

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
“Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті” коммерциалық
емес акционерлік қоғамы
Ө.А.Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты
«Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы»
кафедрасы

Еламан Гульжазира Рахатқызы

Кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және
процесті автоматтандыру

МАГИСТЕРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07201 – «Металлургиялық процесстерді автоматтандыру және цифрландыру»

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

ӘОЖ 665.622.43.046.6-52 (043)

Қолжазба құқықтарында

Еламан Гульжазира Рахатқызы

Магистр академиялық дәрежесін алуға

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертацияның атауы

Кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрметаллургиялық технологиясын зерттеу және процесі автоматтандыру

Дайындық бағыты

7М07201 – Металлургиялық процесстерді автоматтандыру және цифрландыру

Ғылыми жетекші:

PhD докторы, ассоц. профессор

Мамырбаева К.К. Мамырбаева К.К.

«17» 06 2024 ж

Ғылыми жетекші

Доцент, ассоц. профессор

Кошимбаев Ш.К. Кошимбаев Ш.К.

«17» 06 2024 ж

Рецензент

т.ғ.к., «Гидрметаллургияның арнайы әдістері» зертханасының меңгерушісі

Койжанова А.К. Койжанова А.К.

«17» 06 2024 г.



Норм контроль

канд. техн. наук

Коньратбекова С.С. Коньратбекова С.С.

«17» 06 2024 г.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МПТиТСМ кафедрасының меңгерушісі

PhD докторы,

канд. техник.ғылым.ассоц. профессор

Чепуштанова Т.А. Чепуштанова Т.А.

«16» 07 2024 г.

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө. А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

"Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы" кафедрасы

7M07201 – Металлургиялық процестерді автоматтандыру және цифрландыру



Магистрлік диссертацияны орындауға ТАПСЫРМА

Магистрант Еламан Гүлжазира Рахатқызы

Тақырыбы Кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және процесті автоматтандыру

Ректордың 2022 жылғы "23" қарашадағы № 408 - н бұйрығымен бекітілген

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі «14» маусым 2024 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: экстрагенттердің сипаттамасы; кедей мыс концентраттарын талдау әдістері

Магистрлік диссертацияда әзірленуге жататын мәселелердің тізбесі:

а) кедей мыс концентраттарын гидрометаллургиялы өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы;

б) құрамында мыс бар өнімді ерітінділерді концентрациялау және тазарту процестері;

б) сұйық экстракция арқылы өнімді ерітінділерден мысты селективті алу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізу;

в) мысты алу процестерінің экономикасы;

г) еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау;

д) қосымшалар А. зерттеу тақырыбы бойынша мақаланың бедері

Графикалық материалдардың тізбесі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып):
зерттеу нәтижелері бар демонстрациялық материал 15 слайдтарда ұсынылсын.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер: 10-15 дереккөз.

1 Мамырбайева, К.К., Guseinova, G.Z., Luganov, V.A. (2016). Hydrometallurgical processing of Bozshakol (Kazakhstan) deposit mixed ore // IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress, 2016-September

2 Автоматизация технологических процессов: учебно-методическое пособие / сост.:
Е. С. Якубовская, Е. С. Волкова. - Минск : БГАТУ, 2012. - 132 с.

Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕ


Бөлімдердің атауы, әзірленетін мәселелердің тізбесі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Кедей мыс концентраттарын өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы	25.09.2023 г	
Эксперименттік бөлім	30.01.2024 г	
Зерттеу жүргізу шығындарын есептеу	05.05.2024 г	
Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау	29.05.2024 г	
Қорытынды	10.06.2024 г	

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі диссертациялар кеңесшілері мен норма бақылаушысының қойған қолдары

Бөлімдердің атаулары	К Кеңесшілер, тегі, аты, әкесінің аты, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Процесті автоматтандыру	Кошимбаев Ш. К. (техн.ғылым канд., ассоц. - профессор)		17.06.2024
Мысты бөлудің экономикалық әдістері	К.К.Мамырбаева (доктор Ph. D, ассоц. - профессор)	17.06.24	
Еңбекті қорғау	С.С.Коныратбекова (техн. ғылым канд.)	17.06.24	
Нормоконтролер			

Ғылым жетекші  Мамырбаева К.К.

Ғылым жетекші  Кошимбаев Ш. К.

Тапсырманы орындаушы қабылдады  Еламан Г.Р.

Күні " 17 " 06 2024 ж.

АҢДАТПА

Бұл диссертация жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, тәжірибелік бөлімнен, экономикалық бөлімнен, қауіпсіздік ережелерінен, қорытындыдан және әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 73 беттен, 13 суреттен және 13 кестеден тұрады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және процесті автоматтандыру.

Кедей мыс концентраттарын гидрометаллургиялық өңдеу технологиялары бойынша әдебиеттерге шолу жасалды. Магистрлік диссертацияның эксперименттік бөлімін орындау барысында Жезқазған кен орынында өндірілген кедей мыс концентраты – зерттеу объектісі болып табылды.

Экономикалық бөлімде тәжірибе жасау кезіндегі зерттеуге кеткен шығындарды есептеу жүргізілді.

Еңбек қауіпсіздігі және еңбек қорғау бөлімінде мысқұрамды өнімді ерітінділерді сұйықтық экстракция әдісімен өңдеу кезіндегі техника қауіпсіздік ережелері мен еңбек қорғау шарттары көрсетілген.

АННОТАЦИЯ

Диссертация состоит из задачи, введения, аналитического обзора литературы, практической части, экономической части, правил техники безопасности, заключения и списка использованной литературы. Диссертация состоит из 73 страниц, 13 рисунков и 13 таблиц.

Цель диссертации – исследование гидрометаллургической технологии переработки бедных медных концентратов и автоматизации процессов.

Проведен обзор литературы по технологиям гидрометаллургической переработки бедных медных концентратов. В ходе выполнения экспериментальной части магистерской диссертации в качестве объекта исследования был обнаружен бедный медный концентрат, добываемый на Жезказганском месторождении.

В экономическом отделе подсчитали затраты на исследования в ходе эксперимента.

В разделе «Безопасность и охрана труда» указаны правила технической безопасности и условия охраны труда при переработке медьсодержащих продуктивных растворов методом жидкостной экстракции.

ANNOTATION

The dissertation consists of an objective, an introduction, an analytical review of the literature, a practical part, an economic part, safety regulations, a conclusion and a list of references. The dissertation consists of 73 pages, 13 figures and 13 tables.

The purpose of the dissertation is to study hydrometallurgical technology for processing low-grade copper concentrates and process automation.

A review of the literature on technologies for hydrometallurgical processing of low-grade copper concentrates was carried out. During the experimental part of the master's thesis, a low-grade copper concentrate mined at the Zhezkazgan deposit was discovered as an object of research.

The economics department calculated the research costs during the experiment.

The section “Occupational Safety and Health” specifies technical safety rules and labor protection conditions when processing copper-containing productive solutions using the liquid extraction method.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	7
1 Кедей мыс концентраттарын өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы	7
1.1 Мыс және оның қасиеттері	9
1.2 Негізгі минералдар мен мыс қорлары	10
1.3 Кедей мыс концентраттарын өңдеудің негізгі әдістері	12
1.3.1 Кедей мыс концентраттарын шаймалау әдісіне шолу	13
1.3.2 Мысты бактериялық шаймалау	16
1.3.3 Мысты автоклавты шаймалау	17
1.3.4 Мысты азот қышқылымен шаймалау	18
1.3.5 Мысты аммиакпен шаймалау	20
1.3.6 Кедей мыс кендерін құрамдас әдіспен шаймалау	21
1.4 Кедей мыс концентраттарын шаймалау ерітінділерін қайта өңдеу	22
1.4.1 Кедей мыс кендерін химиялық тұндыру	23
1.4.2 Әр түрлі шаймалау ерітінділерінен мыс сорбциялық алу	24
1.4.3 Кедей мысты өнімді ерітінділерден мысты сұйықтық экстракция әдісімен бөліп алу	26
2 Тәжірибелік бөлім	29
2.1 Реактивтер мен материалдар, жабдықтар	29
2.2 Эксперименттер жүргізу әдістемесі	29
2.3 Термодинамикалық талдау	30
2.4 Мысты кедей концентраттан шаймалау нәтижелері	35
2.5 Мысты экстракциямен бөліп алуға экстрагент түрінің әсерін зерттеу	35
3 Гидрометаллургиялық технологиялық процесті басқару жүйелерін автоматтандыру	43
3.1 Микропроцессорлық АБЖ функционалдық схемасын мен мыс кендерінен металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу үдерісімен әзірлеу	46
3.2 Микропроцессорлық АБЖ моделінің технологиялық сыйымдылығы	48
3.3 "Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллері	49
4 Экономикалық бөлім	51
5 Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау	54
Қорытынды	56
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	58
Қосымшалар А. Зерттеу тақырыбы бойынша мақаланың бедері	65

КІРІСПЕ

Тақырыбы: Кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және процесті автоматтандыру.

Жұмыстың өзектілігі – мыс кендері дәстүрлі түрде Қазақстан байыту кәсіпорындарының минералдық шикізат базасының негізгі қорларын құрайды. Уақыт өте келе мыстың бай қорларының сарқылуына байланысты құрамында мыс бар кендерді, сондай-ақ концентраттарды өнеркәсіптік пайдалану саласына тарту қолға алынуда. Сонымен қатар, негізгі проблема – кендердің қиын шаймалануы және құрамында бірқатар сульфидті минералдардың болуы. Әлемдік тәжірибеде осы типтегі кендерді өңдеуде концентраттарды алдын-ала күйдіру процессін жүргізіп, содан кейін шаймалаумен біріктірілген технологияларды қолдана отырып, шаймалауға негізделген. Кедей мыс концентраттарын шаймалау кезінде сульфидті минералдардың қиын ашылуы процеске әсер етеді. Жоғарыда айтылғандарға байланысты экстракцияны арттыру мәселесін шешу дайын техникалық шешімдерді қолдануға мүмкіндік бермейді және шикізатты шаймалаудың жаңа реагентті режимдерін қолдану негізінде жаңа процестер мен жоғары тиімді технологияларды қолдануды талап етеді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және процесті автоматтандыру, мысты алудың оңтайлы шарттарын анықтау, сондай-ақ процесті автоматтандыруды қолдана отырып, мыс алу тиімділігін арттыру.

Диссертациялық жұмысты орындау мақсатын шешу үшін келесі міндеттер жоспарланған:

- диссертация тақырыбы бойынша аналитикалық шолу және патенттік іздеу;
- бастапқы кендердің физика-химиялық талдауы;
- шаймалау кезіндегі мысқұрамды жүйелерді термодинамикалық талдау;
- мысты шаймалау мен экстракция бойынша тәжірибелер жүргізу;
- экстракция арқылы мысты селективті бөліп алуға әр түрлі параметрлердің әсерін зерттеу;
- эксперименттік деректерді есептеу және өңдеу;
- процесті автоматтандыру бағдарламасын әзірлеу;
- диссертация жазу және рәсімдеу.

Зерттеу әдістері - "Outokumpu Oyj" компаниясының (Финляндия) термодинамикалық шамалардың деректер банкін және "HSC Chemistry 5" бағдарламалық кешенін пайдалану:

- рН-метр және қызмет ету мерзімі 1 жылдан аз термометрлер;
- физика-химиялық талдау әдістері, оның ішінде атомдық-абсорбциялық, ИҚ-спектрометриялық, УФ-спектрометриялық талдаулар;

– ерітіндідегі металдардың концентрациясын анықтау үшін көлемді титрлеу әдісі;

– экстракция және реэкстракция эксперименттерінің нәтижелерін өңдеудің стандартты инженерлік есептеулері.

Алынған нәтижелердің жаңалығы – сұйықтық экстракция арқылы кедей мыс концентратын іріктеп алу шарттары анықталды. LIX984N және LIX860-1 экстрагентімен кешенді қосылыстардың түзілу механизмі орнатылған.

Практикалық қолданысы – зерттеу барысында алынған мыс бар ерітінділерді қайта өңдеу нәтижелері, яғни алынған экстракция нәтижелері ұқсас ерітінділерді қайта өңдеу үшін, құрамында мыс бар технологиялық ерітінділерді өңдеу үшін, сондай-ақ өнеркәсіптік кәсіпорындардың түсті металл иондары бар ағынды суларды, үйінді және жерасты шаймалау ерітінділері және т. б тазарту үшін.

Жариялымдар. Зерттеу нәтижелері келесі мақалада жарияланған: Еламан Г.Р., Қуандықова А.Н, Мамырбаева К.К., Тулепбергенов А. К. Кедей концентраттардан мысты шаймалаудың термодинамикалық негіздемесі. "Сәтбаев оқулары-2023. 1 Том, Алматы қ, 2023, 274-282 б.

Диссертациялық жұмысты орындаудың практикалық базасы. Диссертациялық жұмыс "Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институтының «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасының оқу, ғылыми-зерттеу зертханаларының материалдық – техникалық базасын, Қ.И. Сәтбаев университеттің, Istanbul University, Түркия ғылыми-техникалық кітапхана қорларын пайдаланыла отырып орындалды.

1 Кедей мыс концентраттарын өңдеу технологиясының қазіргі жағдайы

1.1 Мыс және оның қасиеттері

Мыс - атомдық нөмірі 29 және Cu белгісі бар химиялық элемент. Ол жұмсақ, Деформацияланатын қызыл-сары түсті металл. Мыс жоғары жылу өткізгіштікке және электр өткізгіштікке ие, бұл оны әртүрлі салаларда қолдану үшін маңызды материал етеді. Мыстың негізгі қасиеттері:

1) жоғары жылу өткізгіштік: мыс-барлық металдардың ішіндегі ең жақсы жылу өткізгіштердің бірі. Бұл оны радиаторлар мен жылу құбырлары сияқты жылу өткізгіш құрылғыларды өндіру үшін тамаша материал етеді.

2) жоғары электр өткізгіштік: мыс сонымен қатар жоғары электр өткізгіштікке ие, бұл оны электр сымдары мен кабельдерін өндірудің негізгі материалы етеді.

3) коррозияға төзімділік: мыс коррозияға жақсы төзімділікке ие, бұл оны әртүрлі экологиялық жағдайларда қолдануға жарамды етеді.

4) сыртқы қасиеттері: қызыл-сары түсіне байланысты мыс көбінесе зергерлік бұйымдар мен интерьер заттарын жасау үшін қолданылады. Жалпы, мыс әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын және көптеген пайдалы қасиеттері бар маңызды металл болып табылады.

Құрғақ ауада және оттегіде қалыпты жағдайда мыс тотықпайды. Бірақ ол оңай реакцияға түседі: бөлме температурасында галогендермен, мысалы, дымқыл хлормен CuCl_2 хлориді түзеді, күкіртпен қыздырғанда Cu_2S сульфиді түзеді. Бірақ мыс сутегімен, көміртегімен және азотпен жоғары температурада да әрекеттеспейді. Тотықтырғыш қасиеттері жоқ қышқылдар мысқа әсер етпейді, мысалы, тұз және сұйылтылған күкірт қышқылдары. Бірақ ауадағы оттегінің қатысуымен мыс осы қышқылдарда еріп, тиісті тұздар түзеді [1].

Мыс 170 - тен астам минералдардың құрамына кіреді, олардың тек 17 - сі өнеркәсіп үшін маңызды, соның ішінде: борнит (түрлі - түсті мыс рудасы- Cu_5FeS_4), халькопирит (мыс колчедан – CuFeS_2), халькозин (мыс жылтырлығы – Cu_2S), ковеллин (CuS), малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [2]. Табиғи мыс та кездеседі. Мыс қасиеттері бойынша үшінші кезеңдегі металдарға – кобальт, никель және одан кейінгі мырышқа біршама ұқсас, бірақ олардан s - электрон атомының сыртқы қабығында болуымен ерекшеленеді: $1s^2 2s^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

Бұл мүмкіндік тотығудың үш дәрежесінің болуын түсіндіреді:

- Cu (III) қосылыстары-күшті тотықтырғыштар, олардың түзілуі тек ерекше жағдайларда мүмкін;
- Cu (II) қосылыстары төмен температурада тұрақты;
- Cu (I) қосылыстары салыстырмалы түрде жоғары температурада тұрақты.

Мыс сульфидті қосылыстар-мыс пен күкіртті қамтитын химиялық қосылыстар. Олар әртүрлі қасиеттерге ие және әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады. Мыстың сульфидті қосылыстары туралы толық ақпарат:

Химиялық құрамы: мыс сульфидті қосылыстарында мыс пен күкірт атомдарының санына байланысты әртүрлі формулалар болуы мүмкін. Мысалы, негізгі қосылыстарға CuS (мыс сульфиді), Cu_2S (мыс дигидросульфиді) және CuFeS_2 (халькопирит) жатады [3].

– физикалық қасиеттері: мыс сульфидті қосылыстар әдетте белгілі бір қосылысқа байланысты әртүрлі түстерге ие болуы мүмкін қара кристалды заттар болып табылады. Олардың әртүрлі тығыздықтары, балқу температурасы және қаттылығы бар.

– қолданылуы: мыс сульфидті қосылыстар кеңінен қолданылады. Мысалы, мыс сульфиді мыс өндірісінде қолданылады, мыс дигидросульфидін пигмент ретінде қолдануға болады, ал халькопирит-мыс алынатын ең көп таралған минералдардың бірі.

– технологиялық қолданылуы: мыс сульфидті қосылыстар кеннен мыс алу үшін тау-кен өнеркәсібінде де қолданылады. Флотация процесі көбінесе мыс сульфидті қосылыстары бар кендерді байыту үшін қолданылады.

– экологиялық аспектілер: мыс сульфидті кендерін өңдеу кезінде күкірт қышқылы пайда болуы мүмкін, бұл су мен топырақ ресурстарының ықтимал ластануына байланысты қоршаған ортаға қауіп төндіреді.

Мыс сульфидті қосылыстар өнеркәсіп пен экономикада маңызды рөл атқарады, бірақ оларды өңдеу және пайдалану тиісті қауіпсіздік пен қоршаған ортаны қорғау шараларын сақтауды талап етеді.

Мыстың маңызды тұздарына мыналар жатады:

– мыс сульфаты CuSO_4 сусыз күйде ақ түсті су сіңген кезде көк түске айналатын ұнтақ, сондықтан сульфаттың сулы ерітіндісі көк түске ие болады. Сулы ерітінділерден мыс сульфаты бес су молекуласымен кристалданып, мөлдір көк кристалдар түзеді. Бұл формада ол мыс сульфаты деп аталады;

– $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мыс хлориді суда оңай еритін қара-жасыл кристалдар түзеді;

– мыс нитраты $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ мысты азот қышқылында еріту арқылы алынады. Қыздырған кезде мыс кристалдары алдымен суды жоғалтады, содан кейін оттегі мен қоңыр азот диоксиді бөлініп, мыс оксидіне айналады;

– мыс ацетаты - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мыс немесе оның оксидін сірке қышқылымен өңдеу арқылы алынады;

– аралас ацетат - мыс арсениті $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2$. ол өсімдік зиянкестерін жою үшін Париж жасылдары деген атпен қолданылады.

Мыстың барлық тұздары улы, сондықтан мыс тұздарының пайда болу мүмкіндігін болдырмау үшін мыс ыдыстары ериді [4, 5].

1.2 Негізгі минералдар мен мыс қорлары

Табиғатта құрамында 250 мыс бар минералдар бар, бірақ практикалық қолдану 20 - дан аспайды. Мыс пайызын көрсететін ең көп таралған тізім:

Кесте 1 – Құрамында мыс бар ең көп таралған минералдардың тізімі, %.

Табиғи мыс	Cu	88-100 %
Куприт	Cu ₂ O	88,8 %
Тенорит	CuO	79,9 %.
Хальзокин	Cu ₂ S	79,8 %.
Ковеллин	CuS	66,5 %.
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	52-65 %
Атакамит	Cu ₂ Cl(OH) ₃	59,5 %.
Малахит	(CuOH) ₂ CO ₃	57,4 %.
Брошантит	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	56,2 %.
Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	55,3 %.
Энарцит	Cu ₃ AsS ₄	48,3 %.
Хризоколла	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	32,8-40,3 %.
Халькопирит	CuFeS ₂	34,5 %.
Кубанит	CuFe ₂ S ₃	22-24 %.

Қазіргі уақытта әлемде өндірілетін мыс кендерінің орташа мөлшері жылына 16 миллион тонна өндірумен шамамен 0,62 % - ын құрайды. Соңғы жарияланған нәтижелер бойынша әлемдегі минералды ресурстарда шамамен 1780,9 миллион тонна мыс бар деп есептеледі, ал орташа мыс мөлшері шамамен 0,49 % - ын құрайды. Демек, өндірістің жалғасып келе жатқан тенденциясы болашақта күтуге болатын сапасыз мыс кен орындарын игеруге әкеледі [6].

Бингем каньоны (АҚШ), Эль-Теньенте (Чили), Лайелл тауы (Австралия) [7, 8] сияқты 100 жылдан астам жұмыс істейтін әлемдегі барлық ірі шахталарда, сондай-ақ Бор тау-кен металлургиялық бассейнінде, Сербияда барған сайын төмен кен орындары дамуда.

Әлемдік мыс индустриясында Қазақстан Республикасы мыс қоры бойынша 11 орынды алады. Мыстың расталған қоры бойынша Қазақстан әлемде Чили, Индонезия және АҚШ-тан кейін 4-ші орында тұр. Кендердегі мыстың орташа мөлшері бойынша (0,44 %) 88 елден 75-ші орында. Қазақстандағы ағымдағы мыс қоры 41 млн тоннадан асады, бұл барлық әлемдік қорлардың шамамен 5 % - ын құрайды. Қазақстан Республикасында Мыстың баланстық қорлары аумақтық түрде былайша бөлінген: Шығыс Қазақстан облысы – 47 %, Қарағанды облысы – 27 %, Павлодар облысы – 13 %, Алматы облысы – 6 %, Ақтөбе облысы – 4 %, Жамбыл облысы – 2 %, Қостанай облысы – 1 %, Түркістан облысы – 1 % [9]. Қазақстан аумағында барлығы 90-нан астам мыс кен орны барланған. Олардың ішінде Республиканың мыс кені өнеркәсібінің шикізат базасының ең ірі объектісі болып табылатын пайдалы қазбалар қоры мен жиынтығы бойынша бірегей

Жезқазған кен орны бар. Ірі кен орындарына Қоңырат, Ақтоғай, Айдарлы, Жаманай Айбат, Бозшакөл, Көксай, Қасқармыс, Самар кен орындары жатады. Мыс кені 30 - ның өзі анықталды, қалғандары кешенді, құрамында мыс бар [10].

1.3 Кедей мыс концентраттарын өңдеудің негізгі әдістері

Мыс өндіру кезінде пирометаллургиялық әдіс осы металдың әлемдік өндірісінің шамамен 80 % бөлігін, қалған 20 % бөлігін гидрометаллургиялық әдіс құрайды [11].

Кендегі металдардың құрамына, минералдардың физика-химиялық қасиеттеріне, кен орнының қуаттылығына, тау-кен геологиялық және климаттық жағдайларға байланысты мыс кендері мен концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық тәсілдері агитациялық, автоклавтық, перколяциялық, жерасты және үймелі шаймалау арқылы жүзеге асырылады [12]. Үйінді шаймалау әдісі мыс шикізаты үшін ең тиімді болып табылады, өйткені ол байытылмайтын ескі және тотыққан жаңа кен орындарының үйінділерін қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Химиялық әдістерден басқа, құрамында 0,3 - 0,5 % Cu бар төмен сұрыпты сульфидті кендер үшін бактериялық шаймалау әдісі қолданылады [13].

Гидрометаллургиялық өңдеу кезінде ең басты мәселе болып мыстың кендегі минералдарының түрлеріне қарай шаймалау реагентін немесе олардың қоспасын таңдау табылады. Мысты кеннен шаймалау үшін:

- 1) тотыққан кендерге - сұйылтылған күкірт қышқылы;
- 2) аралас кендер үшін - күкірт қышқылы мен мыс сульфидтерінің тотықтырғышы ретінде үш валентті темір тұздарының ерітінділері (әсіресе сульфат);
- 3) тотыққан кендерге - аммоний карбонаты ерітіндісі;
- 4) аралас кендерге - тұз, азот және концентрлі күкірт қышқылдары;
- 5) үш валентті темір мен екі валентті мыстың хлоридті ерітінділері;
- 6) автоклавтарда – минералды қышқыл мен сульфидтерді сульфаттарға дейін тотықтырғыш ретінде оттегі қолданылады [14].

Мысты еріту үшін ең көп таралған еріткіштер – күкірт қышқылдар, сілтілі және цианидті ерітінділер. Ал тұз қышқылы агрессивті еріткіштерге жатады, сондықтан мыспен бірге ерітіндіге шаймалау кезінде ілеспе қоспалар да ауысады, бұл оларды кейінгі өңдеуді нашарлатады, сонымен қатар тұз қышқылын қолдану өте қымбат және оны қайта қалпына келтіру қиын [15].

Күкірт қышқылы - мыс гидрометаллургиясындағы ең көп таралған өнеркәсіптік еріткіш. Күкірт қышқылының едәуір бөлігін ерітінділерден мыс тұндыру процесінде бірқатар жолдармен қалпына келтіруге болады [16].

Аммиак ерітінділері кендегі негізгі тау жыныстарын құрайтын минералдардың мөлшері жоғарылаған кезде оксидті немесе элементтік мысты селективті түрде ерітеді. Аммиак ерітінділерінің жоғары бу қысымы

және олардың ауадағы құрамына қойылатын қатаң талаптар (ШРК – 20 мг/м³) оларды үймелі шаймалау кезінде кеңінен қолдануға жол бермейді [17].

Цианидті ерітінділер жоғары уыттылығына (ШРК - 0,3 мг/м³) және үлкен шығындылығына (1 салмақ бірліктегі мыс оксидіне 3,5 салмақ бірлікте NaCN жұмсалады) байланысты мыс гидрометаллургиясында кеңінен қолданылмайды [18].

Кенде қышқылды көп қажет ететін компоненттер (карбонаттар) болған кезде қышқылды шаймалау әдісі көбінесе қолайсыз, сондықтан органикалық еріткіштермен шаймалау әдісі ұсынылады [19]. Сульфидті мыс кендерін қышқыл ерітінділермен шаймалау процестерін күшейту үшін әр түрлі қоспаларды: темір (III) мен аммонийлі күкірт және азот қышқылының тұздары, фтор иондары, беттік белсенді заттар, оттегі, озон, натрий хлориді, сілтілі және сілтілі жер металдарының нитраттары мен хлоридтерін енгізу ұсынылады. Олар мысты шаймалау процесін жылдамдатады және күкірт қышқылының шығынын азайтады [20].

Мыстың кендерінде негізінен өндірістік маңызы бар келесідей минералдар болады: малахит, азурит, куприт (тотыққан минералдар); халькопирит, ковеллин и т.б. (сульфидті минералдары). Соның ішінде мыс концентраттарының басым минералы болып халькопирит табылады. Халькопирит - құрамында мыс бар ең көп таралған минерал, ол әлемдегі мыс кен орындарының шамамен 70 % құрайды. Қазіргі уақытта халькопириттен мыс өндірудің негізгі әдісі пирометаллургия болып табылады, бірақ бұл тек мысқа бай шикізат үшін экономикалық тұрғыдан тиімді. Сонымен қатар, SO₂ шығарындылары экологиялық проблемаларды тудыруы мүмкін. Ал, гидрометаллургия - халькопириттен мысты бөліп алудың балама әдісі. Соңғы уақытта бұл әдісті шығындарының төмендеуіне байланысты концентрациясы төмен мыс кендеріне қолдануға болады [21].

1.3.1 Кедей мыс концентраттарын шаймалау әдісіне шолу

Баланстан тыс кендердің орасан зор қорларын пайдалану проблемасы металл өндірісінің шикізат базасын кеңейту тұрғысынан да, үйінділерді жою, қоршаған ортаны қорғаудың қоғамдық пайдалы жерлерінің едәуір аудандарын босату тұрғысынан да өзекті мәселе болып табылады. Осыған байланысты шетелде баланстан тыс және қайта өңдеу қиын кендерден металдарды алу үшін геотехнология әдістері кеңінен қолданылады. Олар уран мен мыс өндірісінде ең көп таралған.

Кендегі металдың құрамына, минералдардың физика-химиялық қасиеттеріне, кен орнының қуатына, тау-кен геологиялық және климаттық жағдайларына байланысты. Мыс кендері мен концентраттарын өңдеудің геотехнологиялық әдістері келесі бағыттармен ұсынылған: перколяциялық, автономды, жерасты және үйінді шаймалау.

Перколяциялық шаймалау әдісі тотыққан бай кендерді өңдеу үшін қолданылады [21]. Жер асты шаймалау көбінесе бұрын дәстүрлі тәсілдермен пайдаланылған кен орындарын игеру үшін қолданылады, бірақ ол дәстүрлі әдістермен кен орындарын өңдеу тиімсіз болған жағдайда тәуелсіз әдіс бола алады [22]. Үйінді шаймалау әдісі байыту әдісі тиімсіз ескі және жаңа кен орындарының үйінділерін қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Шетелде үйінділердің 30 учаскесі және жерасты шаймалаудың 17 учаскесі белгілі [23]. Қазіргі уақытта АҚШ-та үйінді шаймалау 187 мың тонна жерасты шаймалау арқылы өндіріледі. Біздің елде бұл әдістер салыстырмалы түрде аз мөлшерде қолданылады. Тек Кальмакыр, Николаев және Қоңырат кеніштерінде үйінділер мен баланстан тыс кендерді өңдеу игерілді.

Жер асты және үйінді шаймалау кезінде мыс алу жылдамдығына қышқыл концентрациясы, суару тығыздығы және суару арасындағы үзілістер сияқты параметрлер айтарлықтай әсер етеді, сонымен қатар технологиялық қалдықтардың бірнеше рет айналу мүмкіндігі практикалық қызығушылық тудырады [24]. Жұмыста көрсетілгендей [25] суару ерітіндісіндегі қышқыл концентрациясы, суару тығыздығы, шаймалау процесіндегі үзіліс және айналымдағы ерітіндінің мөлшері кеннің химиялық және минералогиялық құрамына байланысты эксперименталды түрде анықталады.

Жер асты және үйінді шаймалау технологиясы екі кезеңнен тұрады: металдарды ерітіндіге ауыстыра отырып, кенді ашу және ерітінділерді өңдеу. Бұл жағдайда қажетті шарттардың бірі-еріткішті таңдау және шаймалау процесінің көрсеткіштеріне әсер ететін нақты құрамның ерекшеліктерін білу. Мыс кендерін өңдеу кезінде қышқыл, аммиак, цианидпен және тұзды реагенттермен шаймалау, сондай-ақ органикалық реагенттерді қолдану арқылы еріту қолданылады. Тотыққан кендерді қышқылмен шаймалау кезінде қолданылатын ең көп таралған еріткіш күкірт қышқылы болып табылады, дегенмен оның құрамында кальцит пен доломит бар кендер үшін қолданылуы шектеулі. Сонымен қатар, кальций мен магний карбонаттарының қатысуымен ерітінділерді бейтараптандыру арқылы қышқылдың қайтымсыз жоғалуы артады. Қышқылдың тек мыс минералдарын ғана емес, сонымен қатар басқа металдарды да еріту қабілетінің шектелмеуіне байланысты кендердің физика-химиялық құрамының гетерогенділігінің теріс әсері шамалы. Әлсіз күкірт қышқылы кендегі металл оксидтерінің тиімді еріткіші болып табылады, сульфидті тотықтырғыштардың ролін темір сульфаттары немесе белсенді бактериялар орындайды (ерітіндінің рН = 2,6 - 3,6 аралығында) .

Жүргізілген зерттеулер мыс сульфидті кендерді осы ерітінділермен үймелі шаймалаудың принципті мүмкіндігін көрсетті. Сондай-ақ, сульфидті кендерді сілтілі және сілтілі жер металдарының нитраттары мен хлоридтерінің қатысуымен күкірт қышқылының ерітінділерімен шаймалау ұсынылады. Сульфидті кендерді шаймалау авторлар [26] Fe (III) сульфатының қатысуымен жүргізуді ұсынады. Соңғысын, сондай-ақ аммоний нитратын енгізу Жезқазған кен орнының мыс кендерін шаймалау

процесін күшейтуге мүмкіндік берді [26]. Күкірт қышқылындағы мыс сульфидті минералдары ерітіндіде тотықтырғыш агенттер болған кезде ериді [27]. [28] мәліметтері бойынша, 0.5-10 % қышқыл құрамындағы халькопириттің, борниттің және ковеллиннің еру жылдамдығы соңғысының концентрациясына байланысты, ал халькопириттің еру жылдамдығы қышқыл концентрациясына тәуелді емес.

Жұмыста [29] халькопириттің темір, күкірт және күкіртсутек оксидінің түзілуі арқылы мүмкін болатын үш реакция арқылы еру мүмкіндігі көрсетілген. [30] мәліметтері бойынша, еріту процесі борнит пен ковеллиннің, содан кейін мыс сульфатының түзілуі арқылы біртіндеп жүреді. Автор [11] білім берудің екі механизмін ұсынады: біріншісі борнит арқылы, екіншісі халькозин арқылы. Авторлар [12] халькопиритті шаймалау үшін темір хлориді темір сульфатына қарағанда тиімдірек екенін көрсетті. Сонымен қатар, темір хлоридін қолданған кезде бір валентті мыс түзіледі, бұл цементтеу кезінде сілтіленгеннен кейін ерітінділерден мыс алу кезінде темір сынықтарын тұтынуды екі есе азайтады. Айта кету керек, сульфидті минералдарды еріту бойынша зерттеулер өте шектеулі және қарама-қайшы. Осылайша, сульфидті кендерді шаймалау үшін ең көп таралған еріткіштер күкірт қышқылының сұйылтылған ерітінділері болып табылады, олар әдетте тотықтырғыштардың қатысуымен қолданылады.

Сонымен қатар, [31] тотыққан мыс кендерін ерітіндіге шаймалау процесіне жоғары тотығу қасиеттеріне ие аммоний, магний және т.б. оңай еритін темірлер ауысатыны белгілі. Алайда, әдебиеттерде тотықтырғыш реагенттердің шығынын үнемдеу үшін сульфидті кендерді шаймалау үшін мұндай ерітінділерді қолдану мүмкіндігі туралы мәліметтер мүлдем жоқ, олардың қажеттілігі жер асты және үйінді шаймалау кезінде өте көп мөлшерде суды пайдалану салдарынан айтарлықтай болуы мүмкін.

Үйінді, жер асты, бактериялық шаймалау. Мысты шаймалау үшін:

- 1) тотыққан кендер үшін сұйылтылған күкірт қышқылы;
- 2) күкірт қышқылындағы мыс сульфидтерінің тотықтырғышы ретінде үш валентті темір тұздарының ерітінділері (әсіресе сульфат);
- 3) тотыққан кендер үшін аммоний карбонаты;
- 4) тұз, азот және концентрацияланған күкірт қышқылдары;
- 5) үш валентті темір мен екі валентті мыстың хлоридті ерітінділері қолданылады;

б) автоклавтардағы сульфидтерден сульфаттарға дейін тотықтырғыш ретінде оттегі. Төмен сортты кендер мен қалдықтар үшін бактериялық шаймалау қолданылады. Шаймалаудан кейін ерітінділер мыс бойынша шоғырланады, мысалы, сұйық экстракция немесе иониттермен сорбция, содан кейін мыстың электроэкстракциясы немесе оларды цементация арқылы мысты бөліп алу.

Төмен сапалы мыс кендерін өңдеу үшін зерттеушілер мен өндірушілердің назарын бактериялық шаймалау әдісі қолданылатын үйінді және жер асты мыс шаймалау әдістері аударды [32]. мыс кендерін жер асты

және үйінді шаймалау процестерін үш сатыда жүргізу ұсынылды, бұл кеннен мыс алудың жоғарылауын және күкірт қышқылының шығынын азайтуды қамтамасыз етеді. Ол үшін бірінші кезеңде мыстың тез еритін формалары ашылады, екінші кезеңде тотығу процестерін белсендіру үшін суландыру арасында үзіліс енгізіледі, үшінші кезең – оның сульфидті бөлігінің ерімейтін формаларынан мыс шаймаланатын соңғы кезең.

Ашық кен орнының тотыққан мыс кендері үшін [33] сульфидті күкірттің тотығуын қамтамасыз ететін темір тұздарының қатысуымен күкірт қышқылының реагенті ретінде үйінді шаймалау жасалды. Әдістің кемшілігі-үйінділерді үш валентті темірмен ғана емес, сонымен қатар өнімді ерітінділермен де ластау. Соңғыларында табиғи тотықтырғыш ретінде қолдануға болатын үш валентті темірдің жеткілікті жоғары концентрациясы бар екені анықталды. Сондықтан аралас кендерді ұсынылған әдіспен өңдеу шарттары жасалды.

1.3.2 Кедей мыс кендерін бактериялық шаймалау

Соңғы жылдары кендерден мыс алу кезінде бактерияларды қолдануға әр түрлі шаймалау процестері үлкен маңызға ие: жер асты, үйінділер мен үйінділерден. "Бактериялық шаймалау" термині бактериялардың белсенділігін пайдалана отырып, кендерден металдарды шаймалаудың жеделдетілген процесін білдіреді. Химиялық және бактериялық шаймалау әдістерінің негізі темір сульфидтерін мыс, темір және басқа сульфидті минералдармен өзара әрекеттесу болып табылады. Мысты бактериялық шаймалау, сонымен қатар биошаймалау деп те аталады, бұл бактериялар кеннен немесе қалдық материалдан мысты алу үшін қолданылатын процесс. Бұл әдіс балқыту сияқты дәстүрлі әдістерге балама болып табылады, ол жоғары температураны қамтиды және ауаның ластануына негізгі ықпал ететін күкірт диоксидін бөледі.

Биологиялық сілтілеуде мыс кендерінде бар сульфидті минералдардың тотығуын катализдеу үшін *Acidithiobacillus ferrooxidans* немесе *Acidithiobacillus thiooxidans* сияқты арнайы бактериялар қолданылады. Бұл бактериялар зат алмасудың жанама өнімі ретінде күкірт қышқылын шығарады, ол мысты ерітіндіге босатып, мыс минералдарын ерітуге көмектеседі [34].

Биологиялық шаймалау дәстүрлі әдістермен салыстырғанда бірнеше артықшылықтарды ұсынады, соның ішінде қоршаған ортаға әсердің аз болуы, энергияны тұтынудың төмендеуі және дәстүрлі әдістермен экономикалық тұрғыдан тиімсіз төмен сұрыпты кендерді өңдеу мүмкіндігі. Дегенмен, бұл дәстүрлі әдістермен салыстырғанда баяу процесс болуы мүмкін және оңтайлы бактериялық белсенділікті қамтамасыз ету үшін қоршаған орта жағдайларын мұқият бақылауды талап етеді.

Процесс әдетте руда бактериялар мен қоректік заттар бар ерітіндімен бірге орналастырылатын үйінді немесе резервуар жасауды қамтиды. Бактериялар сульфидті минералдарды тотықтырған кезде, олар қышқыл түзеді, ол мысты шайып тастайды. Содан кейін мысқа бай ерітінді жиналып, еріткішпен экстракция немесе электрлі ұтып алу сияқты әдістер арқылы мысты алу үшін одан әрі өңделеді. нша зертханалық зерттеулер жүргізілді.

Әлемдік экономика маңызды шикізатты жеткізу қаупінің өсіп келе жатқан проблемасына тап болды, сондықтан қайталама ресурстарды іздеу өзекті мәселеге айналды [35]. Польшадағы мыс кен денелерінде маңызды деп саналатын металдардың едәуір мөлшері бар (мысалы, Со, Мо, сирек жер элементтері), олар өңдеу кезінде алынбайды. Қызығушылық тудыратын металдар металлургиялық қалдықтардың қалдықтарында шоғырланған, оларды қалдықтар ретінде емес, қайталама ресурс ретінде жіктеу керек. Биологиялық шаймалау-токсиндерді экологиялық таза қайта өңдеуге уәде беретін озық технология. Осыған байланысты, осы жұмыстың мақсаты *Acidithiobacillus thiooxydans* бактериялық штаммын сілтілендіруші агент ретінде пайдалана отырып, мыс металлургия өндірісінің қалдықтарынан металдарды биошаймалау мүмкіндігін зерттеу болды. Бөлшектер мөлшерінің (< 0,25 мм және 0,25 – 0,5 мм фракциялары) және пульпа тығыздығының (1 %, 2 %) әсері үш түрлі қож үлгілерінде (қорғасын шлак - ДЗ, шахта пешінің қожы - СФС және түйіршікті қож - ГС) зерттелді. Био сілтілеу эксперименті қышқыл жағдайда 28 күнге қойылды ($pH_{To} = 2,5$).]. Нәтижелер мұны көрсетті микроорганизмдер абиотикалық жағдайда қол жеткізілген шаймалаумен салыстырғанда токсиндерден металдардың алынуын катализдей алады.

1.3.3 Кедей мыс кендерін автоклавты шаймалау

Соңғы жылдары ауыр түсті металдарды, атап айтқанда мысты тікелей сульфидті флотациялық концентраттардан және автоклавтардағы қайталама шикізаттан алудың өзіндік әдістері жасалды.

Мыс автоклавты шаймалау – бұл жоғары температура мен қысымда химиялық реакциялар жүргізілетін арнайы реактор-автоклавты қолдана отырып, оның кенінен мыс алу процесі.

Мыс автоклавты шаймалау процесі келесі қадамдарды қамтуы мүмкін:

– кенді дайындау: реагенттермен максималды байланыста болу үшін кенді бөлшектердің белгілі бір мөлшеріне дейін ұсақтайды және ұнтақтайды.

– автоклавты толтыру: ұнтақталған кен автоклавқа мысты кендерден шаймалау үшін қолданылатын қышқылдар (мысалы, күкірт қышқылы) немесе сілтілер (мысалы, натрий гидроксиді) сияқты реагенттермен бірге орналастырылады.

– реакция: автоклав белгілі бір температураға дейін қызады және қысыммен ұсталады, бұл кен мен реактивтер арасында химиялық

реакциялардың жүруіне ықпал етеді. Бұл кеннен мысты ерітіндіге шығаруға мүмкіндік береді.

– мыс ерітіндісін бөлу: құрамында еріген мыс бар ерітінді автоклавтан айдалады және мысты кендегі басқа компоненттерден бөлу үшін қосымша өңдеуден өтеді.

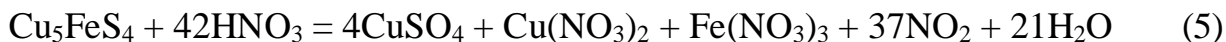
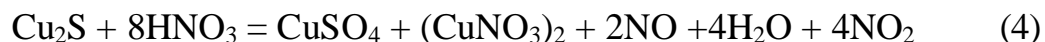
Автоклавты мыс шаймалау сульфидті және оксидті кендерді қоса алғанда, әртүрлі кендерден мыс алудың тиімді әдісі және кенді байытудың кешенді процесінің бөлігі болуы мүмкін. Бұл жағдайда концентратты шаймалауға дайындау оны 0,1 мм - ден аз бөлшектерге дейін ұсақтаудан тұрады. Қышқылдардың немесе негіздердің сулы ерітінділерінде тоқтатылған шикізат автоклавтарда жоғары температура мен қысымда еріген газдармен өңделеді. Әдетте сульфидті шикізатты автоклавты шаймалау негізінен қышқыл сульфидтерде немесе аммиак ерітінділерінде жүзеге асырылады. Бұл материалдарды шаймалаудың екі негізгі нұсқасы бар – сульфидті күкіртті сульфатқа немесе элементар күкіртке айналдыру.

Мыс автоклавты шаймалау кеңінен зерттелді және перспективалы нәтижелер берді. Тұран (2014) [36] аммоний персульфаты бар автоклав жүйесін тотықтырғыш ретінде пайдалану мыс өндіруді едәуір арттыра алатынын анықтады. Сол сияқты, Лим (2019) [37] халькопириттен мысты шаймалау тиімділігін оттегінің қысымын, температурасын, шаймалау уақытын және қысыммен тотығу автоклавындағы бөлшектердің мөлшерін реттеу арқылы арттыруға болатынын хабарлады. Неустроев (2015) [38] мыс концентраты мен штейннен мыс пен мышьяқты автоклавты шаймалау арқылы селективті шаймалауды көрсетті. Біріктірілген бұл зерттеулер автоклавты шаймалау әртүрлі көздерден мыс алудың тиімді әдісі екенін көрсетеді.

1.3.4 Кедей мыс кендерін азот қышқылымен шаймалау

Қайта өңдеудің гидрометаллургиялық әдістері перспективалы ашылуы қиын халькопиритті мыс концентраттарын көздейді, оларды азот қышқылы ерітінділерімен немесе азот және күкірт қоспаларымен шаймалау арқылы бөліп шығаруға болатындығын анықтаған. Халькопиритті азот қышқылының ерітінділерімен шаймалау кезінде күкірт болмайды, ол элементар түрге ауысады және сульфаттарға дейін тотығады, бұл шаймалау арқылы (98 % дейін) сульфидті мыс концентраттарын бөліп алуды қамтамасыз етеді жоғары [39]. шаймалау процесіне қайтарылатын азот қышқылының регенерациясымен Нитрозды газдарды ұстау және тотығу жүзеге асырылады [40-41]. Азот қышқылымен шаймалау процесінде келесі негізгі химиялық заттар жүреді реакциялар.





Темір ерітіндіге оның сульфидінің тотығу реакциясы арқылы да өтеді:



Тотықтырғыш жетіспеген жағдайда элементтік күкірт түзіледі, ол азот қышқылын қосқанда теориялық тұрғыдан сульфат ионына дейін тотығуы керек. Алайда, нақты процесте бұл көптеген факторларға байланысты және оның кектердегі қалдық мөлшерінен толығымен құтылу әрдайым мүмкін емес.

Мәселен, мысалы, халькопирит концентратын азот қышқылымен шаймалау кезінде элементтік күкірттің шамамен 60 % - ы бөлінеді, темір ярозит түрінде тұндырылады. Кекте алтын алу 80 % - ды құрайды. Алынған элементтік күкіртті алу көрсеткіштерін қанағаттанарлық деп санауға болмайды, ал ярозиттік қалдықтарды өңдеу кезінде күкірт пен түсті металдардың қайтымсыз жоғалуы жоққа шығарылмайды [42].

Мыстың концентраттан целлюлозаның сұйық фазасына ауысуы мүмкін келесі реакция теңдеулерін жүзеге асыру: Бұрын Bjorling G. және т.б. пульпаға ауа жіберген кезде азот қышқылы ерітінділеріндегі халькопириттің тотығу процесін зерттеді. Халькопиритті ауаға қол жеткізбестен 600 - 800 °C дейін алдын ала қыздырғаннан кейін (мышьяк пен сурьма қоспалары, сондай – ақ күкірттің бір бөлігі жойылды), сілтілеу атмосфералық жағдайда 90 - 95 °C температурада өте тез жүрді, негізінен SO және Fe(OH)₃.

"Kennecott" (АҚШ) фирмасы халькопиритті концентратты пульпа оттегімен қамтамасыз ете отырып, оның қажетті концентрациясын қамтамасыз ететін азот қышқылының үздіксіз дозасымен шаймалауды жүргізді. Ерітіндіден мыс сұйық экстракциямен, содан кейін электролизмен бөлінді [42, 43].

Халькопирит концентратын екі сатылы қарсы ағынмен шаймалау ұсынылады: бейтарап шаймалау кезінде мыстың 80 % - ы екінші сатыдан ерітінділермен қамтамасыз етіліп алынды. Бұл кезеңде азот қышқылы бірінші сатыдағы тортты сілтілендіру үшін элементтік күкірт алу үшін және Мыстың қалған 20 % - ы сілтілеу үшін берілді.

1.3.5 Кедей мыс кендерін аммиакты шаймалау

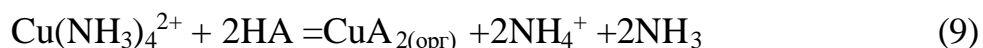
Аммиакты шаймалау гидрометаллургияда оксидті және сульфидті кендерді, концентраттарды немесе жанама өнімдерді, әсіресе құрамында қышқылдық шаймалау кезінде қышқылды тұтынудың артуына ықпал ететін карбонатты жыныстардың едәуір мөлшері бар өнімдерді өңдеу үшін жиі қолданылады. Аммиак және оның тұздары (карбонат немесе сульфат) өте тиімді және таңдамалы шаймалау агенттері болып табылады. Көптеген асыл металдар, Cu, Ni, Zn және т.б. аммиакты ерітіндіде түзетін аммиакты кешендерінің жоғары тұрақтылыққа ие. Құрамында мыс-темір және темір минералдары (халькопирит, борнит, пирит, пиротит) бар материалдарда аммиакты шаймалау оның селективтілігіне байланысты пайдалы болуы мүмкін.

Сульфидті мыс концентраттарын аммиакты шаймалау аммиактың артық болуына және шаймалаушы агент ретінде аммиак сульфатының едәуір мөлшеріне байланысты буферлік типтегі ерітінділерді (рН 9 – 10 - ға дейін) түзеді. Cu, Ni, Co және Zn сияқты металдар аммиак жүйесінде катионды амминакомплекс ретінде кездеседі. Ерітіндінің сілтілігі және бос аммиак концентрациясы экстракция процесіне әсер етеді [44].

Мысқұрамды ерітіндіні аммиак ерітінділерімен шаймалау реакциясын келесідей жазуға болады:



Экстракция кезінде аммиак лигандтары ығыстырылып, органикалық фазада гидроксидпен жаңа хелатты кешені төмендегі реакция бойынша түзіледі:



Аммиак ерітінділерінен мыс катиондарын (II) экстрагентпен бөліп алу қышқыл ерітінділердегі сияқты жүреді, бірақ металдың (M) аммиак лигандтары арқылы комплексті түзілуін ескеру қажет.

Аммиак ерітінділерінен металдарды бөліп алу қышқыл ортамен салыстырғанда басқаша, күрделі жүреді.

Мысты аммиакпен шаймалау кеңінен зерттелді және бұл процеске әртүрлі факторлар әсер етеді. Чжао (2010) [45] с:қ = 4:1 қатынасы, шаймалау уақыты 4 сағат, 40 °С және NH_4^+ концентрациясы 3 моль/л оғароктардан мысты шаймалаудың оңтайлы шарттары екенін анықтады. Цин (2004) [46] 1:1,6 және 25-28 % аммиак ерітіндісінің құйрық сапасының арақатынасын, 30 °С шаймалау температурасын, 16 күндік шаймалау кезеңін және 0,22 моль/л көмекші қоспаны оңтайлы деп анықтады. Чанг (1998) [47] өнеркәсіптік шламдардан мыс алу үшін аммиакты шаймалау әлеуетін көрсетті, шаймалау тиімділігі 94 % құрады. Дутризак (1981) [48] мыс

сульфидті кендерді дәстүрлі жүйелермен салыстыруға болатын жылдамдықпен аммиакты перколяциялық шаймалау мүмкіндігін көрсетті. Бұл зерттеулер белгілі бір жағдайлар мен қолданбаларды ескере отырып, мыс алу үшін аммиакты шаймалау тиімді екенін көрсетеді.

Сульфидтерді немесе аралас кенді аммиакпен шаймалау бойынша зерттеулер жүйелік диффузияны күшейту үшін жоғары температура мен қысым, сондай - ақ еріген оттегі қажет екенін көрсетті. Аммоний хлоридін 27 °С - тан 327 °С-қа дейінгі температурада қолданған кезде (оттегі қосылмаған) Гиббстің бос энергиясы сәйкесінше 230 және 101 кДж/моль құрайды, сондықтан сульфидтерден мыстың еруі екіталай, сондықтан мыс қалпына келеді. сульфидтер өзгеріссіз қалады.

1.3.6 Кедей мыс кендерін құрамдас әдіспен шаймалау

Мысты құрамдас әдіспен шаймалау – бұл қышқыл және сілтілі ерітінділерді қолдана отырып, оның кенінен мыс алу процесі. Бұл әдіс әр түрлі кендерден, соның ішінде сульфидті және оксидті кендерден мысты тиімді алуға мүмкіндік береді.

Процесс әдетте кенді ұсақтаудан және ұнтақтаудан басталады, содан кейін мысты шаймалау үшін натрий гидроксиді сияқты сілтілі ерітіндімен өңделеді. Содан кейін алынған ерітінді әдетте ерітіндіден мыс алу үшін күкірт қышқылы сияқты қышқылмен өңделеді.

Біріктірілген тәсіл (құрамдас әдіспен) ерітінділердің екі түрінің де артықшылықтарын пайдалануға мүмкіндік береді және кеннен мыс алу процесінің тиімділігін арттырады. Бірқатар зерттеулер біріктірілген мыс шаймалау процестерінің әлеуетін зерттеді. Бірқатар зерттеулер мысты шаймалаудың құрамдас әдіспен шаймалаудың әлеуетін зерттеді. Инь (2018) [49] аммиак ерітіндісі мен сілтілі бактериялардың қосындысы сульфидті құйрықтардан мыс алуды едәуір жақсартатынын анықтады. Сол сияқты, Шибасаки (1992) [50] мыс балқыту зауытының шаңын және қорғасын өндірісінің мыс шлактарын біріктіріп өңдеудің орындылығы мен экономикалық тиімділігін көрсетті. Алайда, Ким (2011) [51] тұз қышқылының ерітіндісінде электрогенерацияланатын хлорды қолданған кезде қалдықтарынан мысты шаймалаудың тиімділігі төмен екендігі туралы хабарлады. Лассессон (2014) [52] құрамдас әдіспен шаймалау процесін әзірлеу кезінде қатты тұрмыстық қалдықтарды жағудан болатын күлдегі мыс химиясын есепке алудың маңыздылығын атап өтті. Бұл зерттеулер біріктірілген мыс шаймалау әдістерінің жетістігі нақты жағдайлар мен қолданылатын материалдарға байланысты екенін көрсетеді.

Кейбір дереккөздерде бұл процесте *Thiobacillus Ferrooxidans* Retech бар қолданылады.

HSR эксклюзивті биологиялық шаймалау бактериялары. Мыс сульфидті кенін сұйылтылған күкірт қышқылы ерітіндісінен мыс сульфидті

тасты бактериялық шаймалау арқылы шаймалау, бұл сұйылтуға әкеледі. күкірт қышқылының ерітіндісі (экстракцияланған нашар ерітінді), бүрку немесе тамшылау мыс оксиді, қоспаларды тұндырғаннан кейін алынған мысты шаймалау, десорбция, электролиз, жоғары тазалықтағы мыс катодты өнім (оның ішінде 99,99 % мыс).

1.4 Кедей мыс концентраттарын шаймалау ерітінділерін қайта өңдеу

Төмен сортты концентраттар мен кендерден мыс алу әртүрлі әдістерді зерттей отырып, өсіп келе жатқан қызығушылық саласын білдіреді. Аммиакты шаймалау көміртекті және тотыққан кендерден мыс алу перспективасын көрсетті (Панайотова, 2017) [53]. Төмен сұрыпты мыс концентратынан алюминий, кремний диоксиді және мыс алу кезінде сілтілі қысыммен сілтілеу, содан кейін қышқылмен сілтілеу тиімді екендігі анықталды (Шопперт, 2019) [54]. Сол сияқты, мыс, алюминий, кремний диоксиді, темір және күмісті алу арқылы төмен сұрыпты мыс концентратын кешенді өңдеу әдісі ретінде сілтілі балқыту, содан кейін қышқылды шаймалау ұсынылды (Шопперт, 2018) [55]. Күкірт қышқылының ерітінділерімен бағаналы шаймалау да зерттелді, бұл мыс алу тұрғысынан перспективалы нәтижелер берді. Біріктірілген бұл зерттеулер төмен сұрыпты мыс концентраттарын алу үшін шаймалау ерітінділерін қайта өңдеу өміршең және ықтимал тиімді тәсіл екенін көрсетеді.

Мысты шаймалау агенттері қышқылдардың, негіздердің немесе тұздардың ерітінділері болуы мүмкін. Осы реагенттердің ішінен күкірт қышқылы мыс гидрометаллургиясында ең кең өнеркәсіптік қолдануды анықтады.

Күкірт қышқылының ерітіндісімен оңай шайылатын мыс карбонатының негізгі минералдары: азурит, малахит және хризоколл. Мыс кен орындарында да кездесетін куприт, теноритті және қарапайым мысты шаймалау арқылы еритін түрге ауыстыруға болады, бұл процестің химиясы қарапайым. Мыс карбонаттары мен оксидтері негізінен сульфидті шөгінділердің үстіндегі тотығу аймағында — оксид қақпақтарында болады.

Негізінен мыс сульфидті кендерінде болатын сульфидті мыс минералдары халькоцит, ковеллит және халькопирит тек тотықтырғыштардың қатысуымен немесе шахта суларынан бөлінетін *Acidithiobacillus* (бұрынғы *Thiobacillus*) бактерияларының көмегімен шаймалануы мүмкін. Кейінірек олар *Acidithiobacillus FerroOxydans* және *Acidithiobacillus thioOxydans* ретінде анықталды.

Мыс сульфидін шаймалау кинетикасы карбонаттар мен мыс оксидтерін шаймалауға қарағанда айтарлықтай баяу жүрді, ал процестің механизмі мен стехиометриясы тотықтырғыштардың қатысуына байланысты күрделірек болды. Сульфидтерді тотықтыру үшін өнеркәсіптік ауқымда кеңінен

қолданылатын ауа оттегі мен темір иондарынан басқа әртүрлі тотықтырғыштар қолданылды. Темір ионы негізінен пириттің ыдырауы нәтижесінде $Fe_2(SO_4)_3$ түрінде полигонның өзінде кездеседі. Сондықтан әрдайым мыс кен орындарының кендерінде болатын пирит маңызды минерал болып табылады, өйткені оның тотығуы сілтілеу ерітіндісіне темір сульфатын және ішінара күкірт қышқылын береді.

Үйінді және жер асты шаймалау – бұл шикізаттан мыс алудың ең көп таралған гидрометаллургиялық әдістері [56]. Осы әдістердің көмегімен мыстың едәуір мөлшері алынады, бұл 1 - кестедегі теңдеулермен ұсынылған табиғи шаймалау процестерінен туындайтын ауыр металл иондары мен қышқылдардың бақыланбайтын ластануын азайтады. Қазіргі уақытта шаймалау еріткіш экстракциясымен және электролизбен бірге әлемде өндірілетін мыстың жалпы көлемінің 20 % құрайды [57]. Бұл әдістер АҚШ пен Чилиде кеңінен қолданылады.

1.4.1 Кедей мыс кендерін химиялық тұндыру

Кедей мыс концентраттарының химиялық әсері көп қырлы. Торрес (2019) [58] хлорид иондарының қосылуы халькопирит концентратынан мыс алуды жақсарта алатынын анықтады, ал Киннунен (2006) [59] пассивті қабаттың болуы сілтілену жылдамдығын төмендетуі мүмкін екенін атап өтті. Wei (2004) [60] термиялық өңдеу мыс қосылыстарын өзгерте алатынын көрсетті, ал Gök (2013) [61] нитрит тұзын қолдану төмен сортты халькопирит концентрат Мыстың жоғары шығарылуына әкелуі мүмкін екенін көрсетті. Бұл зерттеулер мысты кедей концентраттардан алу және тұндыру кезінде әртүрлі химиялық факторлардың күрделі өзара әрекеттесуін атап көрсетеді. Оның кендерінен мыстың химиялық тұндырылуы мыс бар ерітіндіден тұзсыз қосылыс ретінде тұнбаға түсетін процесс болып табылады. Бұл өңдеу әдісін, мысалы, құрамында сульфидтер (мысалы, халькопирит) бар кендерден мыс алу үшін қолдануға болады.

Мұнда кендерден мыстың химиялық тұндыру процесінің негізгі қадамдары берілген:

– ерітіндіні дайындау: алдымен кен ұнтақталып, химиялық жолмен өңделіп, мысты босатып, оны еритін түрге айналдырады. Бұл қадам химиялық реагенттерді қолдануды және арнайы реакторларда өңдеуді қамтуы мүмкін;

– мысты еріту: мыс ерітіндіге өтуі үшін руда қышқыл немесе басқа химиялық реагенттерді пайдаланып реакторда өңделеді. Бұл мыс сульфидтерін еріту және мыс сульфатын қалыптастыру үшін күкірт қышқылын қолдануды қамтуы мүмкін;

– рН реттеу және тұндырғыш агент қосу: құрамында мыс бар ерітінді рН бойынша реттеледі, содан кейін оған тұндырғыш агент қосылады. Әдетте

тұндырғыш ретінде натрий гидроксиді немесе кальций гидроксиді қолданылады;

– мыс тұндыру: мыс тұндырмайтын гидроксид немесе басқа қосылыс ретінде тұнбаға түседі. Бұл тұнбаны ерітіндіден оңай бөлуге болады;

– тұнбаны бөлу және сүзу: мыс тұнбасын ерітіндіден бөлу сүзу арқылы жүреді. Содан кейін тазартылған мыс шөгіндісін одан әрі өңдеуге және мыс алу үшін пайдалануға болады;

– қалдықтарды өңдеу: процестің кез келген қалдықтары немесе қалдықтары экологиялық тұрақтылық талаптарына сәйкес өңделуі және жойылуы керек.

Бұл оның кендерінен Мыстың химиялық тұндыру процесіне жалпы шолу. Ол нақты жағдайларға байланысты өзгеруі мүмкін және.

Мысты бөліп алудың бұл әдісі ерітінділерді селективті тазарту немесе байытылған жартылай өнімдерді алу үшін қолданылады. Процесс мыс қосылыстарының әртүрлі ерігіштігіне немесе ілеспе металдардың көрсеткіштерімен салыстырғанда олардың әртүрлі бөлінуіне негізделген. балық аулау. Ең көп таралған әдістер гидраттар, карбонаттар, негізгі және қос тұздар, сульфидтер, тиоцианаттар, сульфаттар шығаруда мыс тұндыру болды. Жақсы сүзілетін тұнбаның алу және қоспалардың минималды қосылуы ерекше маңызды.

Күкірт газының немесе аммоний сульфитінің қатысуымен күкірт көмегімен аммиак және күкірт қышқылы ерітінділерінен мыс тұндыру химиясы болды оптсан жұмыстарда [62]. Процестің тиімділігі температура жоғарылаған сайын артады, мысалы, $t > 163$ °C элементар күкіртпен мыс 0,02 г/л қалдық мөлшеріне дейін тұндырылады. Бос аммиак пен күкірт қышқылының концентрациясының жоғарылауымен мыс тұндыру нашарлайды. Қышқыл ерітінділерде мыс Cu_2S және CuS түрінде тұнбаға түседі.

1.4.2 Әр түрлі шаймалау ерітінділерінен мысты сорбциялық алу

Мыс гидрометаллургиясындағы сорбенттердің белгілі сорбенттерінде жоғары молекулалы полимерлі материалдарға негізделген синтетикалық шайырлар ең маңызды болып табылады.

Ион алмастырғыш шайырларға келесі талаптар қойылады: жоғары сыйымдылық, қажетті металды алу селективтілігі, жақсы механикалық беріктік пен химиялық тұрақтылық, арзан баға.

Кинетика, сорбциялық процестердің механизмі, ион алмастырғыш шайырлардың құрылымдық қасиеттеріне синтездеу мәселелері жұмыстарда мұқият баяндалған.

Мыс гидрометаллургиясындағы жаңа айырбастау технологиясының көмегімен олар күрделі тұз құрамының кедей ерітінділерінен мысты іріктеп алуға тырысады. Процесс көрсеткіштері шайырдың қасиетіне және

сорбцияның технологиялық режиміне байланысты. Кейбір жағдайларда мыстың селективті экстракциясы мыс пен ілеспе элементтердің десорбентпен әртүрлі ерігіштігі немесе тұрақтылығы бар қосылыстар түзу қабілетіне негізделген.

Әр түрлі шаймалау ерітінділерінен мысты сорбциялық алу – құрамында осы металл бар ерітінділерден мысты сіңіру үшін арнайы сорбенттерді қолдануды қамтитын процесс. Бұл әдіс гидрометаллургияда кен концентраттарынан немесе басқа материалдардан мыс алу үшін жиі қолданылады. Сорбенттердің синтезі тез дамып келеді, сондықтан сорбциялық экстракцияға қарағанда экологиялық таза, технология құрамында мыс бар шикізатты өңдеу схемаларында өзіне лайықты орын алады. Сонымен қатар, оны өнеркәсіптік енгізуге бұрынғы орта Министрліктің сорбция және десорбция аппаратурасын, оның ішінде процестерді жүзеге асырудың жылдам нұсқаларын әзірлеу бойынша үлкен тәжірибесі ықпал етеді.

Жұмыста [63] АНКБ - 2 амфолитіндегі күшті қышқыл ерітінділерден Мыстың сорбциясы зерттелді, ол $pH = 1,5$ - тен төмен емес ерітінділер мен целлюлозалардан мысты сорбциялау үшін және құрамында 5 г/дм^3 дейін мыс бар. Мыс және күкірт қышқылы бойынша жеткілікті концентрацияланған ерітіндіден ($40 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}$ және $120 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) сорбция кезінде АНКБ - 2 статикалық алмасу сыйымдылығы 170 мг/г сорбентті құрады. Алайда, мыс иондары бойынша шайырдың жоғары селективтілігі десорбция қиындықтарына әкеледі. Құрамында 700 г/дм^3 - тен астам күкірт қышқылы бар десорбентті қолдану және температураның $800 \text{ }^\circ\text{C}$ - қа дейін көтерілуі шайырдан мысты толығымен алуға мүмкіндік бермейді. Тек мыс электродесорбциясын қолдану (мыс катодқа бір мезгілде тұндырумен десорбция) мысты амфолиттен толығымен дерлік десорбциялауға мүмкіндік берді. Вниихттің [64-65] еңбектерінде карбоксил мен сульфокышқыл топтарын екінші және үшінші амин топтарымен біріктіргенде, мыс иондары бар түзілген кешендер аз төзімді және әлсіз қышқыл ерітінділерімен оңай ыдырайтыны көрсетілген. Катиониттер мен анион алмасу сорбенттерімен салыстырғанда амфотерлі аминокарбоксил иониттерінің мыс иондарына қатысты селективтілігінің жоғарылауын авторлар амфолиттердің тек күрделі иондарды байланыстыру қабілетімен байланыстырады. Күрделі тұз жүйелерінен мыс, никель және кобальтты іріктеп алу шарттары, сондай-ақ десорбция сатысында бөліну шарттары анықталды. [66] жұмысында аминоалкилфосфон, аминопропион, антранил қышқылдарының топтары бар бірқатар иониттер синтезделіп, гетероциклді сипаттағы төрттік аммоний топтары бар аниониттер алынды. Аминоалкилфосфон қышқылы мен тиомочевина топтары бар иониттердің темірдің көп мөлшері болған кезде мыс иондарына селективтілігі жоғарылайтыны анықталды. АН - 31 анионитінің хлоридті және гидроксилді түрдегі мыс сорбциясы механизмін зерттеу бойынша зерттеу нәтижелері баяндалды [66]. Қазіргі уақытта бұл аниониттің мыс сорбция механизмі туралы екі көзқарас бар.

1.4.3 Кедей мысты өнімді ерітінділерден мысты сұйықтық экстракция әдісімен бөліп алу

Мысты ерітінділерден селективті бөліп бөліп алу үшін экстрагенттерді таңдау өте маңызды саты бойып табылады. Қазіргі кезде өндірістік нарықта экстрагенттердің сан түрлері ұсынылуда. Негізі мыс өндірісінде қолданылатын экстрагенттерге құрамында оксим тобы бар экстрагенттер жатады.

Экстракция процесіне көп факторлар әсер етеді, атап шыққанда экстрагент түрі, экстрагенттің концентрациясы, органикалық және сулы фазалардың қатынасы, араластыру, тұндыру уақыттары, температураға. Металлургиялық өңдеу кезінде шаймалаушы реагенттің түріне және кеннің құрамына байланысты құрамы әр-түрлі ерітінділер алынады. Әдетте әрбір шаймалау сатысында мыспен бірге өнімді ерітіндіге темір, алюминий, сілтілік, сілтілік жер металдардың иондары өтеді. Соның ішінде мысты селективті бөліп алу үшін ең зиянды қоспалар болып қасиеті жағынан мысқа ұқсас металдар табылады.

Ионитті сорбциялау процесіне негізделген құрамында мыс бар шикізатты шаймалау ерітінділерінен мыс алу жолдарын шолуға кіріспес бұрын, қазіргі уақытта шетелдегі кәсіпорындардың көпшілігі оксиксим класына жататын экстрагенттерді қолдануға негізделген мысты селективті алу үшін экстракциялық әдістерді қолданатынын атап өткен жөн [67]. Ерітінділерден мыс алу үшін қышқыл (карбон қышқылдары), негізгі (аминдер, Чао тұздары), бейтарап (трибутилфосфат) және хелат түзетін (оксихинолин туындылары, оксихинолин туындылары – дикетондар) экстрагенттер пайдаланылуы мүмкін. Негізгі сипаттағы экстрагенттер әдетте мысты тек никельдің хлоридті ерітінділерінен оқшаулау үшін қолданылады [68]. Құрамында артық бос хлорид ионы бар ерітінділердегі мыс анион түрінде болады және ерітінділер негізгі сипаттағы бксстрагенттермен байланыста болған кезде анион алмасу механизмі бойынша органикалық фазаға өтеді.

Қышқылдық сипаттағы экстрагенттердің ішінде бастапқыда мыс технологиясында тікелей тізбекті де, тармақталған да шекті монокарбон қышқылдары қолданылды. Карбон қышқылдарын сульфат, нитрат және аммиак ерітінділерінен мыс алу үшін пайдалануға болады. Мыс катион алмасу механизмі арқылы карбон қышқылдарымен алынады. Мыс алудың экстракциялық технологиясын дамытудағы негізгі жетістіктер және оны өндіріске кеңінен енгізу оксим (немесе гидроксиксим) класының селективті экстрагенттерінің жаңа класын құрумен байланысты [69-70]. Шетелде шығарылатын гидроксиксимдердің көпшілігі LIX деп аталады (LIX63 – оксиксим, LIX64, LIX65 – оксиксимдер). Сондай-ақ, "Шелл" компаниясы шығарған SME529 экстрагенті оксиксимдерге жатады. Бұл қосылыстармен мыс алу хелаттардың пайда болуынан болады.

Монографияда [69] мыс өндіретін екі зауыттың технологиялары келтірілген. Біріншісі, Замбияда экстракция – электролиз процесін қолданады. Оның мыс кені бойынша өнімділігі тәулігіне 20 мың тоннаны құрайды. Тотыққан мыс кенін сұйылтылған күкірт қышқылымен шаймалау нәтижесінде алынған ерітінді целлюлоза қалыңдатылғаннан және сүзілгеннен кейін LIX64 немесе SME529 экстрагентімен жанасады. Реэкстракция қалдық электролитпен реэкстрактіден Мыстың электролиттік бөлінуінен кейін жүргізіледі. Реэкстрактіден мыс катодта электрмен тотықсыздану арқылы бөлінеді. Экстракциялық технология бойынша мыс шығаратын екінші зауыт (тәулігіне 10 мың тонна кен өнімділігі) "Анаконда энд Америка метал Клаймэкс"компаниясының құрамына кіреді. Бұл зауытта мыс керосиндегі 14 % LIX64 ерітіндісімен алынады және сульфат ерітіндісімен қайта алынады. Реэкстрактідегі мыс концентрациясы 50 г/дм³ жетеді. Мыс және 8 - оксихинолин (Kelex 100, Lix 984N), дикетон (LIX34), салицилалдоксим (P5000) туындыларынан басқа хелат түзетін экстрагенттерді алу үшін қолдану белгілі [71,72].

Сұйықтық экстракция әдісімен 99,9 % тазалығы бар катодты мысқа жеткілікті жоғары дәрежеде бөлінетінін атап өтуге болады, бұл 98 % [74]. мыстың максималды алынуына күкірт қышқылы бойынша 5 - 6 г/дм³ қышқылдығы кезінде қол жеткізіледі (рН 1,5 - 1,7). Артық қышқылдықтың жоғарылауы мыс алуды азайтады (10 г/дм³ H₂SO₄ – экстракция ерітіндіден экстрагент фазасына дейін 68 % дейін төмендейді) [75]. Экстрагент ретінде LIX 860N-I (альдоксим) және LIX 84-1 (кетоксим) қоспасын білдіретін LIX 984N хелаттаушы экстрагенті көлемі бойынша 1:1 қатынасында қолданылады. LIX типті экстрагенттерді өндіретін зауыттар АҚШ пен Ирландияда орналасқан. Осылайша, күкірт қышқылды ортадан мыс алу үшін өнеркәсіптік экстрагентті сәтті таңдау, оның сыйымдылығы өте жоғары және күкірт қышқылының орташа қышқыл ерітінділерімен мысты қалпына келтіру мүмкіндігі, сонымен қатар қоспалар, әсіресе темір мен мысқа қатысты селективтілік - мұның бәрі экстракция әдісін енгізуге мүмкіндік бергенін атап өткен жөн. Өңдеу кәсіпорындарының көпшілігінде құрамында мыс бар шикізат. Белгілі бір дәрежеде жағдай өткен ғасырдың 90-шы жылдарының соңында рений өндірісінде болған жағдайға ұқсас. Ол ренийді өндіретін кәсіпорындардың көпшілігі ренийді алу үшін үшінші реттік аминдермен (керосиндегі триалкиламин) экстракцияны қолданған.

Процестің артықшылықтарға қарамастан, сұйықтық экстракция процестері бірқатар кемшіліктері де болды, олардың ең бастысы қайта өңделетін және төгілетін ерітінділердің улы органикалық заттармен ластануы болып табылады. Экстрагент компоненттері (экстрагенттің өзі, сұйылтқыштар мен модификаторлар) эмульсия және механикалық тасымалдау арқылы, сондай-ақ олардың сулы ерітінділерде табиғи ерігіштігі арқылы, сондай-ақ ішінара ыдырау және булану. Сонымен қатар, мыс алу үшін LIX64 ерітіндісін қолданған кезде тазартқыштағы экстрагенттің мөлшері 30-50 мг/дм³, ал электролитте 100-150 мг/дм³ құрайды. LIX64

экстрагенті ретінде пайдаланған кезде экстрагенттің шығынына келетін болсақ, алынатын мыстың өзіндік құнының үлесі 11,3 % құрайды. Бұл ретте ағызу ерітінділерін улы органикалық заттардан тазарту шығындары ескерілмейді. Сонымен қатар, сульфидті концентраттардың азот қышқылымен ыдырауы кезінде түзілетін тотығу - тотықсыздану потенциалы жоғары ерітінділерден мыс алу үшін сұйық экстракция процестерін пайдаланған кезде олардың ішінара ыдырауына байланысты экстрагенттердің ысыраптарының үлесі артатынын есте ұстаған жөн. Экстракциялық процестердің тағы бір маңызды кемшілігі - олардың өрт және жарылыс қаупі, бұл өндірістік үй - жайлар мен жабдықтарға ерекше талаптарды орындауды талап етеді, бұл күрделі шығындардың өсуіне әкеледі.

Осылайша, күкірт қышқылды ортадан мыс алу үшін өнеркәсіптік экстрагентті сәтті таңдау, оның сыйымдылығы өте жоғары және күкірт қышқылының орташа қышқыл ерітінділерімен мысты қалпына келтіру мүмкіндігі, сонымен қатар қоспалар, әсіресе темір фонында мысқа қатысты селективтілік-мұның бәрі экстракция әдісін енгізуге мүмкіндік бергенін атап өткен жөн. Өңдеу кәсіпорындарының көпшілігінде құрамында мыс бар шикізат.

2 Тәжірибелік бөлім

Қазіргі уақытта Жезқазған кен орынында бай мыс кендерінің сарқылуына байланысты құрамында 10 % дейін мыс бар кедей мыс концентраттары өндіріске тартылуда. Концентраттың бұл түрін пирометаллургиялық өңдеу экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Осыған байланысты бұл шикізатты өңдеу үшін гидрометаллургиялық өңдеу технологиясын қолдану қажеттілігі және осы бағытта зерттеулер жүргізу туындап отыр.

Біздің зерттеуіміздің мақсаты – Кедей мыс концентраттарын өңдеудің гидрометаллургиялық технологиясын зерттеу және процесті автоматтандыру, шаймалау реагенттері түрінің әсерін, шаймалау ерітінділерінен мыс алу әдістерін зерттеу, сондай-ақ тиімділікті арттыру процесті автоматтандыруды қолдана отырып кедей мыс концентратын бөліп алу.

Соның ішінде HSC Chemistry 5 бағдарламасын қолдана отырып, Жезқазған кедей концентратынан мысты азот және күкірт қышқылдарымен шаймалауға термодинамикалық талдау жүргізу болып табылды.

Кедей сульфидті мыс концентраттарын өңдеу үшін HNO_3 азот қышқылының ерітінділерін немесе $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ қоспаларын шаймалаушы реагент ретінде қолданатын гидрометаллургиялық әдістер перспективалы болып табылады. Шаймалау кезінде жүретін гетерофазалық реакциялардың айтарлықтай үдеуінен басқа, бұл әдіс азот газдарымен ерітінділерді регенерациялауды айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік береді [76].

Халькопиритті жоғары температурада азот қышқылды ерітінділермен шаймалау кезінде күкірт элементті түрге өтпейді, сульфаттарға дейін тотығады, бұл сульфидті мыс концентраттарының жоғары дәрежелі (98 % дейін) шаймалануын қамтамасыз етеді [77].

2.1 Реактивтер мен материалдар, жабдықтар

Зерттеу объектісі болып Жезқазған кен орынының кедей концентраты болып табылды.

Зерттеу барысында “Outokumpu Ouh” компаниясының HSC Chemistry 5 компьютерлік бағдарламасын қолдана отырып, мыстың негізгі минералдарының еру процестеріне термодинамикалық талдау жасалды.

2.2 Эксперименттер жүргізу әдістемесі

Жезқазған кен орынының кедей концентратының құрамы келесідей: Cu – 9,89, Ag- 150,7 г/т, Re- 7,39 г/т, Zn – 0,21 %, Fe - 6,93 %, SiO_2 - 59,0 %, CaO – 4,2 %, Al_2O_3 – 8,3 %, S – 6,7 % және қалғандары – 4,77 %.

Үлгіні рентгендифракциялық әдіспен талдау нәтижесінде кедей концентраттың құрамында келесідей минералдар бары анықталды (2-кесте)

Кесте 2 – Жезқазған кен орынының кедей концентратының минералогиялық құрамы

Минералдар	Құрамы, %	Компоненттер	Құрамы, %
CuFeS ₂	3,20	CaO	6,2
Cu ₂ S	3,12	Al ₂ O ₃	10,0
Cu ₅ FeS ₄	4,98	K ₂ O	1,9
FeS ₂	1,94	MgO	0,6
Fe ₂ O ₃	6,30	Na ₂ O	1,2
SiO ₂	59,7		

Концентраттың минералогиялық құрамынан мыс тек қана сульфидті минералдар түрінде кездесетіндігі, соның ішінде негізгі мыс минералдары болып халькопирит - CuFeS₂, халькозин - Cu₂S, борнит - Cu₅FeS₄ табылатындығы анықталды. Концентраттың басым бөлігін кремнезем SiO₂, глинозем Al₂O₃ және темір қосылыстары құрайды.

Мұндай құрамды шикізат негізінен пиروметаллургиялық өңдеуге жіберіледі, бірақ концентраттағы мыстың мөлшері төмен болғандықтан гидрометаллургиялық өңдеу ұсынылады.

2.3 Термодинамикалық талдау

Кедей мыс концентратының гидрометаллургиялық өңдеу жүргізуде бірінші және ең негізгі болып шаймалау реагентін дұрыс таңдау. Ол үшін алдымен мыс минералдарының еру сипаттамаларын негізгі минералдар мен еріткіштің өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштерін есептеу қажет.

HSC Chemistry 5 бағдарламасын қолдана отырып күкірт және азот қышқылды жүйелерге Пурбэ диаграммалары тұрғызылып, мыс минералдарының еру реакцияларының Гиббс энергиялары есептелді, нәтижелер төменде келтірілген (1 – 4 - суреттер, 2 – 3 - кестелер).

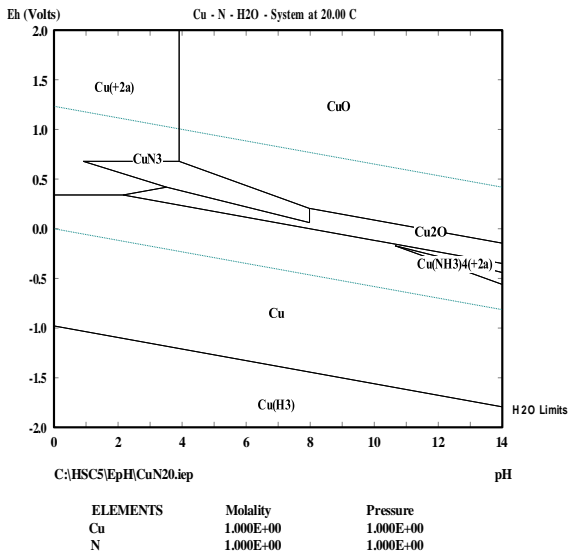
Cu-N-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Cu-N-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы 20-90 °C температуралық аралықта жүргізілді.

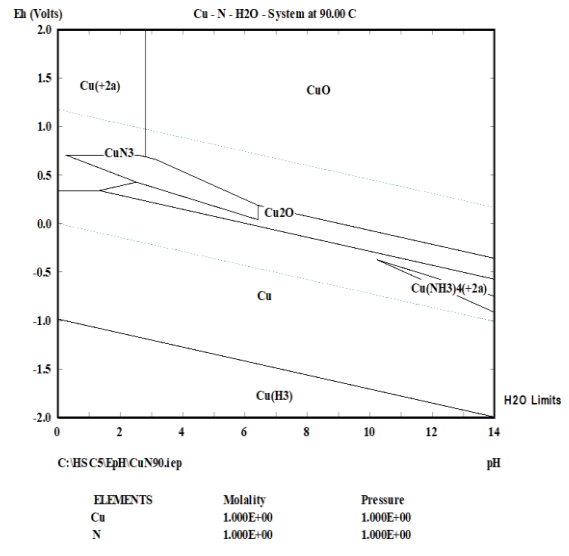
Берілген жүйеде (1 және 2 - сурет) 20 °C температурада, pH = 0 - 14 диапазонында Cu²⁺, [Cu(NH₃)₄]²⁺ иондары және CuN₃, Cu (тотықсыздану аймағында), ал жүйенің потенциалы 0,3 мВ жоғары болғанда CuN₃, Cu₂O, CuO конденсацияланған фазалар түзіледі.

Температура 90 °C кезінде Cu²⁺ түзілу аймағы 0 - ден pH = 2,8 дейін тарылады, ал CuN₃ және [Cu(NH₃)₄]²⁺ үшін кеңейеді. Бұл дегеніміз,

температура мен потенциал жоғарылаған сайын мыс оксидтерді түзуге бейім екенін көрсетеді.



а

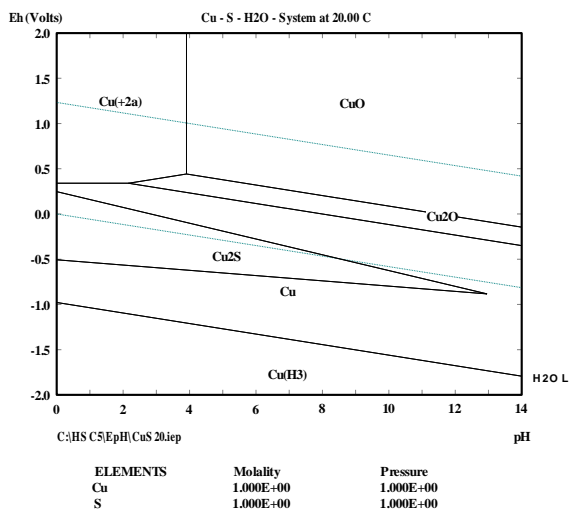


б

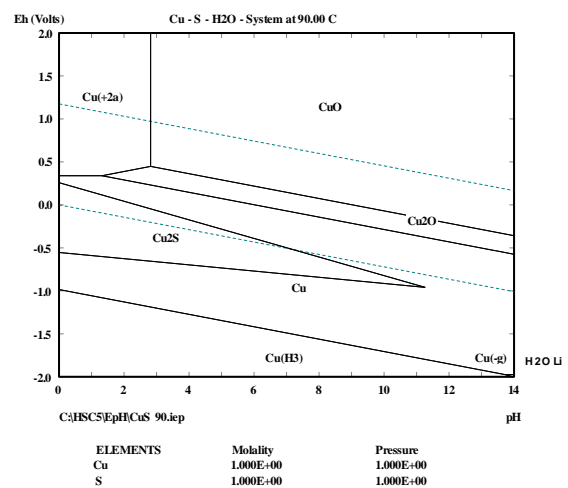
1- сурет – Cu-N-H₂O жүйесінің 20°C (а) мен 90°C (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Cu - S - H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Cu-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы 20 және 90 °C температураларында тұрғызылды (2-сурет).



а



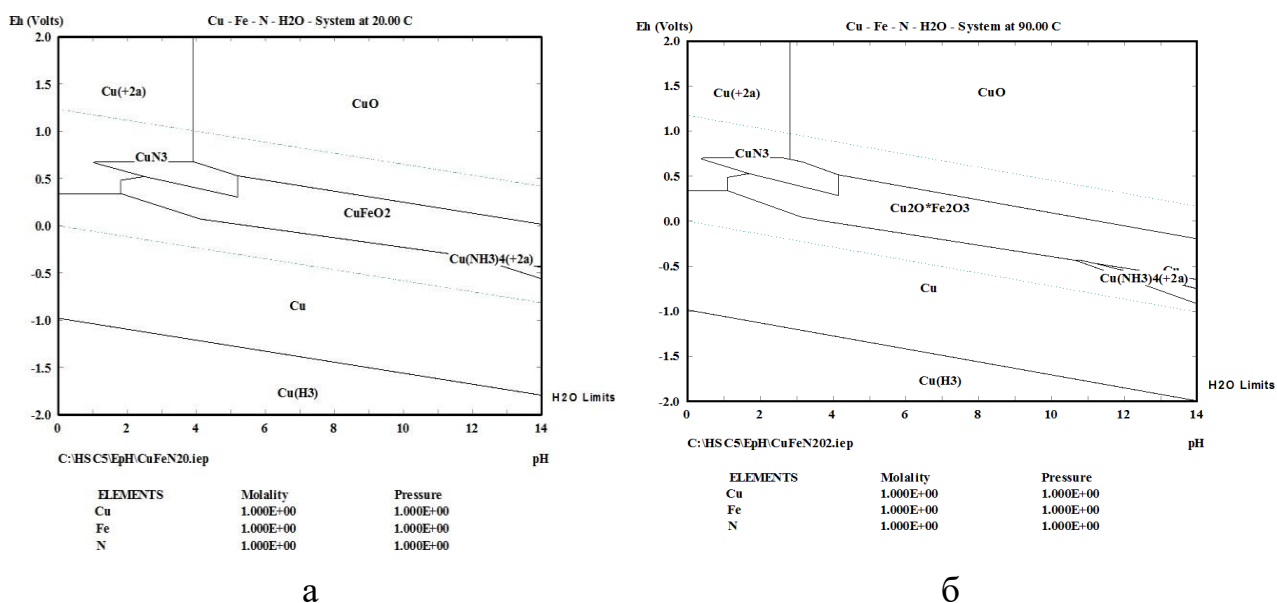
б

2 - сурет – Cu-S-H₂O жүйесінің 20°C (а) мен 90°C (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Cu-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы рН = 0-14 аралығында жүйеде CuH₃, Cu, Cu₂S, CuS, Cu₂O, CuO конденсацияланған фазалар және мыс иондары Cu²⁺ түзілетіндігін көрсетті. Соңғы иондар тек қышқыл (рН = 0-4) ортада түзіледі. Температураның жоғарылауымен бұл жүйеде де Cu²⁺ түзілу аймағы кішірейіп, рН = 0-4 аралығынан рН = 0-3 өзгерді.

Cu – Fe – N - H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Концентрат құрамында мыс минералдарының басым бөлігі темірқұрамды болғандықтан олардың еру сипаттамаларын болжау үшін Cu–Fe–N–H₂O жүйесіне 20, 90 °C температураларында термодинамикалық талдаулар жүргізілді (3-сурет).



3 - сурет – Cu-Fe-N-H₂O жүйесінің 20 °C (а) мен 90 °C (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Берілген жүйеде (3 - сурет) 20 °C температурада, рН = 0 - 14 диапазонында Cu²⁺ иондары және CuH₃, Cu (тотықсыздану аймағында), ал тотығу жағдайында CuFeO₂, CuO конденсацияланған фазалар түзіледі. Мыстың ерітіндіге бөлінуі рН = 0 - 3,95 аралығында, 0,35 мВ жоғары потенциалдар мәнінде байқалады.

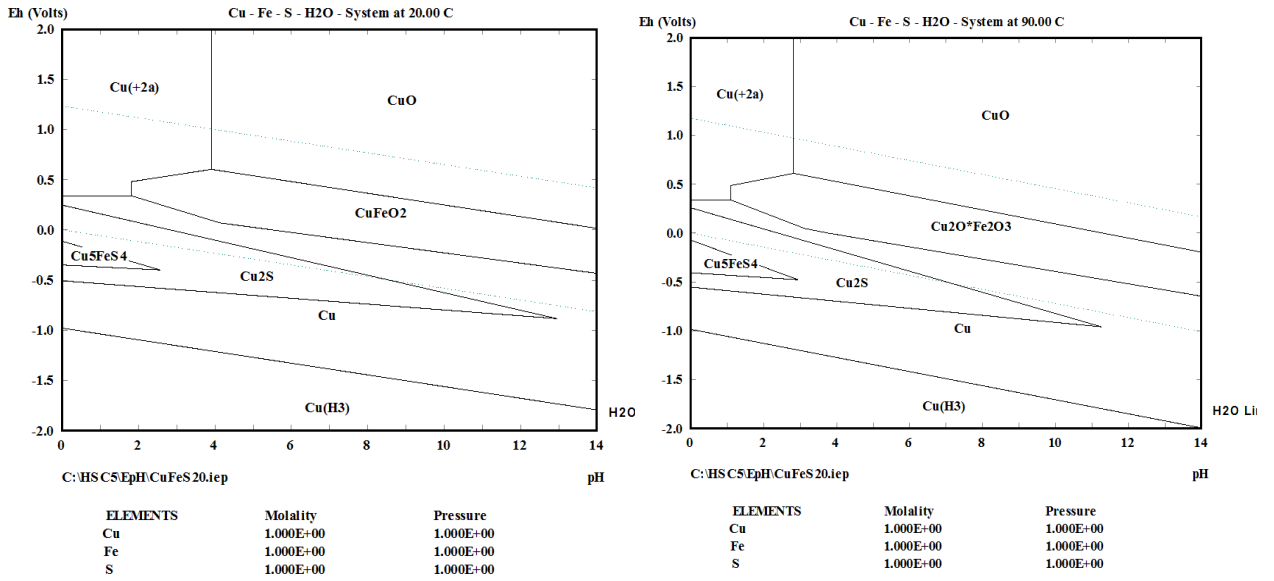
Температура 90 °C кезінде (3-сурет, б) Cu²⁺ түзілу аймағы рН = 0 - 2,8 дейін азайды, ал CuO фазасы үшін рН = 2,8 - 14 аралығына кеңейді. Бұл, температура жоғарылаған сайын мыстың тотықты қосылыстарының түзілу мүмкіндігі жоғары екендігін көрсетеді.

Cu–Fe–S–H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Cu–Fe–S–H₂O жүйесінің термодинамикалық талдаулары 20 және 90 °C температуралық аралықта жүргізілді.

Пурбэ диаграммасының термодинамикалық талдау екі температурада да жүйеде потенциалдар мәні 0,35 мВ жоғары және күшті қышқылды ортада

Cu^{2+} иондарының түзілетіндігін көрсетті. Температураның жоғары болуы (4-сурет, б) Cu^{2+} түзілу аймағының азаюына алып келетіндігін көрсетті.



4-сурет – Cu-Fe -S-H₂O жүйесінің 20°С (а) мен 90°С (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Шаймалау реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштері

Мыс минералдарын азот және күкірт қышқылдарымен еріту мүмкіндігін болжау және нақтылау үшін мыстың негізгі минералдарының мүмкін болатын реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштері әртүрлі температурада есептелді (3 және 4-кесте).

Кесте 3 – Кедей концентраттың негізгі минералдарының 303-363 К аралығында азот қышқылымен әрекеттесуінің ΔG көрсеткіштері

№	Реакциялар	ΔG, кДж /моль			
		303 К	323 К	343 К	363 К
1	$\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 4\text{NO}(\text{r}) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	-1010,9	-1038,9	-1066,5	-1093,7
2	$\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-226,6	-231,9	-236,8	-240,9
3	$3\text{Cu}_2\text{S} + 16\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-1712,5	-1721,3	1728,6	1734,4
4	$3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-1418,6	-1435,3	-1451,9	-1468,2
5	$\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-56,1	-54,1	-51,9	-49,4

3 Кестенің жалғасы

№	Реакциялар	ΔG, кДж /моль			
		303 К	323 К	343 К	363 К
5	$\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-56,1	-54,1	-51,9	-49,4
6	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-156,5	-159,4	-162,0	-164,4
7	$3\text{FeS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{FeSO}_4 + 8\text{NO}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-1775,1	-1792,9	-1810,6	-1828

Концентраттағы сульфидті минералдардың – пирит, халькопирит және халькозиннің азот қышқылында еру реакциясының термодинамикалық есептеулері температура 20 °С бастап 90 °С-ға дейін жоғарылаған жағдайда барлық реакциялардың Гиббс энергиясы мәндерінің төмендейтінін көрсетті. Сульфидті минералдардың бірі пирит басқа минералдармен салыстырғанда азот қышқылымен оңай әрекеттесетіндігі, одан кейін халькозин, халькопирит, ковеллин, металдық мыс, куприт азот тұздарын, азотты газдарды, күкірт және су түзе отырып, әрекеттесетіндігі анықталды.

Салыстыру үшін кедей мыс концентратының негізгі минералдарының күкірт қышқылымен әрекеттесуінің термодинамикалық есептеулері жүргізілді (3-кесте).

Кесте 4 – Кедей концентраттың негізгі минералдарының 303 – 363 К аралығында күкірт қышқылымен әрекеттесуінің ΔG көрсеткіштері

№	Реакциялар	ΔG кДж /моль			
		303 К	323 К	343 К	363 К
1	$2\text{CuFeS}_2 + 18\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 17\text{SO}_2(\text{r}) + 18\text{H}_2\text{O}$	-169,6	-227,9	-286,1	-343,9
2	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 5\text{SO}_2(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}$	-23,2	-39,5	-55,7	-71,8
3	$\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 4\text{SO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	3,1	-10,6	-24,2	-37,8
4	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-79,8	-79,4	-78,9	-78,5
5	$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-56,1	-59,1	-62,1	-64,9
6	$2\text{FeS} + 10\text{H}_2\text{SO}_4 = 9\text{SO}_2(\text{r}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	-239,7	-270,6	-301,3	-331,8

Нәтижелер (4-кесте) барлық минералдардың ішінен темір сульфиді – пирит күкірт қышқылымен оңай әрекеттесіп, темір сульфатымен күкірт диоксидін түзетінін көрсетті: температура 303-363 К аралығында 13-реакцияның ΔG мәні -239,7 бастап -331,8 кДж /моль дейін артады. 8-12 реакциялардың 303-363 К аралығындағы есептелген ΔG мәндерін салыстыру бойынша мыс пен мыстың оксидті-сульфидті минералдары

күкірт қышқылымен келесі рет бойынша оңай әрекеттесетіндігі анықталды:
 $\text{CuFeS}_2 > \text{CuO} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuS}$.

2.4 Мысты кедей концентраттан шаймалау нәтижелері

Пурбэ диаграммалары бойынша температура ұлғайған сайын мыстың еру интервалы күкірт қышқылы және азот қышқылы жағдайларында да азаяды, яғни, 20 °С температура кезінде екі қышқыл жағдайында да мыстың еру интервалы рН = 0 - 4 дейін, ал 90 °С температура кезінде бұл көрсеткіш рН = 0 - 2,8 дейін азаятындығы анықталды. Жоғары температура жүйеде рН = 2,8 - 14 аралығында тотыққан конденсацияланған фазалардың түзілуіне әкеледі.

Кедей концентрат құрамындағы негізгі минералдардың азот және күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеу нәтижелерін, яғни стандартты Гиббс энергиясы мәндерін салыстыру концентраттағы барлық минералдардың азот қышқылымен әрекеттесуі 20 - 90 °С температура аралығында өздігінен жүру мүмкіндігін және Гиббс энергия мәндері күкірт қышқылымен салыстырғанда әлдеқайда төмен екенін көрсетті. Бұл мыс концентратын шаймалау үшін тиімді реагент ретінде азот қышқылын қолданудың артықшылығын білдіреді.

2.5 Мысты экстракциямен бөліп алуға экстрагент түрінің әсерін зерттеу

Бұл диссертациялық жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау барысында азот қышқылды HNO_3 ерітіндіден мысты экстракциямен бөліп алу процесі LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерімен жүргізілді.

Экстрагенттердің қасиеттері келесі кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – LIX984N экстрагентінің қасиеттері

Қасиеттері	LIX984N
Сыртқы түрі	Қоңыр майлы сұйықтық
Тығыздығы	0,91 – 0,93 г/см ³
Тұтану температурасы	62 °С
Құрамында мыс бар экстрагенттердің ерігіштігі	≥ 30 г/л Cu
Мысты қанықтыру сыйымдылығы	5,1 - 5,4 г/л мыс
Экстракция кинетикасы	≥ 95 %
Изотермиялық экстракция нүктесі (органикалық)	≥ 4,4 г/л Cu
Изотермиялық экстракция нүктесі (су)	≤ 1,6 г/л Cu

5 Кестенің жалғасы

Қасиеттері	LIX984N
Экстракция фазасының бөлінуі	≤ 70 с
Тазарту кинетикасы	≥ 95 % (30с)
Тазарту фазасының уақыты	≤ 85 с
Мыс таза беріліс	2,7 г/л мыс
Селективтілік мыс/темір	≥ 2000

Кесте 6 – LIX860-1 экстрагентінің қасиеттері

Сыртқы түрі	Сары қоңыр сұйықтық
Тығыздығы	0,90 – 0,92 г/см ³
Тұтану температурасы	71 °С
Құрамында мыс бар экстрагенттердің ерігіштігі	≥ 30 г/л Cu
Мысты қанықтыру сыйымдылығы	5,5 - 5,9 г/л мыс
Экстракция кинетикасы	≥ 95 %
Изотермиялық экстракция нүктесі (органикалық)	$\geq 5,0$ г/л Cu
Изотермиялық экстракция нүктесі (су)	$\leq 3,5$ г/л Cu
Экстракция фазасының бөлінуі	≤ 70 с
Тазарту кинетикасы	≥ 90 % (30с)
Тазарту фазасының уақыты	≤ 80 с
Мыс таза беріліс	≥ 2500

Зерттеу жұмысында экстракциямен мысты бөліп алу процесі LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерінің көмегімен келесі жағдайларда жүргізілді: бөлменің температурасы 20 °С, органикалық сулы фазалардың қатынастары 1:1, араластыру уақыты 5 минут, тұндыру уақыты 5 минут.

Мыс нитраты ерітіндісіндегі мыс концентрациясы 10,0 г/л. Осыған байланысты экстрагенттің концентрациясы есептелді және 12 % экстрагенттер ерітіндісі дайындалып, экстрагент сұйылтқышы ретінде 88 % авиациялық керосин алынды. Органикалық және сулы фазадағы металдардың концентрациялары белгілі бір әдістемелер бойынша анықталып, органикалық фазадағы металдың концентрациясы концентрациялардың айырмалары арқылы есептелді.

Нитратты ерітіндіден мысты бөліп алу эксперименттерінің көрсеткіштері төмендегі 7 және 8 - кестелерде, сонымен қатар төменде сызбаларда келтірілген.

Кесте 7 – LIX984N экстрагентімен нитратты ерітіндіден мысты экстрагентімен бөліп алуға рН шамасының әсері.

pH	$C_{LIX984N}$, г/л	C_{Cu} , г/л	E, (%)	D
0,5	0	10	0	0

7 Кестенің жалғасы

pH	C _{Lix984N} , Г/Л	C _{су} , Г/Л	E, (%)	D
1,0	4,66	5,34	46,65	0,87
1,5	5,32	4,67	53,25	1,14
2,0	6,06	3,94	60,57	1,54
2,5	7,55	2,45	75,49	3,08
3,0	9,01	0,99	90,10	9,10
3,5	9,30	0,70	93,00	13,38
4,0	9,30	0,70	93,00	13,38

Кесте 8 – LIX860-1 экстрагентімен нитратты ерітіндіден мысты экстрагентімен бөліп алуға рН шамасының әсері.

pH	C _{Lix860-1} , Г/Л	C _{су} , Г/Л	E, (%)	D
0,5	1,12	8,88	11,15	0,13
1	4,87	5,13	48,68	0,95
1,5	5,52	4,48	55,23	1,23
2	6,12	3,88	61,24	1,58
2,5	7,54	2,46	75,38	3,06
3	9,25	0,75	92,50	12,33
3,5	9,50	0,50	95,00	19,00
4	9,50	0,50	95,00	19,00

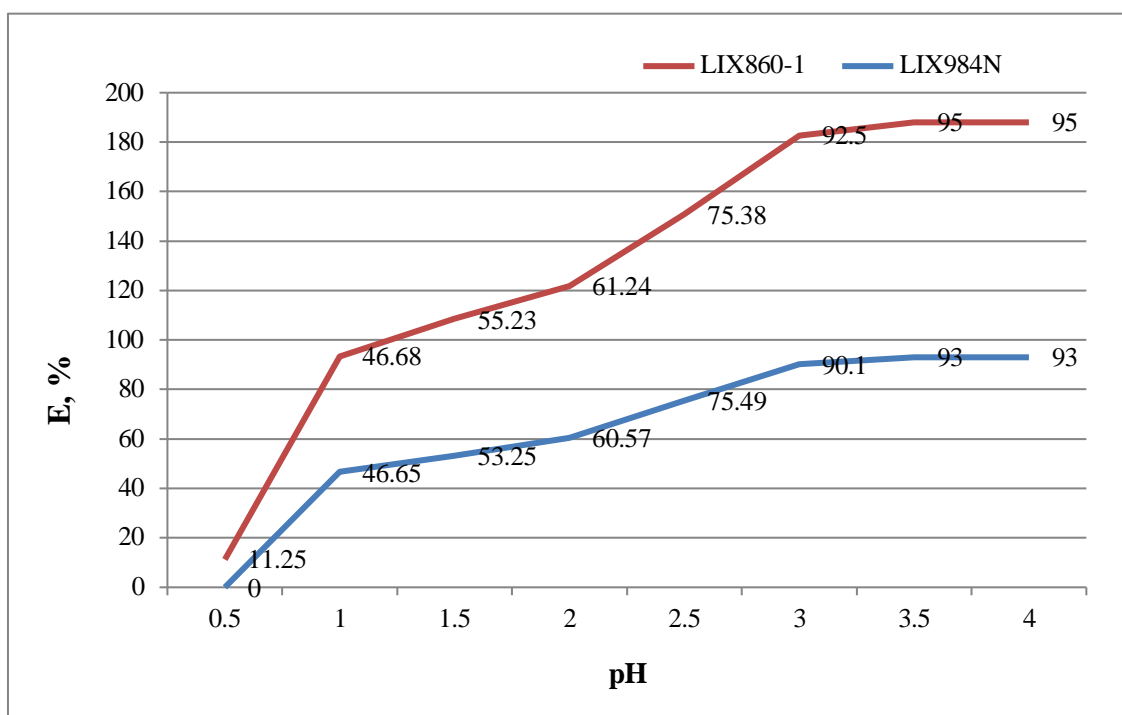
Экстракция мәні негізінен ерітіндінің рН мәніне байланысты екені белгілі. Кесте деректерінен көрініп тұрғандай, LIX984N және LIX860-1 экстракция дәрежесі ерітіндінің рН жоғарылауымен жоғарылайды.

Нитратты ерітіндіден экстрагенттермен экстракциялау нәтижесінде альдоксим барлық рН мәндерінде басқа экстрагенттерге карағанда көбірек бөлінеді. Яғни, рН = 0 - 3,5 аралығында 0 - ден 95 % - ға дейін өсті. Ал экстракция дәрежесі рН = 3,5 - 4,0 кезінде өзгеріссіз қалды.

Нитратты ерітіндіден мысты экстракциялау процесін жүргізу үшін, жоғары технологиялық қасиеті бар түрлендірілген экстрагент LIX984N таңдап алынды. LIX984N кезінде мыстың экстракциялану дәрежесі рН = 0,5 - 3,5 аралығында 0 - 93 %-ға артты, ал рН = 3,5 - 4,0 кезінде экстракциялау дәрежесі 93 % болып қалды. Ал LIX860-1 кезінде мыстың экстракциялану дәрежесі рН 0,5 - 3,5 кезінде экстракциялау дәрежесі 95 %, ал рН 3,5-4,0 кезінде экстракциялау дәрежесі 95 % болып, еш өзгеріссіз қалды.

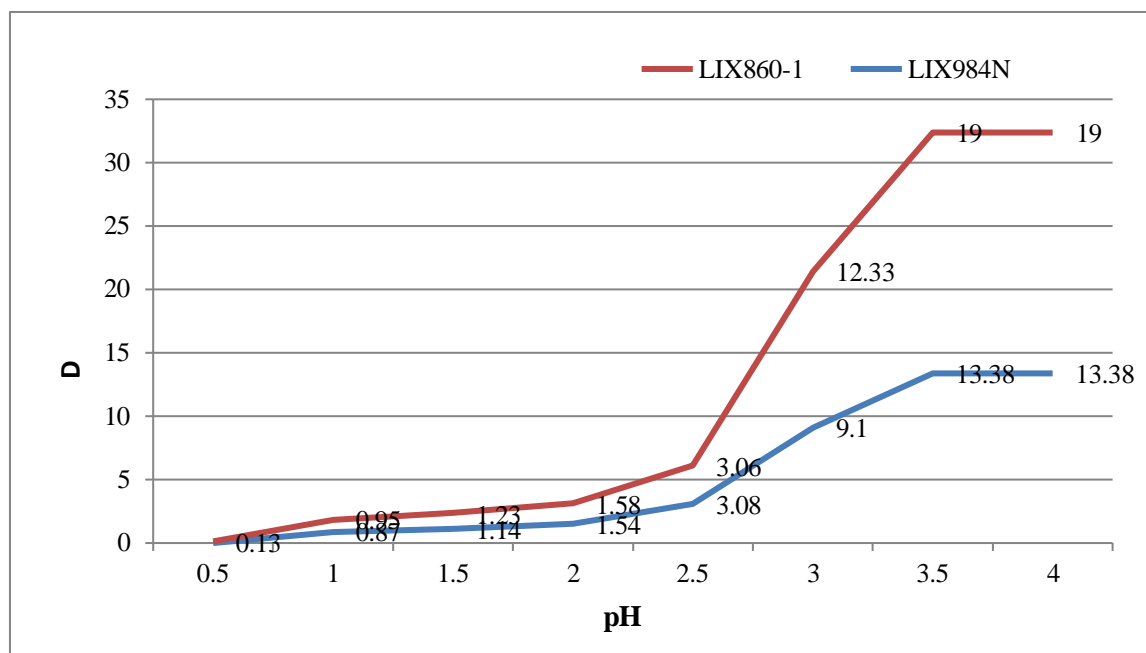
Төменде LIX984N және LIX860-1 экстрагенттермен мыстың экстракция көрсеткішінің рН мәніне және таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділік графигі көрсетілген нәтижелер 6, 7-суреттерде келтірілген.

LIX984N және LIX860-1 экстрагенттермен мыстың экстракция көрсеткішінің рН мәніне тәуелділік графигі көрсетілген (6-сурет).



6 - сурет – LIX984N және LIX860-1 экстрагенттермен мыстың экстракция көрсеткішінің рН мәніне тәуелділігі

LIX984N және LIX860-1 экстрагенттермен мыстың таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділік графигі көрсетілген (7-сурет):



7 - сурет – LIX984N және LIX860 - 1 экстрагенттермен мыстың таралу коэффициенттерінің рН мәніне тәуелділігі

Нитратты ерітіндіден мысты бөліп алу кезінде LIX984N және LIX860-1 барлық экстрагенттер үшін рН мәні 0 - 2,5 аралығында таралу

коэффициенті аз ғана өзгерді. Ал 2,5 - 3,5 аралығында максималды мәнге жетті. LIX984N және LIX860-1 барлық экстрагенттер үшін ерітіндінің рН мәні 2,5 - 3,5 дейін таралу коэффициенті өте қатты өзгеріске түсті.

Мысты реэкстракция процесімен бөліп алу.

Реэкстракция дегеніміз – органикалық фазаға өткен мысты кері қарай сулы фазаға бөліп алу үшін жүргізілетін процессті айтамыз. Экстракция процессін жүргізгеннен кейін органикалық және су фазалар тиісінше экстракт және рафинат деп аталады, ал реэкстракция процессінен кейінгі су ерітіндісі - реэкстракт деп аталады.

Реэкстракция процесінің көрсеткіштеріне мынадай факторлар әсер етеді:

- реэкстракция температурасы;
- араластыру уақыты;
- араластыру қарқындылығы;
- реэкстракция реагентінің концентрациясы;
- оның қасиеттері (рН, тұтқырлық, сіңіру және еріту қабілеті және т.б.);
- қолданылатын жабдық;
- реэкстракция режимі.

Реэкстракция процесінің зерттеулері мына шарттар бойынша жүргізілді: бөлмелік температурада 20 °С, қатынасы О:С (органикалық фаза:сулы фаза) – 1:1; араластыру уақыты – 5 минут, тұндыру уақыты - 5 минут, бастапқы концентрациясы 10,00 г/л.

Мыстың реэкстракция процесінің LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерінің зерттеулерінің көрсеткіштері төмендегі 9 және 10 - кестелерде, сонымен қатар төменде сызбаларда келтірілген.

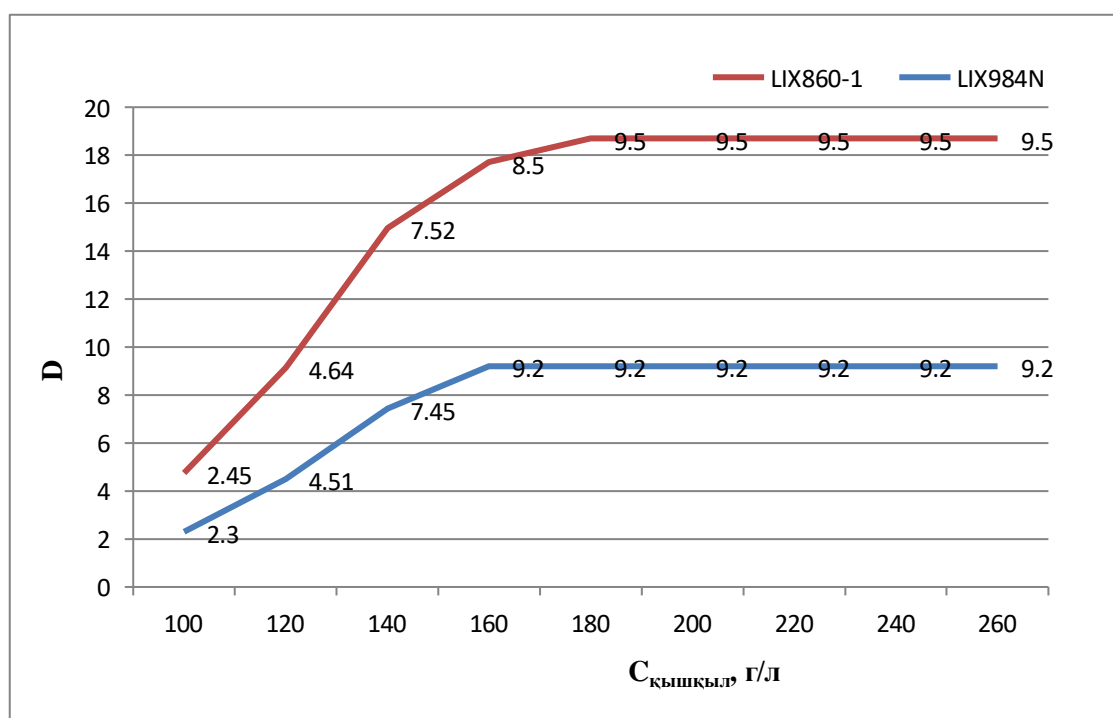
Кесте 9 – Қышқыл концентрациясының мыстың LIX984N экстрагентінен реэкстракциялану әсері

$C_{\text{ҚЫШҚЫЛ}}$, Г/Л	C_{LIX984N} , Г/Л	$C_{\text{СУ}}$, Г/Л	E, (%)	D
100	2,30	7,70	23,00	0,30
120	4,51	5,49	45,12	0,82
140	7,45	2,55	74,45	2,92
160	9,20	0,80	92,00	11,50
180	9,20	0,80	92,00	11,50
200	9,20	0,80	92,00	11,50
220	9,20	0,80	92,00	11,50
240	9,20	0,80	92,00	11,50
260	9,20	0,80	92,00	11,50

Мыстың реэкстракция процесінің LIX860-1 экстрагенттерінің зерттеулерінің көрсеткіштері төмендегі 10 – кестеде көрсетілген, сонымен қатар төменде сызбаларда келтірілген.

Кесте 10 – Мыстың LIX860-1 экстрагентінен реэкстракциялануына қышқыл концентрациясының әсері .

$C_{\text{қышқыл}}$, г/л	$C_{\text{Lix860-1}}$, г/л	$C_{\text{су}}$, г/л	E, (%)	D
100	2,45	7,55	24,50	0,32
120	4,64	5,36	46,42	0,86
140	7,52	2,48	75,23	3,03
160	8,50	1,50	85,00	5,67
180	9,50	0,50	95,00	19,00
200	9,50	0,50	95,00	19,00
220	9,50	0,50	95,00	19,00
240	9,50	0,50	95,00	19,00
260	9,50	0,50	95,00	19,00



8 - сурет – LIX984N және LIX860 -1 экстрагенттермен реэкстракция кезіндегі мыстың органикалық фазадан сулы фазаға таралу коэффициенттерінің қышқыл концентрациясына тәуелділігі

Эксперименттерді жүргізу нәтижесінде реэкстракция бойынша LIX860-1 экстрагенті кезінде мыстың реэкстракциясы үшін ең тиімді қышқыл концентрациясы 180 г/л болып табылды.

Ал LIX984N экстрагенті кезінде ең тиімді қышқыл ерітіндісі болып 160 г/л болды.

Қорыта келгенде, мыстың азот қышқылы HNO_3 концентрациясына қарай реэкстракциялану дәрежесі келесі ретпен кемиді:

- 1) LIX984N экстрагенті, мыстың реэкстракциялану дәрежесі 92 %;
- 2) LIX860 - 1 экстрагенті, мыстың реэкстракциялану дәрежесі 95 %;

Қорыта келгенде LIX984N және LIX860 -1 екі экстрагенттің қайсысы тиімді екендігін анықтау үшін мыстың жалпы, яғни экстракция және реэкстракция процесстерінен кейінгі бөліну дәрежелері есептелді. Нәтижелер 10 – кестеде келтірілген.

Кесте 11– Экстракция және реэкстракция процесстерінен кейінгі бөліну дәрежелері.

Экстрагенттер	C _{орг}	C _{су}	E _{экс} , (%)	D	C _{су}	C _{орг}	E _{реэкс} , (%)	D	E _{жалпы} , (%)
LIX984N	9,30	0,70	93	13,28	9,20	0,80	92	11,50	92,50
LIX860-1	9,50	0,50	95	19,00	8,76	0,50	95	11,50	95,00

Реэкстракция кезінде келтірілген мәндер бойынша LIX860-1 экстрагентінің мысты реэкстракциялау дәрежесі жоғарырақ екенін көруге болады. Экстракция және реэкстракция процесстері арқылы селективті бөліну дәрежелерін есептеу LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерінің мысты экстракциямен бөліп алу үшін тиімді реагенттер болып табылады.

Жезқазған кенорнының өте кедей концентратын азотқышқылды шаймалау нәтижесінде алынған өнімді ерітіндіден мысты селективті бөліп алу эксперименттері жоғарыда анықтаған тиімді жағдайларда (рН = 3,5; О:С – 1:1, температура – 20 °С, экстрагент концентрациясы 10 %, сұйылтқыш ретінде авиациялық керосин – 90 %) жүргізілді.

Кесте 12 – Өте кедей концентратын азотқышқылды шаймалау нәтижесінде алынған өнімді ерітіндінің құрамы.

Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺
15,44	16,8	0,8	4,65	15,20	0,19	2,45

12 -кестеден көріп отырғанымыздай, өнімді ерітіндіде мыс пен темірдің мөлшері көп және олар сәйкесінше 15,44 және 16,8 құрайды. Тағы экстракцияға әсер ететін қоспа болып мырыш табылады, оның мөлшері – 0,8 г/л.

Кесте 13 – Өнімді ерітіндіден мысты бөліп алу нәтижелері

Ионда P	Экстракция					Реэкстракция 14,45 -исх					
	C _{орг} , г/л	C _{су} , г/л	E, %	D	β _э	C _{су} , г/л	C _{орг} , г/л	E, %	D	E _{жалпы} , %	β _{реэ}
Cu ²⁺	9,36	6,08	93,6 5	1,54	-	9,27	6,17	92,6 3	1,50	91,00	-
Fe ³⁺	0,08	16,7 2	0,78	0,005	308	9,73	7,07	97,2 5	1,37	97,00	0,35

13 Кестенің жалғасы

Ионда P	Экстракция					Резэкстракция 14,45 -исх					
	C _{орг} , г/л	C _{су} , г/л	E, %	D	β _э	C _{су} , г/л	C _{орг} , г/л	E, %	D	E _{жалпы} , %	β _{рез}
Fe ³⁺	0,08	16,7 2	0,78	0,005	308 ,00	9,73	7,07	97,2 5	1,37	97,00	0,35
Zn ²⁺	0,09	0,71	0,85	0,13	11, 84	0,78	0,01 2	98,5 0	65,00	98,00	0,19

$$\beta_{\text{Cu/Fe}} = D_{\text{Cu}} / D_{\text{Fe}} \quad (2.1)$$

$$\beta_{\text{Cu/Fe}} = D_{\text{Cu}} / D_{\text{Zn}} \quad (2.2)$$

Келтірілген мәліметтер бойынша экстракция және резэкстракция процестері кезінде металдардың бөлінуі β_э (308,00; 11,84) болды және β_{рез} (0,35; 0,19) Ал жалпы экстракция және резэкстракция процестерінен кейінгі бөліну дәрежелері E_{жал} (Cu²⁺) 91 %, (Fe³⁺) 97 %, (Zn²⁺) 98 % болды. Тазартылған ерітіндідегі металдардың концентрациясы келесідей болды: Cu²⁺ 9,36; Fe³⁺ 0,08; Zn²⁺ 0,09 г/л. Осылайша, экстракция және резэкстракция эксперименттерін жүргізу нәтижесінде қоспа металдар концентрациясы төмен мыс рафинаты алынды.

1 Гидрометаллургиялық технологиялық процесті басқару жүйелерін автоматтандыру

Технологиялық процесті басқарудың автоматтандырылған жүйесі (ТПБАЖ) — бұл технологиялық процестің ақпараттық параметрлерін автоматтандырылған жинауға және өңдеуге арналған, содан кейін қабылданған басқару критерийіне сәйкес технологиялық процесті оңтайлы басқаруға арналған басқару жүйесі.

Технологиялық процесті басқарудың автоматтандырылған жүйесінің басқару критерийі – бұл қолданылатын басқару әсеріне байланысты және басқарудың технологиялық объектісінің (БТО) жұмыс істеу сапасын көрсететін нақты сандық мәндер.

Технологиялық процесті басқарудың автоматтандырылған жүйесінің басты міндеті энергетикалық ресурстарды үнемдеу, еңбек өнімділігін арттыру, тірі еңбек шығындарын және өндірістің еңбек сыйымдылығын төмендету, сапаны арттыру немесе тұрақтандыру; жабдықты оңтайлы жүктеуге қол жеткізу, технологиялық жабдықтың жұмыс режимдерін оңтайландыру және объектінің жұмыс істеу қауіпсіздігін қамтамасыз ету болып табылады.

Технологиялық процесті басқарудың автоматтандырылған жүйесінің оңтайландыру міндеттері басқару критерийлерінен басқа, Технологиялық процестердің функционалдық сипаттамаларын көрсететін технологиялық процестің параметрлері мен айнымалыларының рұқсат етілген өзгерістеріне шектеулерді қамтуы керек. Технологиялық жабдықты іске қосу мен тоқтатуды басқару, жабдықтың технологиялық режимін сақтау және жекелеген технологиялық параметрлерді тұрақтандыру, жабдықтың жай-күйін бақылау және шамадан тыс жүктемелерден қорғау, жекелеген агрегаттар мен тұтастай алғанда технологиялық объектінің жұмысының сапалық және сандық көрсеткіштерін оңтайландыру сияқты міндеттер ТПБАЖ - де есептеу техникасын қолдану арқылы шешіледі.

Функционалды түрде ТПБАЖ технологиялық процестің (ТП) жай-күйін сипаттайтын сигналдарды адам бақылауымен енгізуді, өндеуді және көрсетуді, сондай-ақ қажет болған жағдайда ТП басқару үшін әсер ету сигналдарын әзірлеуді жүзеге асыратын бағдарламалық - техникалық кешен (БТК) болып табылады.

Технологиялық процесті автоматтандыру шаймалау процесінде пайда болатын ауытқуларды дәл диагностикалауды, операторды уақтылы хабардар етуді және режимдерді автоматты түрде реттеуді қамтамасыз ететін өзекті міндет болып табылады. Бұл технологиялық процестің жоғары тұрақтылығы мен сапасын, сондай - ақ авариялық жағдайлардың туындау ықтималдығын төмендетуге мүмкіндік береді [81].

Технологиялық процестерді автоматтандырудың негізгі мақсаттары:

- өндіріс процесінің тиімділігін арттыру;
- қауіпсіздікті арттыру;

- тұрақтылықты арттыру;
- үнемділікті арттыру.

1) ТП автоматтандыру мақсаттарын жүзеге асыру үшін келесі міндеттерді орындау қажет: технологиялық процестің параметрлерін автоматты түрде басқару үшін ТПБАЖ контроллері ТП - ны пропорционалды - интегралды-дифференциалды заң негізінде реттеуі керек. Бұл технологиялық жабдықты іске қосу мен тоқтатудың оңтайлы өтпелі процестерін, сыртқы өзгерістерге ТПБАЖ -нің жылдамдығы мен барабар реакциясын қамтамасыз етеді.

2) технологиялық үдеріс және технологиялық жабдық туралы ақпаратты жинау, өңдеу, көрсету, Басқару әсерлерін беру және тіркеу үшін ТПБАЖ контроллері автоматты режимде Технологиялық үдеріс датчиктерінен ақпаратты жинап, өңдеуі, оны оператордың автоматтандырылған жұмыс орнында мнемосхем түрінде көрсетуі тиіс. Мнемотехника операторға нақты уақыт режимінде барлық технологиялық параметрлер туралы жедел ақпарат береді. Жиналған деректерді өңдегеннен кейін ТПБАЖ контроллері ТП жетектері үшін басқару сигналдарын жасауы керек.

3) авариялық жағдайларды, технологиялық жабдықтың істен шығуын, жинақталған деректерді талдағаннан кейін технологиялық процестің берілген мәндерден ауытқуын тану, Дабыл беру және тіркеу үшін ТПБАЖ контроллері технологиялық параметрлердің берілген мәндерден ауытқуын тануға, ахуалдың қалаусыз дамуын автоматты түрде бұғаттауға және ТПБАЖ операторына сигнал беруге тиіс.

4) технологиялық параметрлер мәндерін көрсете отырып, технологиялық процесс және технологиялық жабдықтың жай-күйі туралы ақпаратты ұсыну үшін ТП туралы барлық ағымдағы ақпарат операторға технологиялық процестің жай-күйі туралы сандық және графикалық деректерді көрсететін ыңғайлы мнемосхем түрінде көрсетіледі.

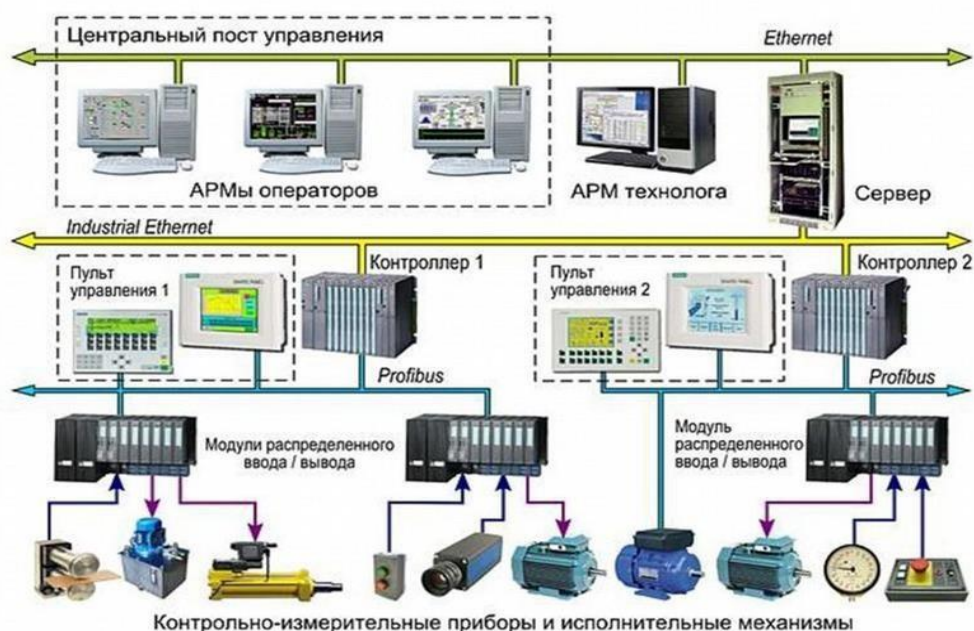
5) технологиялық жабдықты басқару оператордың автоматтандырылған жұмыс орнынан автоматты немесе қашықтықтан жүзеге асырылуға тиіс.

6) оператордың барлық бақыланатын параметрлері, оқиғалары, іс-әрекеттері автоматты түрде тіркеліп, ТПБАЖ жүйесінің серверіндегі деректер базасында мұрағатталуы тиіс. Оператордың барлық дабылдары, әрекеттері немесе әрекетсіздіктері уақытқа байланысты бекітілуі керек. Бұл операторлардың жауапкершілігі мен зейінін едәуір арттырады және оларды процесті егжей-тегжейлі зерттеуге ынталандырады. Болған оқиғаларды қарау мүмкіндігі төтенше жағдайдың себебін анықтауға және осындай жағдайлардың қайталануын болдырмайтын қажетті шараларды жасауға мүмкіндік береді.

7) ТПБАЖ жүйесінің серверінде орналасқан деректер базасы ағымдағы және мұрағаттық ақпаратты кестелер, трендтер, графиктер түрінде алуға мүмкіндік береді. Іс жүргізуді неғұрлым сапалы ұйымдастыру үшін

ТПБАЖ жүйесінің серверіндегі дерекқордан есептілік нысандарын басып шығару елеулі көмек көрсетеді.

9 - суретте ТПБАЖ типтік құрылымы көрсетілген.



9 - сурет – ТПБАЖ типтік құрылымы

Аппараттық құралдар:

- контроллерлер;
- контроллерлерді сенсорлармен және жетектермен жұптастыруға арналған құрылғылар;
- сандық интерфейс модульдері;
- операторлық станциялар және жүйелік серверлер;
- желілер;
- технологиялық параметрлерді диспетчерлікке беру үшін диспетчерлік басқарудың автоматтандырылған жүйесі.

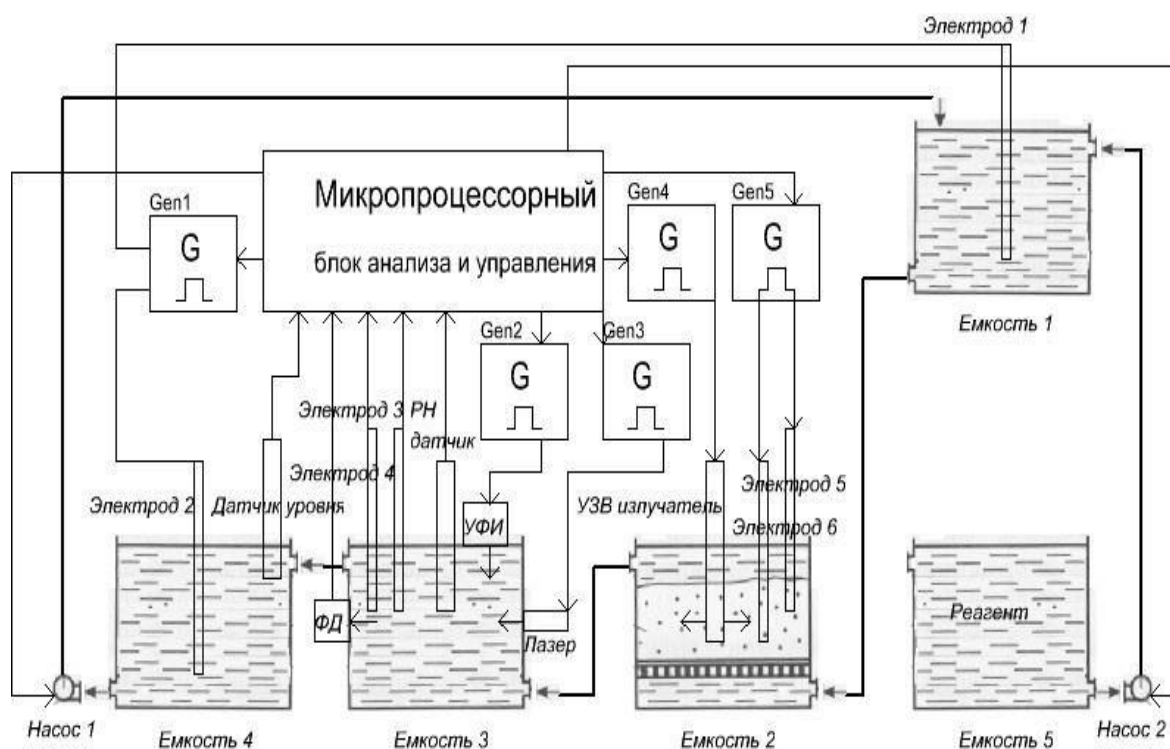
Бағдарламалық құралдар:

- нақты уақыттағы операциялық жүйелер;
- технологиялық бағдарламаларды әзірлеу және орындау құралдары;
- деректерді жинау және жедел диспетчерлік басқару жүйелері.

ТПБАЖ енгізудің негізгі мақсаты-кәсіпорынның экономикалық тиімділігін арттыру. Оған қол жеткізу қазіргі заманғы техникалық, бағдарламалық және коммуникациялық құралдар мен технологиялар негізінде құрылған кешенді автоматтандырудың интеграцияланған жүйелерін құру саласындағы барлық жұмыстар кешенін сауатты жүргізу кезінде ғана мүмкін болады [82].

1.1 Кедей мыс кендерінен металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесі арқылы микропроцессорлық АБЖ функционалды схемасын әзірлеу

Технологиялық процесті бақылау мен қолдауды автоматтандыруды жүзеге асыру үшін автор микропроцессорлық АБЖ-нің функционалды схемасын ұсынды, ол кедей кендерден металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесінде металдарды гидроэлектрметаллургиялық сілтілеу арқылы сулы ерітінділерден электролизбен электрохимиялық бөлудің гидроэлектрметаллургиялық әдісін біріктіреді. (Схема 10 - суретте көрсетілген.)



10 - сурет – Микропроцессорлық АБЖ функционалды схемасы

10 - суреттен функционалды схемада сілтіленген кені бар контейнер, технологиялық сұйықтықтары бар төрт контейнер, микропроцессорлық талдау және басқару блогы, технологиялық процеске кейінгі электрлік және физикалық әсер ету үшін электрлік сигналдарды шығаратын бес электронды құрылғы, рН сенсоры, сұйықтық деңгейінің сенсоры, ультрадыбыстық Эмитент (ультрадыбыстық), толқындық әсер ететін лазер, дисперсті металл бөлшектерін коагуляциялауға арналған ультракүлгін сәулелендіргіш (ультракүлгін), электрофизикалық әсер ететін электродтар және ерітіндінің Өткізгіштігін өлшеу.

Микропроцессорлық талдау және басқару блогы датчиктерден келетін электр сигналдарын талдайды және сорғылар мен сыртқы күштік электронды

құрылғыларды басқарады, кейіннен технологиялық процеске физикалық әсер ету үшін электр сигналдарын шығарады.

№1 және №2 электродтар Кендегі металдарды электролиздеу және №1 электродқа еріген металды тұндыру үшін қолданылады. Бұл технологиялық процестер импульстік электролиз технологиясына негізделген [83]. Ерітінділерден металдардың электрометаллургиялық бөлінуі металдардың бірқатар кернеулердегі жағдайына, олардың электрохимиялық потенциалдарының айырмашылығына негізделген. Электропозитивті металл иондарымен салыстырғанда электропозитивті металл иондарының артықшылықты тотықсыздануы металдарды олардың тұздарының ерітінділерінен тұндырудың электролиттік әдісінің негізі болып табылады және кендер мен концентраттарды кешенді өңдеу процестерінде қолданылатын металл селекциясының маңызды принциптерінің бірі болып табылады.

Электрохимиялық реакция күрделі процесс болып табылады және реакцияға қатысушының ерітінді көлемінен электрод бетінде пайда болатын қос электр қабатының сыртқы шекарасына және одан әрі оның бұлыңғыр бөлігі арқылы электродтың бетіне жақындауын қамтитын жеке элементар тізбекті (немесе параллель) электрохимиялық және химиялық сатылардан тұруы мүмкін. Бұл кезең негізінен концентрация градиентінің әсерінен диффузия арқылы жүреді. Содан кейін электрондарды босату немесе қосу (тотығу немесе тотықсыздану) болатын электродтық реакция жүреді, ол бір немесе бірнеше сатыда жүруі мүмкін. Электрохимиялық түрленудің артында реакция өнімдері жойылады [84].

№3 және №4 электродтар технологиялық ерітіндінің Өткізгіштігін өлшеу негізінде және ауыр металдарды талдаудың вольтамметриялық әдісі негізінде ерітіндіде еріген металл мөлшерін талдау үшін қолданылады [85].

Ультрадыбыстық Эмитент (ультрадыбыстық) кедей кендерден ұсақ кенді металдарды еріту процесін күшейту мақсатында көлденең физикалық әсер ету үшін қолданылады [86].

Ультракүлгін сәуле шығарғыш (ультракүлгін) - ультракүлгін сәуле шығаратын диодтардың жиынтығы және металдың дисперсті бөлшектерін коагуляциялау және тұнбаға түсіру үшін қолданылады [87].

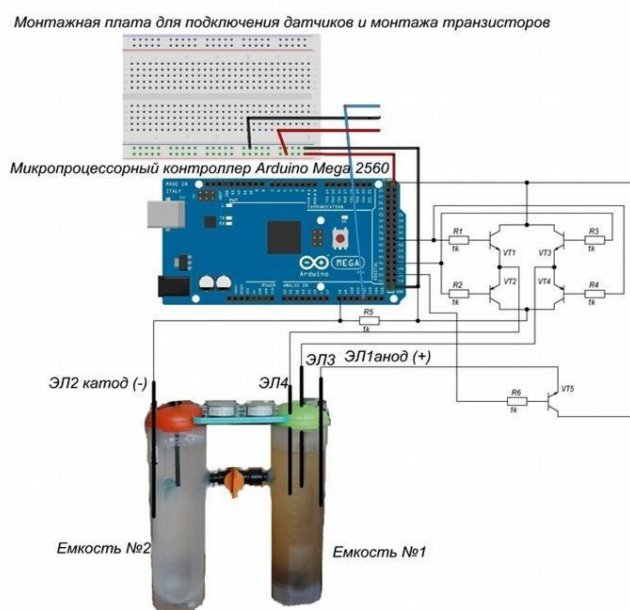
№5 және №6 электродтар кедей кендерден ұсақ кенді металдардың еру процесін күшейту мақсатында көлденең электрофизикалық әсер ету үшін қолданылады [86]. №4 сыйымдылықтағы технологиялық ерітінді деңгейінің датчигінен сигнал бойынша микропроцессорлық контроллер № 1 сорғыны қосады және технологиялық ерітіндіні №1 сыйымдылыққа айдайды. Бұл №2 сілтіленген рудасы бар ыдыс арқылы технологиялық ерітіндінің өздігінен ағатын қозғалысын жасауға мүмкіндік береді.

pH сенсорынан алынған мәліметтер негізінде микроконтроллер ерітіндінің қышқылдық деңгейін анықтайды және электролиз процестерін және №5 сыйымдылықтан реагент қосуды басқарады.

Лазер технологиялық ерітіндідегі еріген зат металл иондарына толқындық әсер ету үшін қолданылады.

1.2 Микропроцессорлық АБЖ моделінің технологиялық сыйымдылығы

Микропроцессорлық АБЖ физикалық моделінің негізі кедей кендерден металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесі №1 және №2 екі технологиялық сыйымдылық болып табылады. Технологиялық сыйымдылықтар мен электродтарды технологиялық сыйымдылықтарға орналастыру схемасы 11-суретте көрсетілген.



11-сурет – Электродтарды технологиялық ыдыстарға орналастыру схемасы

Контейнерлер байланыс линтөлімен қосылған. Мыс кені №1 оң жақ ыдысқа салынып, күкірт қышқылының ерітіндісі құйылады. Кедей кендерден металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесінде оның құрамының өзгеруін бақылау үшін сол жақ ыдысқа дистилденген су құйылады.

11-суретте төрт электрод бейнеленген. №1, №3, №4 нөмірлері бар электродтар №1 оң технологиялық сыйымдылыққа тікелей кенді массаға орнатылған. №2 Электрод №2 сол жақ технологиялық сыйымдылыққа орнатылған. Электрод материалы химиялық бейтарап графиттен таңдалады. №1 Электрод VT5 Транзисторы арқылы модельдің оң электрмен жабдықтау шинасына қосылады және оң зарядталған "анод" болып табылады. №2 Электрод R5 қосымша кедергісі арқылы модельдің минус электрлік қуат шинасына қосылады және теріс зарядталған "катод" болып табылады.

R5 резисторы № 1 және № 2 электродтар арасындағы электролиз процесінің тогын өлшеуге қызмет етеді. "Ом" заңы бойынша R5 резисторы электролиз процесінің тогын кернеудің төмендеуіне айналдырады:

$$U = I \times R5 \quad (3.1)$$

мұндағы: U – R5 резисторындағы кернеудің төмендеуі, вольт;
I-электролиз процесінің тогы, ампер;
R5-резистор, ом.

R5 резисторының мәні 1000 ом болып таңдалады. Осылайша, №1 және № 2 электродтар арасындағы электролиз процесінің тогы мильдік ампермен өлшенеді. Өлшеу "Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллерінің аналогты-цифрлық кірісі арқылы жүргізіледі.

№ 3 және № 4 электродтар ауыспалы потенциалдар айырымына жағдай жасау үшін қолданылады, бұл шаймалау процесін жеделдете отырып, кенді компоненттер молекулаларының электрлік ауырлық орталықтарыныңмещысуына әкеледі.

№ 3 және № 4 электродтар бағдарламалық код алгоритмі бойынша "Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллерінің сандық шығыстарымен басқарылатын VT1,VT2,VT3 және VT4 транзисторлары арқылы көпір схемасы бойынша қосылады.

1.3 "Arduino Mega 2560"микропроцессорлық контроллері

Микропроцессорлық АБЖ физикалық моделінің технологиялық сыйымдылығы кедей мыс кендерінен металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесі негіз болып табылады, яғни жүрек, ал ми - "Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллері. Ол Сенсорлардан технологиялық параметрлердің мәндерін есептейді және дисплейге шығарады, сонымен қатар мыс кенінен металды еріту және алу процесіне электрлік - физикалық әсер ететін құрылғыларға басқару командаларын шығарады. Осы негізгі міндеттерден басқа, "Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллері оператормен диалогты қамтамасыз етеді және интернет-сайтқа технологиялық процесті сипаттайтын телеметриялық деректерді жібереді. 12-суретте "Arduino Mega" микропроцессорлық контроллерінің суреті берілген.

"Arduino Mega 2560" микропроцессорлық контроллері atmega2560 микропроцессорында жүзеге асырылады. Контроллерде 54 сандық кіріс / шығыс (14 PWM шығысы ретінде пайдаланылады), 16 аналогтық кіріс (ADC бит: 10 бит), 4 UART сериялық порты, 16 МГц кварц генераторы, USB интерфейсі, қуат қосқышы, ICSP қосқышы және қайта жүктеу түймесі бар. Кіріс/шығыс арқылы тұрақты ток 40 мА аспайды. Контроллерде 256 КБ

флэш-жады (оның ішінде 8 КВ жүктеуші үшін қолданылады), 8 КВ жедел жады және 4 КВ тұрақты жады қолданылады.үшін оны компьютерге USB кабелі арқылы қосу керек немесе AC/DC адаптері немесе аккумулятор батареясы арқылы қуат беру керек.

Кернеу түрлендіргіші орталық түйреуіште оң полюсі бар 2.1 мм қосқыш арқылы қосылады. Батарея сымдары қуат қосқышының (POWER) Gnd және Vin сымдарына қосылады.

Платформа 7 Вольттан 12 Вольтқа дейінгі сыртқы қуатпен тұрақты жұмыс істейді.

2 Экономикалық бөлім

2.1 Зерттеу жұмысын жүргізуге жұмсалған шығындарды есептеу

Экономикалық бөлімде тәжірибе жасау кезіндегі зерттеуге кеткен шығындарды есептеу жүргізіледі. Тәжірибелік зерттеу кезінде 51 тәжірибе жүргізген болатынбыз.

Гидрометаллургиялық процесс түсті металдарды бөлу кезінде экономикалық және экологиялық жағдайында тиімді болып келеді. Мысты шаймалау ерітінділерін бөліп алу үшін экстракция процесі де тиімді болып табылады.

2.1.1 Ғылыми-зерттеу жұмысының жинақ қорын есептеу

Жинақ қорын (А) мына теңдеумен есептейді:

$$A = C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \quad (4.1)$$

мұндағы: C_n – жабдықтың бастапқы бағасы.

I_o - 1,082-ге тең, индексация болып табылады.

Енді, 3 айға құралған жинақ қоры соммасы:

$$A = 198\,000 \cdot 1,082 \cdot 0,33 = 70\,697,88 \text{ тг} \quad (4.2)$$

2.1.2 Зерттеудің экономикалық нәтижесін және рентабелдігін есептеу

Рентабелдігі 10 пайыз болған кезде, экономикалық нәтижесі құрылады:

$$\mathcal{E}_o = (3 + A) \cdot 0,1 \quad (4.3)$$

Бірінші жылында зерттеудің құны осылай болады және де төмендегі теңдеумен шығарылады:

$$\mathcal{E}_o = (54\,000,5 + 70\,697,88) \cdot 0,1 = 12\,469,838 \text{ тг}, \quad \mathcal{E}_1 = 3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e) \cdot (3/12) \quad (4.3)$$

Жұмыс құны мынаны құрайды:

$$\mathcal{E}_1 = 54\,000,5 + 197\,600 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1+0,1) \cdot (3/12) = 73\,403,1404 \text{ тг} \quad (4.4)$$

және өнеркәсіптегі 10 пайыздық тиімділігі төмендегідей:

$$\Delta \mathcal{E}_1 = [3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e) \cdot (3/12)] \cdot 0,1 \quad (4.5)$$

Бірінші жылы зерттеу кезіндегі 10 пайыздық толық құны келесідей:

$$\Delta \mathcal{E}_1 = [54000,5 + 197600 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1+0,1) \cdot (3/12)] \cdot 0,1 = 7340,3140 \text{ тг} \quad (4.6)$$

$$\mathcal{E}_o + \Delta \mathcal{E}_1 = 12\,469,838 + 7340,3140 = 19\,810,152 \text{ тг} \quad (4.7)$$

Сонымен, ғылыми-зерттеу жұмыстың зерттеу құнының екінші жылы мына теңдеумен анықталады:

$$\mathcal{E}_2 = 3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e)^2 \cdot (3/12) \quad (4.8)$$

$$\Delta \mathcal{E}_2 = 54000,5 + 197600 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1+0,1)^2 \cdot (3/12) = 75343,4044 \text{ тг} \quad (4.9)$$

Және де өнеркәсіптің 2-ші жылға проценттік тиімділігін қарайық:

$$\Delta \mathcal{E}_2 = [3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e)^2 \cdot (3/12)] \cdot 0,1 \quad (4.10)$$

$$\Delta \mathcal{E}_2 = [54000,5 + 197600 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1+0,1)^2] \cdot 0,1 = 7534,34 \text{ тг} \quad (4.11)$$

2-ші жылда зерттеудің 10 пайыздық толық құны:

$$\mathcal{E}_o + \Delta \mathcal{E}_2 = 12\,469,838 + 7534,34 = 20\,004,178 \text{ тг} \quad (4.12)$$

Ғылыми-зерттеу жұмысының рентабелділігі 10 % болғандағы 3-ші жылғы экономикалық тиімділігі төмендегідей анықталады:

$$\mathcal{E}_3 = 3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e) \cdot (3/12) \quad (3.7) \quad \Delta \mathcal{E}_3 = [3 + C_n \cdot I_o \cdot 0,33 \cdot (1+e)^3 \cdot (3/12)] \cdot 0,1 \quad (4.13)$$

$$\Delta \mathcal{E}_3 = [54000,5 + 197600 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1+0,1)^3] \cdot 0,1 = 7747,76 \text{ тг} \quad (4.14)$$

2-ші жылда 10 % зерттеудің толық құны:

$$\mathcal{E}_o + \Delta \mathcal{E}_3 = 12\,469,838 + 7747,76 = 20\,217,598 \text{ тг} \quad (4.15)$$

Мына формуламен өнім кезіндегі жобаның сатып алу мерзімін анықтаймыз:

$$T = \frac{K}{Z} \quad (4.16)$$

мұндағы: K – бір уақытылы шығындар;
 Z – зерттеуге кеткен жалпы шығындар.

$$T = 197\,600 / 54\,000,5 \cdot 12 = 0,3 \text{ жыл} \quad (4.17)$$

Сонымен, жобаның өтелу мерзімі 0,3 жыл

3 Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау

Диссертациялық жұмыстың зерттеу жұмыстары негізінен Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің «Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасындағы зертханасында жасалды. Қауіпсіздік техникасы зертхана меңгерушісінің рұқсатымен іске асырылады. Зертхана меңгерушісі кәсіпорында еңбекті қорғаудың толығымен жауапты маман болып табылады.

Жұмыс жүргізілген зертхана қауіпсіздіктің барлық талаптарына жауап берді, зертханада сору және сору желдетуі бар, күндізгі жарық 4 үлкен терезенің болуына байланысты, кешке – флуоресцентті шамдардың көмегімен қамтамасыз етіледі, олардың саны зерттеу жүргізуге жеткілікті. Жабдық жарамды күйде және функционалды мақсаты бойынша дипломдық жұмыс тақырыбына сәйкес келеді.

Зерттеулерді орындамас бұрын магистранттар, студенттер мен қызметкерлер қауіпсіздік техникасы бойынша кіріспе және ағымдағы нұсқаулықтардан өтеді. Содан кейін ғана электр тогымен, химиялық реактивтермен, электр жылыту жабдықтарымен жұмыс істеуге рұқсат етіледі. Осы зерттеулерді орындау кезінде жеке қорғаныс құралдары болды: жұмысшыны киім мен теріге химиялық реактивтердің түсуінен қорғауға арналған мақта халат, қол терісін қорғауға арналған резеңке қолғаптар, су ерітінділерінің сынамаларын алуға арналған резеңке алмұрттар, қыздырылған заттармен жұмыс істеуге арналған қысқыштар.

3.1 Қауіпті және зиянды өндірістік факторларды талдау

Бұл жұмысты орындау кезінде келесі өндірістік жарақаттар алуға болады: қышқыл ерітінділерімен, темір сульфатының ерітіндісімен жұмыс істеу кезінде химиялық күйіктер мен уланулар алу және ақаулы электр жабдықтарымен жанасу кезінде электр тогының соғуы.

Кәсіптік аурулардың алдын алу үшін зиянды заттардың шекті рұқсат етілген концентрациясын белгілеу үлкен маңызға ие. ГОСТ 12.1.005-2004 сәйкес қарастырылатын жұмыс аймағының ауасындағы зиянды заттардың шекті рұқсат етілген концентрациясы жұмысшылардың тұрақты болатын орны орналасқан деңгейден немесе алаңнан биіктігі 2 метрге дейінгі кеңістік болады.

Өртке қарсы іс-шаралар. Зертханада өртті сөндіруге қажетті барлық құралдар бар: өрт сөндіргіштер құм. Қолданыстағы сантехникалық раковиналар мен гидранттарға қол жетімділік қамтамасыз етілген. Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ-да мынадай ұйымдастырушылық өртке қарсы іс-шаралар қолданылады: темекі шегуге тыйым салу, ашық отты

пайдалануға тыйым салу, адамдар мен мүлікті үй-жайлардан эвакуациялау жоспарларын әзірлеу, персоналды өрт қауіпсіздігі шараларына оқыту.

Өрт туындаған кезде желдету мен электр аспаптарын өшіріп, үй-жайға жанғыш газдар мен оттегінің берілуін тоқтатуды қамтамасыз ету, үй-жайдан жанғыш заттарды, бағалы қағаздар мен жабдықтарды алып тастау; 101 телефоны бойынша өрт күзетіне дереу хабарлау; барлық шараларды қабылдаумен бір мезгілде қолда бар алғашқы өрт сөндіру құралдарымен өртті жоюға кірісу қажет.

Химиялық реактивтермен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету. Улануды тудыруы мүмкін заттар улы болып табылады. Улы заттар ағзаға үш жолмен енеді: тыныс алу жолдары арқылы, ас қорыту жолдары арқылы және тері арқылы. Желдету қосылған кезде сорғышта жұмыс істеу арқылы олардың енуіне жол бермеуге болады. Каустикалық ерітінділер мен қатты қалдықтар арнайы контейнерлерге жиналды, содан кейін олар бейтараптандырылды. Қышқылдармен жұмыс істеу кезінде тиісті ережелер сақталды. Пипеткадағы ерітінділер арнайы алмұрттың көмегімен алынды.

Электр аспаптарымен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздікті қамтамасыз ету. Электр жабдықтарымен қауіпсіз жұмыс оны дайындау мен пайдаланудың мынадай қағидалары сақталған кезде қамтамасыз етілуі мүмкін:

– химиялық зертханаларда электр жабдығының құрылысы мен пайдалану шарттары электр қондырғыларын орнатудың қолданыстағы ережелерінің талаптарына сәйкес келуі тиіс;

– химия кабинетінің (зертханалық) электр аспаптарын қоректендіру қорғаныс-ажырату құрылғысы арқылы электр кірісіне қосылған бөлу трансформаторлары бар қалқаннан жүзеге асырылуы тиіс;

– химиялық зертханалар өнеркәсіптік өндіріспен жабдықталуы тиіс. Үйде жасалған құрылғыларды пайдалануға тыйым салынады;

– зертханалық үстелдерге айнаымалы ток кернеуін 42 В-тан жоғары және тұрақты – 110 В-тан жоғары беруге тыйым салынады;

– Электр аспаптарының барлық ток өткізгіш элементтері кездейсоқ жанасудан сенімді қорғалуы тиіс;

– плакаттарды ілу үшін ажыратқыштарды, штепсельдік розеткаларды пайдалануға тыйым салынады;

– электр жылыту аспаптарын пайдалану кезінде олардың орнатылуы тез тұтанатын заттардың, материалдардың, заттар мен конструкциялардың тікелей жақындығын болдырмайтындығына көз жеткізу қажет;

– ақаулы электр аспаптары мен қондырғыларында жұмыс істеуге тыйым салынады. Сымдарды оқшаулаудағы барлық ақаулар, штепсельдік штепсельдердің, розеткалардың және т.б. ақаулар, сондай-ақ нөлдеу туралы әкімшілікке дереу хабарлау керек. Барлық ақауларды білікті маман жоюы керек.

ҚОРЫТЫНДЫ

Әдеби шолуда көрсеткендей кедей мыс концентраттарын пирометаллургиялық әдістермен қатар гидрометаллургиялық технологиямен де өңдеуге болатындығы белгілі. Зерттеу барысында Жезқазғандық кедей мыс концентратының құрамы анықталды, соның ішіндегі мыстың мөлшері 9,89 % құрайтындығы және мыстың негізгі минералдары болып – халькопирит, халькозин, борнит және пирит болатындығы анықталды.

Пурбэ диаграммалары бойынша температура ұлғайған сайын мыстың еру интервалы күкірт қышқылы және азот қышқылы жағдайларында да азаяды, яғни, 20 °С температура кезінде екі қышқыл жағдайында да мыстың еру интервалы рН 0-4 дейін, ал 90 °С температура кезінде бұл көрсеткіш рН 0-2,8 дейін азаятындығы анықталды. Жоғары температура жүйеде рН 2,8-14 аралығында тотыққан конденсацияланған фазалардың түзілуіне әкеледі.

Кедей концентрат құрамындағы негізгі минералдардың азот және күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеу нәтижелерін, яғни стандартты Гиббс энергиясы мәндерін салыстыру концентраттағы барлық минералдардың азот қышқылымен әрекеттесуі 20 - 90 °С температура аралығында өздігінен жүру мүмкіндігін және Гиббс энергия мәндері күкірт қышқылымен салыстырғанда әлдеқайда төмен екенін көрсетті. Бұл мыс концентратын шаймалау үшін тиімді реагент ретінде азот қышқылын қолданудың артықшылығын білдіреді.

Сонымен қатар, бұл диссертациялық жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау барысында азот қышқылды HNO_3 ерітіндіден мысты экстракциямен бөліп алу процесі LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерімен жүргізілді. Нәтижесінде, нитратты ерітіндіден мысты бөліп алу кезінде LIX984N және LIX860-1 барлық экстрагенттер үшін рН мәні 0 - 2,5 аралығында таралу коэффициенті аз ғана өзгерді. Ал 2,5 - 3,5 аралығында максималды мәнге жетті. LIX984N және LIX860-1 барлық экстрагенттер үшін ерітіндінің рН мәні 2,5 - 3,5 дейін таралу коэффициенті өте қатты өзгеріске түсті.

Резэкстракция кезінде келтірілген мәндер бойынша LIX984N экстрагентінің мысты резэкстракциялау дәрежесі жоғарырақ екенін көруге болады. LIX984N және LIX860-1 экстрагенттер арқылы, яғни экстракция және резэкстракция процестері арқылы селективті бөліну дәрежелерін есептеу LIX984N және LIX860-1 экстрагенттерінің мысты экстракциямен бөліп алу үшін тиімді реагенттер болып табылады.

Магистрлік диссертацияның соңында өзекті мәселеге айналған кедей мыс кендерін шаймалаудың технологиялық процесстерін автоматтандыру жұмыстары қарастылды. Жұмыста келесі нәтижелер алынды:

– гидрометаллургиялық технологиялық процестерді бақылау және басқару;

- құрылымды таңдау, негіздеу және әзірлеу жүргізілді;
- кедей мыс кендерінен металдардың ұсақ кенді бөлшектерін еріту және алу процесі арқылы микропроцессорлық АБЖ функционалдық схемасын әзірленді;
- Микропроцессорлық АБЖ моделінің технологиялық сыйымдылығы және «Arduino Mega 2560» микропроцессорлық контроллері қарастырылды;

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Набойченко Б. Б., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Metallurgia, 1974. – 272 с.
- 2 Калабин А.М. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием и другими геотехнологическими методами. – М.: Атомиздат, 1981. – 304 с.
- 3 Малинина Е.А. Использование бактериально-химического выщелачивания металлов из руд и концентратов // Цветные металлы. – 1988. - № 3. – С. 31-33.
- 4 Мечев В.В., Бочаров В.А., Рыскин М.Я. Совершенствование существующих и создание новых комбинированных прорывных технологий на основе сочетания обогатительных и химико-металлургических методов // Науч. тр. института "Гинцветмет". – М.: Гинцветмет, 1990. - С. 4-19.
- 5 Бочаров В.А., Херсонская И.И., Агафонова Г.С. и др. Совершенствование технологии обогащения и повышения комплексности использования сульфидных медно-цинковых руд // Цветные металлы. - 1997. - № 2. - С. 8-11.
- 6 Халезов Б.Д., Абакумов В.В., Павличенко Г.А. и др. Интенсификация подземного выщелачивания руд // Повышение комплексности использования сырья при переработке руд цветных металлов: Сб. науч. тр. ин-та "Унипромедь". - Свердловск, 1988. - С. 71-77.
- 7 Крушкол О.Б., Павличенко Г.А., Абакумов В.В. О геотехнологической переработке руд Маукского месторождения // Рациональные технологии переработки руд цветных металлов: Сб. науч. тр. ин-та "Унипромедь". Свердловск, 1990. - С. 96-101
- 8 Сұлтанбаева А.Б., Акпанбаев Р.С., Усольцева Г.А., Баймаханова С. Влияние технологических параметров на выщелачивание меди из сульфидных концентратов. / Труды Международной научно-практической конференции «Подготовка инженерных кадров в контексте глобальных вызовов XXI века» – Т.2.– 12 апреля 2013 г. – Алматы: КазНТУ, 2013. – С. 454-457.
- 9 Букетова А.Е., Табылганова А.Н. Получение меди высокой чистоты из медно-хлорных кеков // Промышленность Казахстана. – 2009. – №2(53). - С. 42-44.
- 10 Набойченко С.С. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. - 940 с
- 11 Набойченко С.С., Цогтхангай Д. Гидротермальная переработка халькозинового концентрата с использованием автоклавного окислительного выщелачивания // Известия вузов. Цветная металлургия. -1983. - № 1. - С.
- 12 Халезов Б.Д., Шурыгин Ю.А. и другие. Выщелачивание меди из руд Жезказганского месторождения. – Алма-Ата: Наука, 1976. – 178 с.
- 13 Набойченко С.С., Доржпуров М. Автоклавное серноокислительное выщелачивание халькозинового концентрата месторождения Эрденет // Изв.

- вузов. Цветная металлургия. - 1982. - № 6. - С. 29-31.
- 14 Алиев И.И. Электротехнический справочник. Т.1. – М.: ИП РадиоСофт, 2006. – С. 246
- 15 Медь. – Электронный ресурс: [https://ru.wikipedia.org/wiki/ Медь](https://ru.wikipedia.org/wiki/Медь) Дата обращения к сайту - 18.01.2021
- 16 Свойства меди. - Электронный ресурс: <http://www.alhimikov.net/Медь> Дата обращения к сайту - 18.02.2021
- 17 Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Пашков Д.Г., Аммиачная гидрометаллургия. – Новосибирск: Наука, 2001. – 196 с.
- 18 Почти вся необработанная медь и медные сплавы уходят на экспорт // Первый евразийский деловой журнал «Бизнес-мир. Казахстан». – Электронный ресурс: <https://businessmir.kz/2020/03/18/pochti-vsya-neobrabotannaya-medmednye-splavy-uhodyat-na-eksport/> Дата обращения к сайту - 18.01.2021.
- 19 Категория: Месторождения меди в Казахстане. – Электронный ресурс: https://ru.wikipedia.org/wiki/Категория:Месторождения_меди_Казахстана Дата обращения к сайту - 23.01.2021
- 20 Mamyrbayeva, K.K., Guseinova, G.Z., Luganov, V.A. (2016). Hydrometallurgical processing of Bozshakol (Kazakhstan) deposit mixed ore // IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress, 2016-September
- 21 [Mokmeli M.](#), [Parizi M.T.](#) (2022). Low-grade chalcopyrite ore, heap leaching or smelting recovery route// Hydrometallurgy
- 22 Dreisinger, D. (May 2004). New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates. Engineering and Mining Journal; Vol.532-35.
- 23 Zakharyan S. V. (2019) Research and development of hydrometallurgical technology for processing poor copper-sulfide raw materials of the Zhezkangan region with extraction of copper and related valuable components by sorption method (Doctoral dissertation). "Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin" (in Russ.).
- 24 Harvery W.W., Dudas F.O. (1977). Hydrochloric acid leach process for copper concentrates. (pp. 46-57).
- 25 Smirnov V. I. (1947). Hydrometallurgy of copper. — М. : Metallurgizdat,. — 160 p. (in Russ.)
- 26 Dreisinger D. (2019). New developments in hydrometallurgical copper ore and concentrate leaching. Vancouver, Canada.
- 27 Ghomi M.A.; Mozammel M.; Moghanni, H.; Shahkar, L.(2019). Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. Hydrometallurgy, 189, 105120.
- 28 Schlesinger M.; King M.; Sole K.; Davenport W. Extractive Metallurgy of Copper, 5th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; ISBN 9780080967899
- 29 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. (2016). Nitric acid leaching of copper-zinc sulfide industrial products / Metallurg.– pp. 94-97. (in Russ.)

30 Бейсембаев, Б. Б. Способ подземного, кучного выщелачивания медных руд / Б. Б. Бейсембаев, М. Ж. Жанасов, Б. К. Кенжалиев // Тезисы докладов научно-технического совещания «Процессы вскрытия, химического обогащения и выщелачивания трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов». – 1987. – С. 7.

31 Чучалин, Л. К. Сорбционное извлечение ценных компонентов из растворов геотехнологического происхождения на Садонском СЦК / Л. К. Чучалин, А. М. Копанев, Н. А. Драгавцева [и др.] // Тезисы докладов научно-технического совещания «Процессы вскрытия, химического обогащения и выщелачивания трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов». – 1987. – С. 5-

32 Чучалин, Л. К. О кондиционировании мышьяковистых медных концентратов с использованием окислительного бактериального вскрытия / Л. К. Чучалин, Л. Н. Ципулина, С, Я. Долотова // Тезисы докладов научно-технического совещания «Процессы вскрытия, химического обогащения и выщелачивания трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов». – 1987. – С. 9.

33 Жанасов, М. Ж. Интенсификация выщелачивания сульфидных медных руд / М. Ж. Жанасов, Б. Б. Бейсембаев, Б. К. Кенжалиев // Тезисы докладов научно-технического совещания «Процессы вскрытия, химического обогащения и выщелачивания трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов». – 1987. – С. 90.

34 Modeling and optimizing bacterial leaching process parameters to increase copper extraction from a low-grade ore

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687512000854>

35 Bacterial leaching of critical metal values from Polish copper metallurgical slags using *Acidithiobacillus thiooxidans*

[https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479719301835?](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479719301835?via%3Dihub)
via%3Dihub

36 «Leaching of a copper flotation concentrate with ammonium persulfate in an autoclave system» M. Deniz Turan, H. Soner Altundoğan International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 2014

37 Autoclave Ammonia Leaching of Silver from Low-Grade Copper Concentrates

K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, S. S. Naboichenko, L. M. Karimova, S. V. Zakhar'yan *Metallurgist* 2018

38 Autoclave Leaching of Arsenic from Copper Concentrate and Matte V. I. Neustroev, K. A. Karimov, S. S. Naboichenko, A. A. Kovyazin *Metallurgist* 2015

39 Цогтхангай, Д. Кинетические закономерности выщелачивания медных концентратов азотной кислотой / Д. Цогтхангай, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова, С. С. Набойченко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 8-12.

40 Knutton, S. Copper – the enduring metall / S. Knutton // Education in Chemistry. – 1986. – Vol. 23. – № 5. – P. 135-137.

41 Рогожников, Д. А. Комплексная гидрометаллургическая переработка многокомпонентных сульфидных промпродуктов : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Рогожников Денис Александрович ; Уральский федеральный университет. – Екатеринбург, 2013. – 23 с

42 . Amore, M. Past, present and future of solvent extraction of copper / M. Amore, K. Severs, R. Volzev // Miner. Process and Extr. Met. Pap. Int. Conf. Kunning. – 1984. – P. 261-273

43 Гиндин, Ж. М. Экстракционные процессы и их применение / Ж. М. Гиндин. – Москва : Наука, 1984. – 144 с.

44 Петров, Г. В. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / Г. В. Петров, А. Я. Бодуэн, Б. С. Иванов, М. А. Серебряков // Цветные металлы. – 2016. – №10. – С.23–28

45 Guo-dong Zhao, Q. Liuc - Leaching of copper from tailings using ammonia/ammonium chloride solution and its dynamics - *International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control* 2010

46 Ammonia Leaching of Tailings from A Copper Mine Liu Qing 2004

47 Chin-Jung Chang, J. C. Liu - Feasibility of copper leaching from an industrial sludge using ammonia solutions - 1998

48 J. Dutrizac «Ammoniacal Percolation Leaching of Copper Ores»- 1981

49 Shenghua Yin, Leiming Wang, Aixiang Wu, Eugie Kabwe, Xun Chen, Rongfu Yan «Copper recycle from sulfide tailings using combined leaching of ammonia solution and alkaline bacteria» *Journal of Cleaner Production* 2018

50 T. Shibasaki, N. Hasegawa Combined hydrometallurgical treatment of copper smelter dust and lead smelter copper dross – 1992

51 Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution Eun-Young Kim, Min-seuk Kim, Jae-chun Lee, Jinki Jeong, Banshi Dhar Pandey 2011

52 Henric Lassesson, K. K. Fedje, B. Steenari - Leaching for recovery of copper from municipal solid waste incineration fly ash: Influence of ash properties and metal *Waste Management Research* 2014

53 M. Panayotova "COPPER RECOVERY FROM LOW GRADE ORES, CONCENTRATES AND TECHNOGENIC WASTE BY AMMONIA LEACHING - AN OLD IDEA WITH PROMISING FUTURE" - Journal scientific and applied research 2017

54 "Investigating of a Low-Grade Copper Concentrate Desilication by Alkali Pressure Leaching" A. Shoppert, I. Loginova, V.N. Pismak - Materials Science Forum 2019

55 «Novel Method for Comprehensive Processing of Low-Grade Copper Concentrate» - A. Shoppert, L. Karimova, D. V. Zakharyan - Solid State Phenomena 2018

56 Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук Захарьян Семен Владимирович «ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО МЕДНО-СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЖЕЗКАЗГАНСКОГО РЕГИОНА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕДИ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ» – Metallurgia черных, цветных и редких металлов

57 Выщелачивание бедных медных руд: пример месторождения «Краку Бугареску-Цементация» (Восточная Сербия) Д. Богданович, Д. Станкович, С. М. Трумич, В. Антич, З. Трумич 2016 год

58 Cupric and Chloride Ions: Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Low Chloride Concentration Media C. M. - Torres. Y. Ghorbani, Pía C, Hernández F Justel, Matias I. Aravena, O. Herreros . Journal Minerals – 2019

59 «Chalcopyrite concentrate leaching with biologically produced ferric sulphate». P H-M Kinnunen, S Heimala, M-L Riekkola-Vanhanen, J A Puhakka *Bioresource technology* 2006

60 «Molecular study of concentrated copper pollutant with a compost». Yu-Ling Wei, Ya-Chun Lee, Yaw-Wen Yang, Jyh-Fu Lee *Chemosphere*. 2004

61 «Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte» Ozge Adan Gök, Corby G. Anderson 2013

62 Kunda W., Mackiv V. N. – «Canad. J. Chem. Engng.», 1961, v. 39, № 6, p. 260-264

63 Ивановский, М. Д. Изучение сорбции меди из сильноокислых растворов на амфолите АНКБ-2 / М. Д. Ивановский, Г. В. Сидельникова, В. С. Стрижко, С. А. Амарян // Первая Всесоюзная конференция по гидрометаллургии. Тезисы докладов. – 1974. – С. 102.

64 . Голдобина, В. А. Особенности сорбции меди на ионитах с различными функциональными группами / В. А. Голдобина, Б. Н. Ласкорин, Н. Г. Жукова, О. П. Полякова // Первая Всесоюзная конференция по гидрометаллургии. Тезисы докладов. – 1974. – С. 106-107.

65 Логвиненко, И. А. Физико-химические основы разделения ионов тяжелых цветных металлов амфолитами / И. А. Логвиненко, М. Ф. Шереметьев, А. К. Халимова [и др.] // Первая Всесоюзная конференция по гидрометаллургии. Тезисы докладов. – 1974. – С. 107-108

66 Балакин, В. М. Новые комплексообразующие иониты для селективного извлечения цветных, редких и благородных металлов из растворов и пульп / В. М. Балакин, С. М. Балакин, Ю. И. Литвинец [и др.] // Первая Всесоюзная конференция по гидрометаллургии. Тезисы докладов. – 1974. – С. 110-111

67 Simultaneous extraction of nickel, copper, and cobalt from low-grade nickel matte by oxidative sulfation roasting-water leaching process

Tengfei Xiao , Wenning Mu, Shuangzhi shi, Haixia Xin, Xueqing Xu, Hao Cheng, Shaohua Luo, [Yuchun Zhai Minerals Engineering Volume 174](#), 1 December 2021, 107254

68 Ягодин, Г. А. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов [и др.]. – Москва : Химия, 1981. – 400 с.

69 Amore, M. Past, present and future of solvent extraction of copper / M. Amore, K. Severs, R. Volzev // Miner. Process and Extr. Met. Pap. Int. Conf. Kunning. – 1984. – P. 261-273.

70 Kolaric, Z. Separation potencial of solvent extraction in the recovery of metals / Z. Kolaric // 1st International conference. Separation Science and Technology. – 1986. – P. 241-257.

71 Гиндин, Ж. М. Экстракционные процессы и их применение / Ж. М. Гиндин. – Москва : Наука, 1984. – 144 с.

72 The deleterious role of gangue mineralogy in copper extraction: A case study of poor recovery in leaching low-grade Cu ores <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292724000891>

73 Медведев, А.С. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов / А. С. Медведев, А. Хамхаш // Технология металлов. – 2007. – №3. – С. 2-7.

74 Мартиросян, В. А. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции / В. А. Мартиросян, Ю. О. Лисовская, М. Э. Сасунцян // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7

75 Extraction of copper from bacterial leach liquor of a low grade chalcopyrite test heap using LIX 984N-C <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X12000813>

76 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. (2016). Nitric acid leaching of copper-zinc sulfide industrial products / Metallurg.– pp. 94-97. (in Russ.)

77 Tsogthangai D., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S., Naboichenko S. S. (2011). Kinetic patterns of leaching of copper concentrates with nitric acid // News of universities. Non-ferrous metallurgy. 8-12.

78 «LEACHING KINETICS OF COPPER FROM CHALCOPYRITE CONCENTRATE IN NITROUS-SULFURIC ACID» Ozge Gök, C. Anderson, Gorkem Cicekli, E. I. Cocen – 2014

79 The selective leaching of copper from a gold copper concentrate in glycine solutions E. A. Oraby, Jacques Eksteen – 2014

80 «Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process» R. Romero, A. Mazuelos, L. Palencia, F. Carranza 2003

81 Головкин Ф.П. и др. Автоматизированная система управления технологическим процессом цеха выщелачивания. //«Национальная металлургия», №3, 2003. С. 40-38.

82 Автоматизация технологического процесса выщелачивания в электролитном производстве цинка, Головки Федор Павлович: Дис. канд. техн. наук : 05.13.06 Челябинск, 2005 147 с. РГБ ОД, 61:05-5/2986

83 Импульсный электролиз, Костин Н.А. и др., Киев, 1989г. -159с

84 Прикладная электрохимия, под ред. А. Л. Ротиняна, 3 изд., Л., 1974.

85 Вольтамперометрические методы анализа: Метод. указ.к лаб. работам /; Сост. Б.М. Стифатов, В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая. Самара, Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 20 с

86 К вопросу о возможности применения ультразвука в процессах обогащения полезных ископаемых, Кириллов О.Д. // Физика и физико-химический анализ: Сб. тр. МИЦМИЗ. 1957. №30. Вып. 1

87 Инактивация ферментов ультрафиолетовым облучением, Владимиров Ю. А. // Соровский Образовательный Журнал. 2001. т. 7, № 2. С. 20—27.

Қосымша А. Зерттеу тақырыбы бойынша мақаланың бедері

УДК

Кедей концентраттардан мысты шаймалаудың термодинамикалық негіздемесі

Еламан Г.Р. , Мамырбаева К.К. , Тулепбергенов А. К. , Куандыкова А.Н. 

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қ.

Тау-кен ісі институты, Қазақстан, Алматы қ.

g.elaman@satbayev.university

Аңдатпа. Қазіргі таңда Жезқазған кен орынында бай мыс кендерінің мөлшерінің азаюына байланысты құрамында 10 % дейін мыс бар кедей мыс концентраттары өндіріске тартылуда. Кедей мыс концентратын пирометаллургиялық өңдеу экономикалық тұрғыдан тиімсіз болғандықтан, аталған шикізатты өңдеу үшін гидрометаллургиялық өңдеу технологиясы қарастырылып, қолға алынуда.

Зерттеу объектісі болып Жезқазған кен орынында өндірілген кедей мыс концентраты табылды. Зерттеу мақсаты - HSC Chemistry 5 бағдарламасы көмегімен термодинамикалық талдау жүргізу арқылы кедей мыс концентратын шаймалау реагентін таңдау.

Физика-химиялық талдау нәтижесінде кедей концентрат құрамында мыс 9,89 % және темір 6,93 % құрайтындығы және негізінен мыс пен темір сульфидті минералдар түрінде кездесетіндігі анықталды.

Шаймалаушы реагенттер негізінде күкірт және азот қышқылдары таңдап алынып, мыс және темір құрамды жүйелерге 20-90 °С температураларындағы Пурбэ диаграммалары тұрғызылды. Кедей концентрат құрамындағы негізгі минералдардың азот және күкірт қышқылдарымен өзара әрекеттесу реакцияларының 20-90 °С температураларындағы Гиббс энергиялары есептелді. Есептелген нәтижелер мыстың кедей концентратын шаймалау үшін азот қышқылының тиімді екендігін көрсетті.

Түйін сөздер: Мыс, кедей концентрат, азот қышқылы, күкірт қышқылы, шаймалау, HSC Chemistry 5 бағдарламасы, термодинамикалық талдау.

Кіріспе

Көптеген жылдар бойы мыс әлем бойынша ең көп сұранысқа ие түсті металдардың бірі болып табылады. Мыс таза түрінде де, қорытпалармен де бірге көптеген өнеркәсіптік салаларда қолданылады. Соның ішінде ең көп бөлігі электротехника саласында, содан кейін машина жасау, химия өнеркәсібі, құрылыс, медицина және т.б. салаларда кеңінен қолданыс тапқан.

Мыс өндірісі Қазақстанның түсті металлургиясында жетекші орын алады, еліміздегі расталған қоры әлемнің 6 % көлемінде немесе 37 миллион тоннаға бағаланады. Бұл көрсеткіш бойынша мемлекетіміз Чили, Индонезия және АҚШ кейінгі 4 орынды алады. Мыстың баланстық қорларының негізгі көлемі Шығыс және Орталық Қазақстанда шоғырланған. Бұл ретте кендердің басым бөлігі мыстың кедей порфирлі кен орындары болып табылады [1].

Мыс өндіру кезінде пирометаллургиялық әдіс осы металдың әлемдік өндірісінің шамамен 80 % бөлігін, қалған 20 % бөлігін гидрометаллургиялық әдіс құрайды [2].

Кендегі металдардың құрамына, минералдардың физика-химиялық қасиеттеріне, кен орнының қуаттылығына, тау-кен геологиялық және климаттық жағдайларға байланысты мыс кендері мен концентраттарын өңдеудің

гидрометаллургиялық тәсілдері агитациялық, автоклавтық, перколяциялық, жерасты және үймелі шаймалау арқылы жүзеге асырылады [3]. Үйінді шаймалау әдісі мыс шикізаты үшін ең тиімді болып табылады, өйткені ол байытылмайтын ескі және тотыққан жаңа кен орындарының үйінділерін қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Химиялық әдістерден басқа, құрамында 0,3 - 0,5 % Cu бар төмен сұрыпты сульфидті кендер үшін бактериялық шаймалау әдісі қолданылады [4].

Гидрометаллургиялық өңдеу кезінде ең басты мәселе болып мыстың кендегі минералдарының түрлеріне қарай шаймалау реагентін немесе олардың қоспасын таңдау табылады. Мысты кеннен шаймалау үшін: 1) тотыққан кендерге - сұйылтылған күкірт қышқылы, 2) аралас кендер үшін - күкірт қышқылы мен мыс сульфидтерінің тотықтырғышы ретінде үш валентті темір тұздарының ерітінділері (әсіресе сульфат), 3) тотыққан кендерге - аммоний карбонаты ерітіндісі, 4) аралас кендерге - тұз, азот және концентрлі күкірт қышқылдары, 5) үш валентті темір мен екі валентті мыстың хлоридті ерітінділері, 6) автоклавтарда - минералды қышқыл мен сульфидтерді сульфаттарға дейін тотықтырғыш ретінде оттегі қолданылады [5].

Мысты еріту үшін ең көп таралған еріткіштер - күкірт қышқылдар, сілтілі және цианидті ерітінділер. Ал тұз қышқылы агрессивті еріткіштерге жатады, сондықтан мыспен бірге ерітіндіге шаймалау кезінде ілеспе қоспалар да ауысады, бұл оларды кейінгі өңдеуді нашарлатады, сонымен қатар тұз қышқылын қолдану өте қымбат және оны қайта қалпына келтіру қиын [6]. *Күкірт қышқылы* - мыс гидрометаллургиясындағы ең көп таралған өнеркәсіптік еріткіш. Күкірт қышқылының едәуір бөлігін ерітінділерден мыс тұндыру процесінде бірқатар жолдармен қалпына келтіруге болады [7].

Аммиак ерітінділері кендегі негізгі тау жыныстарын құрайтын минералдардың мөлшері жоғарылаған кезде оксидті немесе элементтік мысты селективті түрде ерітеді. Аммиак ерітінділерінің жоғары бу қысымы және олардың ауадағы құрамына қойылатын қатаң талаптар (ШПК - 20 мг/ м³) оларды үймелі шаймалау кезінде кеңінен қолдануға жол бермейді [1].

Цианидті ерітінділер жоғары ұйттылығына (ШПК - 0,3 мг/м³) және үлкен шығындылығына (1 салмақ бірліктегі мыс оксидіне 3,5 салмақ бірлікте NaCN жұмсалады) байланысты мыс гидрометаллургиясында кеңінен қолданылмайды [2].

Кенде қышқылды көп қажет ететін компоненттер (карбонаттар) болған кезде қышқылды шаймалау әдісі көбінесе қолайсыз, сондықтан органикалық еріткіштермен шаймалау әдісі ұсынылады [8]. Сульфидті мыс кендерін қышқыл ерітінділермен шаймалау процестерін күшейту үшін әр түрлі қоспаларды: темір (III) мен аммонийлі күкірт және азот қышқылының тұздары, фтор иондары, беттік белсенді заттар, оттегі, озон, натрий хлориді, сілтілі және сілтілі жер металдарының нитраттары мен хлоридтерін енгізу ұсынылады. Олар мысты шаймалау процесін жылдамдатады және күкірт қышқылының шығынын азайтады [9].

Мыстың кендерінде негізінен өндірістік маңызы бар келесідей минералдар болады: малахит, азурит, куприт (тотыққан минералдар); халькопирит, ковеллин и т.б. (сульфидті минералдары). Соның ішінде мыс концентраттарының басым минералы болып халькопирит табылады. Халькопирит - құрамында мыс бар ең көп таралған минерал, ол әлемдегі мыс кен орындарының шамамен 70% құрайды. Қазіргі уақытта халькопириттен мыс өндірудің негізгі әдісі пирометаллургия болып табылады, бірақ бұл тек мысқа бай шикізат үшін экономикалық тұрғыдан тиімді. Сонымен қатар, SO₂ шығарындылары экологиялық проблемаларды тудыруы мүмкін. Ал, гидрометаллургия - халькопириттен мысты бөліп алудың балама әдісі.

Соңғы уақытта бұл әдісті шығындарының төмендеуіне байланысты концентрациясы төмен мыс кендеріне қолдануға болады [11].

Әдеби шолу көрсеткендей, кеннің құрамындағы мыс минералдарының түріне қарай мысты шаймалау әр кен орындары мен өндіріс орындарында әртүрлі еріткіштермен және тәсілдермен жүргізіледі.

Қазіргі уақытта Жезқазған мыс кен орны "Қазақмыс корпорациясы" ЖШС негізгі шикізат базасы болып табылады. Соңғы 85 жылда Жезқазған кен орнының жер қойнауынан 1 млрд. тоннадан астам кен алынды, бұл қорлардың жалпы санының 75% көлемін құрайды. Кен орнын қарқынды пайдаланудың онжылдықтарының салдары жұмыс істеп тұрған кеніштердің шикізат базасының сандық және сапалық сарқылуы болып табылады [5]. Жезқазған кен орнының шикізат базасын толықтыру мақсатында бұрын өндіріске тартылмаған құрамында мыс бар келесідей шикізаттың барлық түрлері қаралды: баланстан тыс және кедей сульфидті кендер; байыту өндірісінің сульфидті қалдықтары; тотыққан және аралас кендер.

Қазіргі уақытта Жезқазған кен орынында бай мыс кендерінің сарқылуына байланысты құрамында 10 % дейін мыс бар кедей мыс концентраттары өндіріске тартылуда. Концентраттың бұл түрін пирометаллургиялық өңдеу экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Осыған байланысты бұл шикізатты өңдеу үшін гидрометаллургиялық өңдеу технологиясын қолдану қажеттілігі және осы бағытта зерттеулер жүргізу туындап отыр.

Біздің зерттеуіміздің мақсаты - HSC Chemistry 5 бағдарламасын қолдана отырып, Жезқазған кедей концентратынан мысты азот және күкірт қышқылдарымен шаймалауға термодинамикалық талдау жүргізу болып табылды.

Кедей сульфидті мыс концентраттарын өңдеу үшін HNO_3 азот қышқылының ерітінділерін немесе $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ қоспаларын шаймалаушы реагент ретінде қолданатын гидрометаллургиялық әдістер перспективалы болып табылады. Шаймалау кезінде жүретін гетерофазалық реакциялардың айтарлықтай үдеуінен басқа, бұл әдіс азот газдарымен ерітінділерді регенерациялауды айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік береді [11].

Халькопиритті жоғары температурада азот қышқылды ерітінділермен шаймалау кезінде күкірт элементті түрге өтпейді, сульфаттарға дейін тотығады, бұл сульфидті мыс концентраттарының жоғары дәрежелі (98% дейін) шаймалануын қамтамасыз етеді [12].

Материалдар мен әдістер

Зерттеу объектісі болып Жезқазған кен орынының кедей концентраты болып табылды.

Зерттеу барысында Оутокумпу Оу компаниясының HSC Chemistry 5 компьютерлік бағдарламасын қолдана отырып, мыстың негізгі минералдарының еру процестеріне термодинамикалық талдау жасалды, соның ішінде $\text{Cu-N-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-Fe-N-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$

Нәтижелер мен талқылау

Жезқазған кен орынының кедей концентратының құрамы келесідей: Cu – 9,89, Ag- 150,7 г т, Re- 7,39 г т, Zn – 0,21 %, Fe- 6,93 %, SiO_2 - 59,0 %, CaO – 4,2 %, Al_2O_3 – 8,3 %, S – 6,7 % және қалғандары – 4,77 %.

Үлгіні рентгендифракциялық әдіспен талдау нәтижесінде кедей концентраттың құрамында келесідей минералдар бары анықталды (1-кесте)

1 Кесте - Жезқазған кен орынының кедей концентратының

минералогиялық құрамы

Минералдар	Құрамы, %	Компоненттер	Құрамы, %
CuFeS ₂	3,20	CaO	6,2
Cu ₂ S	3,12	Al ₂ O ₃	10,0
Cu ₅ FeS ₄	4,98	K ₂ O	1,9
FeS ₂	1,94	MgO	0,6
Fe ₂ O ₃	6,30	Na ₂ O	1,2
SiO ₂	59,7		

Концентраттың минералогиялық құрамынан мыс тек қана сульфидті минералдар түрінде кездесетіндігі, соның ішінде негізгі мыс минералдары болып халькопирит - CuFeS₂, халькозин - Cu₂S, борнит - Cu₅FeS₄ табылатындығы анықталды. Концентраттың басым бөлігін кремнезем SiO₂, глинозем Al₂O₃ және темір қосылыстары құрайды.

Мұндай құрамды шикізат негізінен пирометаллургиялық өңдеуге жіберіледі, бірақ концентраттағы мыстың мөлшері төмен болғандықтан гидрометаллургиялық өңдеу ұсынылады.

Термодинамикалық талдау нәтижелері

Кедей мыс концентратының гидрометаллургиялық өңдеу жүргізуде бірінші және ең негізгі болып шаймалау реагентін дұрыс таңдау. Ол үшін алдымен мыс минералдарының еру сипаттамаларын негізгі минералдар мен еріткіштің өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштерін есептеу қажет.

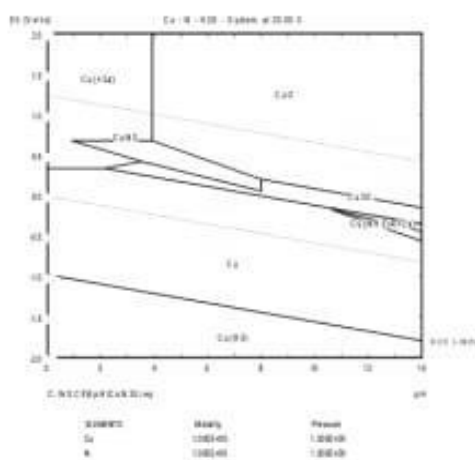
HSC Chemistry 5 бағдарламасын қолдана отырып күкірт және азот қышқылды жүйелерге Пурбэ диаграммалары тұрғызылып, мыс минералдарының еру реакцияларының Гиббс энергиялары есептелді, нәтижелер төменде келтірілген (1-4 суреттер, 2-3 кестелер).

Cu-N-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

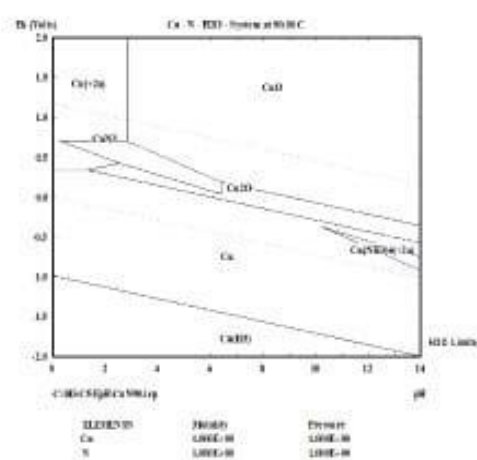
Cu-N-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы 20-90 °C температуралық аралықта жүргізілді.

Берілген жүйеде (1 және 2 - сурет) 20 °C температурада, pH 0 - 14 диапазонында Cu²⁺, [Cu(NH₃)₄]²⁺ иондары және CuNH₃, Cu (тотықсыздану аймағында), ал жүйенің потенциалы 0,3 мВ жоғары болғанда CuN₃, Cu₂O, CuO конденсацияланған фазалар түзіледі.

Температура 90 °C кезінде Cu²⁺ түзілу аймағы 0 - ден pH 2,8 дейін тарылады, ал CuN₃ және [Cu(NH₃)₄]²⁺ үшін кеңейеді. Бұл дегеніміз, температура мен потенциал жоғарылаған сайын мыс оксидтерді түзуге бейім екенін көрсетеді.



а

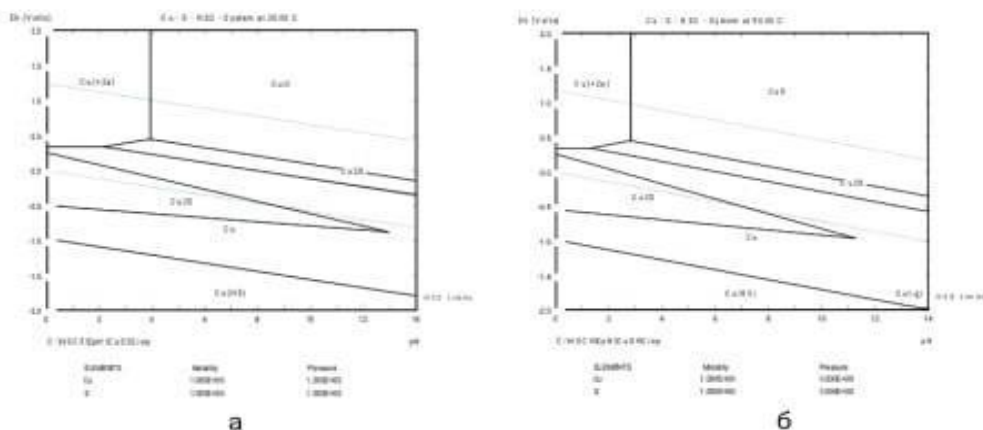


б

1 Сурет - Cu-N-H₂O жүйесінің 20°C (а) мен 90°C (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Cu - S - H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Cu-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы 20 және 90 °C температураларында тұрғызылды (2-сурет).

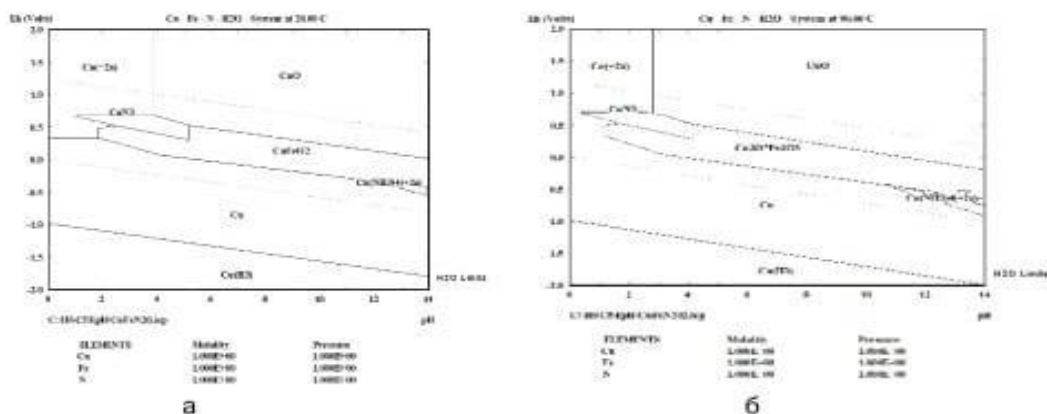


2 Сурет - Cu-S-H₂O жүйесінің 20°C (а) мен 90°C (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Cu-S-H₂O жүйесінің Пурбэ диаграммасы pH 0-14 аралығында жүйеде CuNH₃, Cu, Cu₂S, CuS, Cu₂O, CuO конденсацияланған фазалар және мыс иондары Cu²⁺ түзілетіндігін көрсетті. Соңғы иондар тек қышқыл (pH 0-4) ортада түзіледі. Температураның жоғарылауымен бұл жүйеде де Cu²⁺ түзілу аймағы кішірейіп, pH 0-4 аралығынан pH 0-3 өзгерді.

Cu - Fe - N - H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Концентрат құрамында мыс минералдарының басым бөлігі темірқұрамды болғандықтан олардың еру сипаттамаларын болжау үшін Cu-Fe-N-H₂O жүйесіне 20, 90 °C температураларында термодинамикалық талдаулар жүргізілді (3-сурет).



3 Сурет – Cu-Fe-N-H₂O жүйесінің 20 °С (а) мен 90 °С (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

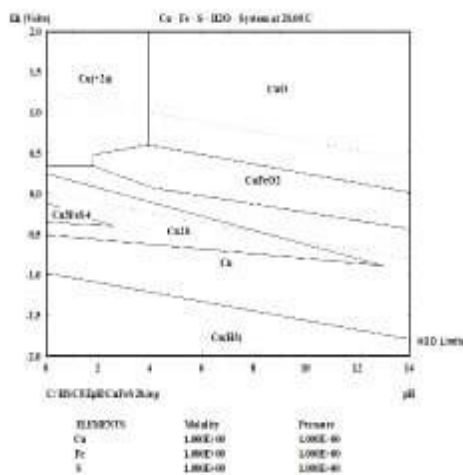
Берілген жүйеде (3 - сурет) 20 °С температурада, рН 0-14 диапазонында Cu²⁺ иондары және CuH₂, Cu (тотықсыздану аймағында), ал тотығу жағдайында CuFeO₂, CuO конденсацияланған фазалар түзіледі. Мыстың ерітіндіге бөлінуі рН 0-3,95 аралығында, 0,35 мВ жоғары потенциалдар мәнінде байқалады.

Температура 90 °С кезінде (3- сурет, б) Cu²⁺ түзілу аймағы рН 0-2,8 дейін азайды, ал CuO фазасы үшін рН 2,8-14 аралығына кеңейді. Бұл, температура жоғарылаған сайын мыстың тотықты қосылыстарының түзілу мүмкіндігі жоғары екендігін көрсетеді.

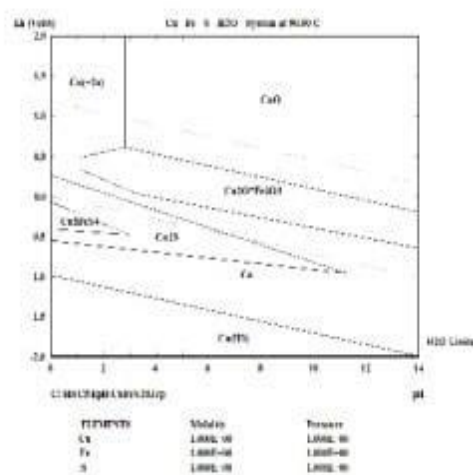
Cu-Fe-S-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Cu-Fe-S-H₂O жүйесінің термодинамикалық талдаулары 20 және 90 °С температуралық аралықта жүргізілді.

Пурбэ диаграммасының термодинамикалық талдау екі температурада да жүйеде потенциалдар мәні 0,35 мВ жоғары және күшті қышқылды ортада Cu²⁺ иондарының түзілетіндігін көрсетті. Температураның жоғары болуы (4-сурет, б) Cu²⁺ түзілу аймағының азаюына алып келетіндігін көрсетті.



а



б

4 Сурет – Cu-Fe-S-H₂O жүйесінің 20 °С (а) мен 90 °С (б) температураларындағы Пурбэ диаграммалары

Шаймалау реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштері

Мыс минералдарын азот және күкірт қышқылдарымен еріту мүмкіндігін болжау және нақтылау үшін мыстың негізгі минералдарының мүмкін болатын реакцияларының термодинамикалық көрсеткіштері әртүрлі температурада есептелді (2 және 3-кесте).

2 Кесте - Кедей концентраттың негізгі минералдарының 303-363 К аралығында азот қышқылымен әрекеттесуінің ΔG көрсеткіштері

№	Реакциялар	ΔG, кДж /моль			
		303 К	323 К	343 К	363 К

1	$\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 4\text{NO}(\text{r}) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	-1010,9	-1038,9	-1066,5	-1093,7
2	$\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-226,6	-231,9	-236,8	-240,9
3	$3\text{Cu}_2\text{S} + 16\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-1712,5	-1721,3	1728,6	1734,4
3	$3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-1418,6	-1435,3	-1451,9	-1468,2
5	$\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-56,1	-54,1	-51,9	-49,4
6	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-156,5	-159,4	-162,0	-164,4
7	$3\text{FeS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{FeSO}_4 + 8\text{NO}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-1775,1	-1792,9	-1810,6	-1828

Концентраттағы сульфидті минералдардың – пирит, халькопирит және халькозиннің азот қышқылында еру реакциясының термодинамикалық есептеулері температура 20 °С бастап 90 °С дейін жоғарылаған жағдайда барлық реакциялардың Гиббс энергиясы мәндерінің төмендейтінін көрсетті. Сульфидті минералдардың бірі пирит басқа минералдармен салыстырғанда азот қышқылымен оңай әрекеттесетіндігі, одан кейін халькозин, халькопирит, ковеллин, металдық мыс, куприт азот тұздарын, азотты газдарды, күкірт және су түзе отырып, әрекеттесетіндігі анықталды.

Салыстыру үшін кедей мыс концентратының негізгі минералдарының күкірт қышқылымен әрекеттесуінің термодинамикалық есептеулері жүргізілді (3-кесте).

3 Кесте - Кедей концентраттың негізгі минералдарының 303-363 К аралығында күкірт қышқылымен әрекеттесуінің ΔG көрсеткіштері

№	Реакциялар	ΔG кДж /моль			
		303 К	323 К	343 К	363 К
1	$2\text{CuFeS}_2 + 18\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 17\text{SO}_2(\text{r}) + 18\text{H}_2\text{O}$	- 169,6	-227,9	-286,1	-343,9
2	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 5\text{SO}_2(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}$	-23,2	-39,5	-55,7	-71,8
3	$\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 4\text{SO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$	3,1	-10,6	-24,2	-37,8
4	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-79,8	-79,4	-78,9	-78,5
5	$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-56,1	-59,1	-62,1	-64,9
6	$2\text{FeS} + 10\text{H}_2\text{SO}_4 = 9\text{SO}_2(\text{r}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	- 239,7	-270,6	-301,3	-331,8

Нәтижелер (3-кесте) барлық минералдардың ішінен темір сульфиді – пирит күкірт қышқылымен оңай әрекеттесіп, темір сульфатымен күкірт диоксидін түзетінін көрсетті: температура 303-363 К аралығында 13-реакцияның ΔG мәні - 239,7 бастап -331,8 кДж /моль дейін артады. 8-12 реакциялардың 303-363 К аралығындағы есептелген ΔG мәндерін салыстыру бойынша мыс пен мыстың

оксидті-сульфидті минералдары күкірт қышқылымен келесі рет бойынша оңай әрекеттесетіндігі анықталды: $\text{CuFeS}_2 > \text{CuO} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuS}$.

Қорытынды

Әдеби шолуда көрсеткендей кедей мыс концентраттарын пирометаллургиялық әдістермен қатар гидрометаллургиялық технологиямен де өңдеуге болатындығы белгілі. Зерттеу барысында Жезқазғандық кедей мыс концентратының құрамы анықталды, соның ішіндегі мыстың мөлшері 9,89 % құрайтындығы және мыстың негізгі минералдары болып – халькопирит, халькозин, борнит және пирит болатындығы анықталды.

Пурбэ диаграммалары бойынша температура ұлғайған сайын мыстың еру интервалы күкірт қышқылы және азот қышқылы жағдайларында да азаяды, яғни, 20 °C температура кезінде екі қышқыл жағдайында да мыстың еру интервалы рН 0-4 дейін, ал 90 °C температура кезінде бұл көрсеткіш рН 0-2,8 дейін азаятындығы анықталды. Жоғары температура жүйеде рН 2,8-14 аралығында тотыққан конденсацияланған фазалардың түзілуіне әкеледі.

Кедей концентрат құрамындағы негізгі минералдардың азот және күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеу нәтижелерін, яғни стандартты Гиббс энергиясы мәндерін салыстыру концентраттағы барлық минералдардың азот қышқылымен әрекеттесуі 20 - 90 °C температура аралығында өздігінен жүру мүмкіндігін және Гиббс энергия мәндері күкірт қышқылымен салыстырғанда әлдеқайда төмен екенін көрсетті. Бұл мыс концентратын шаймалау үшін тиімді реагент ретінде азот қышқылын қолданудың артықшылығын білдіреді.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

- 1) Dreisinger D. (2019). New developments in hydrometallurgical copper ore and concentrate leaching. Vancouver, Canada.
- 2) Mamyrbayeva, K.K., Guseinova, G.Z., Luganov, V.A. (2016). Hydrometallurgical processing of Bozshakol (Kazakhstan) deposit mixed ore // IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress, 2016-September
- 3) Mokmeli M., Parizi M.T. (2022). Low-grade chalcopyrite ore, heap leaching or smelting recovery route// Hydrometallurgy.
- 4) Dreisinger, D. (May 2004). New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates. Engineering and Mining Journal; Vol.532-35.
- 5) Zakharyan S. V. (2019) Research and development of hydrometallurgical technology for processing poor copper-sulfide raw materials of the Zhezkangan region with extraction of copper and related valuable components by sorption method (Doctoral dissertation). "Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin" (in Russ.).
- 6) Harvery W.W., Dudas F.O. (1977). Hydrochloric acid leach process for copper concentrates. (pp. 46-57).
- 7) Smirnov V. I. (1947). Hydrometallurgy of copper. – M.: Metallurgizdat,. – 160 p. (in Russ.)
- 8) Ghomi M.A.; Mozammel M.; Moghanni, H.; Shahkar, L.(2019). Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. Hydrometallurgy, 189, 105120.

9) Schlesinger M.; King M.; Sole K.; Davenport W. Extractive Metallurgy of Copper, 5th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; ISBN 9780080967899.

10) Li X., Monnens W., Li Z., Fransaer J., Binnemans K., (2019). Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals // Green chem.,

11) Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. (2016). Nitric acid leaching of copper-zinc sulfide industrial products / Metallurg. – pp. 94-97. (in Russ.)

12) Tsogthangai D., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S., Naboichenko S. S. (2011). Kinetic patterns of leaching of copper concentrates with nitric acid // News of universities. Non-ferrous metallurgy. 8-12.

Термодинамическое обоснование выщелачивания меди из бедных концентратов

Еламан Г.Р. , Мамырбаева К.К. , Тулепбергенов А.К. , Куандыкова А.Н. 

Аннотация. В настоящее время в связи с истощением богатых медных руд на Джекказганском месторождении вовлекают в производство бедные медные концентраты с содержанием меди до 10 %. Для переработки указанного сырья предпочтительней является гидрометаллургическая технология, так как пирометаллургическая переработка такого бедного концентрата экономически неэффективна.

Объектом исследования является бедный медный концентрат Джекказганского месторождения. Цель исследования – подбор реагента для выщелачивания бедного медного концентрата путем проведения термодинамического анализа с использованием программы HSC Chemistry 5.

В результате физико-химического анализа установлено, что бедный концентрат содержит 9,89 % меди и 6,93 % железа, причем они находятся в основном в виде медь- и железосодержащих сульфидных минералов.

На основе выщелачивающих реагентов подобраны серная и азотная кислоты, для медных и железосодержащих систем построены диаграммы Пурбе при температурах 20 и 90 °С. Рассчитаны энергии Гиббса реакций взаимодействия основных минералов бедного концентрата с азотной и серной кислотами в интервале температур 20-90 °С. Результаты расчетов показали, что азотная кислота эффективна для выщелачивания бедного медного концентрата.

Ключевые слова: медь, бедный концентрат, азотная кислота, серная кислота, выщелачивание, программа HSC Chemistry 5, термодинамический анализ.

Thermodynamic justification of copper leaching from poor concentrates

Elaman G. R. , Mamyrbayeva K. K. , Tulepbergenov A. K. , Kuandykova A. N. 

Annotation. Currently, due to the depletion of rich copper ores at the Zhezkazgan deposit, poor copper concentrates with a copper content of up to 10 % are being brought into production. For the processing of these raw materials, hydrometallurgical technology is preferable, since pyrometallurgical processing of such a poor concentrate is economically inefficient.

The object of the study is the poor copper concentrate of the Zhezkazgan deposit. The purpose of the study is the selection of a reagent for leaching poor copper concentrate by conducting thermodynamic analysis using the HSC Chemistry 5 program.

As a result of physical and chemical analysis, it was found that the poor concentrate contains 9.89 % copper and 6.93 % iron, and they are mainly in the form of copper- and iron-containing sulfide minerals.

On the basis of leaching reagents, sulfuric and nitric acids were selected, for copper and iron-containing systems, Pourbaix diagrams were plotted at temperatures of 20 and 90 °C. The Gibbs energies of reactions of interaction of the main minerals of a poor concentrate with nitric and sulfuric acids in the temperature range of 20-90 °C are calculated. The calculation results showed that nitric acid is effective for leaching poor copper concentrate.

Keywords: copper, poor concentrate, nitric acid, sulfuric acid, leaching, HSC Chemistry 5 program, thermodynamic analysis.