article presents the results of a study of the leaching process of copper sulfide with sulfuric acid. In order to activate the leaching process, into the sulfuric acid solution hydrogen peroxide is mixed. As a result, it was found that the degree of recovery of copper increased by 1.5 times.

Keywords: Copper sulfide ore, leaching, sulfuric acid, hydrogen peroxide

М.А. Мендеке, А.М. Хамитов, О.С. Байгенженев

Исследование технологии гидрометаллургической переработки медных сульфидных руд

Аннотация. В статье изложены результаты исследования процесса выщелачивания медных сульфидных руд серной кислотой. В целях активации процесса, выщелачивания проводилась смесью серной кислоты и перекиси водорода. При этом извлечение меди в раствор увеличивается в 1,5 раза.

Ключевые слова: Медная сульфидная руда, выщелачивание, серная кислота, перекись водорода

УДК 669.334 (043)

Т.С. Набиев, С.М. Рахимбаев

*Научный руководитель К.К. Мамырбаева, ассистент-профессор, Ph.D, Satbayev University,
k.mamyrbayeva@satbayev.university*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ХВОСТОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД

Аннотация: Медная промышленность занимает одно из ведущих мест в цветной металлургии Казахстана. Ее подтвержденные запасы оцениваются в 6% от мировых, или 37 млн т. Большая их часть заключена в бедных медно-порфировых месторождениях. Вопросы вовлечения этих месторождений в отработку связаны прежде всего с рядом технологических проблем, решение которых позволило бы вести рентабельную отработку низкосортных руд.

В статье приведены результаты исследования по безокислительному сернокислотному выщелачиванию проб хвостов, сформированных медеизвлекающими предприятиями. Физико-химическими исследованиями установлено, что в составе руд содержание меди составляет 0,55%, основными минералами меди являются малахит, азурит, халькопирит. В качестве выщелачивающего реагента была выбрана серная кислота концентрации 0,25-1 М. Соотношение твердой и жидкой фаз – 1:3, продолжительность выщелачивания 30–600 минут. Установлено, что при оптимальных

условиях при сернокислотном выщелачивании проб максимальная степень извлечения меди составило 68%, содержание меди в продуктивном растворе 1,5 г/л.

Ключевые слова: медь, выщелачивание, извлечение, гидрометаллургия, азурит, малахит.

В металлургии цветных металлов широко применяются гидрометаллургические методы. Большое значение они приобретают в связи с вовлечением в переработку все более бедных и сложных по составу руд и концентратов, так как обеспечивают достаточно высокое извлечение металлов [1-3].

Значительным потенциалом рудной базы республики являются крупнейшие месторождения Джеккаган, медно-порфирового типа Актогай, Айдарлы, Коксай и Бозшаколь, отвалы накопленные многие годы и даже хвосты выщелачивания руд.

Выщелачивание руд в основном проводится электролитами — водными растворами кислот, щелочей, солей. Наиболее распространенным растворителем при выщелачивании медных руд является серная кислота [4].

Целью настоящей работы является исследование условий выщелачивания меди из проб хвостов кучного выщелачивания месторождения Джеккаган.

Отвалы, сформированные медно-цинковыми предприятиями РК, представлены техногенными отходами различных типов, которые являются перспективным источником минерального сырья. Вовлечение в переработку отходов и хвостов позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду и расширить минерально-сырьевую базу медных предприятий за счет возможности переработки этих руд методами кучного выщелачивания.

Нами для разработки технологии выщелачивания были предварительно проведены исследования гранулометрического, химического и минералогического составов исходных проб.

Анализ гранулометрического состава проб хвостов показал, что основная масса продукта (98,55%) представлена частицами +0,05-0,1 мм. Класс крупности — 0,05 мм составляет 0,95%, а класс крупности +0,1–0,45% от общей массы хвостов.

Химический анализ проб показал, что из цветных металлов в данных техногенных продуктах преобладает медь (0,55%). Содержание железа варьирует от 0,21–0,4%. Медь и железо входят в состав основных рудообразующих минералов.

Рентгенофазовый анализом установлено, что основная доля меди в пробе представлена в виде окисленных минералов (60–73%), сульфидными (халькопирит, ковеллин), железо — сульфидными и окисленными. Главными минералами меди являются: азурит, малахит, халькопирит. В результате воздействия окружающей среды на поверхности пиритных минералов наблюдается развитие гидроокислов железа.

Результатами ИК-спектроскопического анализа (рисунок 1) подтверждено присутствие в пустой породе следующих минералов: кварца $\alpha\text{-SiO}_2$, каолинита $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$, кальцита CaCO_3 , плагиоклаза типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, ортоклаза $\text{K}[(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8]$, мусковита $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 | \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, клинохлора $(\text{Mg}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2 | \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, талька $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$, ломонтита $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, томсонита $\text{NaCa}_2[\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_{10}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, пирита FeS_2 (418 см^{-1}), медьсодержащего минерала - халькопирита CuFeS_2 .

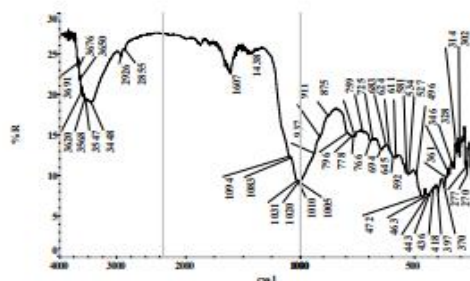


Рисунок 1 - Инфракрасный спектр медьсодержащей пробы

В длинноволновой области, где наблюдается проявление связей $\text{Me} - \text{O}$ и $\text{Me} - \text{S}$, зафиксированы полосы поглощения соответствующим колебаниям связей $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ (в силикатах, карбонатах) и $\text{Cu}^{2+} - \text{O}$ (в солях) (270 см^{-1}). Также наблюдаются валентные колебания $\text{O} - \text{H}$ (3448 см^{-1}) и деформационные колебания воды δHON (1607 см^{-1}) [5].

Основные окисленные минералы меди - малахит, азурит, сульфаты меди обнаружены визуально с помощью микроскопа.

Петрографическими исследованиями аншлифов (рисунок 2), изготовленных из проб исследуемой руды, показали, что минеральный состав исследованных проб не отличается большим разнообразием. Основными рудными минералами явились пирит, халькопирит, ковеллин, халькозин, малахит, лимонит.

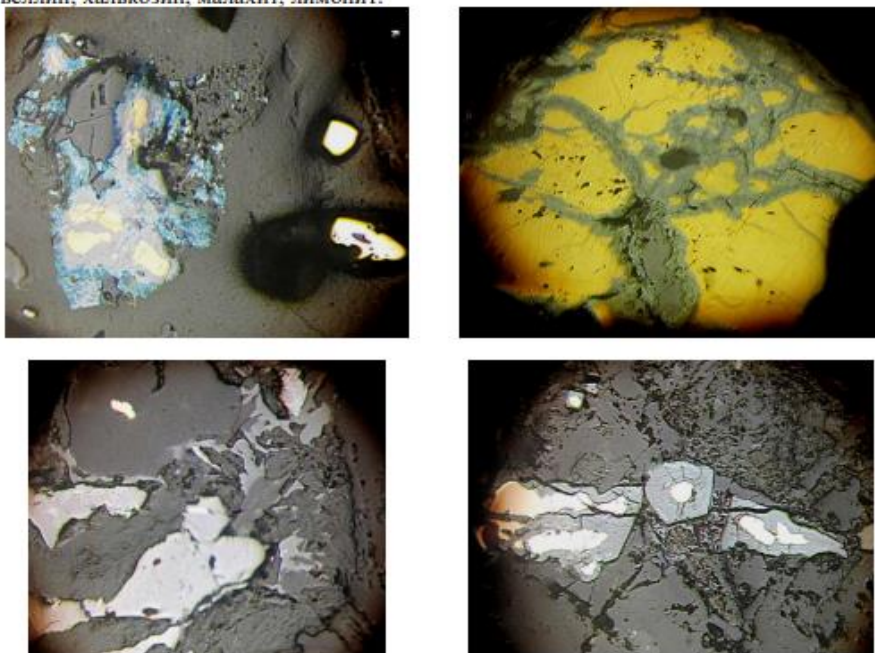


Рисунок 2 – Микрофотографий поверхности проб медных руд

Термодинамический анализ растворения медных окисленных и сульфидных минералов показал, что выщелачивание меди оптимально проводить при pH среды в интервале 0–4 [4, 5].

Исследования по извлечению меди из проб проводились агитационным одностадийным выщелачиванием в следующих условиях: масса пробы — 100 г, соотношение твердой и жидкой фаз — Т:Ж=1:3, продолжительность выщелачивания — от 30 минут до 12 часов, концентрация кислоты в пределах 0,25–1 М. Содержание меди в растворе были определены титриметрическим анализом. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты выщелачивания

Продолжительность, мин	Концентрация H_2SO_4 , М/дм ³	Концентрация Cu^{2+} в растворе, г/дм ³	E_{Cu} , %	Продолжительность, мин	Концентрация H_2SO_4 , М/дм ³	Концентрация Cu^{2+} в растворе, г/дм ³	E_{Cu} , %
30	0,25	0,33	15	30	0,75	1,21	55
60	0,25	0,37	17	60	0,75	1,25	57
90	0,25	0,40	18	90	0,75	1,28	58
120	0,25	0,44	20	120	0,75	1,34	61
360	0,25	0,55	25	360	0,75	1,50	68
480	0,25	0,55	25	480	0,75	1,50	68
600	0,25	0,55	25	600	0,75	1,50	68
30	0,50	0,68	31	30	1,00	1,30	59
60	0,50	0,84	38	60	1,00	1,36	62
90	0,50	0,81	37	90	1,00	1,52	69
120	0,50	0,90	41	120	1,00	1,52	69
150	0,50	1,03	47	360	1,00	1,52	69
480	0,50	1,03	47	480	1,00	1,52	69
600	0,50	1,03	47	600	1,00	1,52	69

Как показывают полученные результаты, увеличение продолжительности выщелачивания от 30 минут до 600 минут и концентрации серной кислоты от 0,25 М до 1 М привели к повышению извлечения меди от 15 до 69 %. Состав продуктивных растворов, полученных выщелачиванием проб хвостов, г/дм³: Cu – 1,52, Fe – 1,05. Оптимальной продолжительностью выщелачивания является 360 минут, концентрация кислоты – 0,75 М. Дальнейшее повышение продолжительности и концентрации серной кислоты не привели к значительному повышению степени извлечения меди из хвостов.

Литературы:

1. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Теория и практика использования методов геотехнологии для переработки забалансовых и неконденционных медных руд // Комплексное использование минерального сырья. - 1999. - №4. - С. 93–98
2. Зайганов В.Г. Увеличение минерально-сырьевых ресурсов меди за счет развития технологий извлечения окисленных разновидностей металла // Горный журнал Казахстана. – 2010. - № 2. – С. 14–19.
3. В. А. Маслобоев, Д. В. Макаров, А. В. Светлов, Н. В. Фокина, Е. С. Янишевская, А. А. Горячев. Проблемы и перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах – ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия. 2018, с. 58.
4. Sinclair L., Thompson J. In situ leaching of copper: Challenges and future prospects // Hydrometallurgy. - 157, 2015. – с. 306–324
5. Мамырбаева К.К. Гидрометаллургическая переработка окисленных и смешанных бедных медных руд: дис. ... Ph.D. - Алматы, 2012. – С. 45.

6. Mamyrbayeva K.K., Luganov, V.A., Eshmoldayeva A.B. Processing of Aktogai (Kazakhstan) mixed copper ore. 2015. The XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrad, Serbia, June 17-19.: 713-718

Т.С. Набиев, С.М. Рахымбаев., К.К. Мамырбаева
Шаймалау қалдықтарынан мысты бөліп алу

Түйіндемесі: Мыс өнеркәсібі Қазақстандағы түсті металлургия саласында жетекші орындардың бірін алады. Мыстың дәлелденген қоры әлемнің 6% немесе 37 млн тоннаға бағаланады, олардың көпшілігі мыс-порфирлі кен орындарында. Бұл кен орындарын пайдалы қазбаларға тарту мәселелері, ең алдымен, сапасы жағынан төмен кендерді үнемді өндіруге мүмкіндік беретін біркатар технологиялық проблемалармен байланысты.

Мақалада мыс өндіретін кәсіпорындардың шаймалау қалдықтарынан тотықтырусыз күкірт қышқылымен шаймалау бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Физика-химиялық зерттеулер шаймалау қалдығы үлгілеріндегі мыс мөлшері 0,55%, мыстың негізгі минералдары - малахит, азурит, халькопирит екенін анықтады. Шаймалаушы реагент ретінде 0,25–1 М концентрациялы күкірт қышқылы таңдалды. Қатты және сұйық фазалардың қатынасы 1: 3, шаймалау уақыты 30–600 минутты құрады. Үлгілерді күкірт қышқылымен шаймалаудың тиімді жағдайларында мысты шаймалаудың максималды деңгейі 68% жетті, өнімді ерітіндідегі мыс мөлшері 1,5 г / л құрады.

Өзекті сөздер: мыс, шаймалау, бөліп алу, гидрометаллургия, азурит, малахит, халькопирит.

T.S. Nabiev, S.M. Rakhimbayev., K.K. Mamyrbaeva
Extraction of copper from ore leach tailings

Annotation: The copper industry occupies one of the leading places in non-ferrous metallurgy in Kazakhstan. Its proven reserves are estimated at 6% of the world, or 37 million tons. Most of them are in poor copper-porphyry deposits. The issues of involving these deposits in processing are associated primarily with a number of technological problems, the solution of which would allow the cost-effective processing of low-grade ores.

This article presents the results of a study on non-oxidative sulfuric acid leaching of leach tailings samples formed by copper-extracting plants. Physical and chemical studies have established that the copper content in the samples is 0.55%, the main minerals of copper are malachite, azurite, chalcopirite. Sulfuric acid with a concentration of 0.25–1 M was chosen as the leaching reagent. The ratio of solid and liquid phases was 1:3, and the leaching time was 30–600 minutes. It has been revealed that under optimal conditions for sulfuric acid leaching of samples, the maximum degree of copper recovery was 68%, the copper content in the productive solution was 1.5 g / l.

Key words: copper, leaching, extraction, hydrometallurgy, azurite, malachite.

УДК 669.334

А.С. Ниязалы, Ғ.Ж. Парсаханов, С.С. Копыратбекова
Satbayev University, Республика Казахстан, г. Алматы
s.konyratbekova@satbayev.university

ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация. Статья посвящена изучению сорбции ионов меди из сернокислых растворов после кучного выщелачивания. Объектом исследования был катионит КУ-2-8 и продуктивный раствор. В процессе данной работы определены оптимальное значение pH раствора CuSO_4 для сорбции катионов меди смолой КУ-2-8, равное 4,0, и статическая объемная емкость смолы КУ-2-8 по катионам меди. Приведена характеристика монофункционального сернокислотного ионита промышленного происхождения и схемы реакции протекания сорбции меди на сульфокатионитах. В ходе процесса были изучены такие свойства ионита как удельный объем набухшего ионита, насыпная плотность и влажность. В результате исследования была построена изотерма, имеющий вогнутый вид. Таким образом, вогнутая изотерма показывает, что ионы меди связываются с обменными группами ионита менее прочно, чем ион (H^+) на который он обменивается.

Ключевые слова: сорбция, ионит, раствор, емкость, концентрация, изотерма.