

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

УДК 669.33+61.061.35(043)

На правах рукописи

Сейдалиева Айя Абайқызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Изучение экстракции меди экстрагентом на
основе смолы «Октофор-10S»
Направление подготовки 7М07204 – Металлургия и обогащение
полезных ископаемых

Научный руководитель
канд. техн. наук
 Усольцева Г.А.
« 25 » мая 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент
д-р техн. наук
 Квятковский С.
« 7 » июня 2022 г.

Нормоконтроль
канд. техн. наук
 Коныратбекова С.С.
« 7 » июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
 Чепуштанова Т.А.
« 7 » июня 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
Д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
Чепуштанова Т.А.
«26» января 2021 г.



**Задание
на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту Сейдалиевой Айе Абайқызы

Тема: Изучение экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Утверждена приказом Ректора Университета № 2026 от «03» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации «25» мая 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: литературные сведения по экстракции меди, экстрагент на основе смолы «Октофор-10S».

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) введение, в котором отразить актуальность и новизну работы;
- б) критический анализ литературных данных по экстракции меди;
- в) методика выполнения экспериментов, исследований и анализов;
- г) экспериментальная часть по изучению экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»;
- д) заключение, в котором дать выводы по выполненным исследованиям.

Перечень графического материала: не менее 15 слайдов с результатами исследований.

Рекомендуемая основная литература:

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

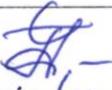
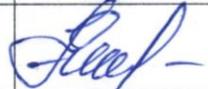
2 Кушакова Л.Б., Сизикова Н.В. Исследования, практическое состояние и перспективы применения гидрометаллургических технологий для переработки медных руд месторождений Казахстана // Цветная металлургия. – 2015. – №5. – С.13-18.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Введение	01.06.2021 г.	
Критический анализ литературных и патентных данных	20.09.2021 г.	
Методика выполнения экспериментов	19.02.2022 г.	
Экспериментальная часть	12.05.2022 г.	
Заключение	22.05.2022 г.	

Подписи

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

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Г.А. Усольцева канд. техн. наук	04.06.2021	
Критический анализ литературных и патентных данных		23.09.2021	
Методика выполнения экспериментов		22.02.2022	
Экспериментальная часть		15.05.2022	
Заключение		25.05.2022	
Нормоконтролер	С.С. Кобыратбекова канд. техн. наук	07.06.2022	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Сейдалиева А.А.

Дата

«26» января 2021 г.

АҢДАТПА

Магистрлік диссертация 70 беттен тұрады, 3 бөлімнен, 16 кестеден, 17 суреттен, 1 қосымшадан және 77 әдеби көзден тұрады.

Диссертация керосиндегі "Октофор-10s" маркалы фенолды шайыр ерітіндісін экстрагент ретінде қолдана отырып, мыс алу және концентрациялау процесін зерттеуге арналған.

Жұмыстың мақсаты-мысқа қатысты "Октофор-10s" маркалы фенолды шайыр негізіндегі экстрагенттің қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу объектілері құрамында 1-5 г/л дейінгі мыс концентрациясы бар модельдік су ерітіндісі, алынған рафинаттар, сығындылар мен реэкстрактілер "Октофор-10s" маркалы фенолды шайыр негізіндегі экстрагент болды.

Жұмыста су фазасының рН, бастапқы ерітіндідегі Мыстың концентрациясына, араластыру ұзақтығы мен жылдамдығына байланысты органикалық және су фазаларының қатынасы 1:1 болғанда экстракцияның бір сатысында мысты алу 99 % дейін жетуі мүмкін екендігі көрсетілген. Бұл жағдайда Мыстың су және органикалық фазалар арасындағы таралу коэффициенті су фазасының рН-на және бастапқы ерітіндідегі мыс концентрациясына өте тәуелді.

Алынған сығындыдан мысты күкірт қышқылының ерітінділерімен қайта экстракциялау ұсынылады. Реэкстракциядан кейін экстрагентті реэкстракция кезіндегі қышқылдың әлсіз ерітіндісімен (2 % дейін) бақылап жуу, одан әрі дистилденген сумен су фазасының бейтарап рН дейін жуу ұсынылады.

Жұмыста "Октофор-10s" маркалы фенолды шайыр негізінде экстрагентпен мыс өндіру процесінің математикалық моделі құрылған.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация изложена на 70 страницах, содержит 3 раздела, 16 таблиц, 17 рисунков, 1 Приложение и 77 литературных источников.

Диссертационная работа посвящена изучению процесса извлечения и концентрирования меди методом экстракции с использованием в качестве экстрагента раствора фенольной смолы марки «Октофор-10S» в керосине.

Цель работы – изучение свойств экстрагента на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S» по отношению к меди.

Объектами исследований являлись модельный водный раствор с концентрацией в нем меди 1-5 г/л, экстрагент на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S», полученные рафинаты, экстракты и реэкстракты.

В работе показано, что в зависимости от pH водной фазы, концентрации меди в исходном растворе, длительности и скорости перемешивания возможно достичь за одну ступень экстракции при соотношении органической и водной фаз 1:1 извлечения меди до 99 %. При этом коэффициент распределения меди между водной и органической фазами наиболее сильно зависит от pH водной фазы и концентрации меди в исходном растворе.

Реэкстракцию меди из полученного экстракта предложено проводить растворами серной кислоты. После реэкстракции рекомендована контрольная промывка экстрагента слабым раствором (до 2 %) той же кислоты, что при реэкстракции, с дальнейшей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной pH водной фазы.

В работе построена математическая модель процесса экстракции меди экстрагентом на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S».

ANNOTATION

The Master's thesis is presented on 70 pages, contains 3 sections, 16 tables, 17 figures, 1 Appendix and 77 literary sources.

The dissertation work is devoted to the study of the process of extraction and concentration of copper by extraction using a solution of phenolic resin of the brand "Octophor-10S" in kerosene as an extractant.

The purpose of the work is to study the properties of an extractant based on phenolic resin of the brand «Oktofor-10S» in relation to copper.

The objects of research were a model aqueous solution with a concentration of copper in it from 1 to 5 g/l, an extractant based on phenolic resin of the «Oktofor-10S» brand, obtained raffinates, extracts and reextracts.

The paper shows that, depending on the pH of the aqueous phase, the concentration of copper in the initial solution, the duration and speed of mixing, it is possible to achieve up to 99 % copper extraction in one extraction step with a ratio of organic and aqueous phases 1:1. At the same time, the copper distribution coefficient between the aqueous and organic phases is most strongly dependent on the pH of the aqueous phase and the concentration of copper in the initial solution.

Copper reextraction from the obtained extract is proposed to be carried out with solutions of sulfuric acid. After reextraction, a control washing of the extractant with a weak solution (up to 2 %) of the same acid as during reextraction is recommended, with further washing with distilled water to a neutral pH of the aqueous phase.

The paper presents a mathematical model of the extraction process of copper by an extractant based on phenolic resin of the brand "Octophor-10S".

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Критический анализ литературных и патентных данных	11
1.1	Сырьевые источники меди в Республике Казахстан	11
1.2	Гидрометаллургические методы переработки медьсодержащего сырья	16
1.3	Экстракция и механизм экстракции меди в зависимости от применяемых экстрагентов	18
2	Методика выполнения экспериментов	27
2.1	Исходные вещества, материалы и реагенты	27
2.2	Методика проведения исследований и анализов	28
2.3	Монтаж установки и планирование эксперимента	30
3	Экспериментальная часть	33
3.1	Термодинамическое обоснование процесса экстракции меди	33
3.2	Влияние технологических параметров на процесс извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	36
3.2.1	Оценка ассоциации молекул смолы «Октофор-10S» при растворении в органическом растворителе	36
3.2.2	Влияние скорости перемешивания на процесс экстракционного извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	37
3.2.3	Изучение влияния продолжительности на технологические характеристики экстракции меди из модельных водных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	39
3.2.4	Влияние pH исходной водной фазы на извлечение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»	40
3.2.5	Влияние концентрации меди в водном растворе на коэффициент распределения меди между фазами и степень извлечения меди в органическую фазу	43
3.3	Выявление синергетического эффекта при экстракции меди смесями экстрагента на основе смолы «Октофор 10S» с аминами	43
3.4	Реэкстракция меди из полученных экстрактов	46
3.5	Построение математической модели экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор 10S»	47
	Заключение	53
	Список использованной литературы	55
	Приложение А. Отиски публикаций по теме исследований	61

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Республика Казахстан является традиционно медной страной, которая занимает сильные позиции на мировом рынке цветных металлов: 9 место в мире по запасам меди, 11 место по добыче и 7 место по производству рафинированной меди [1-3].

Добыча меди в Казахстане, в том числе и получение меди в концентрате, производство рафинированной меди, поступательно растут, несмотря на то, что богатые медные руды уже выработаны и в переработку вовлекаются руды с содержанием в них меди до 1 %. Большая часть медных руд относится к окисленным, поэтому их переработка наиболее эффективна методами гидрометаллургии.

Кроме того, по данным [4] на горнорудных предприятиях Казахстана в отвалах и хвостохранилищах находится более 20 млрд. т техногенного минерального сырья, и ежегодно накапливается около 1 млрд. т. Техногенное сырье также возможно перерабатывать с использованием методов гидрометаллургии.

Разработаны гидрометаллургические технологии извлечения меди из забалансовых, окисленных медных руд с применением методов выщелачивания, экстракции – электролиза, обеспечивающих высокое извлечение меди в высокосортную товарную продукцию – катодную медь высокой чистоты с содержанием меди 99,99 %. Результаты научно-исследовательских работ по кучному выщелачиванию [5] легли в основу целого ряда металлургических проектов. Наиболее часто кучное выщелачивание проводят с использованием растворов серной кислоты, которая является высокотехнологичным и дешевым реагентом.

В то же время в получаемых продуктивных растворах наряду с медью присутствует большое количество примесных металлов, которые необходимо отделить от меди для получения высококачественной металлической меди. Поэтому для селективного извлечения меди из водных растворов чаще всего прибегают к использованию ионного обмена или экстракции. Для экстракции меди в настоящее время используют два основных класса реагентов – это альдоксимные реагенты и кетоксимные реагенты. Реагенты кетоксима были изобретены вскоре после начала промышленного применения экстракции меди в 1968 году с использованием рецептур оксима 2-гидроксибензофенома. Позднее кетоксимные реагенты были приготовлены с использованием 2-гидрокси-5-нонилацетофенона, что сделало их более эффективными для разбавленных кислотных растворов с низким содержанием меди. Альдоксимовые реагенты были изобретены компанией Acorga Limited в 1979 году с использованием состава 5-нонилсалицилальдоксима. Эти реагенты были намного сильнее, чем экстрагенты класса кетоксима, и оказалось, что их трудно удалить с помощью обычных отработанных электролитов [6].

В течение следующего десятилетия было обнаружено, что при использовании нехелатирующих модификаторов на альдоксимных реагентах производительность экстракции может быть улучшена в нескольких областях. Алкилфенол был первым таким модификатором, который позволил коммерциализировать альдоксимные реагенты. Использование алифатического спирта привело к лучшей селективности по меди: железу, более быстрому разделению фаз и лучшей устойчивости к деградации окружающей среды. Реагенты, модифицированные сложным эфиром, имеют лучшую селективность в отношении меди: железа, а также лучшие физические свойства, которые приводят к меньшему уносу и образованию третьей фазы (CRUD Крад) [6]. Модифицированные сложным эфиром альдоксимные реагенты сегодня широко используются, особенно на новых заводах, где схемы технологического процесса не ограничены существующим оборудованием и запасами растворителей.

В то же время количество промышленных экстрагентов, применяемых при извлечении меди из водных растворов в настоящее время довольно ограничено. Поэтому особое значение приобретает поиск новых реагентов, способных селективно извлекать медь и длительно не изменяющих своих физико-химических свойств. К таким реагентам возможно может быть отнесена фенольная смола марки «Октофор-10S».

Цель работы – изучение свойств экстрагента на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S» по отношению к меди.

Задачи работы:

- освоить методику проведения экстракционных процессов извлечения и концентрирования меди с использованием нового экстрагента на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S»;
- выявить влияние технологических факторов на процесс извлечения меди из модельных водных растворов;
- определить возможность и изучить условия реэкстракции меди из полученных экстрактов;
- построить математическую модель процесса экстракции и произвести ее оптимизацию.

Научная новизна работы заключается в установлении экстракционных свойств нового экстрагента на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S» по отношению к меди и выявление на этой основе возможности извлечения и концентрирования меди из водных растворов.

Актуальность проблемы. Рассматриваемая проблема является актуальной, так как в настоящее время происходит постоянное истощение рудных запасов и вовлечение в переработку бедного и забалансового рудного сырья методами гидрометаллургии, при использовании которых образуются бедные по меди водные растворы с наличием многочисленных примесных металлов. Прямое химическое и электрохимическое осаждение подобных растворов чаще всего бывает невозможным. Поэтому поиск новых экстрагентов для селективного извлечения меди из продуктивных растворов

с дальнейшим концентрированием меди является не только актуальной, но и практически значимой задачей.

Теоретическая и методологическая основа написания работы. Выполнение настоящей работы основано на владении знаниями по экстракции металлов из водных растворов, умении работать с водными и органическими реагентами, владении основными методами определения содержания меди в водном растворе, инженерными методами обработки результатов исследований и умении создавать и оптимизировать математические модели, построенные методом полного факторного эксперимента.

Практическая база написания работы. Работа выполнялась в учебной лаборатории спецкурсов (аудитория 302 горно-металлургического корпуса) кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» с использованием современного лабораторного оборудования и качественных химических реагентов.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы необходимо, поскольку медная отрасль в настоящее время нуждается в новых экстрагентах, способных селективно извлекать медь из бедных продуктивных растворов. Оценке экстракционных свойств одного из таких реагентов (фенольной смолы марки «Октофор-10S») поэтому и посвящена настоящая диссертационная работа.

1 Критический анализ литературных и патентных данных

1.1 Сырьевые источники меди в Республике Казахстан

Традиционно в Республике Казахстан (РК) большое влияние на формирование макроэкономических показателей хозяйственной деятельности оказывает ее горно-металлургический комплекс [1]. По данным Комитета по статистике Министерства национальной экономики Республики Казахстан доля горно-металлургического комплекса (без учета добычи нефти и газа) по отношению к совокупному объему промышленного производства в стране составляет 28,4 %, из которых на горнодобывающую промышленность приходится 10,1 %, а на металлургическую – 18,3 %. На долю отрасли приходится около 12 % ВВП РК по данным 2016 г. (без учета нефти и газа) и 23 % экспорта [2].

Динамика развития горно-металлургической промышленности имеет тенденцию к росту (рисунок 1). Устойчивое развитие горно-металлургического комплекса является основой конкурентных преимуществ Казахстана на мировом рынке сырья и готовой продукции в условиях глобальных вызовов, что подтверждено государственной задачей [3, 7].

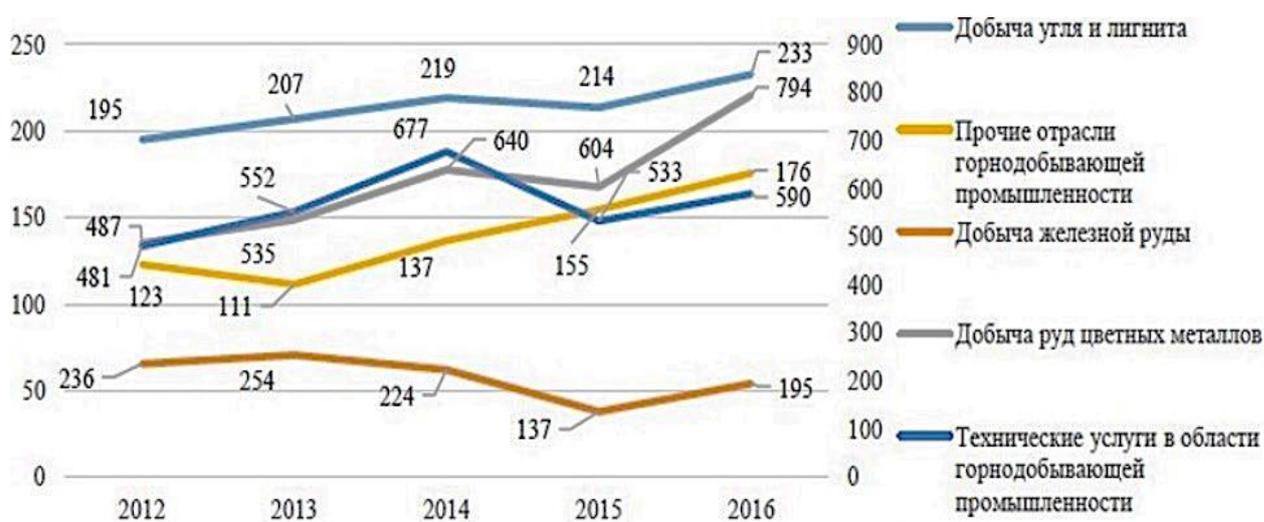


Рисунок 1 – Динамика добычи в горнодобывающей промышленности

Казахстан занимает сильные позиции на мировом рынке цветных металлов в области запасов, добычи и производства рафинированной меди: 9 место в мире по запасам меди, 11 место по добыче и 7 место по производству рафинированной меди [1, 8-10]. Балхашская и жезказганская медь зарегистрированы в качестве эталонов на Лондонской бирже цветных металлов [9].

Добыча меди в Казахстане, в том числе и получение меди в концентрате, производство рафинированной меди, поступательно растут (таблицы 1 и 2) [4, 11, 12].

Таблица 1 – Добыча медных руд и производство меди в Казахстане в 2011-2015 годах

Добыча медных и медно-цинковых руд, тыс. т					
Годы	2011	2012	2013	2014	2015
Руды медные	34396,1	38905,8	41291,3	3868,9	42420,1
Концентраты медные	1862,3	4524,0	6935,3	9377,8	9433,8
Руды медно-цинковые	4192,2	4828,2	5560,9	5457,7	5044,6
Медь в медном концентрате	405,3	419,2	440,3	458,8	458,1

Таблица 2 – Производство меди в Казахстане в 2011-2015 годах

Производство меди и изделий из нее, тыс. т					
Годы	2011	2012	2013	2014	2015
Медь черновая	34396,1	38905,8	41291,3	3868,9	42420,1
Медь рафинированная необработанная, нелегированная	1862,3	4524,0	6935,3	9377,8	9433,8
Проволока медная	4192,2	4828,2	5560,9	5457,7	5044,6

Эксплуатируются преимущественно месторождения медистых песчаников, медно-порфировые и колчеданно-полиметаллические [10]. В 2017 г. добыча медных руд в Казахстане составила почти 78,5 млн. т и 5,77 млн. т руд медно-цинковых [4]. Из них 26 млн. т добыто в Карагандинской области, 28,5 млн. т – в Павлодарской и 18,3 млн. т – в Восточно-Казахстанской областях. Всего было произведено 10,5 млн. т медного концентрата и 408435 т рафинированной меди [4], производство которой в основном сосредоточено в Карагандинской области.

Мировой спрос на рафинированную медь растет и в 2017 г. составил 24,4 млн. т по данным UBS Global Researched. Глобальный рост населения, продолжающаяся урбанизация требуют значительных инвестиций в инфраструктуру, основным сырьем для которой по-прежнему является медь. Наблюдаемый рост цен на медь на Лондонской бирже металлов (London Metal Exchange, LME) показывает целесообразность и дальнейшего вложения средств в развитие медной отрасли в Республике Казахстан [13].

Крупнейшие производители меди в Казахстане – «Казахмыс» (добыча 0,23 млн. т в 2016 г., виды товарной продукции медь, цинк), «Kaz Minerals» (0,18 млн. т, товарная продукция медь), «Казцинк» (0,5 млн. т, товарная продукция цинк, свинец, медь, алюминий) [14]. Достоверно разведанные запасы меди в Казахстане оцениваются примерно в 36,6 млн. т [15].

Обеспеченность горнодобывающих предприятий подготовленными к эксплуатации запасами меди невелика и составляет ориентировочно 25-30 лет. Основной объем балансовых запасов и месторождений меди [7] сосредоточен в Восточном и Центральном Казахстане, при этом большая их часть заключена в бедных медно-порфировых месторождениях. Резервом для укрепления минерально-сырьевой базы является ряд колчеданно-полиметаллических месторождений на востоке республики (Артемьевское, Космурун, Акбастау и др.). В Центральном Казахстане подготовлено к эксплуатации медно-порфировое месторождение Нурказган с рудами высокого качества, в Южном Казахстане – медное месторождение Шатырколь, а в Жезказганском горнорудном районе – одно из крупнейших в странеместорождений Жаман-Айбат [7]. Значительным потенциалом обладают также месторождения медно-порфирового типа, такие как Актогай, Айдарлы, Коксай и Бозшакольское [7].

Основные проекты роста корпорации «Kaz Minerals» – это проекты разработки месторождений Бозшаколь и Актогай. Полная проектная мощность обогатительных фабрик Бозшакольского ГОКа составит 30 млн. т руды в год [14]. Срок эксплуатации рудника – более 40 лет, содержание меди в руде – 0,36 %. Запасы меди наместорождении Актогай оценены в 5,8 млн. т меди и 115 тыс. т молибдена. Срок эксплуатации рудника Актогай составит более 50 лет, содержание меди в окисленной руде 0,37 % и 0,33 % – в сульфидной руде. Годовая мощность обогатительной фабрики по переработке сульфидной руды составит 25 млн. т [14]. Медное производство Группы «Kaz Minerals» в ближайшие годы ожидается в диапазоне 270-300 тыс. т готовой продукции [16].

Крупнейшей корпорацией, осуществляющей добычу медьсодержащих руд на территории Казахстана, и входящей в первую десятку медных компаний мира, является ТОО «Корпорация «Казахмыс», которой в 2017 г. было произведено 233,77 тыс. т меди в катодном эквиваленте [17]. На эту компанию приходится около 85 % выпускаемого в стране медного концентрата и 90 % рафинированной меди. Главной сырьевой базой ТОО «Корпорация Казахмыс» по-прежнему остается Жезказганское месторождение. В настоящее время фабрики работают с рудой, содержащей 0,7-0,8 % меди. Поэтому в качестве резерва восполнения сырьевой базы ПО «Жезказганцветмет» корпорации «Казахмыс» рассматриваются забалансовые запасы действующих рудников, включая смешанные руды в зонах обрушения, в нарушенных опорных целиках, в охранных целиках, в выклинках рудных тел, и накопленные техногенные образования, представленные бедными окисленными и смешанными рудами в рудных отвалах и отходами обогащения руд в хвостохранилищах [18].

На балансе ТОО «Корпорация Казахмыс» на сегодняшний день находится в техногенных образованиях более 2 млрд. т бедных руд и горных пород, более 870 млн. т хвостов обогащения и 21 млн. т [14] шлаковых отвалов двух медеплавильных заводов в городах Балхаш и Жезказган, а

суммарное количество меди в техногенных минеральных образованиях оценивается порядка 4 млн. т [19].

Существенное истощение минерально-сырьевой базы, сокращение балансовых запасов руд и одновременно нахождение значительных запасов металлов в техногенных минеральных образованиях являются характерными тенденциями для многих горнодобывающих предприятий страны. При этом практически на всех меднорудных предприятиях имеется в значительных объемах нетрадиционное минеральное сырье в виде отвалов бедных и забалансовых руд с низким содержанием металлов. Кроме того, накоплены огромные количества отходов горно-обогажительного и металлургического производств. Запасы ценных компонентов в таких техногенно-минеральных образованиях исчисляется десятками тысяч тонн цветных, редких и благородных металлов и в настоящее время практически не используются.

Основными медными минералами в таких техногенных образованиях являются малахит, халькозин, ковеллин, халькопирит, брошантит, хризоколла, тенорит, куприт, азурит, самородная медь, борнит, атакамит. Наряду с ними довольно часто встречаются не медные минералы, такие как: пирит, блеклая руда, гематит, магнетит, гетит, ярозит и лимонит. Данные минералы значительно усложняют переработку этих техногенных образований, так как их количество значительно превышает количество медных минералов [20].

По данным [4] на горнорудных предприятиях Казахстана в отвалах и хвостохранилищах находится более 20 млрд. т техногенного минерального сырья, и ежегодно накапливается около 1 млрд. т. Отходы обогащательных фабрик и металлургических заводов требуют [14] формирования специальных инженерных сооружений для хранения техногенного сырья, а сами отходы содержат не только полезные, но и вредные компоненты, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду. Проблема переработки техногенных образований представляется актуальной не только с точки зрения расширения сырьевой базы металлургической и химической промышленности, увеличения добычи и выпуска металлов, но и с позиции ликвидации отвалов, высвобождения значительных площадей общественно полезных земель, охраны окружающей среды [21, 22]. Это обусловлено тем, что отвалы забалансовых и некондиционных руд, минерализованных горных пород, отработанные месторождения являются долговременным источником загрязнения окружающей среды за счет самопроизвольного выщелачивания из них меди, цинка, свинца, мышьяка и других металлов [20].

Для пополнения минерально-сырьевой базы меди в РК в последние годы были исследованы окисленные и смешанные медные руды более 15 месторождений: Актогай, Коунрад, Бенкала, Нурказган, Шатыркуль, Карчига, Таскора, Борлы, Аяк-Коджан, Бозшаколь, Байтемир, Бесчоку, Жезказган, Вавилонское. Разработаны гидрометаллургические технологии извлечения меди из забалансовых, окисленных медных руд с применением методов выщелачивания, экстракции – электролиза, обеспечивающих

высокое извлечение меди в высокосортную товарную продукцию – катодную медь высокой чистоты с содержанием меди 99,99 % [5].

К числу реализованных в последние годы в проектных решениях комбинированных технологий относятся крупные проекты эксплуатации отвалов окисленных руд месторождения Коунрад, кучного выщелачивания окисленных руд карьерной крупности на месторождениях Актогай и Бозшаколь, кучного выщелачивание дробленной руды на месторождениях Аяк-Коджан, Ай. В 2012 г. был запущен гидрометаллургический завод в ТОО «KazCopper» по переработке смешанных медных руд месторождения Бенкала, проектной мощностью 7 тыс. т по катодной меди в год, а в 2014 г. введен в эксплуатацию экстракционный завод производительностью 2,5 тыс. т катодной меди в год на месторождении Аяк-Коджан, построенный ТОО «Eurasia Copper Operating». На месторождении Актогай (KAZ Minerals PLC) переработка окисленной руды по технологии кучного выщелачивания, жидкостной экстракции и электролиза (SX/EW) началась в IV квартале 2015 г. В 2016 г. уже было получено 18,1 тыс. т катодной меди на комплексе по переработке окисленной руды. Общая себестоимость переработки окисленной руды на Актогае оценена в 110-130 центов США/фунт [23, 24].

Переработка отвалов, накопившихся в процессе деятельности Коунрадского рудника, производится по технологии кучное выщелачивание – жидкостная экстракция – электролиз. Общее количество меди в отвалах оценивается в 587 тыс. т, из них извлекаемой меди – около 240 тыс. т. [25]. Для переработки растворов выщелачивания в 2008 г. был введен в эксплуатацию опытный завод, производительностью 200 кг катодной меди в сутки [26]. Готовой продукцией являются медные катоды марок M00к и M0к. Завод по производству катодной меди ТОО «Медная компания Коунрад» (пос. Коунрад, Карагандинская обл.), работающий по технологии SW-EX на окисленных, смешанных и сульфидных рудах отвалов коунрадского рудника, был введен в строй по Карте индустриализации в 2012 г., совместно с британской компанией Central MetalsAsia и вышел на проектную мощность 10 тыс. т катодной меди в год запуска. В 2016 г. производство меди на Коунраде выросло с 12 тыс. т до 14 тыс. т. Перспективной сырьевой площадкой проекта являются Западные отвалы, строительство которой было завершено в 2016 г. с объемом капитальных затрат 13,5 млн. долларов [25].

Для условий Жезказганского месторождения внедрение инновационных геотехнологий добычи руд в ранее потерянных целиках, в зонах обрушений, добычи и переработки нетрадиционного для данного месторождения низкосортного медьсодержащего сырья – бедных сульфидных, окисленных и смешанных руд и лежалых хвостов из хвостохранилища способно продлить срок устойчивой работы горно-перерабатывающего комплекса не менее чем на 40 лет [18, 26-29]. Первым этапом расширения минерально-сырьевой базы регионообразующего предприятия – производственного объединения «Жезказганцветмет» корпорации «Казахмыс» определено вовлечение в переработку имеющегося в

Жезказганском регионе медьсодержащего сырья, ранее не вовлекавшегося в производство традиционными способами: упорные окисленные руды карьеров Клубный и Больничный, участка Кресто Жезказганского месторождения; смешанные труднообогатимые руды участков Кресто, Златоуст и Покро-Север Жезказганского месторождения; смешанные труднообогатимые забалансовые руды месторождения Таскора, заскладированные в отвале [18, 30-34]. Объемы окисленных и смешанных руд на этих месторождениях, пригодных для первоочередной отработки, составляют свыше 6 млн. т с запасами меди 59,35 тыс. т, серебра – 64,79 т.

1.2 Гидрометаллургические методы переработки медьсодержащего сырья

Медь всегда была неотъемлемой частью нашего развития, и спрос на медь постоянно увеличивался на протяжении всего 20 века. Рост населения, повышение уровня жизни и расширение медноемких технологий, таких как передача энергии, будут и впредь способствовать этой тенденции вперед [35, 36]. Вероятно удвоение спроса на медь до 2050 года, и в некоторых исследованиях даже ожидается увеличение в пять-восемь раз [35, 37]. Поэтому обеспечение поставок меди является для нашего общества важнейшей задачей для обеспечения устойчивого будущего [35, 38].

Несмотря на увеличивающуюся переработку, первичные ресурсы все еще будут необходимы для удовлетворения спроса в обозримом будущем [37, 39]. Кроме того, медь является основным металлом; медные руды часто содержат другие элементы, такие как золото, серебро, молибден, кобальт и селен [35, 39], что делает медные рудники важным источником этих побочных продуктов [36, 40, 41]. Однако количество основной меди ограничено, то есть содержание руды в ресурсах варьируется. Наибольшая доля – это породы с минимальными концентрациями [35, 42, 43], которые для нас бесполезны, по крайней мере, в современных условиях. Поэтому геологические скопления металлов в месторождениях имеют большое значение. Однако исторические данные показывают снижение содержания руды в добываемом материале [35, 44, 45]. Для этого есть много причин: например, огромный рост спроса и, следовательно, изменение типа добываемого месторождения, а также развитие технологий, используемых для добычи и производство [35, 46, 47]. Хотя эта тенденция не указывает на чисто геологическую нехватку, ее часто интерпретируют как указание на то, что доступность сырья ограничена.

Производство меди можно разделить на три основных этапа: добыча, переработка и металлургия. Каждый шаг процесса может быть выполнен с использованием различных методов (рисунок 2). На первом этапе руда добывается в открытых или подземных шахтах. После этого руда перерабатывается пиро- или гидрометаллургическим путем. Какой метод

выбрать, зависит в основном от типа руды. Существует два типа руды - сульфидная и окисленная, первая из которых более распространена.

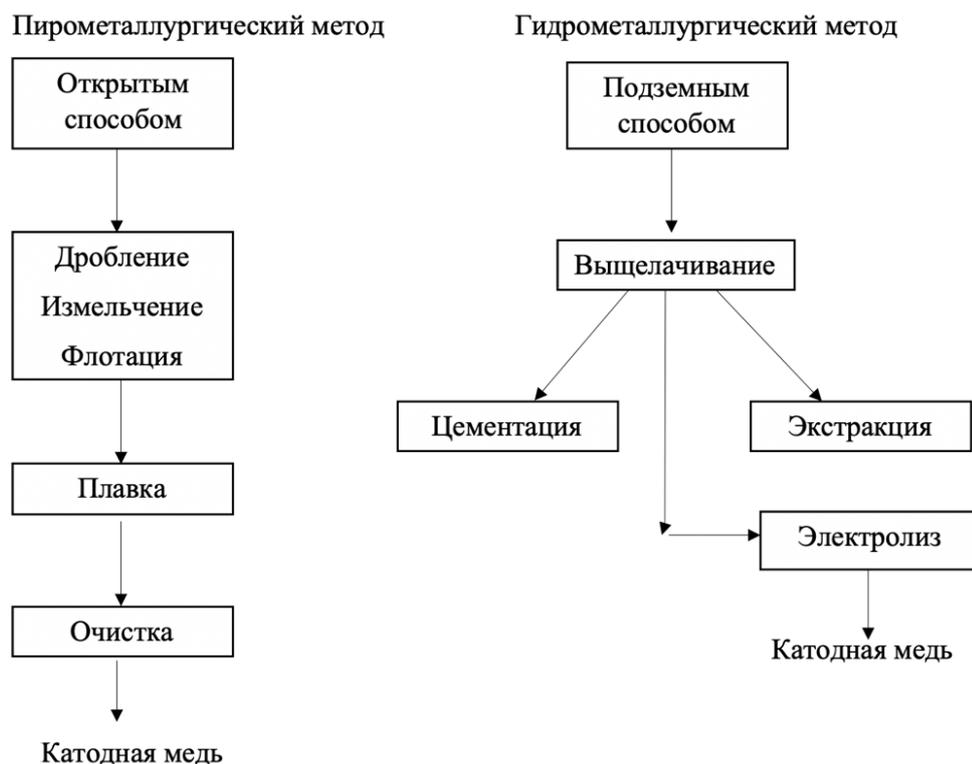


Рисунок 2 – Технологические методы производства меди

Сульфидные руды обрабатываются пирометаллургией путем дробления, измельчения и флотации с получением концентрата, который впоследствии выплавляется и очищается. Окисленные руды выщелачивают и затем обрабатывают экстракцией растворителем (SX) и электрохимическим извлечением (EW). В 1930 и 1970 годах были альтернативные процессы, а именно цементация и последующая плавка или прямой электролиз (EW).

После добычи сульфидная руда была дроблена и измельчена. Степень измельчения зависит от конкретных свойств руды и последующих процессов, которые служат для отделения бесполезных и других нежелательных веществ из металла. Пенная флотация является предпочтительным процессом для меди. Химические вещества собирают минералы, которые распределяются в растворе, и выводят их на поверхность, где они оседают в пене, которая обезжиривается. Эти процессы дают концентрат с содержанием меди приблизительно 30 % [48, 49].

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

Концентрат или раствор, полученный на предыдущих этапах процесса, был доведен до чистоты почти 100 % с помощью металлургических

процессов. Для концентратов использовалась пирометаллургия, в которой концентрат расплавлялся и примеси, такие как сера, удалялись с помощью кислорода. Для дальнейшей доработки были использованы электрометаллургические процессы. На гидрометаллургическом пути, который использовался для дальнейшей обработки растворов, металл извлекается из раствора с помощью SX, а затем концентрируется с помощью EW. Альтернативные процессы использовались до 1980 годов. Затем растворы с высокой концентрацией меди обрабатывали непосредственно методом электрометаллургии (прямое ЭВ). Растворы с низкой концентрацией цементировали с использованием лома черных металлов и затем подвергали пирометаллургической обработке. Продуктом пиро- или гидрометаллургического процесса является медный катод [48, 49].

Оксидные руды выщелачиваются и в дальнейшем перерабатываются другими гидрометаллургическими методами. Сегодня кучное выщелачивание является наиболее важным методом выщелачивания, хотя в прошлом выщелачивание в чане также играло важную роль [48, 49].

1.3 Экстракция и механизм экстракции меди в зависимости от применяемых экстрагентов

Экстракция (SX) – это процесс, посредством которого тесно связанные элементы или соединения в растворе разделяются на основании различий в распределении частиц между двумя несмешивающимися фазами.

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

Замечательная история успеха в коммерческом применении SX связана с медной промышленностью. За последние лет использование SX для первичной обработки меди достигло впечатляющего роста: производство высокочистой меди путем сочетания выщелачивания в серной кислоте, очистка меди с помощью SX и извлечение металла методом электролиза (EW) неуклонно растет, в настоящее время приближается к 30 % текущего производства [37].

Экстрагент. Важнейшим элементом процесс экстракции является состав и смесь органического экстракционного реагента. Реагент является не только дорогой частью первоначальных капитальных затрат, но и выбор органического реагента также будет влиять на технологические и эксплуатационные параметры, такие как pH и температура. Остальная часть

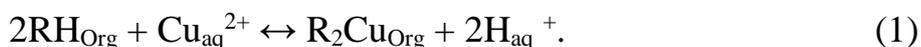
технологической схемы установки также будет затронута, потому что контроль примесей, кинетика загрузки и отгонки, а также устойчивость цепи модификаторов выщелачивания или усилителей электрохимического извлечения зависят от характеристик органического реагента. Обратное также верно. Благодаря тому, что состав реагента наиболее подходит для обратной реакции и рудного тела, реагент SX можно адаптировать для наилучшего степени экстракции и обеспечения более эффективного извлечения.

Два основных класса реагентов для экстракции меди – это альдоксимные реагенты и кетоксимные реагенты. Реагенты кетоксима были изобретены вскоре после начала промышленного применения меди SX в 1968 году с использованием рецептур оксима 2-гидроксибензофенона. Позднее кетоксимные реагенты были приготовлены с использованием 2-гидрокси-5-нонилацетофенона, что сделало их более эффективными для разбавленных кислотных растворов с низким содержанием меди. Альдоксимовые реагенты были изобретены компанией Acorga Limited в 1979 году с использованием состава 5-нонилсалицилальдоксима. Эти реагенты были намного сильнее, чем экстрагенты класса кетоксима, и оказалось, что их трудно удалить с помощью обычных отработанных электролитов. В течение следующего десятилетия было обнаружено, что при использовании нехелатирующих модификаторов на альдоксимных реагентах производительность SX может быть улучшена в нескольких областях. Алкилфенол был первым таким модификатором, который позволил коммерциализировать альдоксимные реагенты [6].

Использование алифатического спирта привело к лучшей селективности по меди по сравнению с железом, более быстрому разделению фаз и лучшей устойчивости к деградации окружающей среды. Реагенты, модифицированные сложным эфиром, имеют лучшую селективность в отношении меди, а также лучшие физические свойства, которые приводят к меньшему уносу и образованию третьей фазы (CRUD Крад) [6]. Модифицированные сложным эфиром альдоксимные реагенты сегодня широко используются, особенно на новых заводах, где схемы технологического процесса не ограничены существующим оборудованием и запасами растворителей.

Контроль кислотности. Управление и контроль кислотности является наиболее важной эксплуатационной переменной в схеме жидкостная экстракции. Кислотность может повлиять на эффективность работы завода несколькими способами. pH продуктивных растворов должен регулироваться так, чтобы медь переходила из водной фазы в органическую, тогда как pH электролита выше, чтобы эффективно очищать органику. Если эти переменные не контролируются должным образом, нагрузочная способность и кинетика органического реагента будут эффективно уменьшены. Стратегии контроля pH включают снижение водного уноса в органике для предотвращения загрязнения PLS-электролитом,

нейтрализацию избытка кислоты основными солями или известью, а также тщательное регулирование любых отводимых рециркулирующих потоков из электролита. Кислотное управление также может быть проблемой при обработке растворов с высоким содержанием кислоты и меди. Экстракция меди приводит к образованию кислоты в водной фазе, как показано в уравнении:



На каждый моль меди, удаленный из водного раствора, его заменяют 2 молями протонов, что эквивалентно кислотности 1 моля серной кислоты. В растворах с низким содержанием меди это незначительно, поскольку изменение концентрации меди в цепи относительно мало.

Однако в растворах с высоким содержанием меди, таких как растворы для окисления под давлением концентрата, где концентрации меди могут превышать 40 г/л, уравнение 1 добавляет значительное количество кислоты в электролит. Это, в свою очередь, может повлиять на загрузку органического экстрагента путем смещения равновесия в сторону реэкстракции.

Есть несколько решений этой проблемы. Самым простым и дорогим решением является непосредственная нейтрализация кислоты в смесителях. Это не требует дополнительного оборудования или смены технологической схемы, но затраты на реагенты могут быть чрезмерно высокими [50]. Другим решением является адсорбция кислоты ионообменными смолами. Однако это дает относительно бесполезную разбавленную кислоту. Стадия загрузки также может быть разделена на несколько ячеек для частичной нейтрализации промежуточного рафината известью или карбонатом. Это требует обработки гипса вниз по течению.

Компания Bateman Engineering подошла к этой проблеме, разработав схему экстракции кислотным растворителем для Chambishi Metals в Замбии. Оптимальное решение для данной установки очень зависит от участка, поскольку основной переменной является стоимость нейтрализующих агентов. Еще один способ, которым кислотность может повлиять на производительность установки – это крадообразование. Развитие локализованных зон с высоким рН может усилить образование кремнеземистого гель-крад (жидкий крад) с большим объемом и низкой плотностью, которым трудно управлять. Все эти факторы продемонстрировать важность строгого контроля рН всей меди SX схем [50].

Температура раствора. Температура водного потока, поступающего в ступень SX, не всегда может быть близка к комнатной температуре. Нагретые атмосферные выщелачивания и потоки окисления под давлением могут находиться вблизи температуры кипения, когда они впервые покидают реакторы выщелачивания. Даже если градирни используются, поток может быть выше комнатной температуры. Температура выщелачивающего раствора, поступающего в процесс, изменит химическое поведение и

физические свойства органики. Более высокая температура органических веществ приведет к увеличению гидролитической деградации и увеличению вязкости жидкости, изменяя свойства смешивания/отстаивания [51].

Если используется смешанный состав органических реагентов, состав может изменяться со временем, если один реагент более чувствителен к температуре, чем другие. Повышенная температура также увеличит потери органического растворителя в результате испарения [52]. Точно так же это увеличит риск возникновения пожара и других угроз безопасности.

Крад. Крад - это название твердой стабилизированной эмульсии, образованной смешением водной фазы, содержащей мелкие взвешенные твердые частицы, с фазой органического экстрагента. Тонкий, компактный слой крада на границе раздела органика-вода в отстойнике оказывает положительное влияние на загрязнение между фазами и скорость разделения фаз. Тем не менее, крад должна эффективно управляться, поскольку избыточное накопление крада в отстойнике в конечном итоге распространится на остальную часть процесса и может привести к серьезным сбоям вниз по течению. Поскольку крад обычно содержит 50 % органического вещества по весу или более, для извлечения высокоценного органического экстрагента обычно используется обработка крада, такая как центрифугирование или нанесение глины [52, 53]. В зависимости от выбора оборудования для контактирования SX, можно более легко контролировать крад. Колонка SX обычно имеет меньше проблем, связанных с крадом [54].

Крад является проблемой на большинстве установок для экстракции, и ее образование в среде полного цикла является сложным. Твердые частицы, которые обеспечивают стабильность эмульсии, обычно моделируются как кремнезем, но любое мелкое твердое вещество (< 2 микрон), которое проходит через загустители, может вызвать образование крада. Глины, ярозиты, гипс, кварц и слюды были связаны с образованием крада при экстракции меди [55, 56]. Чрезмерное перемешивание может также улучшить образование крада за счет сильных сдвиговых сил, которые разбивают капли на микрокапельки, которые плохо оседают и имеют большую площадь поверхности раздела. Присутствие коагулянтов и флокулянтов из процесса флотации выше по течению также может привести к увеличению образования сырой нефти. Это может быть вызвано тем, что модификатор связывается с взвешенными частицами и делает его более гидрофобным [56]. Гидрофобные частицы имеют более высокий потенциал стабилизации крада, чем гидрофильные частицы.

Влияние примесей и добавок. Некоторые процессы производства меди используют выщелачивающие добавки на стадии выщелачивания для улучшения извлечения или кинетики. Часто эти химические добавки находятся в форме поверхностно-активных веществ, которые улучшают способность раствора для выщелачивания проникать в поры измельченных минералов путем уменьшения поверхностного натяжения раствора для выщелачивания, такого как Dearcodox или Dowfax 2AO [57]. Эти химикаты

не удаляются из PLS перед входом в сегмент SX-EW схемы, поэтому они могут влиять на производительность в понижающем направлении.

В частности, более низкое поверхностное натяжение в воде может помочь стабилизировать дисперсии, увеличивая время отстаивания и разделения фаз. Это, в свою очередь, может увеличить увлечение воды органикой и электролитом. Поверхностно-активные вещества также могут увеличивать скорость разложения органических реагентов либо путем гидролиза, либо путем нитрования, если раствор содержит нитрат-ионы [57]. В результате важно учитывать возможные негативные воздействия выщелачивающих добавок на процесс SX-EW и способы их наилучшего смягчения.

Нитраты иногда присутствуют в месторождениях медной руды в небольших количествах и, таким образом, могут проникать в растворы PLS. Через рециркуляционные потоки концентрация нитратов может возрасти до значительных уровней, которые негативно влияют на производительность SX-EW. Это было засвидетельствовано на шахте Lomas Bayas в Чили, где концентрация нитратов > 25 г/л в PLS ускорила нитрование органический экстрагент. Эта проблема была в конечном итоге решена в Lomas Bayas путем замены экстрагента из LIX 622N на LIX 84-IC. При нитровании альдоксимных экстрагентов образуется нитроальдоксим, который слишком сильно связывается с медью для удаления полосовых растворов, эффективно снижая экстракционную способность. Наличие модификаторов равновесия и хлорид-ионов увеличивают скорость такого типа нитрационной эрадации [56]. Эта проблема усугубляется высоким потенциалом раствора в PLS или электролите. Проблемы нитрования имеют тенденцию усугубляться, если их не контролировать, поскольку побочные продукты реакции нитрования усиливают деградацию [58]. Было показано, что деградация нитрования может быть проблемой даже у заводов с низким (1-4 г/л) уровень нитратов в PLS, хотя скорость деградации ниже [57]. На любом заводе с потенциальной возможностью попадания нитрат-ион в в PLS важно выбрать подходящий органический экстрагент или иным образом смягчить последствия накопления нитратов.

Кремний часто может присутствовать в растворах для выщелачивания меди в результате кремния в медной руде или в вмещающей породе. Он может присутствовать как в виде мелких частиц кремнезема, которые не удаляются во время флотации, так и в виде растворенного кремнезема после растворения минералов меди. В любом случае присутствие кремнезема в растворе выщелачивания меди может вызвать затруднения на выходе из процесса экстракции. Мелкие частицы кремнезема стабилизируют эмульсии, замедляя разделение фаз и приводя к образованию крад [59]. Растворенный диоксид кремния осаждается и полимеризуется в виде цепей коллоидного силосана, согласно уравнению:



Этот коллоидный силикагель имеет низкую плотность и его трудно отделить от водной фазы. Гель впитывает органические вещества и не уплотняется легко. Эта проблема была детально изучена после проблем с кремнеземом на медном заводе Girilambone SX-EW. Там было обнаружено, что при использовании органического непрерывного процесса вместо непрерывного водного процесса уменьшается увлечение воды органическим веществом и снижаются уровни диоксида кремния в полосе с высокой кислотностью, где осаждение диоксида кремния является наиболее распространенным [55].

Хлориды могут присутствовать в растворах для выщелачивания меди по нескольким причинам. Наиболее очевидными являются процессы, в которых хлорид является выщелачивающим агентом, такие как процесс очистки [61]. Тем не менее, эти процессы, как правило, приводят к получению меди из раствора для выщелачивания, а не к экстракции растворителем. Хлориды также могут поступать с минералом, хотя это редко. Чаще всего в сульфатных процессах SX-EW хлориды поступают с водой в зависимости от источника воды [60]. Избыток хлорида может вызвать проблемы, если потенциал раствора достаточно высок, чтобы вызвать выделение газообразного хлора. Газообразный хлор ускорит коррозию окружающего оборудования. Проблема выделения газообразного хлора усугубляется присутствием ионов марганца с высокой валентностью, которые увеличивают потенциал раствора [55].

Марганец часто связан с минералами меди и может накапливаться в технологических цепях. Контроль растворенного марганца очень важен, поскольку он оказывает существенное негативное влияние как на экстракцию, так и на электролиз меди. Контроль марганца особенно важен, потому что, как только в электролите накапливается значительное количество марганца, потенциал раствора возрастает, вызывая попадание большего количества марганца в систему по контуру положительной обратной связи [55, 63].

Попав в электролит, марганец (II) может быть окислен до более высокой валентности марганца (III), марганца (IV) и марганца (VII), что приводит к снижению текущей эффективности процесса нанесения покрытия. Энергия тратится не только на эти побочные реакции окисления, но и потому, что присутствие марганца может понизить проводимость электролита. Образование MnO_2 из марганца (IV) также оказывает негативное влияние на эксплуатационные характеристики электродов, например, вызывает более быструю деградацию свинцовых анодов через образование слоя оксида свинца, который отшелушивается (отслоение) [64]. Марганец также вызывает узловый рост меди на катодах, снижая конечное качество меди [63].

Присутствие MnO_4^- – и других ионов марганца с высокой валентностью в отработанном электролите повышает потенциал раствора. Это вызывает несколько проблем в серии. Во-первых, деградация органических реагентов

усиливается за счет увеличения потенциала раствора. Естественно, это вызывает снижение грузоподъемности и эффективно кинетики. Во-вторых, продукты этих органических реакций дегградации являются поверхностно-активными, что делает их стабилизирующими эмульсии и замедляет разделение фаз в отстойниках [55]. Это усиливает унос воды в органическую фазу, что, в свою очередь, приводит к накоплению марганца в электролите. Таким образом, накопление марганца может проходить по кругообороту, что приводит к резкому снижению производительности установки.

Несколько стратегий, как физических, так и химических, могут быть использованы для минимизации негативного воздействия марганца в медных цепях SX-EW. Физически, заборы или сетка могут способствовать слиянию и предотвращению уноса. Тщательное удаление крада и обработка также помогает [55]. С химической точки зрения, поскольку марганец в первую очередь вызывает проблемы из-за ионов с высокой валентностью, увеличивающих потенциал раствора, может помочь контроль потенциала посредством добавления восстановителя. Было показано, что барботирование SO_2 эффективно для поддержания потенциала раствора 400-450 мВ при условии, что в растворе содержится 1 г/л двухвалентного железа. Однако избыток SO_2 может реагировать с растворенным кислородом с образованием H_2SO_3 , который сам по себе является сильным окислителем, поэтому этот метод может быть рискованным, если его использовать в течение длительного времени [55].

Железо вездесуще в линиях экстракции меди, потому что оно растворяется из минерального сырья, как в случае окисления халькопирита под давлением. В любом случае это влияет на конструкцию и работу установки экстракции растворителем несколькими способами. Во-первых, как органический экстрагент ведет себя по отношению к железу. Селективность медь:железо значительно улучшилась в ходе процесса экстракции растворителем, и в настоящее время модифицированные эфиром реагенты обеспечивают лучшую селективность медь:железо (Cu/Fe) [65]. Наличие избыточного растворенного железа в полосовом электролите нежелательно, поскольку эффективность тока в резервуаре уменьшается вследствие циклического окисления железа (II), железо (III). Железо в электролите может быть уменьшено за счет улучшения селективности органических экстрагентов, а также за счет уменьшения уноса водной PLS в полосе. Тем не менее, в случае выщелачивающих растворов с высоким содержанием марганца, но с низким содержанием железа, железо может быть добавлено в PLS, чтобы гарантировать, что марганец не извлекается органическими реагентами [65]. Проблемы, вызванные марганцем, хуже, чем железо. Железо (II) также добавляют в растворы, чтобы снизить потенциал раствора и снизить высокий уровень ионов других металлов с высокой валентностью [66]. Попав в электролит, железо может быть удалено путем рециркуляции отводимого потока обратно в PLS. Однако это неэффективно, поскольку представляет собой потерю кислоты и меди. Другим решением

является использование ионообменных смол для очистки от электролита и селективного удаления железа [67]. Это процесс контроля железа в Фениксе, и он был эффективным при контроле железа на медном заводе в Маунт-Гордоне.

Механизм экстракции меди в зависимости от применяемых экстрагентов можно разделить на два основных вида:

- экстракция нейтральными экстрагентами;
- катионообменная экстракция.

К нейтральным экстрагентам относят органические соединения, в составе которых имеются активные атомы, обладающие электронно-донорной способностью. Их можно разделить на кислородсодержащие (активный атом $> O::$); азотсодержащие (активный атом $> N:$) и серосодержащие (активный атом $= S::$).

Экстракция металлов (в том числе меди) трибутилфосфатом (ТБФ) с образованием сольвата описывается уравнением:



Коэффициент распределения и полнота экстракции зависят в этом случае от концентрации экстрагента.

К катионообменной экстракции относят извлечение катионов металлов органическими кислотами, их солями и хелатообразующими реагентами. Распространенными катионообменными экстрагентами являются кислоты жирного ряда типа $RCOOH$ и их соли с числом углеродных атомов в цепочке радикала от семи до девяти, нафтеновые кислоты и их соли, разветвленные карбоновые кислоты. Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента, происходящем на границе раздела фаз. Катионообменная экстракция описывается уравнением:



где Z - валентность;

HR - органическая кислота;

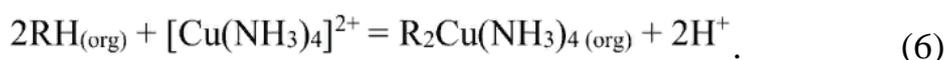
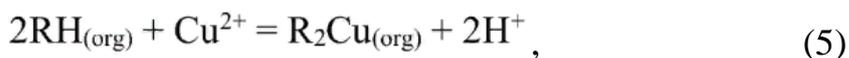
R - кислотный остаток органической кислоты.

К катионообменным экстрагентам относятся также хелатообразующие реагенты – органические вещества, образующие с катионами металлов циклические комплексные соединения (внутрикомплексные соединения, или хелаты – от английского *chelate compounds*, т.е. клешневидные соединения). Молекулы хелатообразующих реагентов имеют в своем составе функциональные группы двух типов:

– группы, из которых катион экстрагируемого металла вытесняет водород. Такими могут быть группы: $-COOH$, $-SO_3H$, $=POOH$, однако значительно чаще хелатообразующие реагенты содержат гидроксильную (спиртовую) группу $\equiv C-OH$ или оксимную $=NOH$;

– группы, образующие с металлом донорно-акцепторную связь. Эти группы содержат атомы кислорода (кетонная группа =C=O, гидроксильная -ОН) или азота (аминогруппы -NH₂, =NH, N, оксимная группа =NOH или др.), обладающие повышенной донорной способностью.

Основные хелатообразующие реагенты - оксимы, оксиоксимы. При взаимодействии хелатов с металлами, с одной стороны, как и в случае обычных катионообменных реагентов, происходит замещение протона функциональной группы реагента на экстрагируемый металл, с другой стороны дополнительная координация металла донорными атомами молекулы экстрагента. Важное достоинство хелатообразующих реагентов, особенно гидроксооксимов их высокая избирательность. Одним из наиболее часто используемых хелатных экстрагентов в металлургии меди является LIX 84-I – нерастворимый в воде экстрагент, представляющий собой оксим 2-гидроксо-5-нонилацетофенона в смеси с углеводородным растворителем с высокой температурой вспышки. Он образует с катионами комплексы, примеры реакции (1-2) образования которых приведены ниже [68]:



Выводы по разделу 1:

– проведенный анализ современного состояния медной отрасли Республики Казахстане показал, что развитие рудной базы связывается с вовлечением в переработку ранее не перерабатываемых отвалов некондиционных руд, вскрышных минерализованных пород, потерянных запасов внедрах месторождений, хвостов обогащения, отходов металлургического производства и т.п. При этом наиболее трудными объектами для переработки являются смешанные медные руды, в том числе заскладированные в отвалах на многих медных месторождениях Казахстана;

– бедные и особенно окисленные медные руды чаще всего перерабатываются с использованием гидрометаллургических методов, среди которых наибольшее применение получили процессы выщелачивания, ионного обмена и экстракции;

– концентрирование меди в ходе ее экстракционного извлечения из продуктивных растворов происходит на этапе «экстракция-реэкстракция»;

– на процесс экстракции влияют множество технологических факторов, среди которых наиболее значимы: влияние рН, наличие примесей и твердых взвесей, температура и устойчивость экстрагента к крадообразованию;

– экстракция меди из продуктивных растворов обычно протекает по двум механизмам – сольватному и катионообменному, при наличии хелатообразующих групп в составе экстрагента механизм экстракции будет связан с образованием хелатных комплексов.

2 Методика выполнения экспериментов

2.1 Исходные вещества, материалы и реагенты

В настоящей магистерской диссертации в ходе проведения лабораторных исследований по экстракции меди были использованы реагенты, материалы и химическая посуда. Перечень материалов и химической посуды, использованных при выполнении исследований:

- ступка с пестиком;
- мерная колба (1000 мл);
- коническая колба (100 мл);
- стакан стеклянный мерный (50 и 400 мл);
- стеклянная палочка;
- пипетка Мора (1, 5 и 25 мл);
- делительная воронка;
- промывалка;
- штатив лабораторный с держателями;
- бумага для рН-метрии;
- фильтровальная бумага «желтая лента»;
- коническая воронка (диаметр 7 мм);
- пластиковая бутылка (500 мл).

Список химических реактивов и веществ, примененных в исполнение диссертационной работы указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Перечень химических реактивов и веществ, использованных в ходе исследований

Наименование	Химическая формула	Соответствие качеству	Назначение
Сульфат меди пятиводный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 19347-99	Для приготовления раствора сульфата меди
Керосин	-	ГОСТ 10227-86	Для приготовления экстрагента
Алкилфенольная смола «Октофор-10S»	-	ТУ-85-05-62-79	
Иодид калия	KI	ГОСТ 4232-74	Для выполнения анализа на содержание меди в растворах
Серная кислота	H_2SO_4	ГОСТ 4204-77	Для корректировки рН водной фазы

Продолжение таблицы 3

Наименование	Химическая формула	Соответствие качеству	Назначение
Стандарт-титр «Тиосульфат натрия»	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ГОСТ 27068-86	Для определения содержания меди в растворах
Калибровочный буферный раствор	-	pH = 4,00	Для калибровки pH-метра
Калибровочный буферный раствор	-	pH = 6,68	Для калибровки pH-метра

Для проведения экспериментов по теме магистерской диссертации необходимо было приготовить раствор сульфата меди концентрацией в нем меди 5 г/л. Молярная масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ составляет 249,5 г/моль, на CuSO_4 приходится 159,6 г/моль:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 63,5 + 32 + 4,16 + 5 \cdot 18 = 249,5 \text{ г/моль}$$

Составляем пропорцию для расчета навески на 2 л:

$$\begin{aligned} 249,5 & - 63,5 \text{ г Cu} \\ X & - 5 \text{ г Cu} \\ X & = 5 \cdot 249,5 / 63,5 = 19,65 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Для приготовления 2 л раствора требуется 39,30 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.2 Методика проведения исследований и анализов

При выполнении исследований использовали модельные водные растворы с содержанием меди 5 г/л, приготавливаемые путем растворения сульфата меди в воде. В растворы для стабилизации добавляли до pH ~ 4 на 2 л раствора 0,5 мл концентрированной серной кислоты.

Для достижения и регулирования в водной фазе требуемой величины pH в процессе экстракции использовали растворы серной кислоты (0,1 моль/л) и гидроксида натрия (0,5 моль/л). Определение меди в водном растворе производили объемным титрованием йодометрическим методом. Содержание меди в органической фазе определяли расчетным путем по изменению содержания меди в водном растворе в ходе экстракции.

В качестве реагента для экстракции была использована фенольная смола Октофор 10S, производимая в Российской Федерации, со структурной формулой, приведенной на рисунке 3.

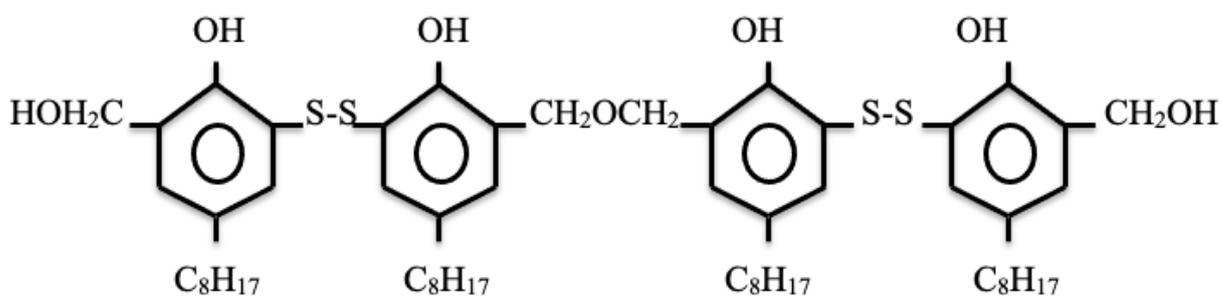


Рисунок 3 – Структурная формула алкилфенольной смолы «Октофор-10S»

Как видим, в составе смолы присутствуют фенольные группы, в которых протон водорода способен обмениваться на катион металла, кроме того, в составе присутствует сера, степень окисления которой в соединении равна двум, в то время как наивысшая степень ее окисления равна шести, что говорит о возможности возникновения дополнительной координации металла относительно атома серы. То есть данный реагент может быть хелатообразующим.

Смолу предварительно измельчали. Для получения экстрагента необходимое количество смол (до достижения концентрации смол в органической фазе 0,25 моль/л) растворяли в очищенном керосине с добавкой высших спиртов фракций C_4-C_9 в количестве от 0 до 25 об. %.

Для реэкстракции меди из органической фазы использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л. Выбор концентрации кислоты продиктован ограниченным наличием данного реагента.

Экстракцию и реэкстракцию меди проводили с использованием делительных воронок. Перемешивание органической и водной фаз осуществляли с помощью механической пропеллерной мешалки при скорости перемешивания от 100 до 500 об/мин. Продолжительность процессов экстракции, реэкстракции и разделения фаз измеряли с помощью лабораторного секундомера [69].

Температуру в опытах поддерживали равной 20 ± 2 °С. Соотношение объемов органической (О) V_0 и водной (В) V_B фаз было равно единице, кроме случаев, оговоренных особо.

Для полноты разделения равновесных фаз перед анализом их фильтровали и центрифугировали. Изменение объемов фаз (ΔV), когда оно имело место, фиксировали и учитывали в расчетах.

Для выявления рода функциональных групп проводили ИК-спектроскопические исследования растворов экстрагента. Спектры поглощения соединений снимали в области основных частот валентных и деформационных колебаний функциональных групп экстрагента. Измерения проводили на инфракрасном спектрометре UR -20 в диапазоне $400-4000$ cm^{-1} и на ИК-спектрометре «Perkin – Elmer» в диапазоне $760-4000$ cm^{-1} в разборных кюветах из NaCl. В качестве растворителей использовали

тетрахлорид углерода и хлороформ. В ряде случаев образцы наносили тонким слоем на пластинку из NaCl.

Длинноволновые ИК-спектры ($200-500\text{ см}^{-1}$ снимали на приборе ИКС-22В. Исследуемые образцы наносили тонким слоем на пластинку из ПВД (полиэтилен «высокого давления»).

Величину рН водных растворов до экстракции, непосредственно в процессе экстракции и после экстракции определяли с помощью карманного рН-метра с универсальным электродом (рисунок 4). Настройку прибора производили по буферным растворам с рН 4,00 и 6,68. Точность определения рН составляла $\pm 0,05$ единицы рН.



Рисунок 4 – Карманный рН-метр, стандарт-титры для приготовления буферных растворов и инструкция к рН-метру

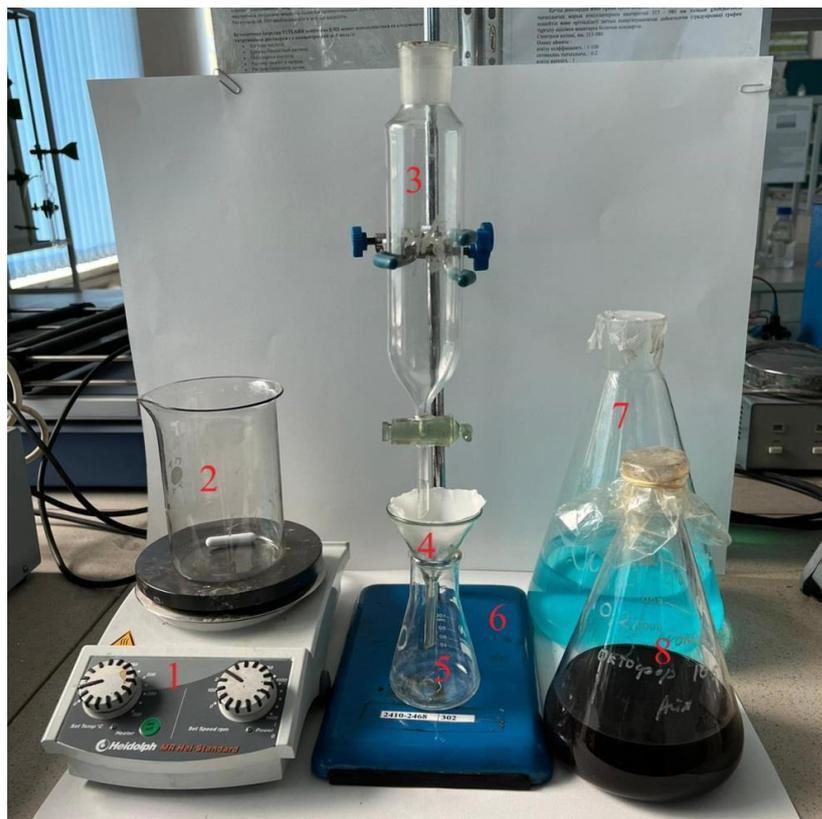
2.3 Монтаж установки и планирование эксперимента

Лабораторная установка для проведения исследования по экстракционному извлечению меди смолой «Октофор-10s» состоит из следующих элементов:

- магнитная мешалка;
- мерный стакан;
- делительная воронка;

- коническая воронка;
- коническая колба;
- лабораторный штатив;
- раствор медного купороса;
- экстрагент, приготовленный на основе алкилфенольной смолы «Октофор-10s».

На рисунке 5 представлено изображение лабораторной установки, на которой проводили исследования.



- 1 – Магнитная мешалка, 2 – мерный стакан, 3 – делительная воронка,
 4 – коническая воронка, 5 – коническая колба, 6 – лабораторный штатив,
 7 – раствор медного купороса, 8 – экстрагент, приготовленный на основе алкилфенольной смолы «Октофор-10s»

Рисунок 5 – Лабораторная установка для проведения экстракции меди

Экстрагент на основе смолы «Октофор-10s» (8) и раствор медного купороса (7) заливаются в мерный стакан (2) и ставятся на магнитную мешалку (1). Магнитная мешалка (1) при проведении лабораторных исследований используется для перемешивания раствора медного купороса с экстрагентом на основе смолы «Октофор-10s». После перемешивания пульпа заливается в делительную воронку (3) закрепленную на лабораторный штатив (6) для разделения органической и водной фазы. Водная фаза сливается с помощью делительной воронки (3) в коническую колбу. Водная

подвергается фильтрации. Фильтровальная бумага устанавливается на коническую воронку (4). При сливании фильтровальная бумага очищает водную фазу от остатков органики. После фильтрации очищенная от остатков органики водная фаза сливается в коническую колбу (5). Далее водная фаза подвергается анализу на содержание меди в растворе. Органическая фаза, оставшаяся в делительной воронке, отправляется на стадию реэкстракции.

Реэкстракцию меди из полученных экстрактов производили с помощью растворов соляной и серной кислот при соотношении органической и водной фаз 1:1 аналогично тому, как проводили экстракцию. В полученном реэкстракте определяли наличие меди и путем инженерных расчетов, учитывающих содержание меди в исходном растворе, в рафинате и реэкстракте, судили об извлечении меди в процессах экстракции, реэкстракции и сквозном извлечении меди в суммарном процессе «экстракция-реэкстракция».

В планирование эксперимента входило:

- организация рабочего места;
- составление плана обязательных исследований по экстракции и реэкстракции;
- выбор методик анализа и исследований;
- построение матрицы планирования для трехфакторного эксперимента (матрица планирования будет представлена ниже).

Выводы по разделу 2:

- выбраны исходные вещества и материалы;
- представлены методики исследований;
- приведена установка для выполнения исследований;
- определены основные факторы, которые могут оказывать влияние на процессы экстракции и реэкстракции;
- выбранный реагент «Октофор-10s» для исследований экстракции с его участием меди может обладать хелатообразующими свойствами и являться катионообменным.

3 Экспериментальная часть

3.1 Термодинамическое обоснование процесса экстракции меди

Извлечение меди в процессе экстракции и реэкстракции во многом определяется состоянием меди в водных растворах. Поскольку экстракцию меди осуществляли из растворов, приготовленных путем растворения сульфата меди, то был выполнен термодинамический анализ состояния меди в водных растворах для системы $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$, для чего были построены соответствующие диаграммы Пурбе (рисунок 6) для концентраций меди в растворе 1,0 моль/1000 г воды и 0,001 моль/1000 г воды.

В случае реэкстракции меди использовали растворы серной и соляной кислот, поэтому дополнительно была рассмотрена система $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ (рисунок 7).

Построение диаграмм Пурбе для указанных выше систем, содержащих медь, серу и хлор, выполняли с помощью программного продукта компании Outokumpu Technology Engineering Research (HSC Chemistry 5.11).

Как видно из представленных на рисунке 6 диаграмм, медь может находиться только в виде единственной устойчивой ионной формы – катиона меди в степени окисления +2. Область существования указанного катиона зависит от концентрации меди в растворе:

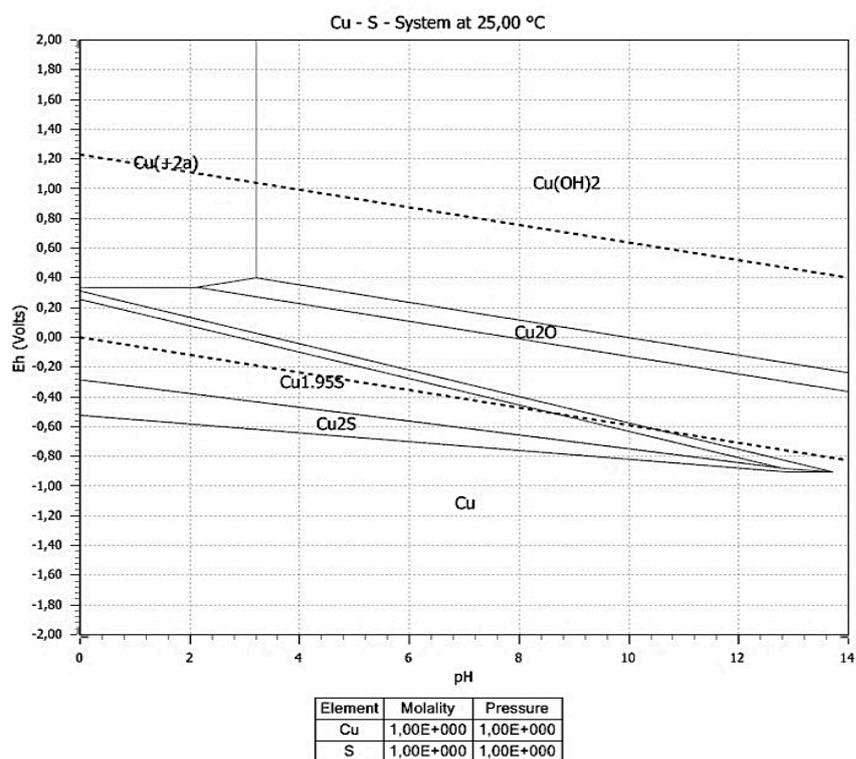
– при содержании меди в растворе 1,0 моль/1000 г воды ион устойчив в области pH от 0 до 3,2;

– при содержании меди в растворе 0,001 моль/1000 г воды ион устойчив в более широкой области pH – от 0 до 4,8.

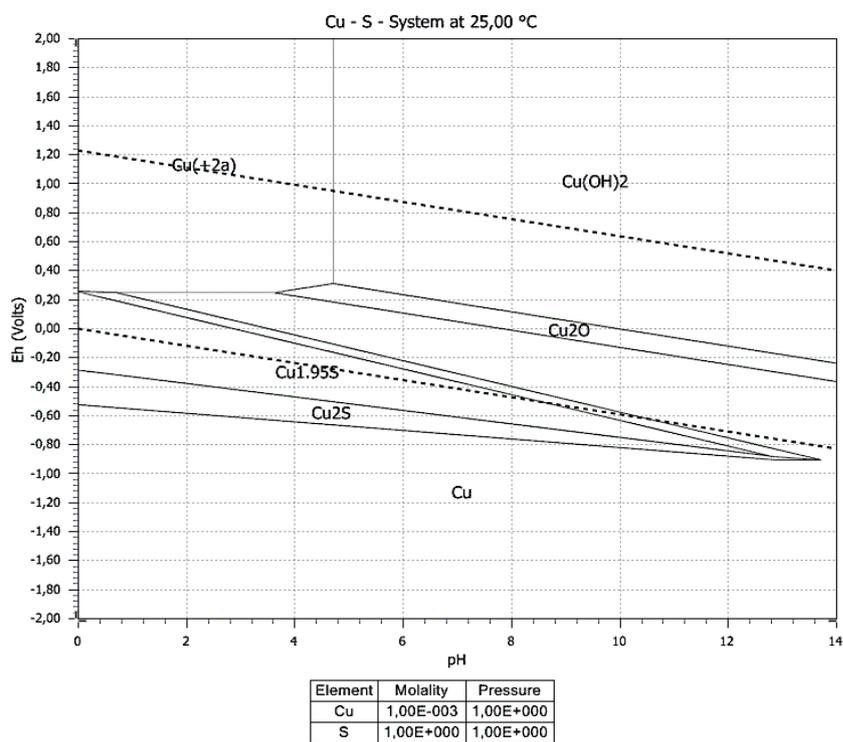
Это говорит о том, что эффективными экстрагентами могут быть катионообменные и нейтральные экстрагенты. Высшая степень окисления меди – +2, следовательно, если использовать хелатообразующие элементы, то возможно образование хелатных комплексов, в которых ион меди может быть связан с двумя молекулами экстрагента.

Анализ диаграммы pH-потенциал для системы $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ (рисунок 7) при содержании меди в растворе 0,001 моль/1000 г воды показал, что в системе также устойчива только одна ионная форма меди – катион меди со степенью окисления +2. Область существования этого иона в растворе в присутствии хлора несколько шире – вплоть до pH = 5,2. В то же время существует опасность образования мелкодисперсного нерастворимого хлорида меди (I), что может отрицательно сказываться на экстракционной способности экстрагента ввиду возможности образования крадов.

Следует также отметить, что катион меди существует только в области окислительных потенциалов, причем эта область также зависит от концентрации меди в растворе и от присутствия серы или хлора в системе. Данный факт может иметь значение, если в качестве экстрагентов использовать реагенты, способные на редуцирование окислительного потенциала, так называемые редокс-полимеры.



a



б

Рисунок 6 – Диаграммы pH-потенциал для системы Cu-S-H₂O при содержании меди в модельном растворе 1,0 моль/1000 г воды (*a*) и 0,001 моль/1000 г воды (*б*)

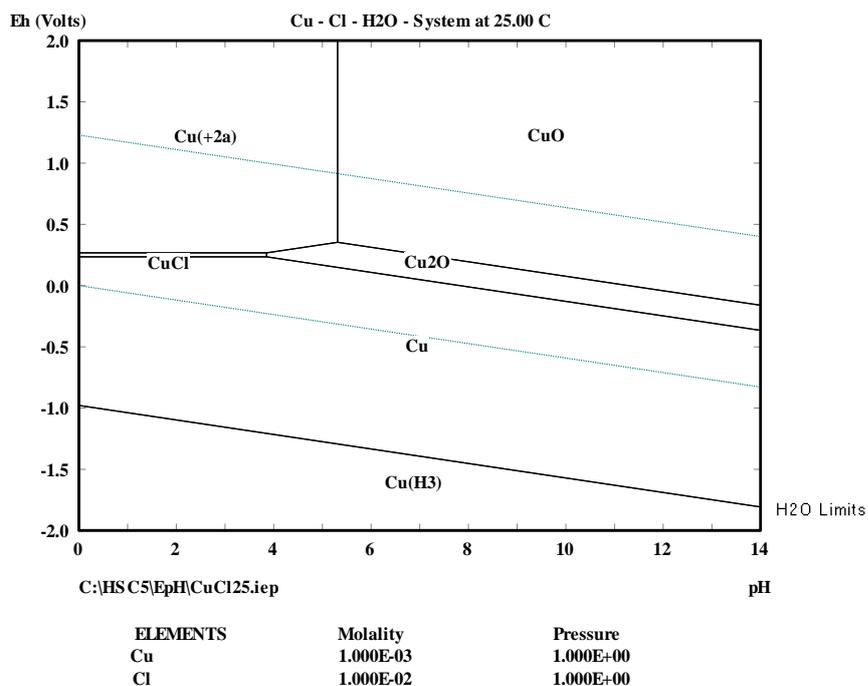


Рисунок 7 – Диаграмма pH-потенциал для системы Cu-Cl-H₂O при содержании меди в модельном растворе 0,001 моль/1000 г воды

Известно, что медь может образовывать аммиачные комплексы с ионом аммония, поэтому рассмотрели диаграмму pH-потенциал с участием азота (рисунок 8).

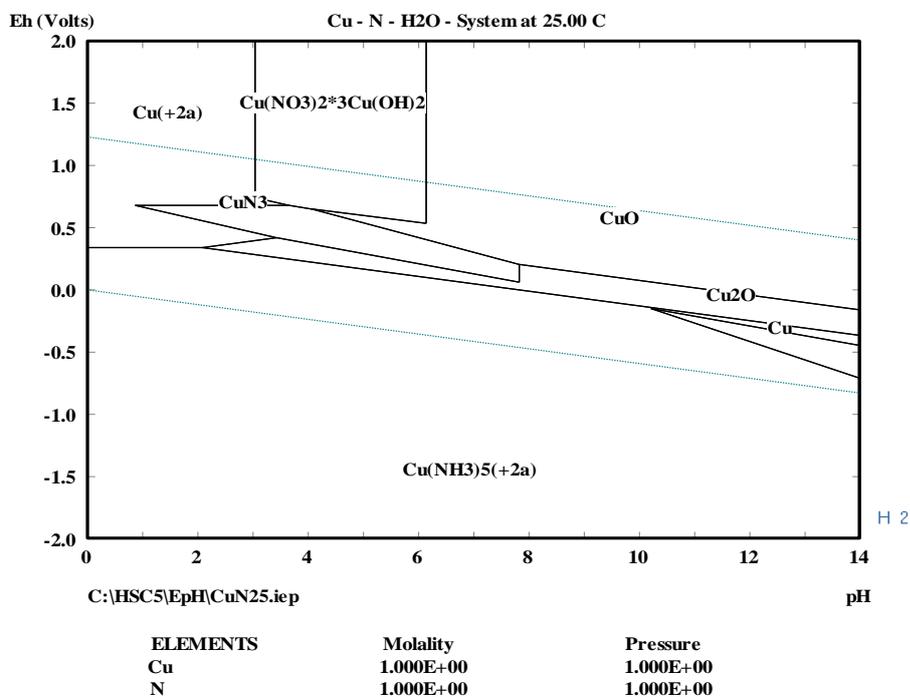


Рисунок 8 – Диаграмма pH-потенциал для системы Cu-N-H₂O при содержании меди в модельном растворе 1,0 моль/1000 г воды

На основании представленной диаграммы можно сделать вывод, что наряду с катионом меди Cu^{2+} в системе присутствует устойчивый комплексный катион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$. Область существования устойчивого иона Cu^{2+} несколько уменьшена в связи с возможностью образования конденсированных соединений $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuN_3 . В то же время появляется область существования комплексного катиона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, который присутствует в водной фазе во всей области pH, но способен существовать в присутствии в системе восстановителя.

На основании представленного термодинамического анализа состояния меди в водных растворах следует:

– медь в водном растворе в зависимости от наличия неметаллов может находиться в двух основных ионных формах: в виде простого катиона Cu^{2+} и в виде комплексного катиона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$;

– для экстракции меди из водных растворов следует применять катионообменные и нейтральные экстрагенты;

– простой катион меди Cu^{2+} существует только в области окислительных потенциалов, причем эта область также зависит от концентрации меди в растворе и от присутствия серы или хлора в системе. Данный факт может иметь значение, если в качестве экстрагентов использовать реагенты, способные на редуцирование окислительного потенциала, так называемые редокс-полимеры.

3.2 Влияние технологических параметров на процесс извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

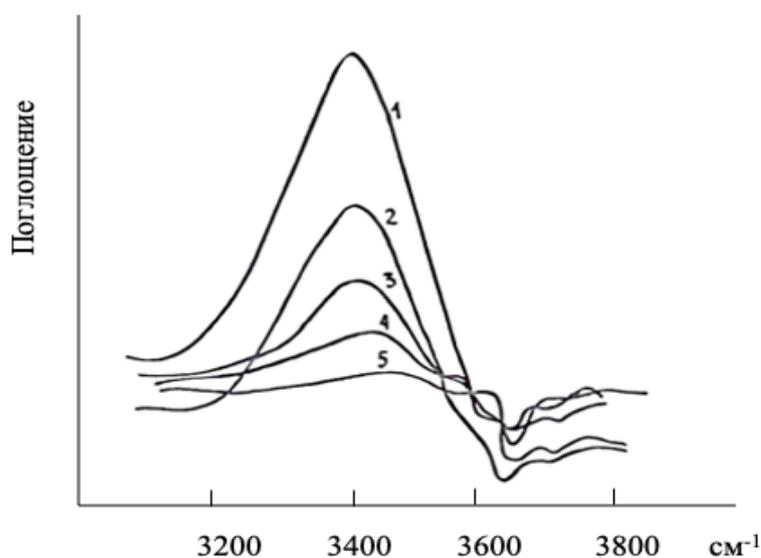
3.2.1 Оценка ассоциации молекул смолы «Октофор-10S» при растворении в органическом растворителе

Фенол и ряд его производных в растворах ассоциированы [70, 71]. На примере растворов смолы «Октофор-10S» в четыреххлористом углероде методом ИК-спектроскопии оценивали ассоциацию ее молекул в органическом растворителе.

ИК-спектры раствора указанной смолы в тетрахлориде углерода показали, что в диапазоне частот $3200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ наблюдается лишь одна полоса поглощения при 3400 см^{-1} (рисунок 9), относящаяся к ν колебаниям ОН-групп, связанных внутримолекулярной водородной связью [71]. Эта полоса сохраняется во всем исследованном интервале концентраций и не исчезает при разбавлении растворов в 10, 100 и 1000 раз, что подтверждает наличие сильных внутримолекулярных водородных связей [72-74], а значит и высокую устойчивость смолы в органическом растворителе в присутствии водной фазы.

Дополнительно проводили контактирование раствора смолы «Октофор-10S» в четыреххлористом углероде и в керосине с

дистиллированной водой и растворами соляной и серной кислот. Время разделения фаз составляло 3-5 минут, что дополнительно подтверждало высокую устойчивость раствора смолы «Октофор-10S» в органическом растворителе при контакте с водной фазой.



1 – 0,39 моль/л; 2 – 0,156 моль/л; 3 – 0,078 моль/л;
4 – 0,039 моль/л; 5 – 0,0078 моль/л

Рисунок 9 – ИК-спектры смолы «Октофор-10S» в тетрахлориде углерода

Поскольку керосин является значительно дешевле тетрахлорида углерода, то все исследования в дальнейшем проводили с его использованием.

На процесс экстракции, как известно, могут влиять многочисленные факторы: скорость перемешивания, продолжительность процесса, рН водной фазы, соотношение органической и водной фаз, концентрация извлекаемого компонента и влияние примесных компонентов и высаливателей. В настоящей магистерской работе рассмотрено влияние следующих технологических факторов: скорости перемешивания, продолжительности процесса, рН водной фазы и концентрации меди в водной растворе.

3.2.2 Влияние скорости перемешивания на процесс экстракционного извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Изучение влияния этого фактора проводилось при исходном рН медьсодержащего раствора 3,75 в пределах варьирования скорости перемешивания от 100 до 500 об/мин. Объемы водной и органической фаз

были одинаковыми и составляли 100 мл. Продолжительность процесса экстракции ограничили 20 минутами. Содержание меди в водном растворе до начала экстракции составляло 3,82 г/л. Результаты, полученные в ходе исследований представлены в таблице 4 и на рисунке 10.

Таблица 4 – Влияние скорости перемешивания на извлечение меди в органическую фазу

Скорость перемешивания, об./мин	рН рафината	Концентрация меди в рафинате, г/л	Степень извлечения меди в органическую фазу, %	Коэффициент распределения	Продолжительность разделения фаз, мин
100	3,68	2,65	30,6	0,44	3
200	3,52	2,04	46,6	0,87	5
300	3,47	1,55	59,4	1,46	8
400	3,47	1,47	61,5	1,60	18
500	3,47	1,63	57,3	1,34	38

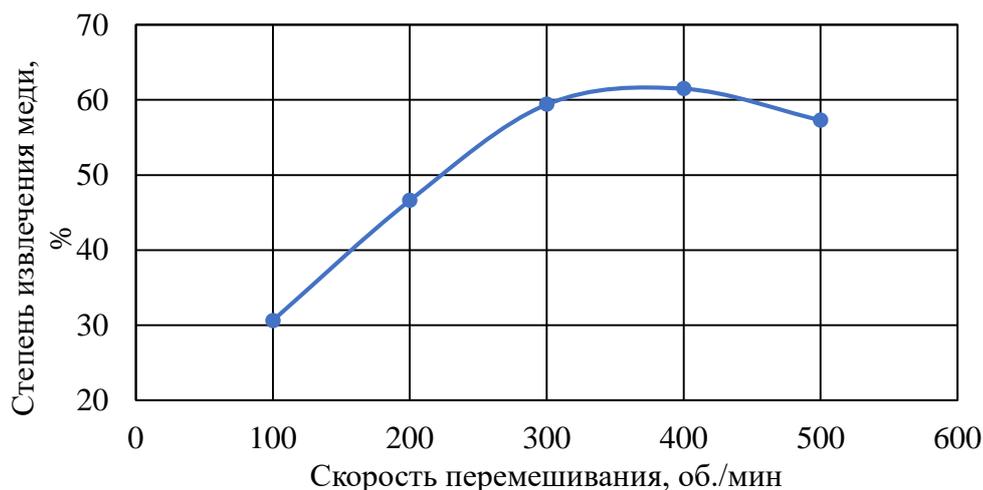


Рисунок 10 – Влияние скорости перемешивания на процесс извлечения меди при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Исходя из полученных данных следует, что максимум извлечения меди в условиях ее экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» приходится на область между 300 и 400 об./мин. Некоторое снижение степени извлечения меди при росте скорости перемешивания более 400 об./мин может быть связано с тем, что экстрагент сильно диспергируется в водной фазе и с трудом отстаивается. Это подтверждается и контролем продолжительности разделения фаз (таблица 4). Поэтому в дальнейшем решили проводить экстракцию при скорости перемешивания, равной 350 об./мин.

3.2.3 Изучение влияния продолжительности на технологические характеристики экстракции меди из модельных водных растворов экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Влияние продолжительности контакта органической и водной фаз проводили в пределах от 10 до 60 минут при соотношении фаз 1:1, скорости перемешивания 350 об./мин, рН исходной водной фазы равном 3,75 и концентрации меди в растворе 3,82 г/л. Результаты представлены в таблице 5 и на рисунке 11.

Таблица 5 – Влияние продолжительности экстракции на извлечение меди в органическую фазу

Продолжительность, мин	рН рафината	Концентрация меди в рафинате, г/л	Степень извлечения меди в органическую фазу, %	Коэффициент распределения	Продолжительность разделения фаз, мин
10	3,72	2,52	34,0	0,52	5
20	3,38	1,36	64,4	1,81	7
30	3,29	1,26	67,0	2,03	9
40	3,28	1,22	68,1	2,13	21
60	3,28	1,45	62,0	1,63	85

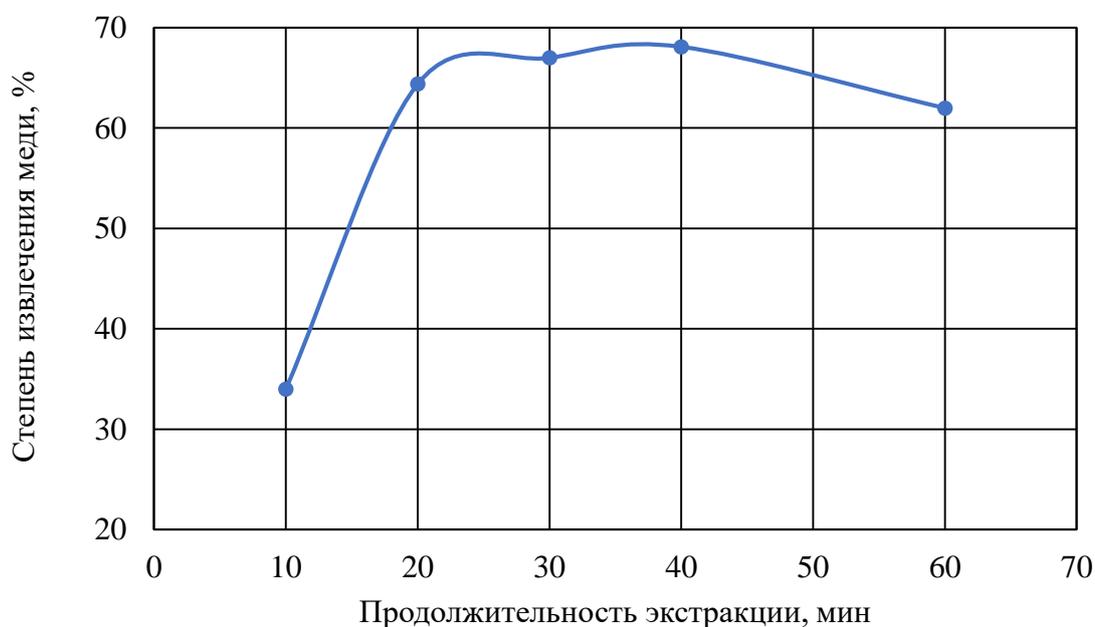


Рисунок 11 – Влияние продолжительности экстракции на извлечение меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Исходя из полученных данных следует, что достаточно продолжительности экстракции равной 20-30 минутам, так как при большей продолжительности извлечение меди не растет и даже имеет тенденцию к снижению, кроме того, при длительности экстракции более 30 минут резко возрастает продолжительность разделения фаз, что является нежелательным. Поэтому в дальнейших исследованиях приняли продолжительность контакта фаз равной 30 минутам.

3.2.4 Влияние pH исходной водной фазы на извлечение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Влияние pH исходной водной фазы на извлечение меди определяли при варьировании pH пределах от 3 до 9 при соотношении фаз 1:1, скорости перемешивания 350 об./мин, продолжительности экстракции 10 минут и концентрации меди в растворе 4,57 г/л. Продолжительность экстракции приняли равной 10 минут для ускорения изучения влияния pH, так как при этой продолжительности экстракции разделение фаз не превышает 10 минут [69]. Результаты представлены в таблице 6 и на рисунке 12.

Таблица 6 – Влияние pH исходной водной фазы на извлечение меди экстрагентом на основе смолы Октофор 10S

pH _{исх}	pH _{раф}	C _{Cu раф.} ,Г/л	C _{Cu орг.} ,Г/л	D	E,%
2,98	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
5,04	4,55	2,41	2,16	0,90	47,26
7,09	5,31	1,98	2,59	1,31	56,67
9,01	6,07	1,22	3,35	2,75	73,30

При изучении влияния pH водной фазы, которую поддерживали путем добавления 0,2 моль/л раствора гидроксида натрия, на степень извлечения (E,%) и коэффициент распределения меди (D) между органической и водной фазами обнаружено, что при достижении в водной фазе pH ~ 4 начал выпадать в осадок гидроксида меди и водная фаза представляла собой пульпу гидроксида меди в воде [69].

Отмечено, что рафинат оставался прозрачным только при pH исходного раствора менее 4,5. Поэтому отбор проб водной фазы для их анализа на содержание меди производили только после перемешивания рафината, анализ каждого из которых производили 3 раза. Исходя из представленных данных, следует, что с повышением pH водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» растут и достигают в изученном интервале pH максимума при pH ~ 9 [69].

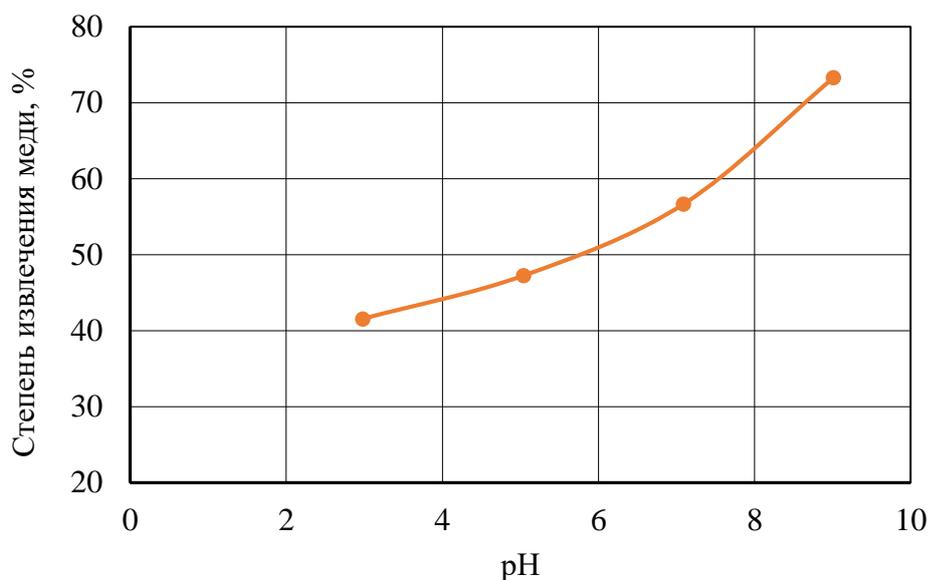


Рисунок 11 – Влияние рН водной фазы на степень извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор 10S»

Дальнейшее увеличение рН водной фазы является нежелательным, так как резко увеличивалось время разделения фаз (до 60 мин) и появлялась третья фаза, что говорит о возможном разрушении экстрагента в сильно щелочной среде. Поскольку разделение фаз происходило медленно, последующие опыты проводили при рН ~ 3-4, при котором время разделения фаз составляло не более 10 минут.

Дополнительно изучили влияние рН водной фазы при экстракции меди из растворов, содержащих ионы аммония, так как известно, что медь образует с ионами аммония комплексные соединения и возможна экстракция меди в виде комплексных ионов. Экстракцию меди проводили в диапазоне рН 4-9 из аммиачного раствора, содержащего ~ 1,53 г/л Cu, 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, рН раствора поддерживали введением аммиака. Полученные данные представлены в таблице 7 и на рисунках 13 и 14.

Таблица 7 – Влияние рН исходной водной фазы на извлечение меди экстрагентом на основе смолы Октофор 10S в присутствии ионов аммония

рН _{исх}	С _{Cu раф.} ,г/л	С _{Cu орг.} г/л	D	E,%
4,28	0,90	0,63	0,70	41,17
5,47	0,11	1,42	12,91	92,81
5,84	0,07	1,46	20,86	95,42
6,60	0,01	1,52	152,00	99,35
7,08	0,02	1,51	75,50	98,69
7,76	0,04	1,49	37,25	97,39
8,11	0,06	1,47	24,50	96,08

Продолжение таблицы 8

$pH_{исх}$	$C_{Cu \text{ раф.}} \text{ Г/л}$	$C_{Cu \text{ орг.}} \text{ Г/л}$	D	E, %
8,35	0,07	1,46	20,86	95,42
8,66	0,12	1,41	11,75	92,16
9,17	0,24	1,29	5,38	84,31

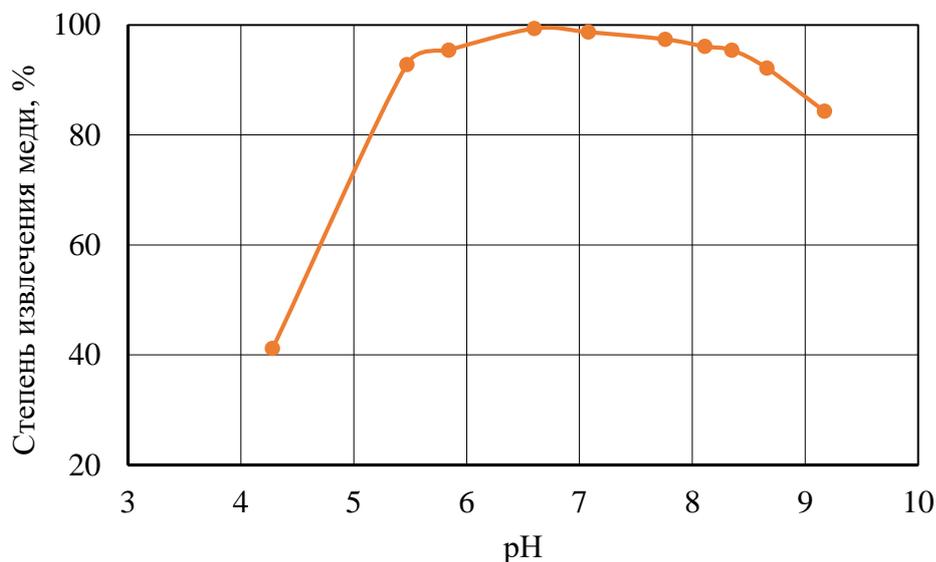


Рисунок 13 – Влияние pH водной фазы на степень извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор 10S» в присутствии ионов аммония

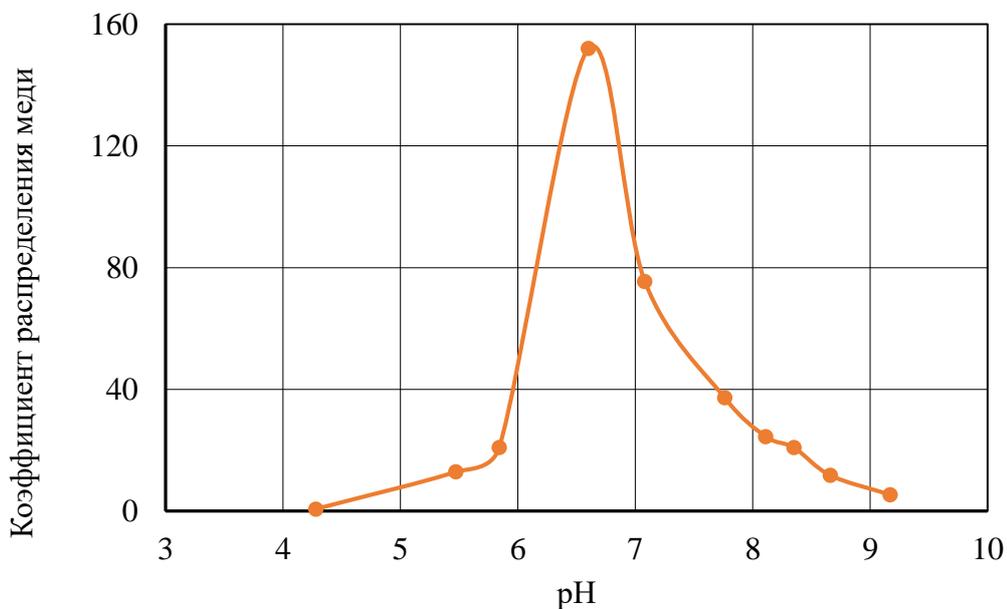


Рисунок 14 – Влияние pH водной фазы на коэффициент распределения меди при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор 10S» в присутствии ионов аммония

Таким образом, экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» в присутствии ионов аммония медь извлекается во всем изученном интервале рН, причем максимум экстракции меди для всех данного экстрагента наблюдается при рН 6,5.

3.2.5 Влияние концентрации меди в водном растворе на коэффициент распределения меди между фазами и степень извлечения меди в органическую фазу

В таблице 8 представлены результаты, полученные при экстракции меди из раствора с исходным рН водной фазы, равным около 3,0 при концентрациях меди в водных растворах 2,22 и 4,57 г/л. Продолжительность экстракции составляла 10 минут, соотношение фаз – 1:1, скорость перемешивания была равна 350 об./мин. Как видим, степень извлечения меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» из менее концентрированного раствора значительно выше [69].

Таблица 8 – Влияние концентрации меди в исходном растворе на извлечение меди при ее экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

$C_{Cu\text{ исх.}}$, Г/л	$pH_{\text{раф}}$	$C_{Cu\text{ раф.}}$, Г/л	$C_{Cu\text{ орг.}}$, Г/л	D	E, %
2,22	4,12	0,62	1,60	2,58	72,22
4,57	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
Примечание: $V_{O}:V_{B} = 1:1$, $pH_{\text{исх}} = 2,98$ и $3,03$, $\tau = 10$ мин.					

В ходе экстракции было замечено, что добавка в состав экстрагента высших спиртов фракций C₄-C₉ до 15 об. % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Дальнейший рост содержания спиртов в составе органической фазы не приводит к изменению скорости разделения фаз [69].

3.3 Выявление синергетического эффекта при экстракции меди смесями экстрагента на основе смолы «Октофор 10S» с аминами

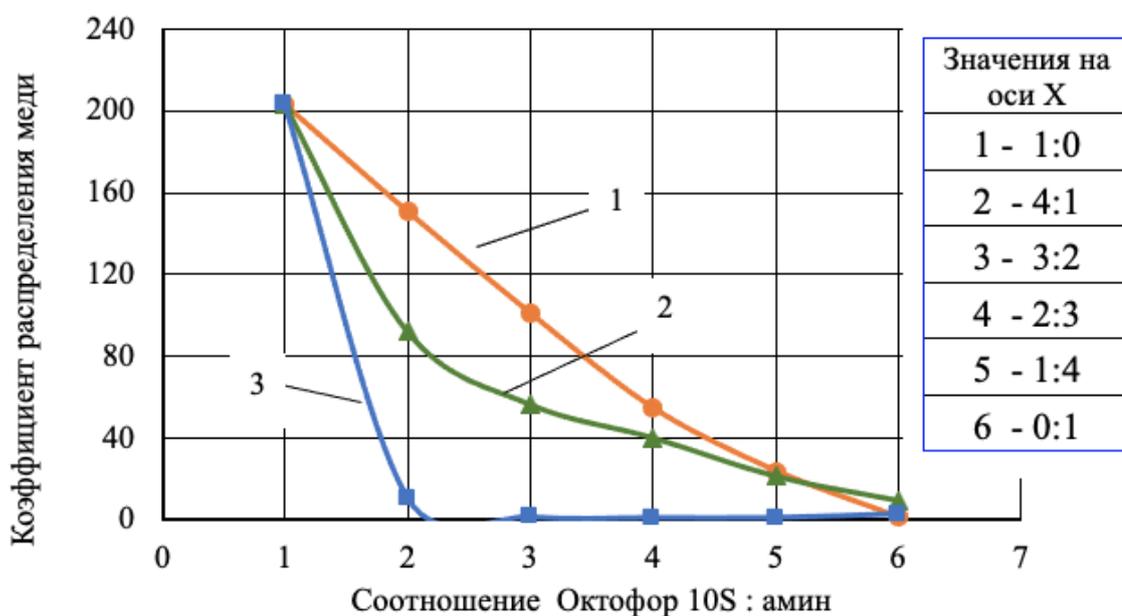
Из литературы известно [75], что введение аминов в экстракционную систему в ряде случаев приводит к синергетическим эффектам и смещает максимум извлечения металла в кислую область.

Синергетический эффект обусловлен образованием разнолигандного комплекса типа MAm_pS_n . Образование такого комплекса можно установить, исследуя систему медь - экстрагент - амин методом изомолярных серий. В

качестве реагентов для получения синергетной смеси были взяты экстрагент на основе смолы «Октофор-10S» и амины - дигептиламин (ДГА), тригептиламин (ТГА) и триалкиламмоний нитрат (ТАМАН). Экстракцию проводили из растворов с рН - 3,5 при суммарной концентрации экстрагента в разбавителе 0,25 моль/л при концентрации меди в исходном растворе 2,05 г/л. Полученные данные приведены в таблице 9 и на рисунке 15.

Таблица 9 – Влияние на коэффициент распределения меди состава синергетной смеси «экстрагент на основе смолы Октофор-10S + амин»

Соотношение Октофор 10S: амин	Коэффициент распределения (D)		
	Экстрагент на основе смолы Октофор-10S + дигептиламин (ДГА)	Экстрагент на основе смолы Октофор-10S + тригептиламин (ТГА)	Экстрагент на основе смолы Октофор-10S + тригептиламин (ТГА)
1:0	203,5	203,5	203,5
4:1	151,0	92,3	10,6
3:2	101,2	56,7	1,15
2:3	54,7	40,4	0,8
1:4	23,8	21,6	0,85
0:1	1,15	9,7	2,7



Амины: 1 – ДГА; 2 – ТГА; 3 – ТАМАН

Рисунок 15 – Зависимость коэффициента распределения меди от концентрации и основности амина в системе «Октофор-10S» - амин

Полученные данные показали отсутствие синергетического эффекта в системе «Октофор-10S» – амин, а также то, что с ростом основности амина экстракция подавляется более значительно. Подавление экстракции связано, по всей видимости, с блокировкой амином протона гидроксильной группы, более сильной в случае более основных аминов.

Однако, учитывая, что амины эффективно экстрагируют кислоты, решили использовать основную аминную добавку для снижения кислотности медьсодержащих растворов. С этой целью использовали четвертичное аммониевое соединение – метилтриалкиламмоний гидроксид (ТАМАГ), который добавляли к олигомеру в концентрации от 0,1 до 1,0 моль/л. Экстракцию меди проводили 0,5 моль/л «Октофор 10S» из водного раствора с рН 1,70, содержащего 50 г/л сульфата аммония при концентрации меди равной 2,05 г/л. Полученные данные представлены в таблице 10 и на рисунках 16, 17.

Таблица 10 – Влияние на коэффициент распределения и степень извлечения меди добавки в экстракционную смесь ТАМАГ

Концентрация ТАМАГ, моль/л	рН _{равн}	С _{Сu раф.} ,г/л	С _{Сu орг.} ,г/л	D	E,%
0,1	4,28	1,57	0,48	0,31	23,40
0,25	5,22	0,45	1,60	3,56	78,05
0,5	5,36	0,23	1,82	7,91	88,78
1,0	5,65	0,01	2,04	204,0	99,51

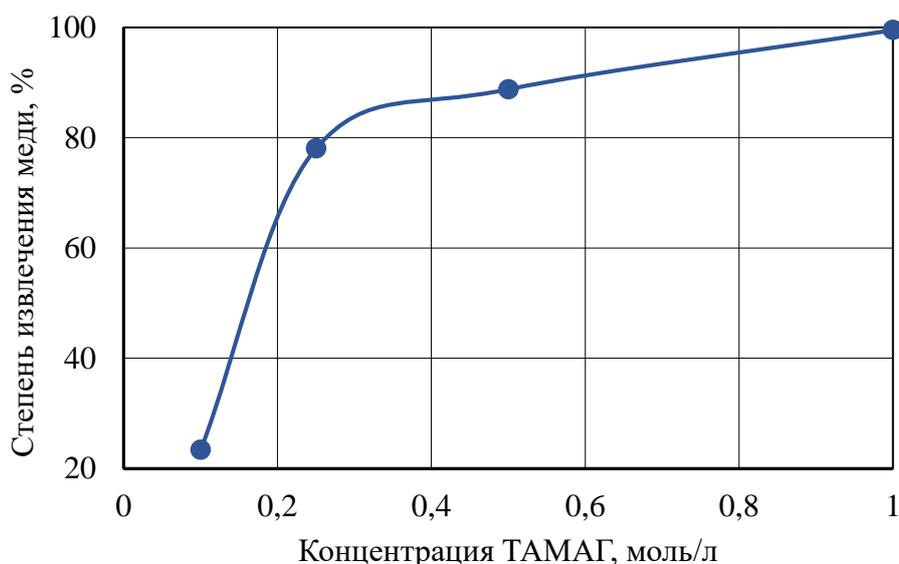


Рисунок 16 – Влияние добавки в экстракционную смесь четвертичного аммониевого основания метилтриалкиламмоний гидроксида (ТАМАГ) на степень извлечения меди

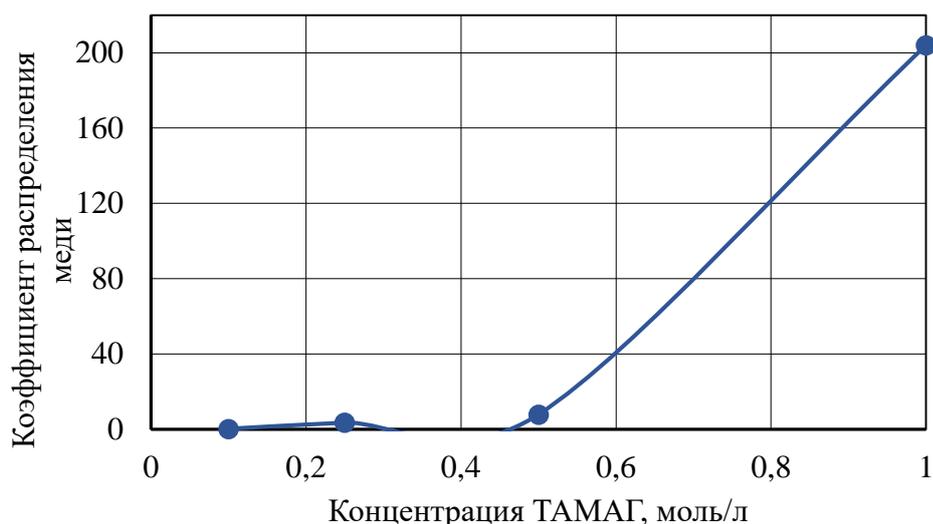


Рисунок 17 – Влияние добавки в экстракционную смесь четвертичного аммониевого основания метилтриалкиламмоний гидроксида (ТАМАГ) на коэффициент распределения меди

Как следует из представленных результатов, при довольно значительных добавках ТАМАГ кислотность раствора падает и равновесное значение рН сдвигается в более щелочную область, что позволяет практически полностью извлечь медь. Выпадение гидроксида меди при этом сдерживается присутствием в водной фазе сульфата аммония.

Таким образом, благодаря добавке в экстракционную смесь значительного количества метилтриалкиламмоний гидроксид (ТАМАГ) (до концентрации 1 моль/л) можно количественно извлекать медь из водных растворах при меньших значениях рН равновесной водной фазы, что может позволить встроить данную экстракционную технологию в существующую гидрометаллургическую технологию извлечения меди из продуктивных растворов.

3.4 Реэкстракция меди из полученных экстрактов

Для установления возможности реэкстракции меди раствором серной кислоты, как наиболее технологичного реагента, использовали два вида экстрактов. Первые были получены при экстракции меди в присутствии в водном растворе ионов аммония в области рН около 6,5. Вторые - при отсутствии в водном растворе ионов аммония в области рН около 9. Результаты реэкстракции меди в одну ступень из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при соотношении фаз 1:1 и продолжительности 10 минут представлены в таблице 11 [69]. Результаты реэкстракции представлены усредненные по трем параллельным опытам.

Таблица 11 – Реэкстракция меди из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л

Экстракт	$C_{Cu \text{ экстракт.}}, \text{Г/л}$	$C_{Cu \text{ реэкт.}}, \text{Г/л}$	$C_{Cu \text{ орг. кон.}}, \text{Г/л}$	E, %
1	1,52	1,48	0,04	97,37
2	3,35	3,02	0,33	90,15
Примечания: 1 – экстракт, полученный при pH = 6,6 в ходе экстракции меди из растворов в присутствии ионов аммония; 2 – экстракт, полученный при pH = 9,13 в ходе экстракции меди из растворов в отсутствии в водном растворе ионов аммония				

Из представленных данных следует, что серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагента на основе смолы «Октофор-10S», причем более полной является реэкстракция из экстрактов, полученных в присутствии ионов аммония [69].

3.5 Построение математической модели экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Математическую модель экстракции меди строили методом полнофакторного эксперимента. Постоянными значениями при планировании эксперимента и построении математической модели приняты скорость перемешивания, равная 350 об./мин и концентрация смолы «Октофор 10S» в керосине, равная 0,25 моль/л. Варьируемыми технологическими факторами при построении математической модели были следующие:

- pH исходной водной фазы (x_1);
- концентрация меди в исходном растворе, г/л (x_2);
- продолжительность экстракции, мин (x_3).

Граничные условия реализации экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» показаны в таблице 12.

Таблица 12 – Граничные условия экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Уровень варьирования переменных	X_1 , pH исходной водной фазы	X_2 , концентрация меди в исходном растворе, г/л	X_3 , продолжительность экстракции, мин
Нижний уровень	3	1	10
Верхний уровень	9	5	60

Количество опытов N , которые необходимо поставить, определяется следующим образом [76, 77]:

$$N = n^k, \quad (7)$$

где n – количество уровней;

k – число факторов.

Следовательно для 2 уровней и 3 факторов $N = 8$. Матрица планирования эксперимента для 8 опытов выглядит так, как показано в таблице 13.

Таблица 13 – Матрица планирования эксперимента при экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» для трех варьируемых факторов

Опыт	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	–	+	+	–	–	+	–
3	+	–	+	–	+	–	–
4	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	–	–	+	+
6	–	+	–	–	+	–	+
7	–	–	+	+	–	–	+
8	–	–	–	+	+	+	–

Запишем вид уравнение регрессии в соответствии с матрицей планирования:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (8)$$

где \bar{Y}_0 – свободный член уравнения регрессии;

b_i – коэффициенты уравнения регрессии.

Свободный член уравнения регрессии \bar{Y}_0 можно рассчитать следующим образом:

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N}, \quad (9)$$

где N – количество опытов при экстракции;

\bar{Y}_i – среднее значение степени извлечения меди в экстракт при экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Полученные в соответствии с планом эксперимента (таблица 13) данные по экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты опытов по экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S», полученные в соответствии с планом эксперимента

Опыт	Y_1	Y_2	\bar{Y}
1	55,8	56,0	55,9
2	37,4	37,6	37,5
3	63,5	63,1	63,3
4	57,8	58,2	58
5	94,5	95,1	94,8
6	33,6	34,0	33,8
7	30,0	31,0	30,5
8	43,6	43,0	43,3
			$\bar{Y}_0 = 52,14$

Расчет параметров математической модели производили в соответствии со следующим алгоритмом вычислений соответствующих коэффициентов, величин дисперсии и критериев Стьюдента и Фишера [76, 77], которые производили с использованием возможностей офисной программы Microsoft Excel:

– вычисление коэффициентов уравнения регрессии:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij} \bar{Y}_i}{N}; \quad (9)$$

– определение дисперсии единичного измерения:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2; \quad (10)$$

– расчет дисперсии воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N S_j^2}{N}}; \quad (11)$$

– расчет дисперсии коэффициентов регрессии:

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}}; \quad (12)$$

– определение критерия Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}; \quad (13)$$

– расчет числа степеней свободы для оценки значимости коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента (m – количество параллельных опытов, $m = 2$) и удаление из уравнения регрессии незначимых коэффициентов:

$$f_2 = N*(m - 1); \quad (14)$$

– расчет остаточной дисперсии после исключения незначимых коэффициентов:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - \bar{Y})^2}{N - L}, \quad (15)$$

где L – количество значимых коэффициентов уравнения регрессии;

– расчет критерия Фишера и проверка адекватности полученной модели:

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}. \quad (16)$$

Коэффициенты регрессии и величины единичных дисперсий опытов, которые были получены по экспериментальным данным, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Коэффициенты регрессии и единичные дисперсии для построения математической модели экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S»

Коэффициент регрессии	Значение	Единичная дисперсия	Значение
b_1	126,9	S_1^2	0,02
b_2	- 46,7	S_2^2	0,02
b_3	- 42,7	S_3^2	0,08
b_{12}	- 41,7	S_4^2	0,08
b_{13}	- 24,5	S_5^2	0,18
b_{23}	45,9	S_6^2	0,08
b_{123}	12,9	S_7^2	0,5
		S_8^2	0,18

Полное уравнение регрессии для экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» выглядит следующим образом:

$$Y = 52,14 + 126,9x_1 - 46,7x_2 - 42,7x_3 - 41,7x_1x_2 - 24,5x_1x_3 + 45,9x_2x_3 + 12,9x_1x_2x_3. \quad (17)$$

В ходе расчета дисперсии воспроизводимости и коэффициентов регрессии получены следующие величины: $S_{\text{воспр}} = 0,3775$; $S_{b_j} = 0,1335$.

Значения критериев Стьюдента для каждого коэффициента регрессии сведены в таблицу 16.

Таблица 16 – Результаты и величины критериев Стьюдента для каждого коэффициента

Критерии Стьюдента для каждого коэффициента	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
	950,56	349,81	319,85	312,36	183,52	343,82	96,63

Справочное табличное значение критерия Стьюдента $t_{\text{кр.табл.}} = 2,12$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы f , рассчитанных согласно формулам (13) и (14) [76, 77].

Значимость рассчитанных коэффициентов регрессии определяли путем сравнения с табличным значением критерия Стьюдента. Коэффициент регрессии является значимым, если критерий Стьюдента для коэффициента (t_j) больше табличного критерия Стьюдента ($t_{\text{кр. табл.}}$).

Исходя из полученных данных, следует, что все коэффициенты уравнения регрессии являются значимыми, поэтому $L = 7$ и конечный вид уравнения регрессии не изменился (уравнение (17)).

Остаточная дисперсия при $L = 7$ равна $S^2_{\text{ост}} = 1,8895$, а дисперсионное значение критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = 1,8895 / 0,3745 = 5,045. \quad (18)$$

Табличное значение критерия Фишера при $f_2 = 8$ и $f_1 = 1$ $F_{\text{табл}} = 5,32$. Полученная математическая модель экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» адекватна эксперименту, так как выполняется условие:

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}, \quad 5,045 < 5,32. \quad (19)$$

Таким образом, методом полнофакторного эксперимента получена математическая модель, адекватно описывающая процесс экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Выводы по разделу 3:

– на основании представленного термодинамического анализа состояния меди в водных растворах следует, что медь в водном растворе в зависимости от наличия неметаллов может находиться в двух основных ионных формах: в виде простого катиона Cu^{2+} и в виде комплексного катиона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$; для экстракции меди из водных растворов следует применять катионообменные и нейтральные экстрагенты; простой катион меди Cu^{2+} существует только в области окислительных потенциалов, причем эта область также зависит от концентрации меди в растворе и от присутствия серы или хлора в системе. Данный факт может иметь значение, если в качестве экстрагентов использовать реагенты, способные на редуцирование окислительного потенциала, так называемые редокс-полимеры;

– максимум извлечения меди в условиях ее экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» приходится на область 300-400 об./мин. Некоторое снижение степени извлечения меди при росте скорости перемешивания более 400 об./мин может быть связано с тем, что экстрагент сильно диспергируется в водной фазе и с трудом отстаивается;

– достаточно продолжительности экстракции равной 20-30 минутам, так как при большей продолжительности извлечение меди не растет и даже имеет тенденцию к снижению, кроме того, при длительности экстракции более 30 минут резко возрастает продолжительность разделения фаз, что является нежелательным;

– с повышением pH водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагента на основе смолы «Октофор-10S» растут и достигают в изученном интервале pH максимума при $\text{pH} \sim 9$;

– в случае наличия ионов аммония в экстракционной системе наблюдается максимум извлечения меди при $\text{pH} = 6,5$;

– добавка аминов в состав экстрагента не вызывает синергетического эффекта, однако сдвигает максимум извлечения меди в более кислую область;

– серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагента на основе смолы «Октофор-10S», причем более полной является реэкстракция из экстрактов, полученных в присутствии ионов аммония;

– методом полнофакторного эксперимента получена математическая модель, адекватно описывающая процесс экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель магистерской диссертационной работы достигнута - изучен ряд свойств экстрагента на основе фенольной смолы марки «Октофор-10S» по отношению к меди и оценено влияние технологических факторов на процесс экстракции меди указанным экстрагентом. Все поставленные задачи выполнены.

По работе сделаны следующие выводы:

а) по критическому анализу литературы:

1) проведенный анализ современного состояния медной отрасли Республики Казахстане показал, что развитие рудной базы связывается с вовлечением в переработку ранее не перерабатываемых отвалов некондиционных руд, вскрышных минерализованных пород, потерянных запасов в недрах месторождений, хвостов обогащения, отходов металлургического производства и т.п. При этом наиболее трудными объектами для переработки являются смешанные медные руды, в том числе заскладированные в отвалах на многих медных месторождениях Казахстана;

2) бедные и особенно окисленные медные руды чаще всего перерабатываются с использованием гидрометаллургических методов, среди которых наибольшее применение получили процессы выщелачивания, ионного обмена и экстракции;

3) концентрирование меди в ходе ее экстракционного извлечения из продуктивных растворов происходит на этапе «экстракция-реэкстракция»;

4) на процесс экстракции влияют множество технологических факторов, среди которых наиболее значимы: влияние pH, наличие примесей и твердых взвесей, температура и устойчивость экстрагента к крадообразованию;

5) экстракция меди из продуктивных растворов обычно протекает по двум механизмам – сольватному и катионообменному, при наличии хелатообразующих групп в составе экстрагента механизм экстракции будет связан с образованием хелатных комплексов.

б) по методике выполнения экспериментов:

1) выбраны исходные вещества и материалы;

2) представлены методики исследований;

3) приведена установка для выполнения исследований;

4) определены основные факторы, которые могут оказывать влияние на процессы экстракции и реэкстракции;

5) выбранный реагент «Октофор-10s» для исследований экстракции с его участием меди может обладать хелатообразующими свойствами и являться катионообменным.

в) по экспериментальной части:

1) на основании представленного термодинамического анализа состояния меди в водных растворах установлено, что медь в водном растворе в зависимости от наличия неметаллов может находиться в двух основных

ионных формах: в виде простого катиона Cu^{2+} и в виде комплексного катиона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$; для экстракции меди из водных растворов следует применять катионообменные и нейтральные экстрагенты; простой катион меди Cu^{2+} существует только в области окислительных потенциалов, причем эта область также зависит от концентрации меди в растворе и от присутствия серы или хлора в системе. Данный факт может иметь значение, если в качестве экстрагентов использовать реагенты, способные на редуцирование окислительного потенциала, так называемые редокс-полимеры;

2) максимум извлечения меди в условиях ее экстракции экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S» приходится на область 300-400 об./мин. Некоторое снижение степени извлечения меди при росте скорости перемешивания более 400 об./мин может быть связано с тем, что экстрагент сильно диспергируется в водной фазе и с трудом отстаивается;

3) достаточно продолжительности экстракции равной 20-30 минутам, так как при большей продолжительности извлечение меди не растет и даже имеет тенденцию к снижению, кроме того, при длительности экстракции более 30 минут резко возрастает продолжительность разделения фаз, что является нежелательным;

4) с повышением pH водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагента на основе смолы «Октофор-10S» растут и достигают в изученном интервале pH максимума при $\text{pH} \sim 9$;

5) в случае наличия ионов аммония в экстракционной системе наблюдается максимум извлечения меди при $\text{pH} = 6,5$;

6) добавка аминов в состав экстрагента не вызывает синергетического эффекта, однако сдвигает максимум извлечения меди в более кислую область;

7) серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагента на основе смолы «Октофор-10S», причем более полной является реэкстракция из экстрактов, полученных в присутствии ионов аммония;

8) методом полнофакторного эксперимента получена математическая модель, адекватно описывающая процесс экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Октофор-10S».

Научная, социальная и познавательная ценность результатов работы. Выполненная работа является ценной как с научной, так и с социальной точки зрения, поскольку получены новые научные данные по экстракции меди из водных растворов, применение которых может позволить снизить нагрузку на экологическую обстановку в Республике Казахстан, так как позволит вовлечь более дешевый экстрагент с высокими показателями экстракции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Ракишев Б.Р. Горнодобывающая промышленность в свете форсированного индустриально-инновационного развития республики Казахстан // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – №81. – С. 404-415.

2 Горно-металлургическая промышленность Республики Казахстан: итоги 2016 года и оперативные данные за 2017 год / АО «Рейтинговое Агентство РФЦА», 2016 // Электронная версия на сайте <http://rfcaratings.kz> Дата обращения к сайту 14.01.2022.

3 Галиев С.Ж., Юсупова Л.И. Устойчивое развитие ГМК: проблемы и перспективы // Kazakhstan. – 2013. – №3. – С. 76-80.

4 Промышленность Казахстана и его регионов. Статистический сборник / Комитет статистики Министерства национальной экономики Республики Казахстан. – Астана, 2017. – 162 с.

5 Кушакова Л.Б., Сизикова Н.В. Исследования, практическое состояние и перспективы применения гидрометаллургических технологий для переработки медных руд месторождений Казахстана // Цветная металлургия. – 2015. – №5. – С.13-18.

6 Maes C., Tinkler O., Moore T. and Mejias J. The evolution of modified aldoxime copper extractants / Copper, Santiago, Chile, 30 November-3 December, 2003.– P.P. 753-760.

7 Каренов Р.С., Акыбаева Г.С. Экономические условия и предпосылки устойчивого развития горно-металлургического комплекса Казахстана в прогнозируемой перспективе // Економічний вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» – 2016. - №13. – С. 100-108.

8 Джантуреева Э.А. Недропользование: запасы, добыча, инвестиции // Kazakhstan the international business magazine. – 2015. – №3. – С. 38-44.

9 Муканов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы: РГП «НЦ КПМС РК», 2005. – 290 с.

10 Ракишев Б.Р., Антоненко А.А. Минерально-сырьевая база цветных, редких и редкоземельных металлов Казахстана // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С. 13-16.

11 Букаева А.Д. Производство цветных металлов в республике Казахстан //Теория и практика общественного развития. – 2012. – №12. – С. 561-564.

12 О реализации Инициативы прозрачности деятельности добывающих отраслей в Республике Казахстан за 2016 год: 12-й Национальный отчет // Электронная версия на сайте http://eiti.geology.gov.kz/images/stories/ipdo2/national_reports2016/the-12st-national-report.pdf Дата обращения к сайту 17.01.2022.

13 Якубов Н.М. Мировой рынок меди: состояние и перспективы развития // Маркетинг в России и за рубежом. – 2015. – №4(108). – С. 123-129.

14 Добыча и производство меди в Казахстане: обзор рынка / Информационное агентство REGNUM // Электронная версия на сайте <https://regnum.ru/news/economy/2251139.html> Дата обращения к сайту 13.01.2022.

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

16 Результаты деятельности Kaz Minerals за первое полугодие 2018 года / Официальный сайт Kaz Minerals // Электронная версия на сайте <https://www.kazminerals.com/ru/> Дата обращения к сайту 27.01.2022.

17 Казахмыс подвел итоги производственной деятельности за 2017 год / Официальный сайт Корпорации Казахмыс // Электронная версия на сайте <http://www.kazakhmys.kz/ru/news/id/120> Дата обращения к сайту 27.01.2022.

18 Юн А.Б. Разработка и обоснование параметров горнотехнической системы комплексного освоения Жезказганского месторождения в условиях восполнения выбывающих мощностей рудников: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.21, 25.00.22. – М., 2016. – 333 с.

19 Медведев О.С., Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Оспанов Н.А. Методы переработки техногенных минеральных образований на предприятиях ТОО «Корпорация Казахмыс» и пути их совершенствования / «Инновации в комплексной переработке минерального сырья»: мат-лы междунар. науч.-практ. конф. Абишевские чтения 2016. – Алматы, 2016 г. – С. 28-31.

20 Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 332 с.

21 Кушакова Л.Б., Сизикова Н.В., Браилко О.Ю. Техно-экологические проблемы хранения и переработки забалансовых медных руд Казахстана // Рудник будущего. – 2011. – №4 (8). – С. 28-29.

22 Халезов Б.Д., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Кучное выщелачивание отвалов горных пород медных рудников как способ обезвреживания экологически опасных объектов // Известия вузов. Горный журнал. – 1997. – №11-12. – С. 198-206.

23 Старцев И.В., Шумский В.А., Кушакова Л.Б. Институту ВНИИцветмет – 65. Есть чем гордиться // Деловая слава России. Межотраслевой альманах. – 2015. – №50. – С. 46-48.

24 Синявер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди (зарубежный опыт). – М.: Цветметинформация, 1971. – 112 с.

25 По данным встречаются: как модернизируется горное дело под влиянием Индустрии 4.0 / Евразийский горнопромышленный информационно-аналитический портал // Электронная версия на сайте <http://minexforum.com/po-dannym-vstrechayut-kak-moderniziruetsya-gornoe-delo-pod-vliyaniem-industrii-4-0/> Дата обращения к сайту 02.02.2022.

26 Кушакова Л.Б. Выщелачивание отвалов Коунрадского рудника // Цветные металлы. – 2010. – №8. – С. 31-33.

27 Терентьева И. В. Обоснование параметров комплексного освоения запасов законсервированного Жезказганского хвостохранилища: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.22, 25.00.21. – Магнитогорск, 2016. – 200 с.

28 Техногенное минеральное сырье рудных месторождения Казахстана: справочник / под ред. А.А. Абдулина, Х.А. Беспяева и др. – Алматы: Комитет геологии и охраны недр Министерства экологии и природных ресурсов, 2009. – 122 с.

29 Ужкенов Б.С., Каюпов С.К. Техногенные минеральные образования предприятий горного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (Техногенные месторождения полезных ископаемых) – Алматы: Ғылым, 2005. – 103 с.

30 Концепция дальнейшей эффективной и безопасной отработки Жезказганского месторождения в сложившихся горнотехнических и геомеханических условиях. - Жезказган: Корпорация «Казахмыс», 2007. – 48 с.

31 Рыльникова М. В. Юн А.Б., Терентьева И.В. Второе дыхание Жезказгана // Горная промышленность. – 2015. – №3. – С. 32-34.

32 Рыльникова М.В., Юн А.Б., Терентьева И.В. Перспективы и стратегия освоения Жезказганского месторождения // Горный журнал. – 2015. – №5. – С. 44-49.

33 Рыльникова М.В., Юн А.Б., Терентьева И.В. Об утилизации отходов горного и обогатительного производств на Жезказганском месторождении // Маркшейдерский вестник. – №6. – 2015. – С.13-16.

34 Юн А.Б., Терентьева И.В. Вовлечение техногенной сырьевой базы горнопромышленного региона в рамках стратегии комплексного экологически сбалансированного освоения Жезказганского месторождения / Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр: сб. трудов II междунар. научной школы акад. К.Н. Трубецкого. – М.: ИПКОН РАН, 2016. – С. 288-291.

35 Rötzer, N., Schmidt M. Historical, Current and Future Energy Demand from Global Copper Production and Its Impact on Climate Change / Resources 2020. – P.P. 9-31.

36 Van der Voet E., van Oers L., Verboon M., Kuipers K. Environmental Implications of Future Demand Scenarios for Metals: Methodology and Application to the Case of Seven Major Metals // J. Ind. Ecol. – 2018. - №13. – P.P. 141-155.

37 Elshkaki A., Graedel T.E., Ciacci L., Reck B.K. Resource Demand Scenarios for the Major Metals // Environ. Sci. Technol. – 2018. - №52. – P.P. 2491-2497.

38 Ali S.H., Giurco D., Arndt N., Nickless E., Brown G., Demetriades A., Durrheim R., Enriquez M.A., Kinnaird J., Littleboy A. et al. Mineral supply for sustainable development requires resource governance // Nature. – 2017. - №543. – P.P. 367-372.

- 39 Reuter M.A., Heiskanen K., Boin U., van Schaik A., Verhoef E., Yang Y., Gorgalli G. *The Metrics of Material and Metal Ecology* / Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2005. – P.P. 183-201.
- 40 Kavlak G., Graedel T.E. Global anthropogenic selenium cycles for 1940-2010 / *Resour. Conserv. Recycl.* – 2013. - №73. – P.P. 17-22.
- 41 Arndt N.T., Fontboté L., Hedenquist J.W., Kesler S.E., Thompson J.F.H., Wood D.G. *Future Global Mineral Resources // Geochem. Perspect.* – 2017. - №6. - P.P. 1-171.
- 42 Skinner B.J. Second Iron Age ahead? // *Am. Sci.* – 1976. - №64. - P.P. 258-269.
- 43 Lasky S.G. How tonnage and grade relations help predict ore reserves.// *Eng. Min. J.* – 1950. - №151. – P.P. 81-85.
- 44 Mudd G.M. *The Sustainability of Mining in Australia: Key Production Trends and Environmental Implications; Research Report No RP5* / Department of Civil Engineering, Monash University and Mineral Policy Institute: Melbourne, Australia. - 2009. – 115 p.
- 45 Crowson P. Some observations on copper yields and ore grades / *Resour. Policy.* – 2012. - №37. – P.P. 59-72.
- 46 Rötzer N., Schmidt M. Decreasing Metal Ore Grades - Is the Fear of Resource Depletion Justified? // *Resources.* – 2018. – P.P. 7, 88.
- 47 Northey S.A., Mudd G.M., Werner T.T. Unresolved Complexity in Assessments of Mineral Resource Depletion and Availability // *Nat. Resour. Res.* – 2018. - №27. – P.P. 241-255.
- 48 Newton J., Wilson C.L. *Metallurgy of Copper* / John Wiley and Sons Inc.: New York, NY, USA. - 1942. – 93 p.
- 49 Biswas A.K., Davenport W.G. *Extractive Metallurgy of Copper*, 1st ed.; Pergamon: Oxford, UK; New York, NY, USA, 1976. – 112 p.
- 50 Grinbaum B. Optimization of Cu SX by control of the acidity / *Copper*, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. – P.P. 81- 87.
- 51 Soderstrom Matthew. *Copper Solvent Extraction: Concentrate Leach Considerations* / *Copper*, Toronto, Canada, 26-29 August, 2007. – P.P. 96-101.
- 52 Bishop M.D. et al. Investigation of evaporative losses in solvent extraction circuits / *Copper*, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999. – P.P. 277-289.
- 53 Hartmann T. and Corbella J. Tailor made crud treatment with 3 phase separating centrifuge / *Copper*, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. – P.P. 44-52.
- 54 Nielson M.C. and Vancas M.F. Pulsed column application in copper solvent extraction / *Copper*, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999. – P.P. 319-327.
- 55 Readett D.J. and Miller G.M. The impact of silica on solvent extraction: Girilambone Copper Company case study / *Copper*, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. – P.P. 679-690.
- 56 Virnig M.J. et al. Crud formation: field studies and fundamental studies / *Copper*, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. – P.P. 291-303.

57 Kordosky G. and Virnig M. Degradation of Copper SX reagents in the presence of nitrate contributing factors / Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. - P.P. 309-314.

58 Virnig M., Eyzaguirre D., Jo M. and Calderon J. Effects of nitrate on copper SX circuits: A case study / Copper, Santiago, Chile, 30 November-3 December, 2003. – P.P. 795-810.

59 Menacho J. and Zivkovic Y. Control of emulsions in solvent extraction processes / Hydro-metallurgical congress on copper, Valparaiso, Chile, 1994. -P.P. 122-130.

60 De Maere C. and Winand R. Study of the influence of additives in copper electrorefining, simulating industrial conditions / Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. – P.P. 267-286.

61 Peacey J. et al. Copper hydrometallurgy – current status, preliminary economics, future direction and position versus smelting // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - 2005. - № 14(3). – P.P. 560-568.

62 Zhang W. and Cheng C.Y. Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes // Hydrometallurgy. – 2007. – № 89. - P.P. 178-188.

63 Hakakari H. Study of operational factors affecting copper anode quality / Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995.– P.P. 165-173.

64 Hecker C., Henriquez C. and Almeyda A. Pb-Ca-Sn anode corrosion in the copper electrowinning plant, Codelco Chile, Division El Teniente / Copper, Santiago, Chile, 26-29 November 1995. – P.P. 437-443.

65 Sole K.C. et al. Customizing Copper-Iron selectivity using modified aldoxime extractants: pilot plant evaluation / Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. – P.P. 3-14.

66 Cupertino D.C., Charlton M.H., Buttar D. and Swart R.M. A study of copper/iron separation in modern solvent extraction plants / Copper, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October 1999. – P.P. 263-276.

67 Shaw R., Vance S., Illescas J., Dreisinger D. and Wassink B. Ion exchange for iron impurity control in the base metal industry / Iron Control Technologies, Montreal, Canada, 2006. – P.P. 757-769.

68 Тутурин Н.Н. Экстрагирование, экстракция / Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). - СПб.: Знание, 2012. -Т. 83. – С.1890-1907.

69 Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Ерсайынова А.А., Усольцева Г.А. Поисковые исследований в области экстракции меди реагентами фенольного типа / Труды Международных Сатпаевских чтений – Алматы: КазНИТУ, 2022. – 3 том. - С. 99-104.

70 Кноп В., Шейб К. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – С. 83.

71 Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Н. Деканта. – М.: Химия, 1976. – С. 129-138.

72 Козицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

73 Плиев Т.Н. Идентификация алкилфенольных структур по ИК- и УФ-спектрам // Докл. АН СССР, серия химии. – 1967. – т. 176. - №1. – С. 113-115.

74 Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / Учебное пособие. - СПб.: СПбГЛТА, 2007. - 54 с.

75 Villemin D., Didi M. A. Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review). // Oriental Journal of chemistry. - 2013. - Vol. 29 (4). - P. 1267-1284.

76 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации экспериментов химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 326 с.

77 Шкляр В.Н. Планирование эксперимента и обработка результатов / Конспект лекций для магистров по направлению 220200 «Автоматизация и управление в технических (мехатронных) системах» - Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2010. – 90 с.

Приложение А

Оттиски публикаций по теме исследований



**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

12 сәуір 2022 ж.

III Том

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

12 апреля 2022 г.

Том III

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN
SCIENTIFIC RESEARCH"**

12 April 2022

Volume III

Алматы 2022

Труды Международной научно-практической конференции «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ».

- Шокпаров А.Ж.** – Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, **председатель**
- Бактыгали Ж.К.** – Директор Департамента науки, **ответственный исполнитель**
- Сыздыков А.Х.** – Директор Института геологии и нефтегазового дела
- Рысбеков К.Б.** – Директор Горно-металлургического института
- Ускенбаева Р.К.** – Директор Института автоматизации и информационных технологий
- Елемесов К.К.** – Директор Института энергетики и машиностроения
- Куспангалиев Б.У.** – Директор Института архитектуры и строительства
- Амралинова Б.Б.** – Директор Института управления проектами
- Удербасев А.Ж.** – И.о. директора Института базового образования
- Узбаева Б.Ж.** – Директор Научной библиотеки

«Сэтбаев окулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» = «Сатпаевские чтения – 2022. Тренды современных научных исследований» = "Satbayev conference - 2022. Trends in modern scientific research": Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2022.-Том 3.239- с. – Англ., каз., рус.

ISBN 978-601-323-291-1

В сборнике рассматриваются тренды современных научных исследований следующих направлений: Науки о Земле; Актуальные вопросы биотехнологии, химической технологии и защиты окружающей среды; Энергетика и машиностроение; Инновационные технологии в геопространственной инженерии и горном деле; Прогрессивные технологии в ИКТ; Проблемы и перспективы развития архитектуры и строительной инженерии в современных условиях; Управление развитием бизнеса, проектный менеджмент и логистика; Современные тенденции преподавания базовых дисциплин в эпоху цифровой трансформации.

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

А.А. Ерсайынова[✉], А.А. Сейдалиева[✉], А.К. Танысбекова[✉], Г.А. Усольцева[✉]

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

g.ussoltseva@satbayev.university

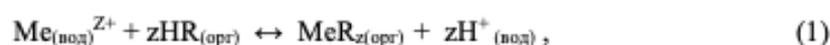
Аннотация. В данной статье установлено, что для экстракционного извлечения меди можно использовать реагенты фенольного типа, производимые в Российской Федерации, которые значительно дешевле экстрагентов дальнего зарубежья. Установлено, что на степень извлечения меди из водных растворов экстрагентами фенольного типа оказывают влияние следующие технологические факторы: pH водной фазы и концентрация меди в исходном водном растворе. Показано, что максимальное извлечение меди достигается в нейтральной и щелочной среде, однако рост pH водной фазы более 9 вызывает увеличение продолжительности разделения фаз. Добавление в состав экстрагента высших спиртов фракций C₄-C₉ до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Реэкстракция меди возможна растворами серной кислоты, что соответствует классическим представлениям поведения катионообменных экстрагентов.

Ключевые слова. Экстракция, медьсодержащий водный раствор, фенольный реагент, коэффициент распределения, степень извлечения.

Введение. Значительная доля источников медьсодержащего сырья представлена смешанными и окисленными рудами, которые чаще всего нерентабельно перерабатывать пирометаллургическими методами, поэтому в настоящее время медь из подобных руд извлекают методами гидрометаллургии, в частности методами подземного и кучного выщелачивания [1-3]. Получаемые продуктивные растворы на фоне большого количества примесей содержат малое количество меди, поэтому для их переработки следует использовать методы, позволяющие селективно извлекать медь из растворов и сконцентрировать, что позволяют сделать ионообменные и экстракционные методы [2, 4-6].

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. Экстракционные методы позволяют не только селективно извлекать медь из растворов, но и одновременно обогащать их по меди, с получением растворов, из которых возможно химическое и электрохимическое осаждение меди и ее соединений. Кроме того, к числу преимуществ экстракции относятся: возможность организации автоматизированного и в ряде случаев цифровизированного непрерывного высокопроизводительного процесса; уменьшение капитальных и эксплуатационных затрат; проведение процесса при атмосферном давлении и температуре; улучшение условий труда.

Медь в водных растворах представлена преимущественно в виде катионов, поэтому в качестве реагентов для экстракции используют в основном катионообменные экстрагенты. Условием протекания катионообменной экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами [2, 4-6]. В общем виде катионообменная экстракция может быть описана уравнением:



где R - кислотный остаток органической кислоты.

Экстракцию меди из бедных растворов органическими растворителями успешно используют на некоторых заводах в США и Африке. Этот способ предусматривает в стадии реэкстракции органической фазы получение водного раствора, содержащего до 90 г/л меди, который затем может быть переработан методом электролиза или автоклавным способом с получением компактной меди или медного порошка. Примерами такого промышленного

процесса является экстракция меди из кислых растворов (с содержанием меди 1-3 г/дм³) кучного выщелачивания окисленных медных руд с применением в качестве экстрагентов Lix-64N и Lix-684.

При реэкстракции меди, происходит разрушение металлоорганических комплексов. При этом получают концентрированные медные растворы и регенерируется экстрагирующая фаза. В упрощенном виде процесс реэкстракции меди раствором кислоты описывается следующим уравнением:



Для извлечения меди из продуктивных растворов методом экстракции в настоящее время используют следующие реагенты [7-11]:

- азотсодержащие (в основном амины), эффективно действующие в растворах хлоридов, а в сернокислых растворах экстрагирующие только железо, можно использовать для извлечения меди из аммиачных растворов;
- нейтральные органофосфорные соединения (трибутилфосфат), с высокими показателями экстрагирующие медь из хлоридных растворов, не содержащих Fe³⁺;
- алкилфосфорные кислоты, пригодные для разделения меди и цинка из хлоридных и нитратных растворов при отсутствии в них Fe³⁺;
- кислоты с карбоксильными группами (нафтеновые) высокомолекулярные, пригодные для разделения меди, никеля, железа, цинка, кадмия, кобальта в сернокислых растворах;
- жирные кислоты (олеиновая, линолиновая, элестеариновая) и их мыла, экстрагирующие медь из нейтральных и щелочных растворов;
- поверхностно-активные экстрагенты: полипропиленгликоль, высокомолекулярные сульфоновые кислоты, алкиларилсульфоновая кислота.

Таким образом, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах, поэтому актуальной проблемой в настоящее время является поиск новых реагентов для селективного экстракционного извлечения меди из получаемых продуктивных растворов.

Методика исследований. При выполнении исследований использовали модельный водные растворы с содержанием меди около 3 и 5 г/л, приготавливаемые путем растворения сульфата меди в воде. В растворы для стабилизации добавляли до pH около 4 небольшое количество 0,1 моль/л раствора серной кислоты. Для достижения и регулирования в водной фазе требуемой величины pH в процессе экстракции использовали растворы серной кислоты (0,1 моль/л) и едкого натра (0,5 моль/л).

Определение меди в водном растворе производили объемным титрованием иодометрическим методом. Содержание меди в органической фазе определяли расчетным путем по изменению содержания меди в водном растворе в ходе экстракции.

В качестве реагентов для экстракции были использованы фенольные смолы – Яррезин Б и Октофор 10S. Для получения экстрагента необходимое количество смол (до достижения концентрации смол в органической фазе 0,25 моль/л) растворяли в очищенном керосине с добавкой высших спиртов фракций C₄-C₉ в количестве от 0 до 25 объемных %.

Для реэкстракции меди из органической фазы использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л. Выбор концентрации кислоты продиктован ограниченным наличием данного реагента.

Экстракцию и реэкстракцию меди проводили с использованием делительных воронок. Перемешивание органической и водной фаз осуществляли с помощью механической пропеллерной мешалки при скорости перемешивания от 100 до 500 об/мин. Продолжительность процессов экстракции, реэкстракции и разделения фаз измеряли с помощью лабораторного секундомера.

Результаты и их обсуждение. При изучении влияния pH водной фазы на степень извлечения (E, %) и коэффициент распределения меди (D) между органической и водной

фазами обнаружено, что при достижении в водной фазе $pH \sim 4$ начинал выпадать в осадок гидроксид меди и водная фаза представляла собой пульпу гидроксида меди в воде. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1 в течение 10 минут. Отмечено, что водная фаза после экстракции становилась прозрачной только при $pH_{исх} \leq 4$. В остальных случаях взвесь гидроксида меди не исчезала. Отбор проб водной фазы для определения содержания в них меди производили поэтому сразу после активного перемешивания рафината, анализ каждого рафината производили не менее 3 раз. Результаты экстракции представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по изучению влияния pH исходной водной фазы на извлечение меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S

$pH_{исх}$	$pH_{раф}$	$C_{Cu\text{ раф}}, Г/Л$	$C_{Cu\text{ орг}}, Г/Л$	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,98	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
5,04	4,88	2,73	1,84	0,67	40,27
7,09	5,79	2,35	2,22	0,94	48,58
9,01	6,33	1,91	2,66	1,39	58,21
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,98	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
5,04	4,55	2,41	2,16	0,90	47,26
7,09	5,31	1,98	2,59	1,31	56,67
9,01	6,07	1,22	3,35	2,75	73,30

Примечание: $C_{исх} = 4,57$ г/л, $V_0:V_B = 1:1$, $\tau = 10$ мин.

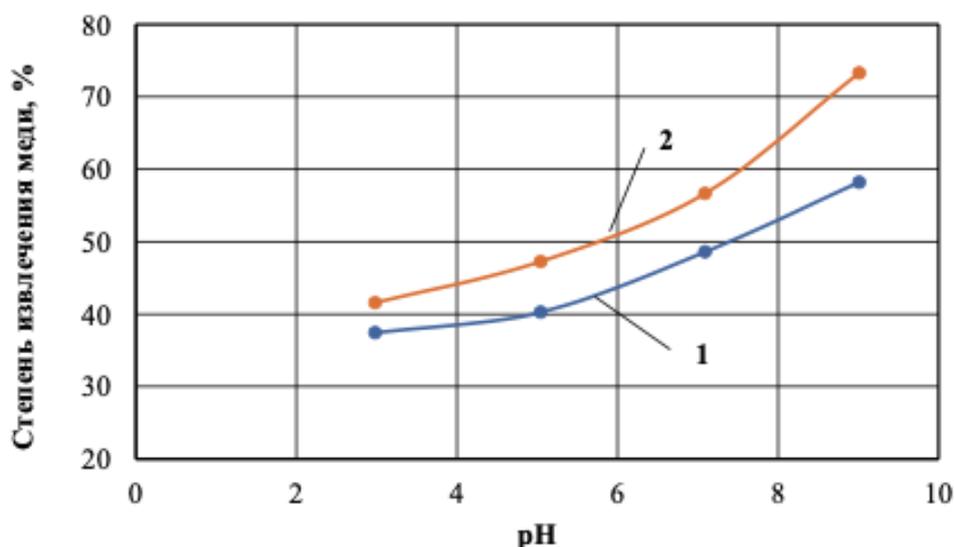


Рисунок 1 - Влияние pH водной фазы на степень извлечения меди в органическую фазу экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б (1) и Октофор 10S (2)

Исходя из представленных данных, следует, что с повышением pH водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S растут и достигают в изученном интервале pH максимума при $pH \sim 9$. В то же время показатели экстракции экстрагентом на основе Октофора 10S несколько выше. Это может быть связано с тем, что в состав смолы входит сера, а медь, как известно, является халькофильным элементом.

Дальнейшее увеличение pH водной фазы является нежелательным, так как резко увеличивалось время разделения фаз (до 60 мин) и появлялась третья фаза, что говорит о возможном разрушении экстрагента в сильно щелочной среде.

Поскольку разделение фаз происходило медленно, последующие опыты проводили при pH ~ 3, при котором время разделения фаз составляло 5-7 минут. В таблице 2 представлены результаты, полученные в этих условиях при концентрациях меди в водных растворах 2,22 и 4,57 г/л. Как видим, степень извлечения меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S из менее концентрированного раствора значительно выше. Характер экстракции меди экстрагентами в этом случае тоже сохраняется – экстрагируемость меди экстрагентом на основе Октофора 10S выше и достигает 72,2 %.

Таблица 2 – Экстракция меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S при концентрации меди в исходном растворе 3 и 4,5 г/л

$C_{Cu\text{ исх.}}$, г/л	pH _{раф}	$C_{Cu\text{ раф.}}$, г/л	$C_{Cu\text{ орг.}}$, г/л	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,22	4,01	0,81	1,41	1,74	63,60
4,57	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,22	4,12	0,62	1,60	2,58	72,22
4,57	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$, pH _{исх} = 2,98-3,03, $\tau = 10$ мин.					

В ходе экстракции было замечено, что добавка в состав экстрагента высших спиртов фракций C₄-C₉ до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Дальнейший рост содержания спиртов в составе органической фазы не приводит к изменению скорости разделения фаз.

Для установления возможности реэкстракции меди раствором серной кислоты как наиболее технологичного реагента использовали экстракты, полученные при экстракции меди в области pH около 9 (см. таблицу 1). Результаты реэкстракции меди в одну ступень из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при соотношении фаз 1:1 и продолжительности 10 минут представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Реэкстракция меди из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л

Экстракт на основе смолы	$C_{Cu\text{ экстракт.}}$, г/л	$C_{Cu\text{ реэкт.}}$, г/л	$C_{Cu\text{ орг. кон.}}$, г/л	E, %
Яррезин Б	2,66	2,48	0,18	93,24
Октофор 10S	3,35	3,02	0,33	90,15
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$, pH _{исх} = 2,98-3,03, $\tau = 10$ мин.				

Из представленных данных следует, что серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S.

Выводы. Поисковые исследования по использованию экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S для экстракции меди из водных растворов показали, что:

- степень извлечения меди выше в нейтральной и щелочной средах, однако с повышением pH более 4 увеличивается продолжительность разделения фаз и в рафинате медь присутствует в виде гидроксида;
- увеличение концентрации меди в водном растворе снижает показатели экстракции;

- замечено, что добавка высших спиртов влияет на скорость разделения фаз и не отражается на извлечении меди во время экстракции;
- в качестве реагента с успехом может быть использована серная кислота концентрацией 0,5 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Меретуков М.Д. Подземное выщелачивание медных руд // Цветные металлы. – 2018. – С. 21-26.
- [2] Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 263 с.
- [3] Padilla, R. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in $H_2SO_4 - O_2$ / R. Padilla, P. Pavez, M. C. Ruiz // Hydrometallurgy. – 2008. – Vol. 91. – No 1-4. – P. 113-120.
- [4] Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов [и др.]. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
- [5] Медиханов, Д. Г. Экстракция как способ извлечения меди из растворов выщелачивания руд и продуктов их обогащения / Д. Г. Медиханов, С. И. Дружинина, Л. Д. Шевелёва. – Алматы : «Ракурс», 1995. – 20 с.
- [6] Townsend, B. The solvent extraction of copper – a perspective / B. Townsend, K. J. Severs // Mining magazine. – 1990. – Vol. 162. – No 1. – P. 26-27.
- [7] Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании. // Цветные металлы.– 2012. – № 7. – С. 29-33.
- [8] Мартиросян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7.
- [9] Медведев А.С., Хамхаш А. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлов. – 2007.– №3.– С. 2-7.
- [10] Пат. 2339713 РФ. МПК C22B15/00; C 22B3/30. Способ экстракции меди из сернокислых растворов. / Воронин Д.Ю, Панин В.В. Крылова Л.Н.; Опубл. 16.04.2007. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru>
- [11] Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. – Pergamon, 2002. - 434 p.

Фенол типті реагенттермен мысты экстракциялау саласындағы іздестіру зерттеулері

А.А. Сейдалиева[✉], А.К. Танысбекова[✉], А.А. Ерсайынова[✉], Г.А. Усольцева[✉]

Satbayev University, Казахстан, Алматы

* g.ussoltseva@satbayev.university

Аңдатпа. Іздестіру зерттеулері барысында мысты экстракциялық алу үшін Ресей Федерациясында шығарылатын, алыс шетел экстрагенттерінен едәуір арзан фенол типті реагенттерді пайдалануға болатындығы анықталды. Фенол түріндегі экстрагенттермен су ерітінділерінен мыс алу дәрежесіне Келесі технологиялық факторлар әсер ететіні анықталды: су фазасының рН және бастапқы су ерітіндісіндегі мыс концентрациясы. Мыстың максималды шығарылуына бейтарап және сілтілі ортада қол жеткізілетіні көрсетілген, алайда су фазасының рН 9-дан асуы фазалардың бөліну ұзақтығының артуына әкеледі. Экстрагент құрамына C4-C9 фракцияларының жоғары спирттерін 15 көлемдік % - ға қосу Мыстың органикалық фазаға шығарылу дәрежесін төмендетпей фазалардың бөліну жылдамдығын жақсартуға мүмкіндік береді. Мысты күкірт қышқылының ерітінділерімен қайта өңдеуге болады, бұл катион алмасу экстрагенттерінің мінез-құлқының классикалық идеяларына сәйкес келеді.

Негізгі сөздер. Экстракция, құрамында мыс бар су ерітіндісі, фенол типті реагент, бөлу коэффициенті, алу дәрежесі.

Exploratory research in the field of copper extraction with phenolic reagents
A.A. Seidaliyeva , A.K. Tanysbekova , A.A. Yersaiynova , G.A. Ussoltseva 
g.ussoltseva@satbayev.university

Abstract. During the exploratory studies it was found that for the extraction of copper can be used reagents of phenolic type produced in the Russian Federation, which are much cheaper than the extractants of foreign countries. It has been established that the degree of copper extraction from aqueous solutions by phenolic-type extractants is influenced by the following technological factors: pH of the aqueous phase and the concentration of copper in the initial aqueous solution. It is shown that the maximum extraction of copper is achieved in a neutral and alkaline environment, but an increase in the pH of the aqueous phase over 9 causes an increase in the duration of phase separation. Addition of higher alcohols of C₄-C₉ fractions up to 15 vol. % in the extractant composition allows improving the speed of phase separation without reducing the degree of copper extraction into the organic phase. Re-extraction of copper is possible with sulfuric acid solutions, which corresponds to the classical concepts of the behavior of cation-exchange extractants.

Keywords. Extraction, copper-containing aqueous solution, phenolic reagent, partition coefficient, recovery rate.

<i>Масько О.Н.</i>	
АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ.....	80
<i>Тойшыбек А. М., Байгенженов О. С., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	84
<i>Зейлгабиденова Д.М., Усольцева Г.А., Султанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.</i>	
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S».....	90
<i>Ескалина К.Т., Коньратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	95
<i>Ерсайынова А.А., Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Усольцева Г.А.</i>	
ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА.....	99
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	105
<i>Гайнуллиев А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i>	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	112
<i>Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.</i>	
ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ.....	119
<i>Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ...	124
<i>Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	129
<i>Токаревич М., Грондзка-Далке М.</i>	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ALXCRSOFENI С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ.....	134
<i>Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдіғали Ә.Қ.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	139
<i>Меркибаев Е.С., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.</i>	
ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ.....	144
<i>Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ә., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A.</i>	
ВЛИЯНИЕ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	147
<i>Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Султанбаева А. Б., Кальчиев А.К., Тулегенов А.С.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ.....	152
<i>Абдурахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С. Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ.....	158
<i>Холикулов Д.Б., Ахмаджонон У.М., Эрназаров М., Шарипов Х.Т.</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЫП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК	164
<i>Тастанова А.Е., Кулдеев Е.И.</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА И ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЦЕВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ.....	170