

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский  
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт Горно-металлургический имени О. А. Байконурова

Кафедра Metallургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

Секенов Ермахан Маратұлы

Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов с  
элементами автоматизации технологической схемы

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

7M07201 – «Автоматизация и цифровизация металлургических процессов»

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский  
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт Горно-металлургический имени О. А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

УДК 669.053.4:669.3(043)

На правах рукописи

Секенов Ермахан Маратұлы

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых  
концентратов с элементами автоматизации технологической  
схемы  
Направление подготовки 7М07201 – Автоматизация и цифровизация  
металлургических процессов

Научные руководители:

Заведующая кафедрой МПТиТСМ,  
д-р ph.D., канд. техн. наук, ассоц.профессор

Доктор ph.D, старший преподаватель  
кафедры АиУ

Чепуштанова Т.А.

Кулакова Е.А.

«16» 07 2024 г.

«16» 07 2024 г.

Рецензент:

Зав. лаборатории спец.методов  
гидрометаллургии

АО «ИМиО», д-р тех. наук

Койжанова А.К.

«17» 06 2024 г.

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

Нормоконтроль

канд. техн. наук, ст. преподаватель

Коныратбекова С.С.

«17» 06 2024 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующая кафедрой МПТиТСМ,

д-р ph.D, канд. техн. наук, ассоц.

Чепуштанова Т.А.

«16» 07 2024 г. профессор

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт Горно-металлургический имени О. А. Байконурова

Кафедра Metallургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов

7M07201- «Автоматизация и цифровизация металлургических процессов»



УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ,  
д-р ph.D., канд. техн. наук,  
ассоц. профессор

Чепуштанова Т.А.

12 2022 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение магистерской диссертации**

Магистрант Секенов Ермахан Маратулы

Тема: Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов с элементами автоматизации технологической схемы

Утверждена приказом Ректора Университета № 408-п от «23» 11. 2022 г.

Срок сдачи законченной диссертации « 17 » 06 2024 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: научная, учебная и методическая литература по теме диссертации, методика гидрометаллургической переработки медно-мышьяковых концентратов с элементами автоматизации технологической схемы.

Краткое содержание магистерской диссертации:

а) новый подход к гидрометаллургической переработке медно-мышьяковых концентратов

б) передовые технологии схемы микропроцессорной АСУ.

Перечень графического материала: не менее 15 слайдов с результатами исследования

Рекомендуемая основная литература:

- 1 Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. Москва: Metallургия, 1985. 432

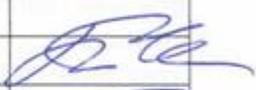
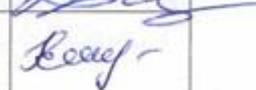
## ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Введение	04.06.2023 г.	
Аналитический обзор литературы	20.09.2023 г.	
Практическая часть	22.02.2024 г.	
Термодинамический анализ	05.05.2024 г.	
Заключение	18.05.2024 г.	

### Подписи

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

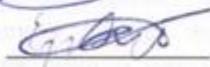
Наименование разделов	Научный руководитель, консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Т.А.Чепуштанова д-р ph.D., канд. техн. наук, ассоц. профессор	14.06.24	
Аналитический обзор литературы		14.06.24	
Термодинамический анализ		14.06.24	
Экспериментальная часть		14.06.24	
Заклучение		16.06.24	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова канд. техн. наук	17.06.24	

Научный руководитель



Чепуштанова Т.А.

Задание принял к исполнению обучающийся



Секенов Е.М.

Дата

« 16 » 06 2024 г

## АНДАТПА

Мыс-мышьяк концентраттарын гидрометаллургиялық өңдеу құрамында мыс пен мышьяк бар жоғары сапалы өнімдерді өндірудегі маңызды кезең болып табылады. Мақсат – қоршаған ортаға әсерді азайту кезінде процестің тиімділігін, қауіпсіздігін және тұрақтылығын арттыру. Ұсынылған технологиялық схема шаймалау, еріткіш экстракциясы және электроформация кезеңдерінің жиынтығын қарастырады. Шаймалау сатысы күкірт қышқылы ерітіндісіндегі концентраттан мыс пен мышьяқты ерітуді қамтиды. Мышьякқа бай тазартқыш мышьяк қоспаларын тиімді жоюға мүмкіндік беретін электроформалау әдісімен одан әрі өңделеді.

Процесті автоматтандыру үшін әртүрлі басқару жүйелері мен сенсорлар технологиялық схемаға біріктірілген. Оларға нақты уақыт режимінде басқару жүйесіне деректерді жіберетін рН және температур датчиктері, Шығын өлшегіштер және деңгей датчиктері кіреді. Магистрлік диссертация өлімнен, 6 кестеден, 17 суреттен тұрады.

## АННОТАЦИЯ

Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов является важнейшим этапом в производстве высококачественной продукции, содержащей медь и мышьяк. В данном исследовании предлагается новый подход к гидрометаллургической переработке медно-мышьяковых концентратов путем интеграции элементов автоматизации в технологическую схему. Цель состоит в том, чтобы повысить эффективность, безопасность и устойчивость процесса при минимизации воздействия на окружающую среду. Стадия выщелачивания включает растворение меди и мышьяка из концентрата в растворе серной кислоты. Рафинат, богатый мышьяком, подвергается дальнейшей обработке методом электроформования, что позволяет эффективно удалять примеси мышьяка.

Для автоматизации процесса в технологическую схему интегрированы различные системы управления и датчики. К ним относятся датчики рН и температуры, расходомеры и датчики уровня, которые передают данные в систему управления в режиме реального времени. Магистерская диссертация изложена на 67 страницах, содержит 4 раздела, 6 таблиц, 17 рисунков

## ANNOTATION

Hydrometallurgical processing of copper-arsenic concentrates is the most important stage in the production of high-quality products containing copper and arsenic. However, the traditional methods used in this process often involve manual intervention, which can lead to inefficiency, safety and environmental risks. This study proposes a new approach to the hydrometallurgical processing of copper-arsenic concentrates by integrating automation elements into the technological scheme. The aim is to increase the efficiency, safety and sustainability of the process while minimizing the environmental impact. The proposed technological scheme provides for a combination of leaching, solvent extraction and electroforming stages. The leaching stage involves the dissolution of copper and arsenic from the concentrate in a solution of sulfuric acid.

To automate the process, various control systems and sensors are integrated into the technological scheme. These include pH and temperature sensors, flow meters and level sensors that transmit data to the control system in real time. The Master's thesis is presented on 67 pages, contains 4 sections, 6 tables, 17 figures,

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Критический анализ литературных и патентных данных	9
1.1 Сырьевые источники меди в Республике Казахстан	9
1.2 Медь на бирже	13
1.3 Гидрометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов	15
1.4 Щелочные среды	18
1.5 Кислотная разварка с последующим водным выщелачиванием	20
2 Термодинамический анализ	22
2.1 Термодинамический анализ системы «Cu –Cl-Fe», при 25 °С и при 100 °С	22
2.1.1 Термодинамический анализ системы «Fe-As-Cl»	23
2.1.2 Термодинамический анализ системы «Cu-Fe-S»	25
2.1.3 Термодинамический анализ системы «Fe-Cl-S»	26
2.1.4 Термодинамический анализ систем «S-As-Cl»	27
2.1.5 Выводы по 2 разделу	29
3 Экспериментальные данные	31
3.1 Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов	
3.1.1 Выщелачивание халькопирита	31
3.2 Выщелачивание медно-мышьякового концентрата растворами хлорного железа	34
3.2.1 Термодинамическая оценка процесса	35
3.2.2 Технологические и кинетические исследования по растворению халькопирита	37
3.3 Технологические исследования по выщелачиванию медно-мышьякового концентрата	40
4 Разработка функциональной схемы микропроцессорной АСУ процессом растворения и извлечения мелких рудных частиц металлов	42
4.1 Микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560»	43
Заключения	46
Список использованной литературы	47
Приложение А	51
Приложение Б	54

## ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая потребность в меди и необходимость разработки более эффективных и экологически чистых методов ее добычи привели к росту значения гидрометаллургической переработки медномышьяковых концентратов. Этот процесс включает растворение меди и мышьяка в водных растворах с последующим разделением и очисткой металлов. Однако присутствие мышьяка в концентратах создает серьезные проблемы для гидрометаллургического процесса, включая необходимость использования специального оборудования и возможность загрязнения окружающей среды.

Для решения этих задач в магистерской работе предлагается интеграция элементов автоматизации в технологическую схему гидрометаллургической переработки медномышьяковых концентратов. Автоматизация может повысить эффективность и безопасность процесса за счет сокращения ручного вмешательства, минимизации риска человеческой ошибки и улучшения общего контроля над параметрами процесса.

Задачи исследований:

- основной задачей исследований является изучение и разработка методики предварительного термического разложения медно-мышьякового концентрата с последующим выщелачиванием огарков в среде трехвалентного железа и изучение поведения мышьяка при выщелачивании;
- проведение термической активации медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу;
- изучение состава высокоактивного продукта для последующей гидрометаллургической переработки;
- выщелачивание халькопирита и медно-мышьякового концентрата БГМК.

*Научная новизна* заключается в разработке методики феррохлоридного выщелачивания медно-мышьяковых концентратов с интеграцией элементов автоматизации технологической схемы.

Установлено, что растворение исходного халькопирита и продуктов его термического разложения протекают в диффузионно - кинетическим режиме.

Установлено, что при растворении исходного сырого концентрата за 8 часов извлекается в раствор до 58,5 % меди, а из активированного продукта после обжига с удалением мышьяка в газовую фазу за 2 часа до 95,3 % меди.

*Актуальность проблемы.* Актуальность проблемы обусловлена ростом объемов добычи медных руд, сопровождающимся увеличением содержания мышьяка в концентратах, что требует разработки эффективных методов переработки. Ужесточением экологических норм и требований по утилизации отходов производства, что стимулирует поиск более экологически безопасных технологий. На сегодняшний день существует необходимость повышения экономической эффективности и

конкурентоспособности металлургических предприятий путем оптимизации технологических процессов и внедрения автоматизации.

*Теоретическая и методологическая основа написания работы.* В работе проведен обжиг медно-мышьякового концентрата тс отгонкой мышьяка в газовую фазу в среде с ограниченным количеством кислорода. Получены результаты выщелачивания медно-мышьякового концентрата растворами хлорного железа. Выполнение настоящей работы основано на владении знаниями по методам термического разложения концентратов, умении работать с растворителями, на умении проводить процессы выщелачивания минералов медно-арсенидного концентрата в растворах  $\text{FeCl}_3$  и обрабатывать данные, разработки схемы автоматизации технологического процесса.

*Практическая база написания работы.* Исследования выполнены на базе лабораторий спецкурсов (аудиториях 306 и 312 ГМК корпуса) кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» с использованием аналитического комплекса оборудования и качественных химических реагентов, физико-химические исследования образцов выполнялись в лабораториях АО ИМиО.

*Обоснование необходимости выполнения работы.* Гидрометаллургические процессы играют важнейшую роль в переходе горно-металлургической промышленности на зеленую экономику производства. Применение гидрометаллургических схем в производстве способствует экологизации, сохранению энергоэффективности производства, выполнению целей устойчивого развития отрасли. Применение предварительной активации медно-мышьякового сырья обеспечивает свыше 95 % извлечения меди в раствор, что является более эффективным и экономически целесообразным по сравнению со схемами не использующими предварительную активацию.

## **1 Критический анализ литературных и патентных данных**

### **1.1 Сырьевые источники меди в Республике Казахстан**

Промышленная переработка, содержащих более 0,5 % меди, экономически целесообразна. Руды которые содержат меньше 0,5 % меди, как правило, не подлежат промышленной переработке.

Крупнейшие месторождения медной руды в мире: Рей (США, Юта, Нью-Мексико, Аризона), Верхняя Катанга, Северная Родезия (Африка), Брейден, Чумикакта (Чили), месторождение Бингхэм, месторождение Оуткумпо (Финляндия), Садонское нефтяное месторождение (Алания), Санта-Рита, месторождение Рио-Тинто (Испания), Месторождение Бингхэм, Сантарита, Рей (США, Юта, Нью-Мексико, Аризона), месторождение Рио-Тинто (Испания), месторождение Оуткумпо (Финляндия), Садонское нефтяное месторождение (Алания), месторождение Бингхэм, Санта-Рита, Рей (США, Юта, Нью-Мексико, Аризона), Рио-Тинто Месторождение (Испания), Уральские горы (Россия), Каджаранское нефтяное месторождение (Армения).

Казахстан также располагает крупными месторождениями медных руд. Главнейшее из них Дзезказганское месторождение.

*Дзезказганское месторождение* расположено в юго-западной части Центрального Казахстана. Начало геологическому изучению месторождения было положено в 1908 году. Козыревым и британским исследователем С. в 1910 году. Вы можете вспомнить об этом, когда Болл отредактировал карту месторождения и дал описание его структуры. Систематическая разведка месторождений началась в конце 1920-х годов, и на протяжении всей своей жизни К. уделял большое внимание проблемам геологии этого месторождения. Это связано с именем Сатпаева (1967).

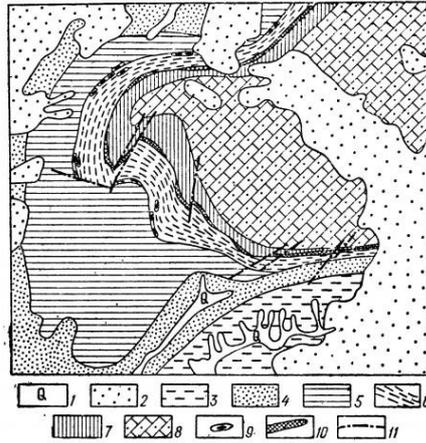


Рис. 62. Схематическая геологическая карта Джезказганского месторождения. По К. Сампаеву, Б. Журбицкому и др.

1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — пески, галечники, песчаники неогена; 3 — песчаники и глины палеогена; 4 — песчаники, аргиллиты, известняки, мергели перми; 5—7 — переслаивание красноцветных песчаников, алевролитов, конгломератов джезказганской свиты; 8 — известняки, мергели, песчаники нижней подсвиты; 9 — «раймундовские» конгломераты; 10 — горизонт окремненных известняков; 11 — разрывные нарушения

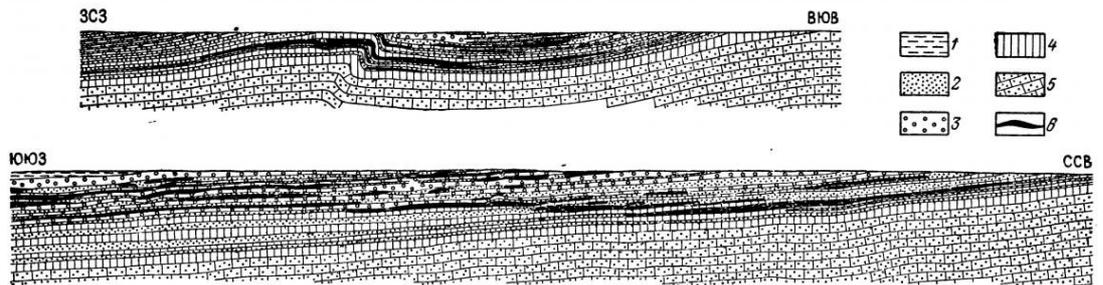


Рис. 63. Схематические геологические разрезы Джезказганского месторождения. По материалам Джезказганской ГРЭ.

1 — пермские красноцветные отложения; 2—4 — джезказганская свита (С<sub>2-3</sub>): 2 — рудносодержащие слои сероцветных песчаников, алевролитов и конгломератов, 3 — верхний отряд, 4 — нижний отряд; 5 — известняки, песчаники, мергели нижнего карбона; 6 — рудные залежи

### Рисунок 1 – Джезказганское месторождение

Руда Джезказганского месторождения сложна: основными полезными компонентами являются медь, также незаменимы свинец и цинк, среди примесей - серебро и рений; в небольших количествах присутствуют мышьяк, ртуть, висмут, кобальт, золото, кадмий, никель, молибден.



Рисунок 2 – Дендрит самородной меди, покрытый тонкой корочкой зеленых окислов меди с нарастающими на него кристаллами куприта размером до 1 см и мелкими кристалликами кварца размером до 5 мм

Актогай - это рудник под открытым небом, расположенный в Восточно-Казахстанской области, одно из крупнейших неосвоенных месторождений меди. Освоение этого района включено в карту

индустриализации Республики Казахстан. Наряду с Бозшакольским ГОК, расположенным в Павлодарской области, Актогай является одним из 3-х основных новых проектов KAZ Minerals Group. Минеральные ресурсы месторождения Актогай достигают 1,65 миллиарда тонн, а общее количество меди в руде составляет 585 миллионов тонн.

Проект вышел на коммерческую мощность в 2018 году (когда предприятие достигает 67 % установленной мощности, производство переводится в коммерческую категорию). В этом году Актогайский ГОК выйдет на проектную мощность (переработка 2500 млн тонн сульфидной руды, производство 9 млн тонн меди из сульфидной руды).

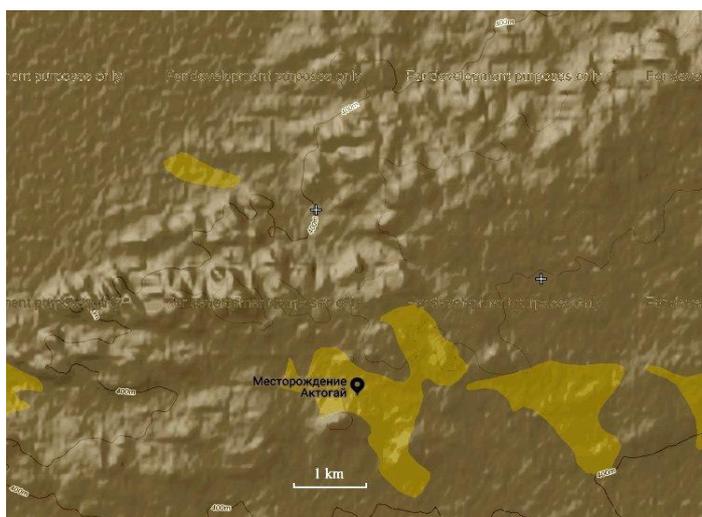


Рисунок 3 – Рельеф Google Earth района месторождения Актогай

Актогай - это крупный медный рудник открытого типа с остаточным сроком эксплуатации около 25 лет. Проектная мощность по переработке сульфидных руд в год удвоилась в 2021 году до 10 млн тонн после ввода в эксплуатацию второй за 2000 лет обогатительной фабрики по переработке сульфидов, а ее объем увеличился до 2022 года.

Срок эксплуатации рудника составляет около 24 лет (включая проекты по расширению), среднем содержании меди 0,267 % (оксидная руда) и 0,34 % (сульфидная руда).

Годовая мощность Актогайского участка по переработке сульфидной руды составляет 2 миллиона тонн при 5000 перерабатывающих предприятиях.

*Бозшакольское месторождение меди* расположено в Павлодарской области недалеко от села Кейк-Кудук. На этом месторождении мы также производим сопутствующие продукты в виде золота и молибдена. Месторождение разрабатывается с нуля. Строительство шахты началось в 2012 году. Срок службы составляет более 40 лет.

Один из объектов индустриальной карты Казахстана. Во времена Советского Союза вопрос о его разработке поднимался как минимум 4 раза. Оно разрабатывается компанией KAZ Minerals PLC. Минеральные ресурсы Бозшакора оцениваются в 117 000 тонн руды



Рисунок 4 – Месторождение меди – Бозшаколь

4 марта Министерство промышленности объявило о планах увеличить внутреннюю переработку меди в 13 раз, алюминия в 5 раз и свинца в 6 раз за 4 года.

KAZ Minerals, крупнейший производитель меди, увеличил объем производства меди в прошлом году до 38 млн тонн, что на 27 % больше, чем в 2021 году. В то же время, в 4-м квартале прошлого года производство меди сократилось на 3 % по сравнению с 10-м кварталом, до 98 тыс. тонн. Снижение произошло из-за технического обслуживания первого Актогайского сульфидного завода и Бозшакольского сульфидного завода.

В 2020/1 году в Казахстане было добыто 1 070 млн тонн медной руды — на 30 % больше, чем в 2019/1 году. Добыча медной и цинковой руды уже достигла 549,3 тыс. тонн, что на 52,4% больше, чем в прошлом году. Медного концентрата произведено 1,16 млн тонн (минус 8,7 % за год), а меди в медном концентрате — 40,2 тыс. тонн (минус 5,9 %). В целом, в 2019/1 ~ 12 месяцах казахстанские предприятия произведут 1 млрд 1,980 млн тонн медной руды (по сравнению с 2018/1 ~ 12 месяцами, плюс 16,1%), 6,05 млн тонн медно-цинковой руды (плюс 25,5 %), 15,84 млн тонн медного концентрата (плюс 22,6 %) и 568,5 тыс. тонн медного концентрата в год (минус 2,1 %). В сегменте аффинажа в 2020/1 году казахстанские предприятия произвели 41,44 тыс. тонн необработанной меди, сплавов и лигатур (из них 41,25 тыс. тонн рафинированной нелегированной меди), рост

производства достиг 11,45 % в год. Основное производство сосредоточено в 2 регионах: 84,5 % всей меди и сплавов было произведено в Карагандинской области, а 13,6 % - в Восточном Казахстане. Корпорация "Казахмыс", крупнейший производитель меди в Казахстане, расположена в Карагандинской области.

За 12 месяцев 2019 года ТОО "Корпорация Казахмыс" выполнило производственный план по добыче руды на 101,6 %. Всего было добыто 3 070 млн тонн руды, что выше показателя 2018 года (2 940 млн тонн). Среднее содержание меди в обработанной руде составило 0,94 % по сравнению с запланированными 0,9 %. Объем произведенной рафинированной меди достиг 245,9 тыс. тонн. Это превышает плановый показатель на 1,05 тыс. тонн и фактический показатель за 2018 год (238,9 тыс. тонн). За первый месяц 2020 года Казахстан экспортировал 1 тысячу тонн необработанной рафинированной меди и медных сплавов на сумму 8770 миллионов 3295 миллионов долларов США. Медных отходов и лома — 1,75 тонны на сумму 452,6 млн. иен; медной проволоки — 381 000 тонн на сумму 5,2 млн. иен. Основными импортерами казахстанской меди и медных сплавов являются Китай, ОАЭ и Турция, куда медные отходы и лом будут импортироваться Россией и Беларусью, а медная проволока будет экспортироваться в Россию с 1 по 12 сентября 2019 года, Казахстан произведет 25 тысяч тонн рафинированной и необработанной меди и медных сплавов на сумму 443 миллиона долларов, а также медный лом и отходов на сумму 7780 миллионов долларов. Мы экспортировали 2700 тонн медной проволоки на сумму 130 миллионов юаней, 165,4 тонны. Совместными приказами Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 2018–10–22 гг. № 719, Министра национальной экономики Республики Казахстан от 2018-10-23 гг. № 28 и Министра финансов Республики Казахстан от 2018–10–23 гг. № 928 введен двухлетний запрет на осуществление банковских операций с иностранной валютой. вывоз с территории Республики Казахстан лома черных металлов и макулатуры, а также отходов. К концу прошлого года более 90 % произведенной нерафинированной меди было экспортировано. В стране остается всего около 7 % меди, которая используется для переработки и производства высококачественной продукции.

## **1.2 Медь на бирже**

Медь – это один из первых металлов, который человек научился обрабатывать. В ходе развития накопления знаний о металлургии медь и ее сплавы стали использоваться в изготовлении высокоточных приборов, труб, теплообменников. Она незаменима в медицине и химии.

Из-за такого разнообразия медь необходима промышленности в очень больших количествах. Однако поиск новых месторождений затруднен, а

старые источники быстро истощаются. В ближайшем будущем человечество может столкнуться с нехваткой металлов, в том числе и меди.

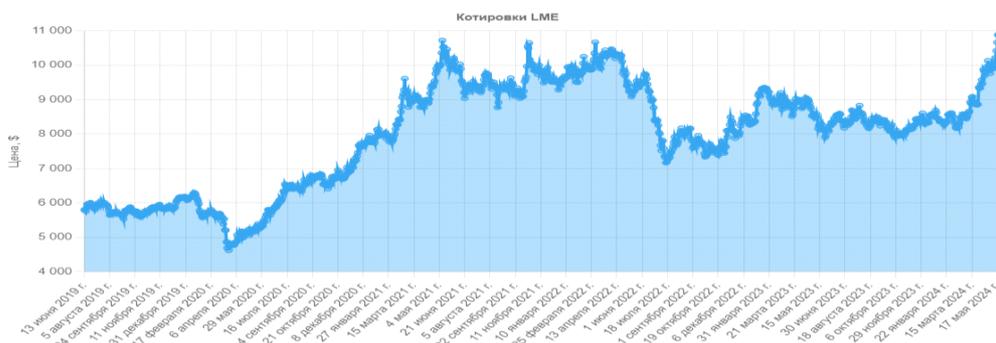


Рисунок 5 – Цена на Лондонской бирже металлов сегодня составляет: 9763,5 USD за тонну

Инвестиции в медь можно осуществлять с помощью расчетных фьючерсов и фьючерсов на поставку.

Фьючерсы на этот металл наиболее активно торгуются на американской бирже COMEX, Лондонской бирже металлов и Шанхайской фьючерсной бирже. В России торги проходят на Московской фондовой бирже.

Торговля фьючерсами на медь доступна под следующим тикером:

HG – это фьючерс на поставку, продаваемый на бирже COMEX. Стоимость контракта составляет 25 000 фунтов стерлингов. Расчет производится в долларах и центах за 1 фунт. Минимальное колебание цены составляет 12,5 фунтов стерлингов за контракт. Аукционы проводятся ежедневно с 16:00 до 17:00 с воскресенья по пятницу с перерывом в 17:00 до 60 минут.

HGS – это расчетный фьючерсный контракт, в котором поставка не предусмотрена. Активы торгуются на COMEX. Сумма контракта составляет 25 000 фунтов стерлингов. Минимальное изменение цены составляет 2,5 доллара за контракт.

MHG (Micro Copper Futures) – еще один расчетный фьючерс, представленный на COMEX. Объем его контракта равен 2,5/1/10 стандартному фьючерсному контракту на медь (тысяча фунтов стерлингов). Это позволяет трейдерам диверсифицировать свои риски, торгуя небольшими партиями. А финансовый тип контракта обеспечивает доступ к рынку без риска физической поставки.

CUP (медь премиум-класса A, Cif Shanghai) - это расчетный актив для меди категории a, цена на которую зависит от объема торгов в Китае. Объем контракта составляет 25 метрических тонн. Наименьшее колебание цены составляет 1,025 йен за тонну. Торговля осуществляется на бирже COMEX.

СА – это фьючерс на медь с поставкой, который можно приобрести на Лондонской бирже LME. Размер лота составляет 25 тонн. Расчеты производятся в долларах. Минимальное изменение цены составляет 0,05.

Cu–СATH–1 – это фьючерс на поставку, торгуемый на Шанхайской фондовой бирже. Контрактная партия составляет 5 метрических тонн. Расчет произведен в оригинале.

Рыночная стоимость медно-мышьяковых сплавов зависит от многих факторов, включая рыночный спрос и предложение, глобальные экономические и политические проблемы, инфляцию и изменения цен на энергоносители.

Одним из основных факторов, влияющих на цену медно-мышьяковых сплавов, является уровень спроса на медь на рынке. Медь является важным промышленным металлом и используется для производства широкого спектра продукции, от электроники до строительных материалов. Спрос на медь остается высоким, за исключением неравномерных и нестабильных глобальных экономических и политических проблем.

Кроме того, стоимость сплава, содержащего мышьяк, зависит от качества и содержания меди в материале. Чем выше содержание меди и чем выше качество материала, тем выше рыночная стоимость.

Другим фактором, влияющим на стоимость медно-мышьяковых сплавов, является изменение стоимости и доступности энергетических ресурсов, необходимых для их производства. Это связано с использованием энергии для плавки меди и других источников для получения сплава меди и мышьяка.

Рыночная стоимость меди в зависимости от содержания мышьяка может регулироваться национальными и международными нормативными актами, включая налоги, постановления и налоговые ограничения. Однако, кроме того, сплав медь-мышьяк остается одним из важнейших компонентов в производстве и по-прежнему пользуется спросом на мировом рынке стали.

В целом, рыночная стоимость медно-мышьяковых сплавов варьируется в зависимости от нескольких факторов, включая рыночный спрос, качество и содержание меди в материалах, изменения цен на энергоносители и руководящие принципы. Небольшие изменения любого из этих факторов могут вызвать колебания цен на медно-мышьяковистые сплавы на мировом рынке стали.

### **1.3 Гидрометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов**

Из-за своей сложной кристаллической структуры энаргит и теннантит считаются упорным медными минералами для гидрометаллургической обработки. Несмотря на низкий коммерческий интерес к вовлечению в производство руд и концентратов с повышенным содержанием мышьяка

вследствие известных проблем, в литературе приводятся исследования по их переработке с применением различных подходов, таких как кислотное выщелачивание, автоклавная обработка, аммиачное выщелачивание, окисление в щелочных растворах и бактериальное окисление .

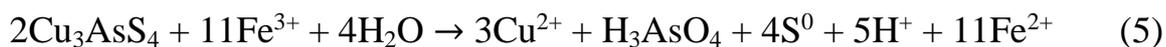
Поскольку медно-мышьяковистые минералы чаще всего сопутствуют халькопиритным рудам, их переработка происходит совместно.

Наиболее важным аспектом переработки сырья с высоким содержанием мышьяка является устранение и стабилизация низкотоксичных соединений. С этой точки зрения техническая циркуляция мышьяка осуществляется в двух вариантах – массовая плавка меди и мышьяка или селективная плавка мышьяка, при которой он попадает в раствор, а вся медь остается в осадке, который поступает на дальнейшую переработку. По этому принципу в данных представлен рейтинг самых популярных в мире технологий обработки медных материалов.



Рисунок 6 – Схема процессов, применимых для переработки медно-мышьяковистых концентратов

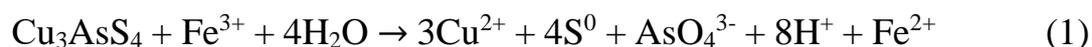
Рассмотрена роль ионов  $Fe^{2+}$  (0,09 М) в диапазоне температур промывки серной кислотой в окислительно автоклавного алигит в 140–220 °С парциальное давление кислорода и 0,03 – 0,14 МПа. При температуре 180 °С и давлении кислорода 0,2–0,3 МПа 60 минут, чтобы выделился более 98 % As. Было отмечено, что этот процесс сводится к роли окислени кислорода ионов  $Fe^{2+}$  до ионов  $Fe^{3+}$ , в то время как алигит ион окисляется железо (III). Кроме того, жалко ионов  $Cu^{2+}$  раствор для выщелачивания ионов приближается окислени главная  $Fe^{2+}$  до ионов  $Fe^{3+}$ , что еще более снижает окисление кислородом алигит роль. Авторы работ предлагают химизм автоклавного окисления энаргита, представленный реакциями 4–6:



Известен способ переработки энаргитовых концентратов при высокотемпературных условиях в автоклаве. Медь и мышьяк переходят в раствор выщелачивания, а затем, после частичной нейтрализации, медь селективно извлекают жидкостной экстракцией. При этом мышьяк из обезмеженного раствора предлагается осаждать при атмосферных/автоклавных условиях в форме скородита.

#### *Сульфатные среды*

В работе исследовали скорость растворения энаргита в серноокислотной среде в температурном диапазоне от 60 до 95 °С. Было установлено, что добавление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не приводит к значительному ускорению растворения синтетического энаргита. Химизм процесса определяется реакцией 1:



В работе авторы изучали скорость растворения энаргита в атмосферных условиях в серноокислотных средах с добавлением  $\text{NaCl}$  и введением кислорода в качестве окислителя. Изменяли температуру (60-100 °С), скорость перемешивания (700-1000 об/мин), объем подачи кислорода (0,1-0,5  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ), концентрацию серной кислоты (0,1-0,4 М), концентрацию хлорид-иона (0-2 М) и крупность исходного материала (49-69 мкм). Было установлено, что скорость растворения энаргита в приведенных условиях крайне мала. За 7 часов эксперимента при 100 °С, 0,25 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,5 М  $\text{NaCl}$  и 0,3  $\text{дм}^3/\text{мин}$  кислорода, в раствор переходило не более 7 % мышьяка. Наибольшее влияние на процесс выщелачивания оказывали концентрация хлорид-иона и серной кислоты в исходном растворе. Химизм процесса авторы описывают реакцией 2:



Исследовали использование активированного угля в качестве катализатора процесса выщелачивания энаргита в серноокислотных средах. Исследования проводили в широком диапазоне изменяемых параметров — отношение массы энаргита к массе угля (1÷5:1), содержание общего железа в растворе выщелачивания (0-27 г/ $\text{дм}^3$ ), соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (0,2–1), скорость перемешивания (450-1200 об/мин) при постоянной температуре

(80 °С) и концентрации серной кислоты (53 г/дм<sup>3</sup>). При оптимальных параметрах — 53,3 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 г/дм<sup>3</sup> Fe<sub>общ</sub>, 80 °С, 800 об/мин, отношение уголь/энарцит = 0,25 и ОВП = 515 мВ за 24 часа выщелачивания извлекали до 99 % Cu и 95 % As в раствор. Мышьяк совместно с железом из раствора выщелачивания предложено соосаждать на отдельной стадии.

В работах описывается метод растворения энаргита с использованием пирита в качестве катализатора выщелачивания в сернокислых сульфатных средах, в том числе в присутствии ионов Fe<sup>3+</sup>. Исследовали влияние температуры, продолжительности (1–60 ч), соотношения FeS<sub>2</sub>/Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, ОВП раствора, исходной концентрации Fe<sup>3+</sup>, исходной концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, крупности частиц и плотности раствора. При оптимальных параметрах — 80 °С, FeS<sub>2</sub>/Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> = 4 за 24 часа достигается извлечение Cu на уровне 95-99 %. В качестве основных факторов, влияющих на интенсивность растворения энаргита в приведенных условиях, авторы называют температуру и крупность. Поведение мышьяка в данных условиях подобно поведению меди. При оптимальных параметрах более 90 % As извлекается в раствор. Анализ кеков выщелачивания подтвердил отсутствие продуктов осаждения мышьяка.

Также в литературе приводится метод выщелачивания энаргита в атмосферных условиях с использованием Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве катализатора. При добавлении в раствор 25 % серной кислоты 80 г Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и 250 мг/дм<sup>3</sup> Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение As и Cu достигает 94 % и 95 % соответственно.

#### 1.4 Щелочные среды

Высокая степень селективного извлечения мышьяка из медно-мышьяковистых концентратов достигается при щелочном выщелачивании. При таком подходе мышьяк растворяется, а медь остается в твердом остатке преимущественно в виде халькозина. Дальнейшую переработку медного концентрата предложено производить по самостоятельной цепочке, а мышьяк из раствора необходимо извлекать в виде нерастворимого соединения.

В работе авторы исследовали селективное выщелачивание мышьяка в растворах сульфида натрия/гидроксида натрия. При температуре 50 °С суммарном содержании Na<sub>2</sub>S/NaOH = 120 г/дм<sup>3</sup> через 10 минут извлекали до 85 % As. При повышении температуры до 80 °С достигали показателя извлечения более 95 %.

Похожий подход использован авторами в работах. Метод селективного щелочного выщелачивания мышьяка запатентован в двух технологиях (Sunshine process и Equity Silver process).

Выщелачивание в щелочной среде в присутствии Na<sub>2</sub>S и 2 М NaOH при 80 °С позволяет извлечь в раствор до 97 % As уже за 12 мин.

Выщелачивание медно-мышьяковистых концентратов в щелочных средах с добавлением гидросульфида натрия при совместном присутствии NaHS/NaOH за час при 80 °С позволяет селективно извлечь до 98 % As в раствор. Авторы утверждают, что в процессе выщелачивания образуется Cu<sub>2</sub>S, а As<sup>5+</sup> восстанавливается до As<sup>3+</sup> серой (S<sup>2-</sup>) гидросульфида натрия (NaHS).

В работе предложено проводить очистку концентратов от мышьяка гипохлоритом натрия. При температуре 30 °С pH = 12,5 и крупности частиц энаргита 50 мкм в раствор извлекается до 96 % As, золото и серебро концентрируются в твердом остатке выщелачивания, при этом медь переходит в форму CuO.

*Хлоридные среды.* В работе представлены результаты исследования кинетики процесса растворения энаргита в хлоридной системе (NaCl<sub>2</sub>/HCl). Исследовали влияние скорости перемешивания, температуры, концентрации хлор-иона, размера частиц энаргита на скорость растворения. При условии измельчения материала до основного класса крупности -15 мкм, за 40 минут извлекали в раствор около 40 % Cu. Хлоридное выщелачивание в атмосферных условиях идет с образованием элементной серы, которая создает диффузионные затруднения при образовании пленки на поверхности сульфидов.

*Методы автоклавной переработки.* В процессе высокотемпературной автоклавной переработки медно мышьяковистых концентратов возможно параллельное соосаждение мышьяка и железа в форме стабильных, нерастворимых в обычных средах соединений, к примеру в форме скородита (FeAsO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O). В работе изучали окислительное автоклавное выщелачивание энаргита в сернокислотных средах при температуре 160-220 °С и давлении кислорода 0,03-0,10 МПа. При 220 °С, давлении кислорода 0,64 МПа кислорода, крупности -64 мкм в течение 120 мин извлекали до 99 % Cu. Химизм окисления энаргита в автоклавных условиях описан реакцией 3.

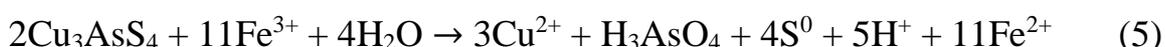


Позднее в работе предложено использовать смесь энаргита с пиритом для значительного ускорения окислительного автоклавного выщелачивания. Таким образом, в присутствии пирита (40 % от массы энаргита) при температуре 200 °С, 0,68 атм. кислорода и крупности материала 100 % -75 мкм извлекали 99 % меди в течение 15 мин. Отмечено, что температура, парциальное давление кислорода и крупность исходного материала оказывают наибольшее влияние на скорость выщелачивания энаргита, при этом концентрация серной кислоты имеет незначительный эффект.

В работе изучали роль ионов Fe<sup>2+</sup> (0,09 М) при окислительном автоклавном выщелачивании энаргита в сернокислотных средах в

температурном диапазоне 140-220 °С и парциальном давлении кислорода 0,03-0,14 МПа. При 180 °С и давлении кислорода 0,2-0,3 МПа извлекали более 98 % As за 60 минут. Отмечено, что роль кислорода в процессе сводится к окислению ионов Fe<sup>2+</sup> до ионов Fe<sup>3+</sup>, в то время как энаргит окисляется образуемыми ионами железа (III). Кроме того, присутствие ионов Cu<sup>2+</sup> в исходном растворе выщелачивания ускоряет процесс окисления ионов Fe<sup>2+</sup> до ионов Fe<sup>3+</sup>, что в еще большей степени снижает роль кислорода в процессе окисления энаргита.

Авторы работ предлагают химизм автоклавного окисления энаргита, представленный реакциями 4-6:



Известен способ переработки энаргитовых концентратов при высокотемпературных условиях в автоклаве. Медь и мышьяк переходят в раствор выщелачивания, а затем, после частичной нейтрализации, медь селективно извлекают жидкостной экстракцией. При этом мышьяк из обезмеженного раствора предлагается осаждать при атмосферных/автоклавных условиях в форме скородита.

*Биовыщелачивание.* В литературе отмечается, что процесс GEOSOAT<sup>®</sup> применим для использования в переработке медно-мышьяковистых концентратов. В исходном варианте процесса медная руда выщелачивается подкисленным раствором серной кислоты с добавлением бактерий при температуре до 65 °С в течение 120 дней. Раствор выщелачивания подается на нейтрализацию для осаждения соединений мышьяка и их отделения. Далее, медь подается в цикл жидкостной экстракции – электроэкстракции, а твердый остаток цианируют для извлечения золота и серебра. Извлекали 86,2 % меди, 94,2 % золота и 64,3 % серебра.

Однако, в других работах по исследованию биовыщелачивания сообщается о более низких извлечениях меди на уровне 11-52 %. Мышьяк осаждали из растворов в форме арсената железа.

В работе проводили лабораторные исследования кучного и агитационного бактериального выщелачивания, в результате которых удалось извлечь более 90 % Cu при 70 °С в течение 27 дней. При таких условиях мышьяк выщелачивается, а затем переходит в форму скородита и арсената меди, что влечет за собой некоторые потери меди. Было установлено, что наиболее важным фактором, влияющим на степень формирования скородита, является концентрация железа (II). Биовыщелачивание Cu–As сырья не применялось в промышленных масштабах до настоящего времени.

## **1.5 Кислотная разварка с последующим водным выщелачиванием**

Известным методом перегонки руды концентрированной кислоты является затем выщелачивание. Приготовление осуществляется путем смешивания ингредиентов с концентрированной серной кислотой, после чего смесь нагревают до температуры 150–300 °С. Промывка приготовленной смеси производится в слабом растворе воды кислоты.

Постепенно размеры мачт увеличивались с 20 до 300 метров, а самосвалы, Первоначально использовавшиеся для установки небольших мачт, были заменены более крупными. Работа устройства превратилась в крупное строительное предприятие, связанное с утечками аккумуляторов, движением десятков тысяч тонн руды в сутки, потоком жидкости через резервуары и тщательным изучением материалов и теплового баланса., сложные уравнения математического моделирования для полной автоматизации процесса ввода.

За последние три десятилетия промышленность по добыче меди и золота широко использовала устройства для утилизации отходов, батареи и промывку ведер. В случае с медью эта технология использовалась: относительно высокосортные сульфидные медные руды с (1–2 % меди).

- отходы производства оксида меди и низкосортные руды;
- богатые меднооксидные руды.

Огромное преимущество, получаемое при обработке сульфидов, связано с обходом стадий измельчения и флотации при обработке огромных объемов измельченного материала. Однако эта технология не может быть применена к следующему материалу:

- сульфиды, содержащие драгоценные металлы, так как они будут потеряны в кучах;
- сырье из халькопирита, поскольку оно для всех практических целей нерастворимо в условиях окружающей среды.

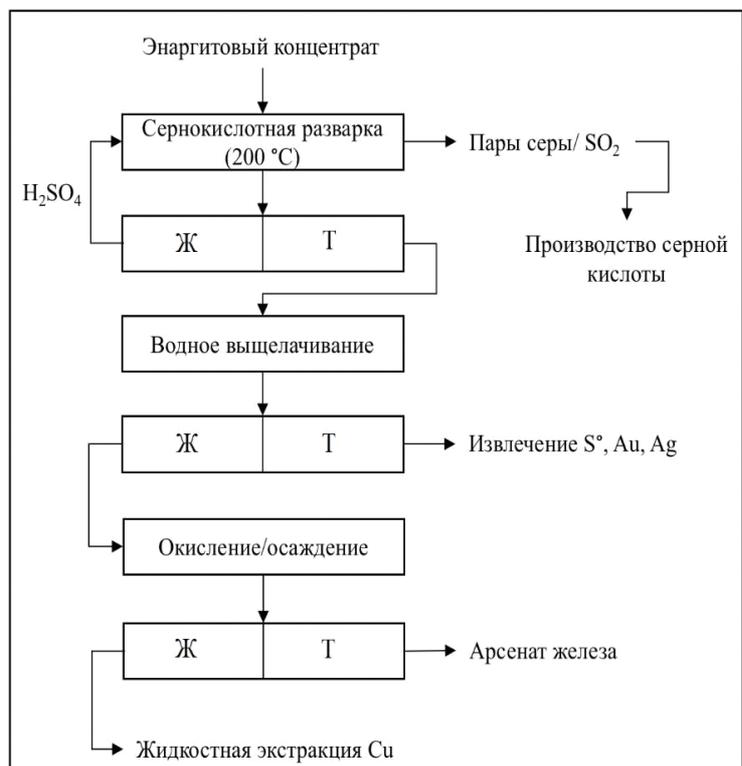


Рисунок 7 – Принципиальная схема процесса разварки медно-мышьяковистых концентратов, совмещенной с водным выщелачиванием

## 2 Термодинамический анализ

Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов является надежной технологией, требующей точного контроля над параметрами процесса для достижения оптимальных результатов. В последние годы автоматизация технологической схемы стала важной частью процесса, позволяющей повысить эффективность и безопасность производства. Приготовленных путем растворения сульфата меди, был выполнен термодинамический анализ состояния меди в водных растворах при температуре 25 °С и при температуре 100 °С для следующих систем: «Cu–Cl–Fe», «Fe–As–Cl», «Cu–S–H<sub>2</sub>O», «Cu–Fe–S», «Fe–Cl–S», «S–As–Cl», для чего были построены соответствующие диаграммы Пурбе.

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

### 2.1 Термодинамический анализ системы «Cu–Cl–Fe», при 25 °С и при 100 °С

Термодинамический анализ системы «Cu–Cl–Fe» (рисунок 8) показывает, что в кислых средах при pH = – 2 ÷ 4 медь находится в растворе в форме Cu<sup>2+</sup>. Стабильными твердыми фазами являются элементная медь и ее оксиды Cu<sub>2</sub>O и CuO. Дополнительно образует комплекс CuFeO<sub>2</sub>.

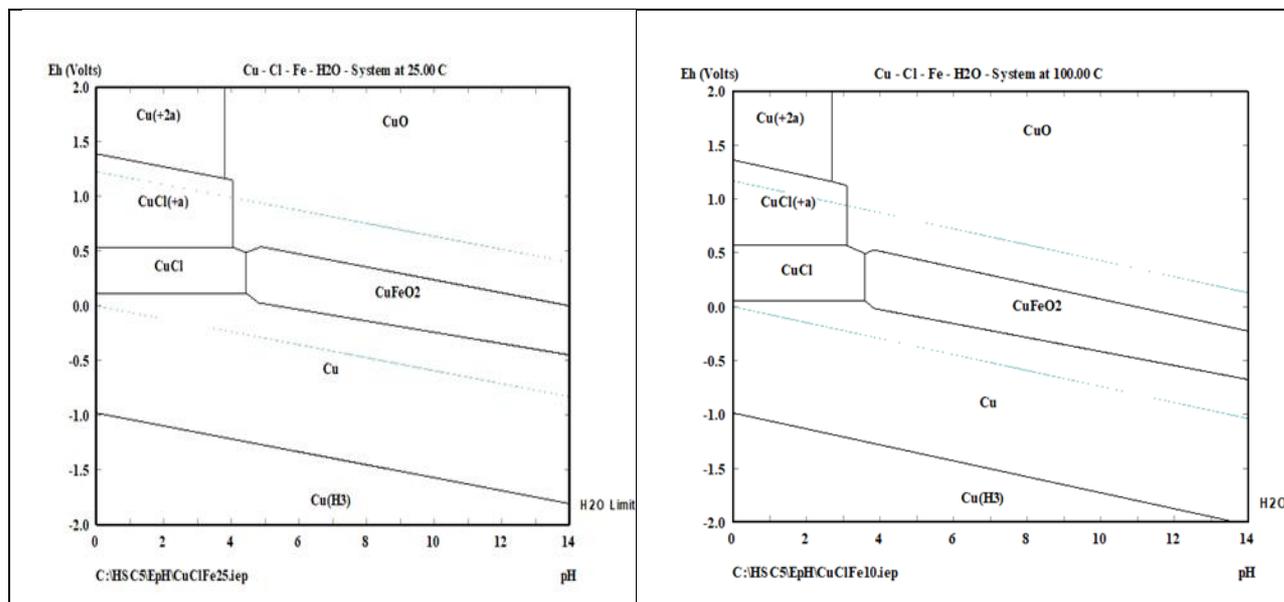


Рисунок 8 – Диаграмма «Потенциал – pH» системы «Cu–Cl–Fe» при температуре 25 °С и при 100 °С

Например, данные диаграммы для системы «Cu–Cl–Fe» построена при температуре 25 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз: CuO, Cu, CuCl, Cu(H<sub>3</sub>), CuFeO<sub>2</sub>.

CuO – образуется при Eh от 0,2 до 2,0 и pH от 4 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

CuFeO<sub>2</sub> – образуется при Eh от – 0,4 до 0,5 и pH от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu – образуется при Eh от –1,8 до 0,3 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu(H<sub>3</sub>) – образуется при Eh от –2 до –1 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

CuFeO<sub>2</sub> – образуется при Eh от –0,4 до 0,75 и pH от 3,5 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах.

Области существования устойчивых ионных фаз: CuCl

CuCl – образуется при Eh от 0,25 до 2 и pH от 0 до 5,2 в кислых, слабокислых средах.

Данные диаграммы для системы «Cu–Cl–Fe» построена при температуре 100 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора по наблюдениям, не сильно отличаются от диаграммы построенным при температуре 25 °С.

Области существования устойчивых конденсированных фаз: CuO, Cu, CuCl, Cu(H<sub>3</sub>), CuFeO<sub>2</sub>.

CuO – образуется при Eh от 0,2 до 2,0 и pH от 4 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

CuFeO<sub>2</sub> – образуется при Eh от – 0,4 до 0,5 и pH от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu – образуется при Eh от –1,8 до 0,3 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu(H<sub>3</sub>) – образуется при Eh от –2 до –1 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

CuFeO<sub>2</sub> – образуется при Eh от –0,4 до 0,75 и pH от 3,5 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах.

Области существования устойчивых ионных фаз: CuCl

CuCl – образуется при Eh от 0,25 до 2 и pH от 0 до 5,2 в кислых, слабокислых средах.

### 2.1.1 Термодинамический анализ системы «Fe–As–Cl»

Растворение сульфидов меди возможно лишь при проведении окислительного выщелачивания (рисунок 9).

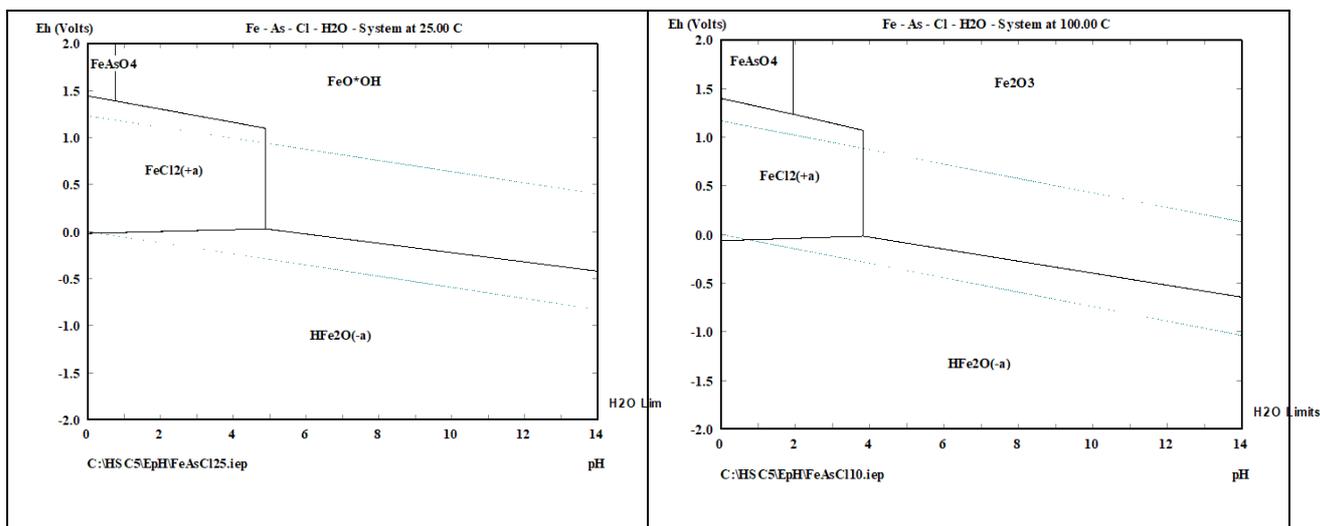


Рисунок 9 – Диаграмма «Потенциал – рН» системы «Fe-As-Cl»

Например, данная диаграмма для системы «Fe–As–Cl» построена при температуре 25 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз:  $\text{HFe}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}^*\text{OH}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeAsO}_4$

$\text{HFe}_2\text{O}$  – образуется при Eh от –2 до 0 и рН от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{FeCl}_2$  – образуется при Eh от 0 до 1,5 и рН от 0 до 4,5 кислых, слабощелочных средах;

$\text{CuFeO}_2$  – образуется при Eh от –0,4 до 0,5 и рН от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Области существования устойчивых ионных фаз:  $\text{FeAsO}_4$

$\text{FeAsO}_4$ – образуется при Eh от 1,5 до 2 и рН от 0 до 0,5 в кислых, средах.

Следующая диаграмма для системы «Fe–As–Cl» построена при температуре 100 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз:  $\text{HFe}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}^*\text{OH}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeAsO}_4$

$\text{HFe}_2\text{O}$  – образуется при Eh от –2 до 0 и рН от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{FeCl}_2$  – образуется при Eh от 0 до 1,5 и рН от 0 до 4,5 кислых, слабощелочных средах;

$\text{CuFeO}_2$  – образуется при Eh от –0,4 до 0,5 и рН от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Области существования устойчивых ионных фаз:  $\text{FeAsO}_4$

$\text{FeAsO}_4$  – образуется при Eh от 1,5 до 2 и рН от 0 до 0,5 в кислых, слабокислых средах.

Особа заметная разница в 100 °С в том, что  $\text{FeAsO}_4$  вышел на слабокислую среду.

### 2.1.2 Термодинамический анализ системы «Cu-Fe-S»

Многие медьсодержащие руды наряду с основными окислёнными минералами меди содержат в своём составе халькопирит. В следствиях этого анализ диаграммы системы «Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O» помогает прогнозировать поведение его основных составляющих (рисунок 10).

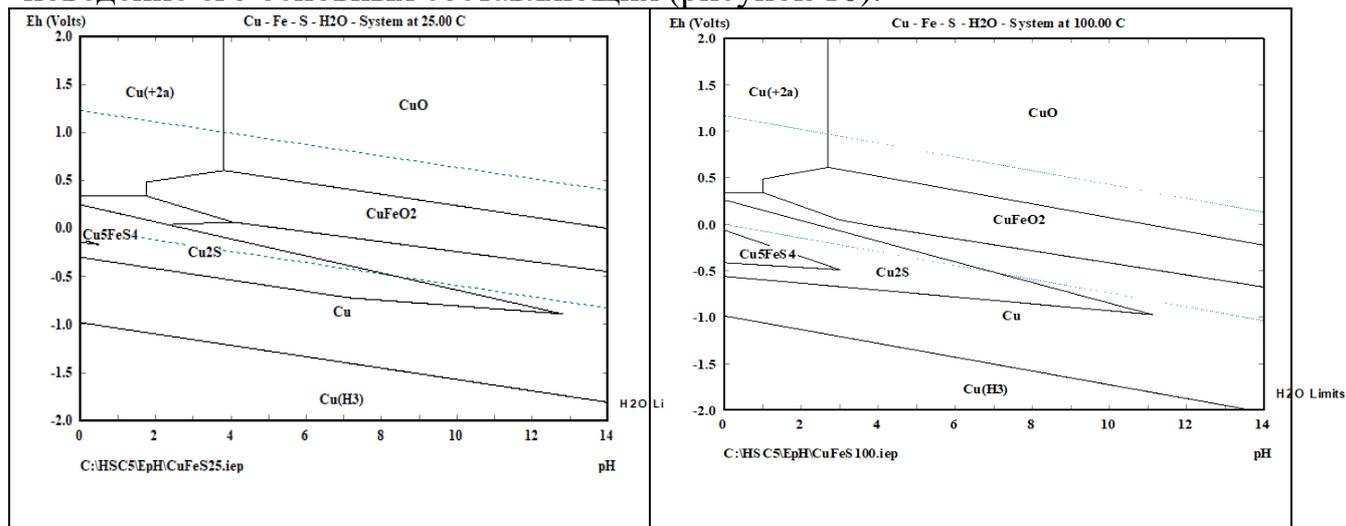


Рисунок 10 – Диаграмма «Потенциал – pH» системы «Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O»

Например, данная диаграмма для системы «Cu-S-H<sub>2</sub>O» построена при температуре 25 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_3)$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .

$\text{CuO}$  – образуется при Eh от 0,2 до 2,0 и pH от 4 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Cu}_2\text{O}$  – образуется при Eh от -0,4 до 0,5 и pH от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Cu}$  – образуется при Eh от -1,8 до 0,3 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Cu}(\text{H}_3)$  – образуется при Eh от -2 до -1 и pH от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Cu}_2\text{S}$  – образуется при Eh от -0,9 до 0,3 и pH от 0 до 13 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  – образуется при Eh от -0,4 до -0,2 и pH от 0 до 4 в кислых, слабокислых средах.

Области существования устойчивых ионных фаз:  $\text{Cu}(+2a)$

Cu(+2a) – образуется при Eh от 0,25 до 2 и рН от 0 до 5,2 в кислых, слабокислых средах.

Диаграмма для системы «Cu-S-H<sub>2</sub>O» построена при температуре 100 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз: CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu, Cu(H<sub>3</sub>), Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>.

CuO – образуется при Eh от 0,2 до 2,0 и рН от 4 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu<sub>2</sub>O – образуется при Eh от -0,4 до 0,5 и рН от 4,8 до 14 слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu – образуется при Eh от -1,8 до 0,3 и рН от 0 до 14 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu(H<sub>3</sub>) – образуется при Eh от -2 до -1 и рН от 0 до 13,8 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu<sub>2</sub>S – образуется при Eh от -0,9 до 0,3 и рН от 0 до 13 в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> – образуется при Eh от -0,4 до -0,2 и рН от 0 до 4 в кислых, слабокислых средах.

Области существования устойчивых ионных фаз: Cu (+2a)

Cu(+2a) – образуется при Eh от 0,25 до 2 и рН от 0 до 5,2 в кислых, слабокислых средах.

### 2.1.3 Термодинамический анализ системы «Fe-Cl-S»

Термодинамический анализ системы «Fe-Cl-S» при температурах 25 °С и при 100 °С (рисунок 11).

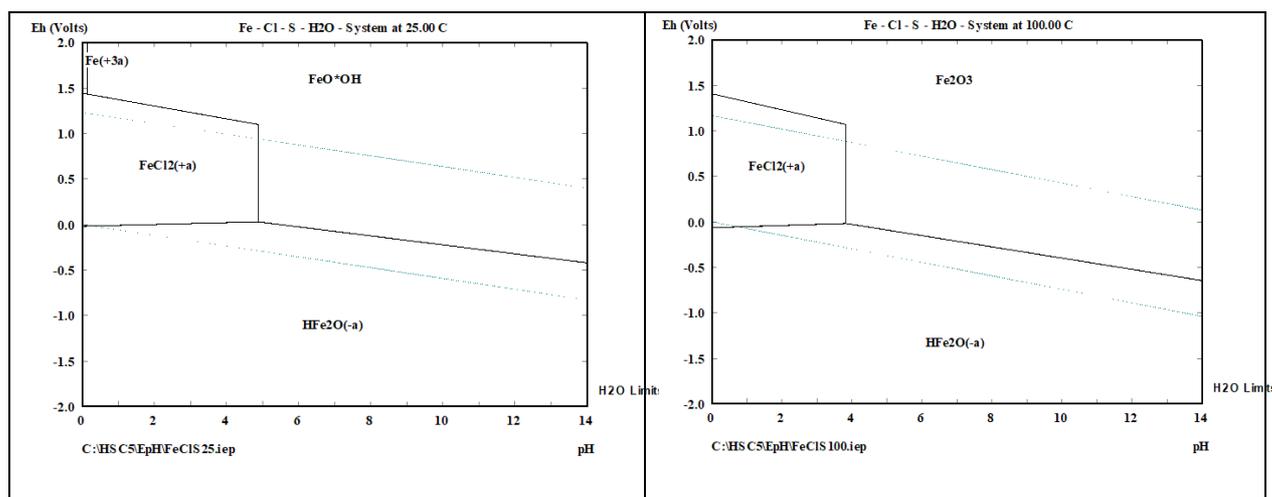


Рисунок 11 – Диаграмма «Потенциал – рН» системы «Fe-Cl-S»

Например, данная диаграмма для системы «Fe–Cl–S» построена при температуре 25 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз:  $\text{HFe}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeO}^*\text{OH}$ ,  $\text{Fe} (+3a)$

$\text{HFe}_2\text{O}$  – образуется при Eh от –2 до 0 и рН от 0 до 14 кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{FeCl}_2$  – образуется при Eh от 0 до 1,5 и рН от 0 до 4,5 кислых, слабокислых средах.

$\text{FeO}^*\text{OH}$  – образуется при Eh от 0 до 2 и рН от 0,2 до 14 слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Fe} (+3a)$  – образуется при Eh от 1,5 до 2 и рН от 0 до 0,2 кислой среде.

Диаграмма для системы «Fe–Cl–S» построена при температуре 100 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз:  $\text{HFe}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeO}^*\text{OH}$

$\text{HFe}_2\text{O}$  – образуется при Eh от –2 до 0 и рН от 0 до 14 кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{FeCl}_2$  – образуется при Eh от 0 до 1,5 и рН от 0 до 4,5 кислых, слабокислых средах.

$\text{FeO}^*\text{OH}$  – образуется при Eh от 0 до 2 и рН от 0,2 до 14 слабощелочных и сильнощелочных средах;

$\text{Fe} (+3a)$  – не образуется в отличий от 25 °С

#### 2.1.4 Термодинамический анализ систем «S–As–Cl»

В данной системе «S–As–Cl» мы можем увидеть наглядно, влияние температуры на процесс.

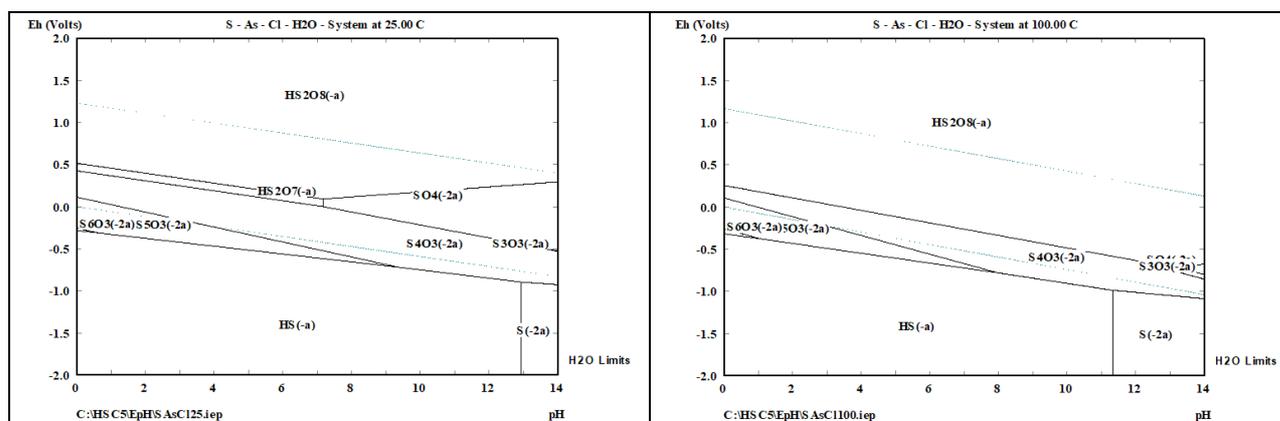


Рисунок 12 – Диаграмма «Потенциал – рН» системы «S–As –Cl»

Например, данная диаграмма для системы «S–As–Cl» построена при температуре 25 °С, давлении 1 Бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора.

Области существования устойчивых конденсированных фаз: HS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

HS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> образуется при Eh от -1,0 до 2,0 и pH от 0,0 до 14 кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах;

Области существования устойчивых ионных фаз: SO<sub>4</sub>, S, HS

SO<sub>4</sub><sup>-</sup> образуется при Eh от -0,5 до 0,5 и pH от 7 до 14 слабощелочных и сильнощелочных средах;

S – образуется при Eh от -2,0 до -1,0 и pH от 13 до 14 сильнощелочных средах;

HS – образуется при Eh от -2 до 0 и pH от 0 до 13 кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики основных реакций в системе

№ реак.	Температура, °С	ΔH°, кДж	ΔS°, Дж/°С	ΔG°, кДж	K	lg(K)
1	CuFeS <sub>2</sub> = CuS+FeS					
	25.000	7.816	0.625	7.629	2.553E-006	-5.593
	35.000	7.820	0.639	7.623	3.918E-006	-5.407
	45.000	7.828	0.664	7.617	5.854E-006	-5.233
	55.000	7.841	0.706	7.610	8.540E-006	-5.069
	65.000	7.861	0.765	7.602	1.219E-005	-4.914
	75.000	7.888	0.843	7.594	1.707E-005	-4.768
	85.000	7.923	0.943	7.585	2.349E-005	-4.629
	95.000	7.967	1.065	7.575	3.181E-005	-4.497
100.000	7.993	1.134	7.570	3.681E-005	-4.434	
2	CuFeS <sub>2</sub> +2H(g) = CuS+Fe+H <sub>2</sub> S(g)					
	25.000	-76.990	-12.932	-73.135	4.107E+053	53.614
	35.000	-77.067	-13.184	-73.004	6.041E+051	51.781
	45.000	-77.144	-13.429	-72.871	1.154E+050	50.062
	55.000	-77.221	-13.669	-72.735	2.794E+048	48.446
	65.000	-77.299	-13.902	-72.598	8.404E+046	46.924
	75.000	-77.377	-14.130	-72.457	3.081E+045	45.489
	85.000	-77.455	-14.352	-72.315	1.354E+044	44.132
	95.000	-77.534	-14.569	-72.170	7.032E+042	42.847
100.000	-77.573	-14.675	-72.097	1.699E+042	42.230	
3	CuFeS <sub>2</sub> + 3Fe = Cu + 4Fe + 2S					
	25.000	45.500	-0.097	45.529	4.203E-034	-33.376
	35.000	45.495	-0.113	45.530	5.081E-033	-32.294
	45.000	45.490	-0.130	45.531	5.251E-032	-31.280
	55.000	45.484	-0.147	45.533	4.704E-031	-30.328
	65.000	45.478	-0.165	45.534	3.701E-030	-29.432

Продолжение таблицы 1

№ реак.	Температура, °С	$\Delta H^\circ$ , кДж	$\Delta S^\circ$ , Дж/°С	$\Delta G^\circ$ , кДж	K	lg(K)
	75.000	45.472	-0.184	45.536	2.586E-029	-28.587
	85.000	45.465	-0.204	45.538	1.620E-028	-27.790
	95.000	45.457	-0.226	45.540	9.188E-028	-27.037
	100.000	45.647	-0.290	45.539	2.120E-027	-26.674
4	$\text{CuS} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$					
	25.000	-12.548	3.200	-13.502	7.907E+009	9.898
	35.000	-12.536	3.238	-13.534	3.978E+009	9.600
	45.000	-12.531	3.254	-13.567	2.090E+009	9.320
	55.000	-12.531	3.254	-13.599	1.143E+009	9.058
	65.000	-12.534	3.245	-13.632	6.472E+008	8.811
	75.000	-12.539	3.232	-13.664	3.787E+008	8.578
	85.000	-12.545	3.216	-13.696	2.283E+008	8.358
	95.000	-12.550	3.200	-13.728	1.414E+008	8.150
	100.000	-12.456	3.456	-13.746	1.126E+008	8.051
5	$\text{FeS} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{S}$					
	25.000	-31.125	7.249	-33.287	2.522E+024	24.402
	35.000	-31.112	7.293	-33.359	4.587E+023	23.662
	45.000	-31.110	7.300	-33.432	9.289E+022	22.968
	55.000	-31.119	7.273	-33.505	2.073E+022	22.317
	65.000	-31.137	7.217	-33.578	5.052E+021	21.703
	75.000	-31.166	7.134	-33.650	1.334E+021	21.125
	85.000	-31.204	7.026	-33.720	3.789E+020	20.579
	95.000	-31.252	6.893	-33.790	1.150E+020	20.061
	100.000	-31.183	7.082	-33.826	6.500E+019	19.813
6	$\text{FeS} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{S}$					
	25.000	-31.125	7.249	-33.287	2.522E+024	24.402
	35.000	-31.112	7.293	-33.359	4.587E+023	23.662
	45.000	-31.110	7.300	-33.432	9.289E+022	22.968
	55.000	-31.119	7.273	-33.505	2.073E+022	22.317

### 2.1.5 Выводы по 2 разделу

На основании представленных данных термодинамического анализа можно сделать следующие выводы:

#### 1 Реакция 1 ( $\text{CuFeS}_2 = \text{CuS} + \text{FeS}$ ):

– Энтальпия реакции ( $\Delta H^\circ$ ) практически не изменяется с повышением температуры, оставаясь в пределах 7.816 – 7.993 кДж;

– Энтропия реакции ( $\Delta S^\circ$ ) постепенно увеличивается с 0.625 Дж/°С до 1.134 Дж/°С при повышении температуры с 25 до 100 °С;

– Энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) остается положительной, что указывает на термодинамическую невыгодность реакции при стандартных условиях;

– Значения константы равновесия (K) и логарифма константы (lg(K)) также указывают на невыгодность реакции (от -5.593 до -4.434).

**2 Реакция 2 ( $\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}(\text{g}) = \text{CuS} + \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ):**

– Значения энтальпии ( $\Delta H^\circ$ ) сильно отрицательные (около -77 кДж), что указывает на экзотермический характер реакции;

– Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) также отрицательные и увеличиваются по мере повышения температуры, что говорит о термодинамической выгодности реакции;

– Константа равновесия (K) имеет крайне высокие значения, что подтверждает протекание реакции при стандартных условиях.

**3 Реакция 3 ( $\text{CuFeS}_2 + 3\text{Fe} = \text{Cu} + 4\text{Fe} + 2\text{S}$ ):**

– Значения энтальпии ( $\Delta H^\circ$ ) около 45.5 кДж остаются стабильными;

– Энтропия ( $\Delta S^\circ$ ) незначительно изменяется и остается отрицательной;

– Энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) положительная, что указывает на термодинамическую невыгодность реакции.

– Константа равновесия (K) очень мала, что подтверждает невыгодность реакции.

**4 Реакция 4 ( $\text{CuS} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$ ):**

– Энтальпия ( $\Delta H^\circ$ ) отрицательная, что свидетельствует об экзотермическом характере реакции;

– Энтропия ( $\Delta S^\circ$ ) положительная и незначительно изменяется;

– Энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) отрицательная, что указывает на термодинамическую выгодность реакции;

– Константа равновесия (K) имеет высокие значения, что подтверждает возможность протекания реакции при стандартных условиях.

**5 Реакция 5 и 6 ( $\text{FeS} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{S}$ ):**

– Данные реакции идентичны и показывают отрицательную энтальпию ( $\Delta H^\circ$ ) около -31.125 кДж;

– Энтропия ( $\Delta S^\circ$ ) положительная, что также говорит в пользу протекания реакции;

– Энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) отрицательная, что указывает на термодинамическую выгодность реакции;

– Константа равновесия (K) имеет очень высокие значения, подтверждая возможность протекания реакции.

В целом, представленные данные показывают, что реакции 2, 4, 5 и 6 являются термодинамически выгодными и могут происходить при стандартных условиях. Реакции 1 и 3, наоборот, термодинамически невыгодны при стандартных условиях.

### 3 Экспериментальные данные

#### 3.1 Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковых концентратов

Поступающий медеплавильное производства с медьсодержащими материалами мышьяк распределяется по всем промежуточным, товарным и отварным продуктам. Основная масса мышьяка (до 90 %) переходит в газы обжигового, отражательного и конвертерного переделов. Большая часть мышьяка (80 %) задерживается в пылях, которые возвращаются в производство в 8-10 % мышьяка выводится с отвальных шлаком, около один 1-1,5 % попадают черновую медь. При огневом рафинирование качества меди по мышьяку практически не улучшается. Количество мышьяка в черново меди возрастает при повышении содержание мышьяка исходном сырье, что ограничивает возможность вовлечение в производства высокомышьяковистых медных концентратов. Условия для переработки материала с повышенной содержанием мышьяка создаются при наличии предварительного обжига. Распределение мышьяка по продуктам металлургического производства по среднему показателю, %: медь черновая – 1,1; шлак отвальный – 22,33; газы обжигающих печей – 44,92; газы отражательных печей – 25,08; газы конвертеров – 3,98; пыль конвертерных электрофильтров – 2,59

Удаление до 40 – 45 % мышьяка обеспечивает возможность получения черновой меди необходимого качества при повышенном содержании мышьяка в исходном сырье.

Увеличение степени возгонки мышьяка при обжиге позволяет повысить качество черновой и вовлекать в переработку мышьяковистые руды чем существенно расширяется сырую базу отраслей

Исследования по термическому разложению медномышьякового концентрата проводилась с материалам следующего состава: железа – 32,5; мышьяка – 11,2 %; меди – 7,45 %; цинка - 1,32 %; свинца – 1,74 %; олова – 0,70 %; висмута – 0,16 %; серы – 25,85 %; оксида магния – 0,37. Основные минералы – арсенопирит – 24,3 %; пирит – 19,9 %; халькопирит – 21,2 %; пирротин – 6,0 %. Крупность исходного материала – 60 % – 0,074 мм.

Проведен термический анализ исходного сырья и компонентов концентрата на установке STA 409 PC/PG NETZSCH. На рисунках 13–15 представлены термограммы оксида меди и халькопирита.

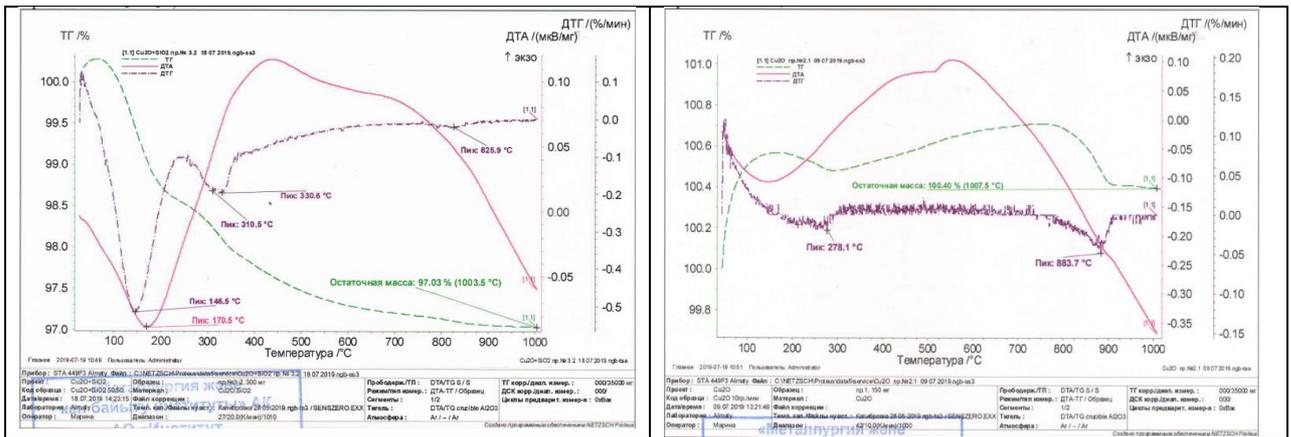


Рисунок – 13 Термограмма  $Cu_2O+SiO_2$

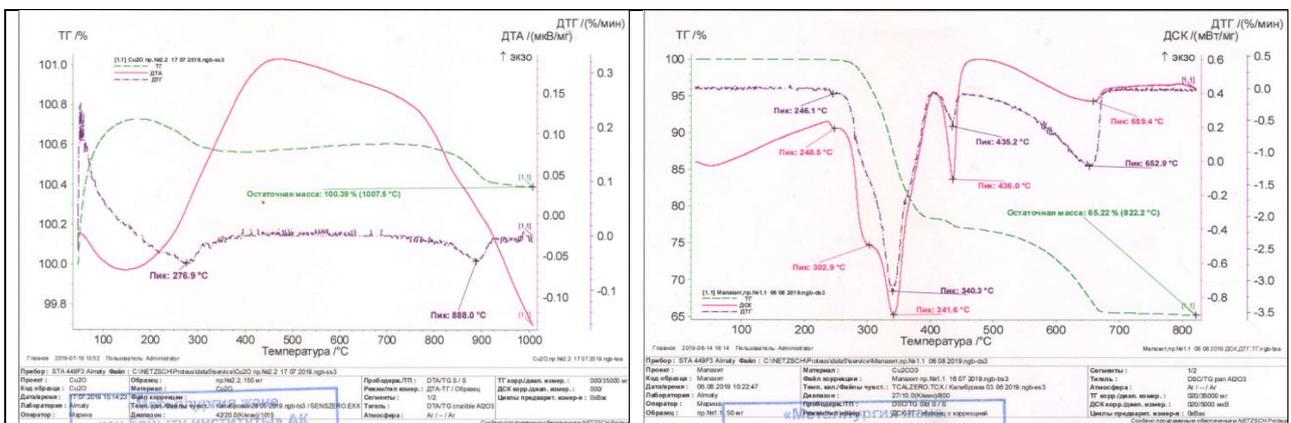


Рисунок – 14 Термограмма  $Cu_2O$

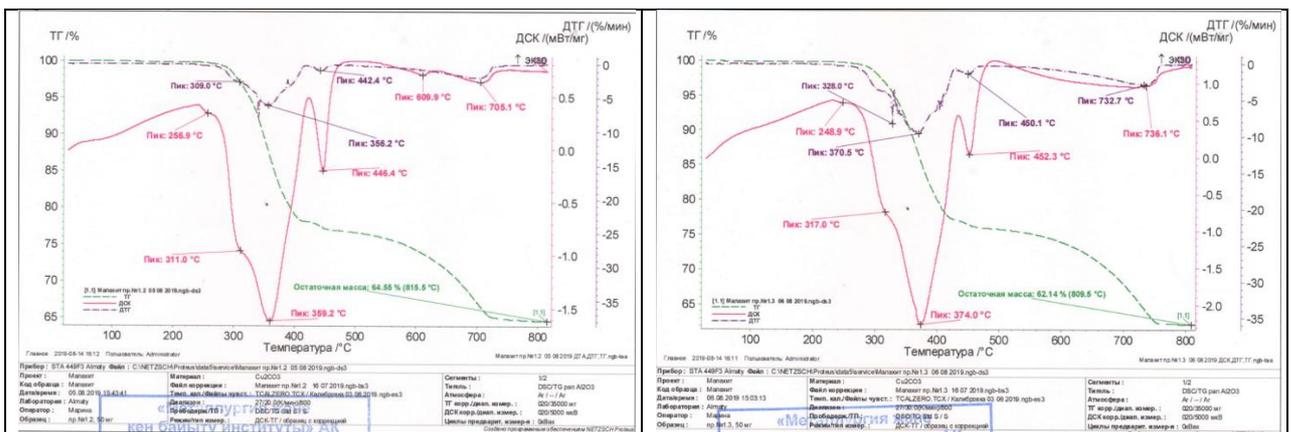


Рисунок – 15 Термограмма Малахита

С целью уточнения скорости разложения халькопирита были выполнены термогравиметрические исследования на калориметре STA 409 PC/PG в атмосфере азота мономинерального халькопирита, отмытого от

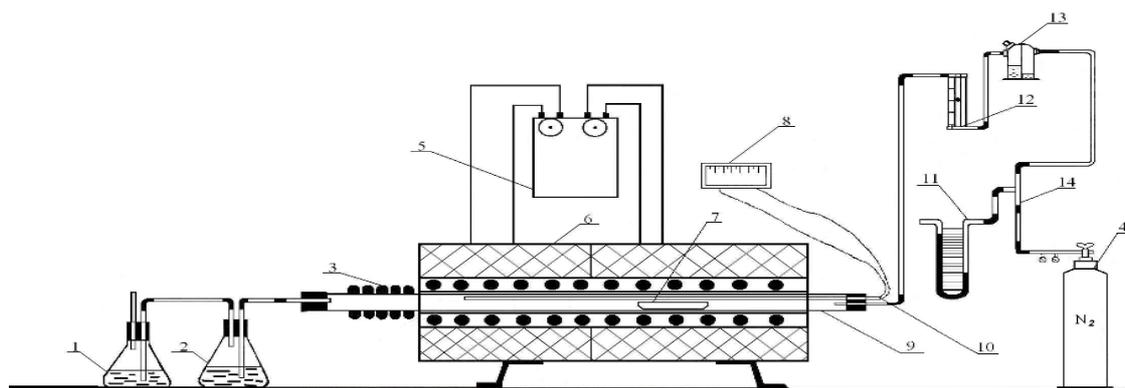
оксидов в соляной кислоте и от адсорбированного кислорода в этаноле, и в воздушной среде.

На термограммах, полученных в воздушной среде отмечается экзоэффект при 420 °С, связанный с окислением исходного минерала, окислением серы халькопирита. При разложении обескислороженного образца в нейтральной атмосфере экзоэффект при 420 °С не фиксируется.

Резкое уменьшение массы фиксируемое при температуре выше 500 °С, связано с началом разложения халькопирита.

Эндотермический пик при температуре 550 °С можно объяснить протеканием фазовых превращений 2-го рода. Как известно, халькопирит обладает слабыми магнитными свойствами. Данный фазовый переход можно отнести к температуре Нееля. Результатами термического анализа установлено, что разложение халькопирита происходит стадия

Разложение медного концентрата в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода проводилось в трубчатой электрической печи компании Nabertherm. Навески содержали 10 г концентрата, обжиг проводился в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода. На рисунке показана трубчатая печь. На рисунке 16 представлена схема установки для предварительного обжига концентрата.



1 – контрольная колба; 2 – колба с раствором NaOH; 3 – конденсатор; 4 – баллон с азотом; 5 – регулятор напряжения; 6 – электродвухзонная, разъемная; 7 – лодочка с исследуемым материалом; 8 – КСП 4; 9 – кварцевый реактор; 10 – термопара ХА; 11 – манометр; 12 – реометр; 13 – склянка Тищенко; 14 – кран трехходовой

Рисунок 16 – Схема установки для предварительного обжига медно-мышьякового концентрата

Опыты проводились с навесками 10 г в неподвижном слое в электрической печи, схема установки приведена на рисунке 16. Время выдержки навески образцов в печи составляло от 15 до 60 мин; температура варьировалась от 400 до 900 °С. Контролировался вес пробы после

разложения и содержание железа и серы в обработанном продукте. Продукты обжига анализировались рентгенофазовым методом анализа, также был выполнен термический анализ исходных образцов и продуктов обжига.

Результаты разложения медного концентрата в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты разложения медного концентрата в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода

Весовые отношения O <sub>2</sub> (As+S)	Степень газификации мышьяка, %, при температуре, К				Содержание мышьяка в огарке, %, при температуре, К			
	773	873	973	1073	773	873	973	1073
0,0	22,0	74,0	96,3	98,8	9,70	0,80	0,40	0,15
0,1	22,1	74,3	96,5	98,8	8,80	0,70	0,40	0,15
0,3	22,1	74,3	96,5	98,9	8,90	0,70	0,40	0,15
0,5	21,0	74,2	96,3	98,8	9,30	0,70	0,40	0,15
0,7	21,8	73,9	96,0	97,5	9,70	0,90	0,40	0,30
0,8	21,6	73,5	98,8	95,6	9,90	0,95	0,60	0,50

Рентгенофазовым анализом установлено, что после разложения концентрата в атмосфере с недостатком кислорода при температуре 800 °С в течение 45 минут, материал, использованный затем для исследования, имел состав, %: 42,4–железа; 0,2–мышьяка; 9,75–меди; 18,2–серы; 7,15–кремнезема; 1,5–оксида кальция; 0,55–оксида магния; 1,3–глинозема.

### 3.1.1 Выщелачивание халькопирита

Гидрометаллургические процессы играют в последние годы все возрастающую роль переработки медного сульфидного сырья. Развитие гидрометаллургических процессов обусловлено повышением экологических требований к производству, необходимостью увеличения комплексности использования сырья, вовлечения в переработку низкокачественного сырья

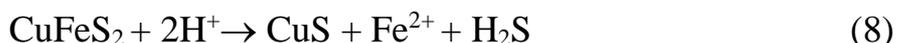
Многие исследователи предлагают гидрометаллургические технологии, но применительно к предварительно подготовленным продуктам окислительно-сульфидирующего обжига исходного сырья. В медном производстве такой подход не позволяет решить проблему комплексного использования сырья.

Очень компактно для переработки медьсодержащего сырья технология решается с применением гидрометаллургических переделов непосредственно к халькопиритовому сырью. Для переработки халькопиритного сырья предлагаются процессы солевого, щелочного и кислотного окислительного и безокислительного выщелачивания. Растворимость халькопирита в воде мала и составляет  $2,35 \cdot 10^{-6}$  моль/литр при 110 °С. Не растворяется халькопирит и

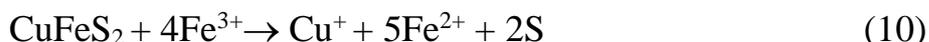
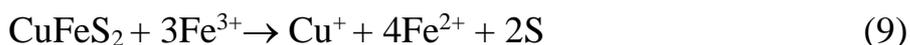
в автоклаве при 200 °С в отсутствии кислорода. При обработке в автоклаве установлена реакция



В кислых средах в отсутствии окислителя халькопирит очень медленно растворяется в соответствии с уравнением



Халькопирит быстро растворяется в присутствии окислителя. В этом случае сера может окисляться до элементарной или до аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Предпочтение должно быть отдано образованию элементарной серы. В качестве выщелачивающего агента широкое применение находят соли меди и железа высших валентностей. Наиболее эффективным растворителем является хлорное железо. Реакция в зависимости от соотношения(халькопирит):(ион трехвалентного железа) могут быть записаны:



По сравнению с сульфатными растворами растворы хлорного железа имеют преимущество – скорость процессов растворения в них выше. Однако, большая агрессивность хлоридных растворов требует применение более коррозионностойкого оборудования, кроме того не всегда удобно перерабатывать растворы, содержащие хлориды. Применение хлорного железа в качестве растворителя описано рядом исследователей удалось добиться 100 %-го растворения минерала. Высоких скоростей реакция достигает при 90 °С.

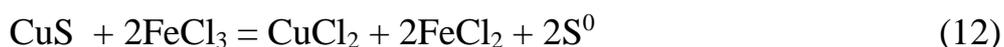
Данных по выщелачиванию арсенопирита в среде хлорного железа литературе мало. Имеются сведения о растворении арсенопирита в растворах  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии бактерий. Отмечается, что значительная часть серы (до 40 %) окисляется при этом в серную кислоту, которая снижает рН выщелачивательной среды. Мышьяк частично переходит в раствор, причем некоторые его количество повторно осаждается в виде арсенатов железа. В целом арсенопирит растворяется труднее, медленнее халькопирита.

Нами были проведены исследования по определению технологических параметров выделения меди из медно-мышьякового концентрата о предварительным его термическим разложением путем выщелачивания в среде трехвалентного железа и изучению поведения мышьяка при выщелачивании.

## 3.2 Выщелачивание медно-мышьякового концентрата растворами хлорного железа

### 3.2.1 Термодинамическая оценка процесса

Ниже приведены основные возможные реакции при выщелачивании минералов медно-арсенидного концентрата в растворах  $\text{FeCl}_3$ :



Термодинамический анализ системы Cu-Fe-S-As-O приведен. Результаты расчетов  $\Delta G^0$  основных реакций в интервале температуры 298-373 К приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчетов  $\Delta G^0$  основных реакций

Реакций	Температура, К				
	298	313	333	353	373
1.5	-163,36	-164,14	-165,5	-165,86	-166,22
1.6	-519,85	-522,55	-525,15	-528,74	-531,35
1.7	-108,54	-116,51	-126,99	-134,39	-145,67
1.8	-193,69	-194,74	-195,80	-196,86	-198,38
1.9	-72,85	-77,36	-82,14	-86,77	-92,05

Термодинамической анализ показывает, что все предполагаемые реакции при выщелачивании медно-мышьякового концентрата в растворе  $\text{FeCl}_3$  возможны, причем вероятность их протекания возрастает с увеличением температуры. Наиболее термодинамически вероятна реакция выщелачивания CuS.

Для изучения кинетики растворения был использован мономинеральный халькопирит содержащий, %: 34,6 – меди ; 30,7 – железа; 34,1 – серы крупностью –0,074 мм и огарок от разложения халькопирита в атмосфере азота при температура 800 °С и продолжительности 45 минут, который имел состав, %: 37,4 – меди ; 33,2 – железа; 29,1 – серы.

### 3.2.2 Технологические и кинетические исследования по растворению халькопирита

Технологические и кинетические исследования по растворению халькопирита, медного концентрата и продуктов их разложения проводились в стеклянном термостатированном реакторе емкостью 500 мл. Установка оборудована обратным холодильником. Температура поддерживалась с точностью  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Исходный растворитель готовился на дистиллированной воде, использовалась соли хлорного железа марки ХЧ. Через заданные промежутки времени отбирались пробы раствора объемом 5 мл для анализа на содержание меди и железа. Остатки от выщелачивания анализировались на мель, железо, мышьяк и серу. Мышьяк определяли также в растворах от выщелачивания концентрата и продуктов его разложения. Исходный раствор содержал 0,6 моль/л (100г/л)  $\text{FeCl}_3$  и 0,17 моль/л (10г/л)  $\text{HCl}$ . Для кинетических исследований бралась навеска 20 граммов, для технологических – 60 граммов. рН исходного раствора 0,45.

В работе при изучении скорости растворения халькопирита в растворе сульфата окиси железа методом вращающегося диска была установлено, что скорость процесса лимитируется скоростью диффузии железа через слой продуктов реакции. При низких концентрациях растворителя скорость реакции лимитируется скоростью диффузии  $\text{Fe}^{3+}$ , а при высоких концентрациях растворителя скоростью диффузии  $\text{Fe}^{2+}$ . Более поздними исследователями установлено, что величина скорости реакции контролируется величиной поверхности реакции и диффузией  $\text{Fe}^{3+}$  через диффузионный слой. Причем авторы нашли, что скорость определяется только диффузией  $\text{Fe}^{3+}$ . Энергия активации реакции была определена в пределах 17 – 20 ккал/моль (71 – 84 кДж/моль) в зависимости от стадии процесса.

В работе установлен также химический характер растворения халькопирита.

Нами для анализа результатов были приняты следующие допущения:

- 1 Активность реагирующих веществ постоянна в процессе растворения;
- 2 Частицы имеют сферическую поверхность;
- 3 Скорость реакционного фронта мала, и изменением градиента концентрации внутри слоя продуктов реакции можно пренебречь.

Результаты кинетических исследований обрабатывались по сравнению Кранко – Гинстлинга – Браунштейна.

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-2)^{2/3} = KI \quad (16)$$

где,  $\alpha$ - доля прореагировавшего  $\text{CuFeS}_2$  за время I.

Результаты исследований и их обработка представлены в таблице 4 – 5.

Таблица 4 – степень растворения халькопирита в растворах хлорного железа

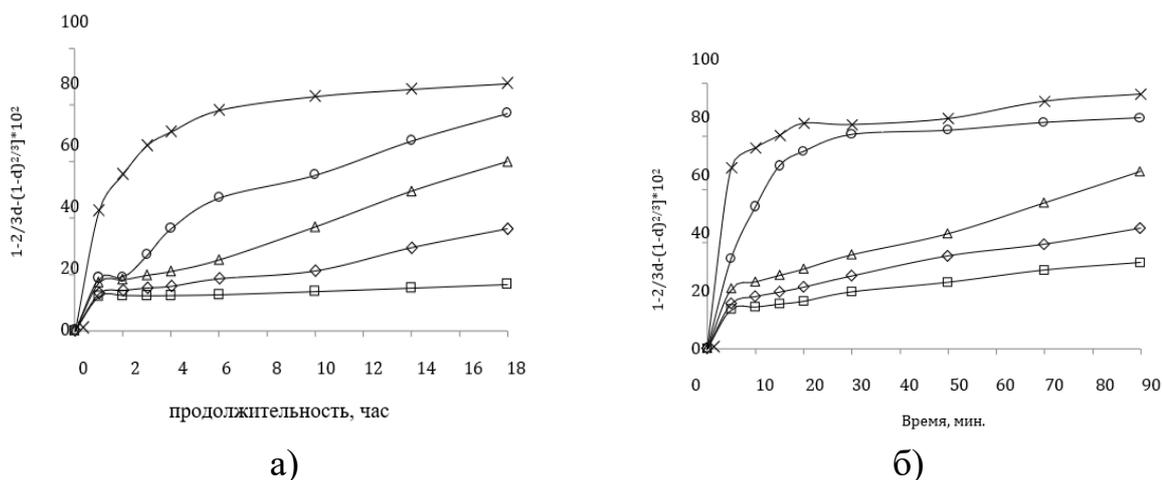
Температура °С	Продолжительность, час.					
	5	10	20	30	40	50
20	0,05	0,09	0,16	0,195	0,22	0,25
40	0,105	0,015	0,22	0,255	0,31	0,34
60	0,11	0,18	0,255	0,315	0,365	0,405
80	0,115	0,21	0,31	0,37	0,415	0,462
95	0,175	0,255	0,365	0,43	0,485	0,535

Таблица – 5 степень растворения халькопирита в растворах хлорного железа

Температура °С	Продолжительность, час.					
	2	4	8	12	16	20
20	0,02	0,04	0,070	0,1	0,12	0,130
40	0,075	0,105	0,145	0,19	0,2	0,225
60	0,09	0,14	0,2	0,225	0,255	0,3
80	0,12	0,19	0,16	0,315	0,36	0,4
98	0,117	0,25	0,350	0,42	0,47	0,52

Результаты свидетельствуют, что халькопирит растворяется очень медленно. Повышение температуры более существенно влияет на скорость растворения халькопирита, однако, при 98 °С скорость его растворения мала. Полученные результаты удовлетворительно укладываются на прямую линию при обработке по уравнению Кранка-Гингстлинга-Браунштейна. Рассчитанные по сравнению Аррениуса величины кажущейся энергии активации процессов растворения халькопирита и продуктов его разложения равны 3,5 и 46,9 кДЖ/моль соответственно.

Обработка результатов выщелачивания халькопирита и продуктов его разложения по уравнению Кранко – Гинстлинга – Браунштейна.



а) для халькопирита; б) для продуктов разложения халькопирита

Рисунок 17 – Зависимость скорости растворения от времени

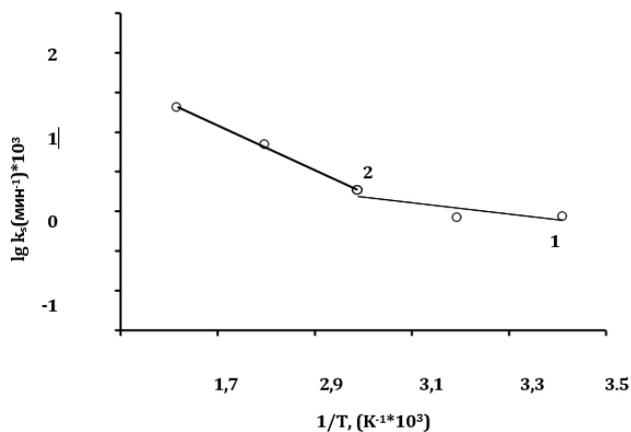


Рисунок 15 – Зависимость скорости растворения от температуры для халькопирита

Линии показателей выщелачивания с механической активацией (выщелачивание халькопирита велось в вибрационной мельнице) и выщелачивания предварительно отожженного в вакууме при температуре 600 °С и продолжительности 120 минут в эвакуированной ампула образца халькопирита оказалось, что зависимость степени выщелачивания меди из обоих образцов от продолжительности совпадает, что также подтверждает диффузионно-кинетический характер процесса.

### 3.3 Технологические исследования по выщелачиванию медно-мышьякового концентрата

Для определения технологических параметров выщелачивания были выполнены исследования с исходным медно-мышьяковым концентратом и продуктами его разложения. В качестве растворителя использовался раствор хлорного железа различной концентрации, приготовленный из соли марки ХЧ, подкисленный до 10 г/л соляной кислотой.

Результаты показывают, что при выщелачивании исходного концентрата в раствор одновременно переходят и медь, и мышьяк. Влияние температуры и продолжительности на выщелачивание сырого концентрата ( $pH_{исх}=0,45$ ,  $C_{FeCl_3}= 0,6$  моль/л) представлены в таблице 5.

Таблица 5 – влияние температуры и продолжительности на выщелачивание сырого концентрата ( $pH_{исх}=0,45$ ,  $C_{FeCl_3}= 0,6$  моль/л)

Температура к	Время, час	pH раств.	Содеожание в растворе, Моль/л.10 <sup>2</sup>		Извлечение в раствор,%	
			медь	мышьяк	медь	мышьяк
298	1	0,50	0,47	0,15	3,2	0,7
	2	0,56	0,58	0,19	5,2	0,9
	3	0,60	0,61	0,25	6,7	1,1
	4	0,63	0,78	0,28	8,1	1,4
313	1	0,55	0,75	0,27	6,9	1,3
	2	0,62	1,2	0,48	10,0	2,2
	3	0,98	1,4	0,68	14,8	3,6
	4	0,71	1,8	0,88	16,90	4,0
333	1	0,59	1,0	0,56	10,1	2,8
	2	0,67	2,0	1,1	17,7	5,6
	3	0,73	3,5	1,7	24,8	8,8
	4	0,80	4,3	2,1	29,5	11,8
353	1	0,62	1,4	0,92	14,7	4,4
	2	0,70	3,4	1,5	22,3	7,2
	3	0,81	5,5	2,2	36,7	13,2
	4	0,91	6,3	2,7	42,8	31,4
373	1	0,66	2,0	1,3	17,0	6,1
	2	0,78	4,7	2,4	32,4	15,0
	3	0,88	7,0	3,5	48,8	24,2
	4	0,96	8,8	4,3	56,2	28,7

На степень растворения сырого материала большое влияние оказывает концентрация железа в исходном растворе – при увеличении концентрации  $Fe^{3+}$  в 6 раз степень извлечения меди из халькопирита в раствор

увеличивается 7 раз, а при выщелачивании активированного продукта в 1,6 раза.

Таблица 6 – результаты выщелачивания исходного медного концентрата и продуктов его разложения

Концентрация исходном растворе мол/л	Температура, К	Исходный концентрат		Разложенный продукт	
		Продолжительность, час	Извлечен ие меди в раствор %	Продолжительность, час	Извлечен ие меди в раствор %
0,15	373	6	8,5	100	56,4
0,30	373	6	26,0	100	75,3
0,45	373	6	43,7	100	86,5
0,60	373	6	58,3	100	88,3
0,75	373	6	59,4	100	91,2
0,90	373	6	59,8	100	93,4
0,60	373	1	17,0	20	27,1
0,60	373	2	32,4	40	45,3
0,60	373	3	48,8	60	64,7
0,60	373	4	56,2	80	81,3
0,60	373	8	58,5	120	95,3
0,60	353	6	45,6	100	76,4
0,60	333	6	37,8	100	61,3
0,60	313	6	28,3	100	42,5
0,60	298	6	14,5	100	19,7

Влияние температуры существенно и при растворении сырого концентрата и при растворении активированного продукта. Следует указать, что если при растворении исходного концентрата за 8 часов извлечь в раствор лишь 58,5 % меди, из активированного продукта за 2 часа 95,3 %.

Особого внимания заслуживает поведение мышьяка. Если при выщелачивания исходных концентратов в растворах присутствуют заметные количества мышьяка, особенно при увеличении длительности процесса выщелачивания, то при выщелачивании разложенного продукта мышьяка в растворе не обнаружено.

Таким образом, термическая активации медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу является весьма эффективной подготовительной операцией, позволяющей отогнать мышьяк и получить высокоактивный продукт для последующей гидрометаллургической переработки.

*Технико-экономический расчет с расчетом эффекта от предотвращения экологического ущерба показана в ПРИЛОЖЕНИИ А.*

#### 4 Разработка функциональной схемы микропроцессорной АСУ процессом растворения и извлечения мелких рудных частиц металлов

Чтобы реализовать автоматизацию и техническое обслуживание процесса, функциональная схема микропроцессора объединяет гидрометаллургический метод электрохимического отделения металлов от водного раствора путем электролиза с гидрометаллургическим выщелачиванием для реализации процесса растворения и извлечения мелких металлических частиц из руды. Схема представлена на рисунке 16.

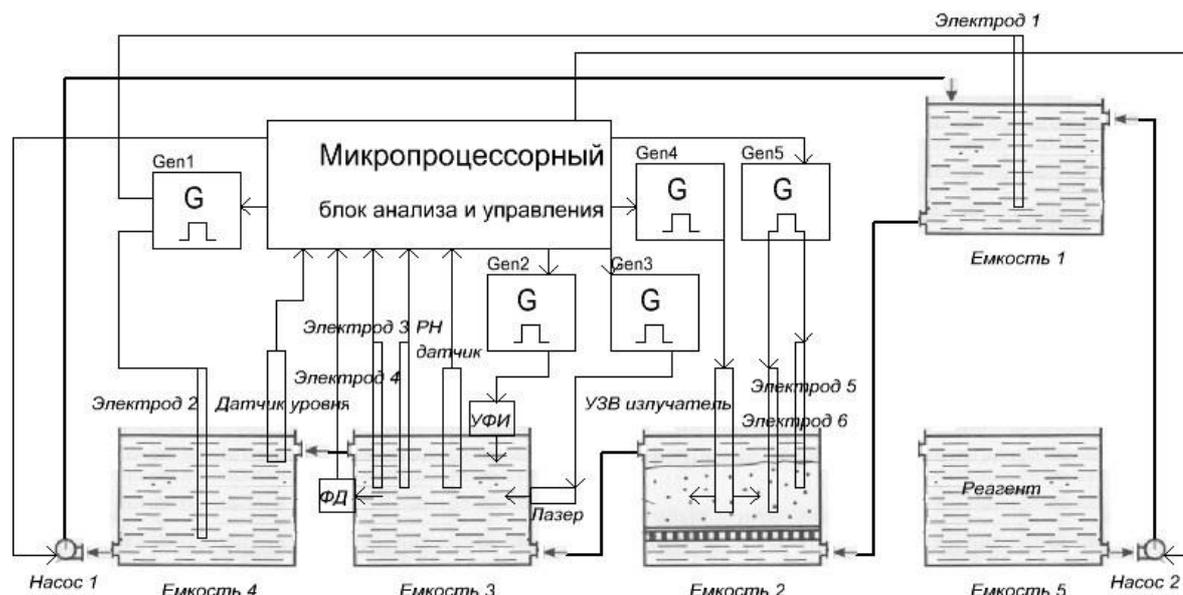


Рисунок 16 – Функциональная схема микропроцессорной АСУ

На рисунке 16 показано, что функциональная схема включает в себя чан, содержащий выщелоченную руду (№2), четыре чана, содержащие технологическую жидкость (№1, 3, 4 и 5), микропроцессорный блок искусственного интеллекта и пять электронных устройств. Генерируйте электрические сигналы для последующего физического и электрического воздействия в процессе, ультразвуковые излучатели, датчики рН, датчики уровня жидкости, лазерные волновые эффекты, ультрафиолетовые излучатели, используемые для диспергирования затвердевания металлических частиц, электроды они используются для электрофизического воздействия и измерения проводимости раствора.

Блок микропроцессорного анализа и управления анализирует электрический сигнал от датчика и управляет насосом и внешней средой.

Силовое электронное устройство, генерирующее электрический сигнал для последующего физического воздействия на технический процесс.

Электроды №3 и №4 используются для анализа количества растворенного металла в растворе на основе измерения проводимости

технологического раствора и вольтамперометрии на основе анализа тяжелых металлов.

Ультразвуковые излучатели (ультразвуковые излучатели) используются для горизонтального физического воздействия для усиления процесса растворения мелких минеральных металлов из бедных минералов.

Электрохимическая реакция представляет собой сложный процесс, который может состоять из отдельных электрохимических и химических стадий основной последовательности (или параллельных), включая участников реакции от объема раствора до внешней границы двойного слоя, образованного на поверхности электрода., а затем через его диффузную часть чтобы добраться до поверхности самого электрода. Эта стадия в основном обусловлена диффузией под влиянием градиента концентрации. За этим следует фактическая реакция электрода, которая включает высвобождение или связывание электронов (окисление или восстановление), которое может происходить на одной или нескольких стадиях. За фактическим электрохимическим превращением следует удаление продукта реакции.

Ультрафиолетовые излучатели (uvf) представляют собой группу ультрафиолетовых излучающих диодов, используемых для конденсации и осаждения дисперсных металлических частиц.

Электроды №5 и №6 используются для поперечного электрофизического воздействия для усиления процесса растворения мелких минеральных металлов в руде.

По сигналу датчика уровня технологического раствора из емкости № 4 микропроцессорный контроллер включает насос №1 и перекачивает технологический раствор в емкость №1. Это позволяет производить самопоток технического раствора через емкость, содержащую выщелоченную руду.

#### **4.1 Микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560»**

Технологические чан физической модели микропроцессорной АСУ процессом растворения и мелких рудных частиц металлов из бедных руд являются основой, т.е. сердцем, а мозгом является микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560».

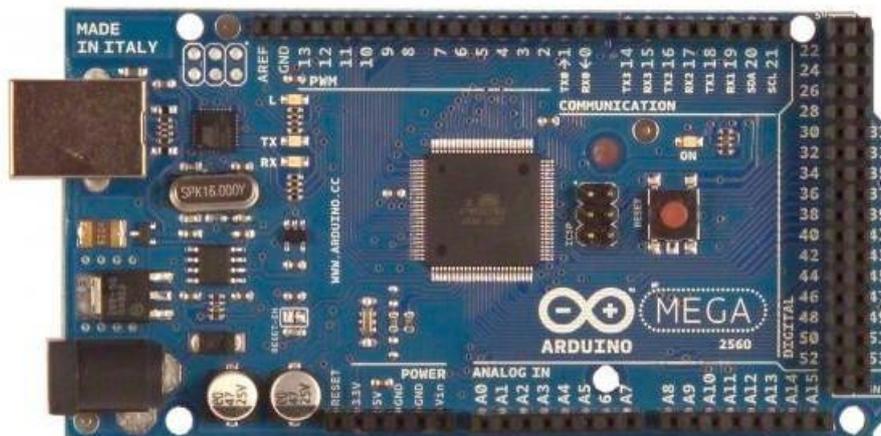


Рисунок 17 – Микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560»

Платформа работает стабильно при внешнем питании от 7 Вольт до 12 Вольт.

– **VIN**. Этот разъем используется для подачи питания от внешнего источника, когда отсутствует 5 Вольт от разъема USB. Если питание контроллера подключается через разъем 2.1mm, то на вход VIN можно подключить питание периферийных устройств;

– **5V**. Регулируемый источник напряжения, используемый для питания микроконтроллера и компонентов на плате. Питание может подаваться от вывода VIN через регулятор напряжения, или от разъема USB, или другого регулируемого источника напряжения 5 В. Максимальный выходной ток пина 5V: 800 мА;

– **3V3**. Напряжение на выводе 3.3 Вольт. Генерируется микросхемой FTDI. Максимальное потребление тока 50 мА;

– **GND**. Выводы заземления.

Для работы с микропроцессорным контроллером «Arduino Mega 2560» в операционной системе Windows применяется интегрированная среда разработки программного кода - «Arduino IDE».

Процессор ATmega2560 поддерживает интерфейсы I2C (TWI) и SPI.

В «Arduino IDE» включена библиотека Wire для удобства использования шины I2C.

В микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560» встроен самовосстанавливающийся предохранитель (автомат), защищающий порт USB компьютера от токов короткого замыкания и сверхтоков. Предохранитель отключает USB порт при прохождении тока более 500 мА до восстановления нормального значения тока.

Для записи программного кода в микропроцессорный контроллер «Arduino Mega 2560» из меню Tools > Board выбирается «Arduino Mega 2560». Далее выбирается № порта связи. После проверки кода на синтаксические ошибки необходимо загрузить программный код в контроллер. После подключения питания, процессор ATmega2560 автоматически выполняет программный код, загруженный во флеш память контроллера.

Микропроцессоры ATmega2560 поставляются с записанным загрузчиком, осуществляющим запись новых программ без использования внешних программаторов через протокол STK500.

Контроллер ARDUINO разработан с автоматической перезагрузкой перед записью нового кода. Одна из линий FT232RL, управляющих потоком данных (DTR), подключена к выводу перезагрузки процессора ATmega2560 через конденсатор 100 нФ. Микроконтроллер перезагружается подачей низкого уровня через этот конденсатор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен критический анализ литературы, обоснована актуальность темы и применение гидрометаллургических приемов по переработки медно-мышьякового сырья.

Для определения технологических параметров выщелачивания были выполнены исследования с исходным медно-мышьяковым концентратом и продуктами его разложения.

Разработана методика феррохлоридного выщелачивания медно-мышьякового концентрата. Получены результаты влияния температуры и продолжительности на выщелачивание сырого концентрата ( $pH_{исх}=0,45, C_{FeCl_3}= 0,6$  моль/л).

Установлено, что продукты термического разложения разлагаются значительно полнее, чем сырой концентрат. На степень растворения сырого материала большое влияние оказывает концентрация железа в исходном растворе – при увеличении концентрации  $Fe^{3+}$  в 6 раз степень извлечения меди из халькопирита в раствор увеличивается 7 раз, а при выщелачивании активированного продукта в 1,6 раза. Если при выщелачивании исходных концентратов в растворах присутствуют заметные количества мышьяка, особенно при увеличении длительности процесса выщелачивания, то при выщелачивании разложенного продукта мышьяка в растворе не обнаружено.

Таким образом, термическая активации медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу является весьма эффективной подготовительной операцией, позволяющей отогнать мышьяк и получить высокоактивный продукт для последующей гидрометаллургической переработки. Установлено, что при растворении исходного сырого концентрата за 8 часов извлекается в раствор до 58,5 % меди, а из активированного продукта после обжига с удалением мышьяка в газовую фазу за 2 часа до 95,3 % меди.

Разработана схема автоматизации технологического процесса термической активации медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу и последующим феррохлоридным выщелачиванием огарков.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ракишев Б.Р. Горнодобывающая промышленность в свете форсированного индустриально-инновационного развития республики Казахстан // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. №81. – С. 404-415.
- 2 Ракишев Б.Р., Антоненко А.А. Минерально-сырьевая база цветных, редких и редкоземельных металлов Казахстана // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С. 13-16
- 3 Материалы с сайта: Горно-металлургическая промышленность Республики Казахстан: итоги 2016 года и оперативные данные за 2017 год / АО «Рейтинговое Агентство РФЦА», 2016 [Электронный ресурс]. – URL: <http://rfcaratings.kz>
- 4 Галиев С.Ж., Юсупова Л.И. Устойчивое развитие ГМК: проблемы и перспективы // Kazakhstan. – 2013. – №3. – С. 76-80.
- 5 Промышленность Казахстана и его регионов. Статистический сборник / Комитет статистики Министерства национальной экономики Республики Казахстан. – Астана, 2017. – 162 с.
- 6 Кушакова Л.Б., Сизикова Н.В. Исследования, практическое состояние и перспективы применения гидрометаллургических технологий для переработки медных руд месторождений Казахстана // Цветная металлургия. – 2015. – №5. – С.13-18.
- 7 Maes C., Tinkler O., Moore T. and Mejias J. The evolution of modified aldoxime copper extractants / Copper, Santiago, Chile, 30 November-3 December, 2003. – P.P. 753-760.
- 8 Каренов Р.С., Акыбаева Г.С. Экономические условия и предпосылки устойчивого развития горно-металлургического комплекса Казахстана в прогнозируемой перспективе // Економічний вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» – 2016. - №13. – С. 100-108.
- 9 Джантуреева Э.А. Недропользование: запасы, добыча, инвестиции // Kazakhstan the international business magazine. – 2015. – №3. – С. 38-44.
- 10 Муқанов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы: РГП «НЦ КПМС РК», 2005. – 290 с.
- 11 Букаева А.Д. Производство цветных металлов в республике Казахстан // Теория и практика общественного развития. – 2012. – №12. – С. 561-564.
- 12 Материалы с сайта: О реализации Инициативы прозрачности деятельности добывающих отраслей в Республике Казахстан за 2016 год: 12-й Национальный отчет [Электронный ресурс]. – URL: <https://eiti.org/sites/default/files/attachments/ru-the-12th-national-report.pdf>
- 13 Якубов Н.М. Мировой рынок меди: состояние и перспективы развития // Маркетинг в России и за рубежом. – 2015. – №4(108). – С. 123-129.

14 Материалы с сайта: Наблюдаемый рост цен на медь на Лондонской бирже металлов (London Metal Exchange, LME) обзор рынка / Информационное агентство INSIDER [Электронный ресурс]. – URL: <https://markets.businessinsider.com>.

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

16 Материалы с сайта: Результаты деятельности Kaz Minerals за первое полугодие 2018 года / Официальный сайт Kaz Minerals [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.kazminerals.com/ru/>.

17 Материалы с сайта: Казахмыс подвел итоги производственной деятельности за 2017 год/ Официальный сайт Корпорации Казахмыс [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.kazakhmys.kz/ru/news/id/HYPERLINK "http://www.kazakhmys.kz/ru/news/id/120.%20"120 HYPERLINK "http://www.kazakhmys.kz/ru/news/id/120.%20"](http://www.kazakhmys.kz/ru/news/id/HYPERLINK \).

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

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

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

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

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

23 Материалы с сайта: По данным встречают: как модернизируется горное дело под влиянием Индустрии 4.0 / Евразийский горнопромышленный информационно-аналитический портал [Электронный ресурс]. – URL: <http://minexforum.com/po-dannym-vstrechayut-kak-moderniziruetsya-gornoe-delopod-vliyaniem-industrii-4-0/> HYPERLINK "http://minexforum.com/po-dannym-vstrechayut-kak-moderniziruetsya-gornoe-delopod-vliyaniem-industrii-4-0/"

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

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

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

27 E-wastes derived sustainable Cu recovery using solvent extraction and electrowinning followed by thiosulfate-based gold and silver extraction// Arun Murali, Zongliang Zhang, Adam E Shine, Michael L Free, Prashant K Sarswat // Received 7 September 2022; Received in revised form 9 October 2022 [Electronic resource]. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772416622001528?via%3Dihub>

28 Increasing the circularity of the copper metallurgical industry: Recovery of Sb(III) and Bi(III) from hydrochloric solutions by integration of solvating organophosphorous extractants and selective precipitation //N. Benabdallah, D. Luo, M. Hadj Youcef, J. Lopez, M. Fern´andez de Labastida, A.M. Sastre, C.A. Valderrama, J.L. Cortina/ Received 20 June 2022; Received in revised form 2 October 2022; Accepted 12 October 2022 [Electronic resource]. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722052901?via%3Dihub>

Ritcey G.M. Principles and applications to process metallurgy (second edition). – 2006. – Vol. 1. – 563 p.

29 Ritcey G.M. and Wong E.W. Influence of Cations on Crud Formation in Uranium Circuits //Hydrometallurgy. – 1985. - № 5. – P. 55 – 61.

30 Crowson P. Some observations on copper yields and ore grades / Resour. Policy. – 2012. - №37. – P.P. 59-72.

31 Rötzer N., Schmidt M. Decreasing Metal Ore Grades - Is the Fear of Resource Depletion Justified? // Resources. – 2018. – P.P. 7, 88.

32 Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper, 1st ed.; Pergamon: Oxford, UK; New York, NY, USA, 1976. – 112 p.

33 Chepushtanova, T. A.; Yessirkegenov, M. I.; Mamyrbayeva, K. K.; Merkibayev, Y. S.; Nikolosky, A. [Testing of the optimum extractant for solvent-extraction of Almaly deposit copper](#). КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРА. Jan-mar 2023 (1), pp.43-49. Q3.

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

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

36 D. Smith, “The Economics of Autoclaving Chalcopyrite,” Proceedings of New Dimensions in Hydrometallurgy, October 2, 1998, Fluor Daniel Wright Ltd. (prepublication).

37 J. Peacey, "Economic Comparison Between Pyrometallurgical and Hydrometallurgical Copper Processes," Proceedings of New Dimensions in Hydrometallurgy, October 2, 1998, Fluor Daniel Wright Ltd. (prepublication).

38 Anon., Fluor Daniel Wright Ltd., "Preliminary Capital and Operating Cost Estimates for a 200 mtpd Copper Concentrate Pressure Leach Plant and Auxiliary Facilities," Project Report, December 1994.

## Приложение А

Технико-экономический расчет с расчетом эффекта от предотвращения экологического ущерба

Выбор рациональной технологии переработки медно-мышьякового концентрата зависит как от ее экологической безопасности, так и от технико-экономических показателей.

Принимаем капитальные и эксплуатационные затраты на переработку медно-мышьякового концентрата.

Размер предотвращенного ущерба от снижения выброса загрязняющих веществ (соединения мышьяка) в атмосферу при использовании предлагаемой технологии по сравнению с предварительным активирующим обжигом определяется по формуле (1):

$$\Delta Y = P \times K_1 \times K_2 \times M_{\text{пред.}} \quad (1)$$

где,  $\Delta Y$  – предотвращенный ущерб, тенге/т;

$P$  – региональный норматив платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, тенге/усл.т,  $P=123$  тенге/усл.т.; (соединения мышьяка, сернистый ангидрид) – ставки платы за 1 тонну – 20 МРП, 1 МРП на 2024 год – 3692 тенге;

$K_1$  – коэффициент кратности за самовольное загрязнение природной среды, определяемый в зависимости от коэффициента  $\Delta$ ;

$\Delta$  – коэффициент превышения приведенной массы выброса загрязняющих веществ без природоохранного мероприятия  $M_0$  (окислительный обжиг) над приведенной массой выброса после реализации активирующего обжига по удалению мышьяка  $M_{\text{сульф}}$ .

$$\alpha = \frac{M_0}{M_{\text{сульф}}} \quad (2)$$

$$M_0 = \sum_{i=1}^n m_i \cdot K_i \quad (3)$$

$$M_{\text{сульф}} = \sum_{i=1}^n m_{\text{сульф},i} \cdot K_i \quad (4)$$

где  $m_{oi}$ ,  $m_{\text{сульф},i}$  – массы выбросов загрязняющих веществ без применения предварительного обжига по удалению мышьяка, усл.т/т;

$K_i$  – коэффициент приведения, учитывающий относительную опасность  $i$ -го загрязняющего вещества и определяемый из выражения:

$$K_i = \frac{1}{ПДК_i} \quad (5)$$

где ПДК<sub>i</sub> – среднесуточная предельно допустимая концентрация i-го загрязняющего вещества в атмосферном воздухе, мг/м<sup>3</sup>.

Для SO<sub>2</sub>

$$K_i = \frac{1}{0,5} = 2, \quad (6)$$

Для As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$K_i = \frac{1}{0,3} = 3, \quad (7)$$

При предварительном обжиге по удалению мышьяка медно-мышьяковистого концентрата приведенная масса отходов мышьяка составит: 7,068 усл.т/т.

Суммарная приведенная масса выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при окислительном обжиге 1 т концентрата составит

$$MO = 7,068 + 3,017 = 10,085 \text{ усл.т/т.} \quad (8)$$

Коэффициент превышения нормативных выбросов составит:

$$K = \frac{MO_{факт}}{MO_{норм}} = \frac{10,085}{3,017} = 3,34 \quad (9)$$

В соответствии с чем коэффициент кратности взимания платежей принят равным K<sub>1</sub>=10. Коэффициент кратности, учитывающий экологическую опасность загрязнения для организованных источников выбросов, составляет K<sub>2</sub>=1. Предотвращенная приведенная масса выброса i-го загрязняющего вещества в результате реализации сульфидирующей технологии определяется по формуле:

$$M_{пред} = \sum_{i=1}^n \Delta m_i K_i \quad (10)$$

где, Δm – предотвращенная масса выброса загрязняющих веществ, усл.т/т

$$\Delta m_i = m_{oi} - m_{сульф.i} \quad (11)$$

Тогда M<sub>пред</sub> = 1146 усл. т/т. Размер предотвращенного ущерба от снижения выброса загрязняющих веществ в атмосферу при реализации активирующего обжига составит: ΔУ= 607,609 млн. тенге/т.

Количество белого мышьяка (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), уловленного в процессе окислительного обжига 1 т медно-мышьякового концентрата и подлежащего

захоронению, составит: 0,1042т. В соответствии с экологическим кодексом РК от 09.01.2007, обновленным на 07.01.2020г. стоимость за размещение отходов производства, относящихся к первому классу токсичности ( $As_2O_3$ ), составляет 25536 тенге/т, а к третьему ( $As_4S_3$ ) – 7298,5 тенге/т [54 – 55].

Экономия от захоронения мышьяковых отходов, полученных от переработки 1т концентрата, составит:

$$\mathcal{E}_{\text{зах.}} = 2660,85 - 826,92 = 1833,93 \text{ тенге/т} \quad (12)$$

Общий экономический эффект от предотвращения экологического ущерба при внедрении предварительного обжига технологии удаления мышьяка в печах КС составит:

$$\mathcal{E}_{\text{предовр.}} = 1.4096 + 607,609 = 609,0 \text{ млн. тенге/т} \quad (13)$$

На сегодняшний день существующая практика захоронения мышьяковых отходов в спец. могильниках достаточно дорогостоящая, предлагаемая нами технология предварительного возгонки мышьяка и обезвреживания мышьяковых огарков позволяет сократить расходы на 10–15 %, за счет складирования отходов в компактной форме без строительства специальных сооружений.

Таким образом, проведенным сравнительным технико-экономическим расчетом показана высокая эффективность сульфидирующей технологии вывода мышьяка из медно-мышьякового сырья в печах «кипящего слоя» за счет предотвращения экологического ущерба по сравнению с традиционным окислительным обжигом.

В Приложении А представлено экономическое обоснование переработки медно-мышьякового концентрата, рассчитанное на переработку 151200 кг медно-мышьякового концентрата.

## Приложение Б Оттиски публикаций по теме исследований

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
Kazakh national research technical university named after K.I. Satpaev

Қазақ КСР еңбек сіңірген ғылым қайраткері, Қазақ КСР Ғылым Академиясының  
корреспондент-мүшесі, техника ғылымдарының докторы, профессор **Ибрагим Әбілғазыұлы**  
**ОНАЕВТЫҢ** туғанына 110 жыл толуына арналған  
**«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»**  
халықаралық ғылыми – практикалық конференциясының  
**ЕҢБЕКТЕРІ**

### ТРУДЫ

Международной научно-практической конференции  
**«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»**  
посвященной к 110-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки Казахской ССР,  
члена-корреспондента Академии Наук Казахской ССР, доктора технических наук,  
профессора  
**Ибрагима Абылғазиевича ОНАЕВА**

### PROCEEDING

International scientific and practical conference  
**"ULYTAU - CRADLE OF METALLURGY IN KAZAKHSTAN"**  
dedicated to the 110th anniversary of the birth of the Honored Scientist of the Kazakh SSR,  
corresponding member of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Doctor of Technical  
Sciences, Professor

**Ibrahim Abylgazievich ONAEV**

18-19 мамыр 2023 жыл, Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, ТМҒ, Мәжіліс залы  
18-19 мая 2023 год, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ГМК, Актовый зал  
May 18-19, 2023. KazNRTU named after K.I. Satpaev, Mining and metallurgical building,  
**Assembly Hall**

Алматы, 2023

УДК 622:669  
ББК 33:34.3  
Ұ46

**ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі.** Халықаралық ғылыми–практикалық конференциясының еңбектері - Алматы, Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, 2023,- 343 б.

**ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі.** Труды международной научно-практической конференции - Алматы, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023, - 343 с.

**Ulytau - cradle of metallurgy in Kazakhstan.** Proceeding international scientific and practical conference – Almaty, KazNRTU named after K.I. Satpaev, 2023, - 343 p.

ISBN 978-601-323-370-3

*Еңбектерге Қазақстанның тау-кен металлургия кешенінің негізгі проблемаларына арналған мақалалар енгізілді және шикізатты кешенді пайдалану мен қайта өңдеу, ресурс және энергия үнемдеу мәселелері қамтылды, сервистік технологияларды әзірлеу және енгізу, қоршаған ортаны қорғаудың өзекті мәселелері және тау-кен металлургия саласы үшін отандық білікті кадрларды даярлау мәселелері ерекше орын алды.*

*В труды включены статьи, посвященные ключевым проблемам горно-металлургического комплекса Казахстана и освещены вопросы комплексного использования и переработки сырья, ресурсо- и энергосбережения, особое место отведено вопросам разработки и внедрения сервисных технологий, актуальным проблемам охраны окружающей среды и подготовки отечественных квалифицированных кадров для горно-металлургической отрасли.*

*The works include articles on the key problems of the mining and metallurgical complex of Kazakhstan and highlight the issues of integrated use and processing of raw materials, resource and energy saving, a special place is given to the development and implementation of service technologies, topical problems of environmental protection and the training of domestic qualified personnel for mining and metallurgical industry.*

ISBN 978-601-323-370-3

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-МЫШЬЯКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Секенов Е.М., Тулегенов \* А.С., Маратулы Д., Чепуштанова Т.А.

*Satbayev University, Kazakhstan, Almaty*

*azamattulegenov2001@gmail.com*

**Аннотация.** Проведены исследования по определению технологических параметров выделения меди из медно-мышьякового концентрата и изучению поведения мышьяка при выщелачивании. Разработана методика термической активации медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу. Установлено, что данная методика является весьма эффективной подготовительной операцией, позволяющей отогнать мышьяк и получить высокоактивный продукт для последующей гидрометаллургической переработки. Извлечение меди из активированного продукта составляет более 95,3 % в течении 2 часов растворения.

**Ключевые слова:** медно-мышьяковый концентрат, выщелачивание, халькопирит, растворение.

Распространёнными для переработки являются сложные по кристаллической структуре минералы энаргит и теннантит, которые считаются упорными медными минералами, перспективными для гидрометаллургической обработки [1-3]. Несмотря на низкий коммерческий интерес, но неизбежность переработки, к вовлечению в производство руд и концентратов с повышенным содержанием мышьяка используются такие технологии как: кислотное выщелачивание [4], автоклавная обработка [5], аммиачное выщелачивание [6], окисление в щелочных растворах [7] и бактериальное окисление [8], применяется ряд технологий по активации руд и концентратов перед гидрометаллургической переработкой. Как правило медно-мышьяковистые минералы сопутствуют халькопиритным рудам, в связи с этим актуально использовать их совместную переработку. Самым главным критерием переработки сырья с повышенным содержанием мышьяка является его удаление и стабилизация в менее токсичных соединениях. Поэтому, технологическая циркуляция мышьяка протекает в 2 вариантах – коллективное растворение меди и мышьяка, либо селективное растворение мышьяка, при котором он переходит в раствор, а вся медь остается в кеке, который и поступает на дальнейшую переработку.

Классификация гидрометаллургических приемов переработки мышьяксоодержащего сырья осуществляется в зависимости от среды: аммиачно-окислительное выщелачивание, гипохлоритное вскрытие, выщелачивание в растворах хлорида или сульфата железа (III), сернокислотное окислительное выщелачивание [9].

Гидрометаллургические процессы играют в последние годы все возрастающую роль переработки медного сульфидного сырья. Развитие гидрометаллургических процессов обусловлено повышением экологических требований к производству, необходимостью увеличения комплексности использования сырья, вовлечения в переработку низкокачественного сырья

Многие исследователи предлагают гидрометаллургические технологии, но применительно к предварительно подготовленным продуктам окислительно-сульфидирующего обжига исходного сырья. В медном производстве такой подход не позволяет решить проблему комплексного использования сырья.

Очень компактно для переработки медьсодержащего сырья технология решается о применением гидрометаллургических переделов непосредственно к халькопиритовому сырью. Для переработки халькопиритного сырья предлагаются процессы солевого, щелочного и кислотного окислительного и безокислительного выщелачивания. Растворимость халькопирита в воде мала и составляет  $2,35 \cdot 10^{-6}$  моль/литр при  $110^{\circ}\text{C}$ . Не растворяется

халькопирит и в автоклаве при 200<sup>0</sup>С в отсутствии кислорода. При обработке в автоклаве установлена реакция:



В кислых средах в отсутствии окислителя халькопирит очень медленно растворяется в соответствии с уравнением:



Халькопирит быстро растворяется в присутствии окислителя. В этом случае сера может окисляться до элементарной или до аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Предпочтение должно быть отдано образованию элементарной серы. В качестве выщелачивающего агента широкое применение находят соли меди и железа высших валентностей. Наиболее эффективным растворителем является хлорное железо. Реакция в зависимости от соотношения(халькопирит):(ион трехвалентного железа) могут быть записаны:



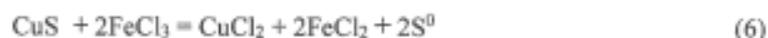
По сравнению с сульфатными растворами растворы хлорного железа имеют преимущество - скорость процессов растворения в них выше. Однако, большая агрессивность хлоридных растворов требует применение более коррозионностойкого оборудования, кроме того не всегда удобно перерабатывать растворы, содержащие хлориды. Применение хлорного железа в качестве растворителя описано рядом исследователей удалось добиться 100 %-го растворения минерала. Высоких скоростей реакция достигает при 90<sup>0</sup>С.

Данных по выщелачиванию арсенопирита в среде хлорного железа литературе мало. Имеются сведения о растворении арсенопирита в растворах  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии бактерий. Отмечается, что значительная часть серы (до 40 %) окисляется при этом в серную кислоту, которая снижает рН выщелачивательной среды. Мышьяк частично переходит в раствор, причем некоторое его количество повторно осаждается в виде арсенатов железа. В целом арсенопирит растворяется труднее, медленнее халькопирита.

Нами были проведены исследования по определению технологических параметров выделения меди из медно-мышьякового концентрата и изучению поведения мышьяка при выщелачивании.

***Выщелачивание медно-мышьякового концентрата растворами хлорного железа.***

Ниже приведены основные возможные реакции при выщелачивании минералов медно-арсенидного концентрата в растворах  $\text{FeCl}_3$ :



Результаты расчетов  $\Delta G^0$  основных реакций в интервале температуры 298-373 К приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчетов  $\Delta G^0$  основных реакций

Реакций	Температура, К				
	298	313	333	353	373
1.5	-163,36	-164,14	-165,5	-165,86	-166,22
1.6	-519,85	-522,55	-525,15	-528,74	-531,35
1.7	-108,54	-116,51	-126,99	-134,39	-145,67
1.8	-193,69	-194,74	-195,80	-196,86	-198,38
1.9	-72,85	-77,36	-82,14	-86,77	-92,05

Термодинамический анализ показывает, что все предполагаемые реакции при выщелачивании медно-мышьякового концентрата в растворе  $\text{FeCl}_3$  возможны, причем вероятность их протекания возрастает с увеличением температуры. Наиболее термодинамически вероятна реакция выщелачивания  $\text{CuS}$ .

**Объект исследования.** Для изучения кинетики растворения был использован мономинеральный халькопирит содержащий %: 34,6 - меди ; 30,7 - железа; 34,1 - серы крупностью 0,074 мм и огарок от разложения халькопирита в атмосфере азота при температура 800 °С и продолжительности 45 минут, который имел состав,%: 37,4 - меди ; 33,2 - железа 29,1- серы.

Для технологических исследований использовали медно-мышьяковый концентрат, содержащий, %: 32,5 - железа; 11,2- мышьяка; 7,45- меди; 25,75 - серы; 5,47 - кремнезема; 1,0- глинозема; 1,10- оксида кальция; 0,37- оксида магния. Основные минералы арсенопирит- 24,3% ; халькопирит- 11,2%; пирит- 19,9%; пирротин - 6,0%. После разложения концентрата в атмосфере с недостатком кислорода при температуре 800°С в течение 45 минут, материал, использованный затем для исследования, имел состав, %: 42,4% - железа; 0,2- мышьяка; 9,75- меди; 18,2- серы; 7,15- кремнезема; 1,5- оксида кальция; 0,55 - оксида магния; 1,3- глинозем.

**Методика и аппаратура.** Технологические и кинетические исследования по растворению халькопирита, медного концентрата и продуктов их разложения проводились в стеклянном термостатированном реакторе емкостью 500 мл. Установка оборудована обратным холодильником. Использовались соли хлорного железа марки ХЧ. Остатки от выщелачивания анализировались на медь, железо, мышьяк и серу. Мышьяк определяли также в растворах от выщелачивания концентрата и продуктов его разложения. Исходный раствор содержал 0,6 моль/л (100 г/л)  $\text{FeCl}_3$  и 0,17 моль/л (10 г/л)  $\text{HCl}$ ; рН исходного раствора 0,45.

**Результаты и обсуждение.** В таблице 2 представлены результаты степени растворения халькопирита в растворах хлорного железа.

Таблица 2 - Результаты степени растворения халькопирита в растворах хлорного железа

Т, °С	Продолжительность, час					
	2	4	8	12	16	20
20	0,02	0,04	0,070	0,1	0,12	0,130
40	0,075	0,105	0,145	0,19	0,2	0,225
60	0,09	0,14	0,2	0,225	0,255	0,3
80	0,12	0,19	0,16	0,315	0,36	0,4
98	0,117	0,25	0,350	0,42	0,47	0,52

Результаты свидетельствуют, что халькопирит растворяется медленно. Скорость растворения продуктов разложения халькопирита в несколько раз выше. Повышение температуры более существенно влияет на скорость растворения халькопирита, однако при 98 °С скорость его растворения мала. Рассчитанные по уравнению Аррениуса величины кажущейся энергии активации процесса растворения халькопирита и продуктов его разложения равны 83,5 и 46,9 кДж/моль соответственно. Степень растворения продуктов термического разложения халькопирита в растворах хлорного железа представлена в таблице 3.

Таблица 3 - Степень растворения продуктов термического разложения халькопирита в растворах хлорного железа

Температура, °С	Продолжительность, мин.					
	5	10	20	30	40	50
20	0,05	0,09	0,16	0,195	0,22	0,25
40	0,105	0,15	0,22	0,255	0,31	0,34
	5	10	20	30	40	50
60	0,11	0,18	0,255	0,315	0,365	0,405
80	0,115	0,21	0,31	0,37	0,415	0,462
95	0,175	0,255	0,365	0,43	0,485	0,535

Установлено, что процессы растворения исходного халькопирита и продуктов его термического разложения протекают в диффузионно-кинетическом режиме.

**Технологические исследования по выщелачиванию.** Для определения технологических параметров выщелачивания были выполнены исследования с исходным медно-мышьяковистым концентратом и продуктами его разложения. В качестве растворителя использовался раствор хлорного железа различной концентрации, приготовленный из соли марки ХЧ, подкисленный до 10 г/л соляной кислотой.

Продукты термического разложения разлагаются значительно полнее, чем сырой концентрат, таблица 4. На степень растворения сырого материала большое влияние оказывает концентрация железа в исходном растворе – при увеличении концентрации  $Fe^{3+}$  в 6 раз степень извлечения меди из халькопирита в раствор увеличивается в 7 раз, а при выщелачивании активированного продукта только в 1,6 раза.

Таблица 4- Результаты выщелачивания исходного медного концентрата и продуктов его разложения

Концентрация в исходном растворе, моль/л	Температура, К	Исходный концентрат		Разложенный продукт	
		продолжительность, час	извлечение меди в раствор, %	продолжительность, час	извлечение меди в раствор, %
0,15	373	6	8,5	100	56,4
0,3	373	6	26	100	75,3
0,45	373	6	43,7	100	86,5
0,6	373	6	58,3	100	88,3
0,75	373	6	59,4	100	91,2
0,9	373	6	59,8	100	93,4
0,6	373	1	17	20	27,1
0,6	373	2	32,4	40	45,3
0,6	373	3	48,8	60	64,7
0,6	373	4	56,2	80	81,3
0,6	373	8	58,5	120	95,3
0,6	373	6	45,6	100	76,4
0,6	373	6	37,8	100	61,3
0,6	373	6	28,3	100	42,5
0,6	373	6	14,5	100	19,7

При растворении исходного концентрата за 8 часов удалось извлечь в раствор лишь 58,5 % меди, а из активированного продукта за 2 часа 95,3 %. Особого внимания заслуживает поведение мышьяка. Если при выщелачивании исходных концентратов в растворах присутствуют заметные количества мышьяка, особенно при увеличении длительности процесса выщелачивания, то при выщелачивании разложенного продукта мышьяка в растворе не обнаружено.

**Заклучение.** Таким образом, термическая активация медно-мышьяковых концентратов с удалением мышьяка в газовую фазу является весьма эффективной подготовительной операцией, позволяющей отогнать мышьяк и получить высокоактивный продукт для последующей гидрометаллургической переработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Herreros O., Quiroz R., Hernandez M. C., Vinals J. Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> media. *Hydrometallurgy*. 64 (2002). – P. 153 - 160.
- [2] Sullivan J.D. Chemical and physical features of copper leaching. *Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 106 (1933). – P. 515-547.
- [3] Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 28 (2007). – P. 247 - 298.
- [4] Lattanzi P., Da Pelo S., Musu E., Atzei D., Elsener B., Fantauzzi M., Rossi A. Enargite oxidation: a review. *Earth Sci. Rev.* 86 (2008). – P. 62 - 88.
- [5] Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. Recent trends in the processing of enargite concentrates. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 35 (2014). – P. 283 - 367.
- [6] Riveros P., Dutrizac J. E. The leaching of tennantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. *Can. Metall. Q.* 47 (2008). – P. 235 - 244.
- [7] Rivera-Vasquez B., Dixon D. G. Rapid atmospheric leaching of enargite in acidic ferric sulfate leaching. *Hydrometallurgy*. 152 (2015). – P. 149 - 158.
- [8] Vifals J., Roca A., Benavente O. Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching. *Hydrometallurgy*. 105 (2003). – P. 42 - 46.
- [9] Fujita T., Taguchi R., Abumiya M., Matsumoto M., Shibata E., Nakamura T. Effects of zinc, copper and sodium ions on ferric arsenate precipitation in a novel atmospheric scorodite process. *Hydrometallurgy*. 93 (2008). – P. 30 - 38.

#### Мыс-мышьяк концентраттарын гидрометаллургиялык өңдеуді зерттеу Секенов Е.М., Тулегенов А.С., Маратұлы Д., Чепуштанова Т.А.

Мыс-мышьяк концентратынан мыс алудың технологиялык параметрлерін анықтау және сілтісіздендіру кезінде мышьяқтың әрекетін бойынша зерттеулер жүргізілді. Мыс-мышьяк концентраттарын газ фазасына мышьяқты жою арқылы термиялық белсендіру әдістемесі әзірленді. Бұл әдіс мышьяқты шығаруға және кейіннен гидрометаллургиялык өңдеу үшін жоғары белсенді өнім алуға мүмкіндік беретін өте тиімді дайындық операциясы екені анықталды. Белсендірілген өнімнен мысты алу ерігеннен кейін 2 сағат ішінде 95,3%-дан асады.

**Кілтті сөздер:** мыс-мышьяк концентраты, шаймалау, халькопирит, еріту.

#### Study of hydrometallurgical processing of copper-arsenic concentrates Sekenov E., Tulegenov A., Maratuly D., Chepushtanova T.

**Abstract.** Studies have been carried out to determine the technological parameters of copper extraction from copper-arsenic concentrate and to study the behavior of arsenic during leaching. A technique for thermal activation of copper-arsenic concentrates with the removal of arsenic into the gas phase has been developed. It has been established that this technique is a very effective preparatory operation, which makes it possible to drive off arsenic and obtain a highly active product for subsequent hydrometallurgical processing. Extraction of copper from the activated product is more than 95.3% within 2 hours of dissolution.

**Key words:** copper-arsenic concentrate, leaching, chalcopyrite, dissolution.