

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ СО СНИЖЕНИЕМ КРАДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В УСЛОВИЯХ АКТОГАЙСКОГО ГОКА»,

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности «8D07204 – Metallургическая инженерия»

ЕСИРКЕГЕНОВА МЕИРБЕКА ИБРАГИМОВИЧА

Цель работы.

Целью диссертационной работы является совершенствование технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди со снижением крадообразования при жидкостной экстракции в условиях Актогайского ГОКа.

Задачи исследования

- провести технологическую оценку исходных бедных окисленных медных месторождений Алмалы и Актогай;
- провести патентно-информационный поиск и анализ литературы по возможному процессу интенсификации технологи электроэкстракции SX-EW меди;
- провести термодинамический анализ процессов выщелачивания, экстракции, реэкстракции и образования крадов;
- определить условия образования и подавления крадов в экстракционной технологии извлечения меди из растворов кучного выщелачивания; построить изотермы МакКейба-Тиле процесса экстракции и реэкстракции;
- провести лабораторные и укрупненные испытания технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди со снижением крадообразования при жидкостной экстракции;
- применить энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию для установления причин и механизма влияния кремнезема в краде;
- провести лабораторные испытания по применению поверхностно - активных добавок для снижения крадообразования в виде коагулянтов и флокулянтов;
- выполнить математическое моделирование и экономическую оценку применения технологии снижения крадообразования при электроэкстракции меди.
- разработать технологическую схему способа экстракционного извлечения меди из сернокислых растворов, снижающего расход серной кислоты, повышающего извлечение меди, качество катодной меди, снижающего образование третьей фазы-крада, которая концентрируется в виде отдельной фазы в экстракте совместно с рафинатом и отрицательно

влияет на разделение фаз, экстракцию меди и выделение примесей цветных металлов.

Представленные методики и решаемые задачи в настоящей диссертационной работе направлены на достижение общей поставленной цели.

Объектом исследований являются:

Объект исследования – продуктивный медьсодержащий сернокислый раствор PLS месторождения Алмалы, содержащий медь от 0,2 до 2,5 г/дм³ и продуктивный медьсодержащий сернокислый раствор PLS месторождения Актогай, с содержанием меди в растворе 1,25, г/дм³.

Методы исследования объектов

В работе использованы цифровые комплексы обработки данных по термодинамике процесса - программа HSC Outocumpu Ou, NETZSCH; современное аналитическое оборудование: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300DV, использовался пламенный фотометр PFP 7 (Jenway, Англия), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, инфракрасные спектры поглощения снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370» в диапазоне 400 - 4000 см⁻¹ от капиллярных слоев в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента «Transmission E.S.P.». Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения OMNIC 6 с использованием электронных библиотек: HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra), Aldrich Organometallic, Inorganic, Boron, Deuterium Compounds (632 spectra). Nicolet Instrument corp. 1995. Для поиска отсутствующих в электронных библиотеках сведений использовались литературные источники. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на волновом дисперсионном спектрометре Axios PANalytical (Нидерланды). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE "BRUKER AXS GmbH", (Германия), излучение α -С, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе SeaCRh/match с использованием базы данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных ICDD (США). Использовалась укрупненно-лабораторная пилотная установка экстракции с 2 степенями экстракции и 1 степенью отгонки.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту

1. Результаты термодинамического анализа процесса растворения меди.
2. Результаты экстракции меди из продуктивных растворов с методикой крадоподавления месторождения Алмалы.
3. Результаты экстракции меди из продуктивных растворов с методикой крадоподавления месторождения Актогай.

4. Результаты применения ПАВ в процессе экстракции меди.
5. Результаты разработки способа и технологической схемы экстракционного извлечения меди из серноокислых растворов.

Работа выполнена на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазННТУ им.К.И. Сатпаева, г. Алматы.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской и работы

Неоспоримая тенденция постоянного снижения содержания меди в окисленных рудах Казахстана с 0,37 % в 2018 г до 0,26-0,28 % в 2024 г, что указывают на необходимость изыскания дополнительных мер и проведение научных исследований, направленных на повышение извлечения меди, решение проблемы крадообразования и на снижение затрат на экстрагенты.

Описание основных результатов исследования

В первом разделе проанализированы окисленные медные руды Казахстана, их минералогический состав и значимость для гидрометаллургической переработки. Описание технологии жидкостной экстракции меди (SX-EW), включая использование экстрагентов и оборудования для экстракции. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность процесса, и методы снижения образования крада с использованием реагента ACORGA CR60 для повышения стабильности работы и снижения затрат.

Во втором разделе произведен термодинамический анализ процессов выщелачивания меди и экстракции с использованием серной кислоты и различных экстрагентов. Рассмотрены системы с участием меди, марганца, кремния, ванадия и их влияние на технологические процессы SX-EW. Анализ диаграмм "Потенциал-рН" для разных химических систем показал области устойчивости различных фаз, таких как ионы меди (Cu^{2+}), сульфиды меди, оксиды и гидроксиды. Выявлены термодинамически устойчивые соединения, такие как диоптаз $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и силициды ванадия (V_5Si_3 , VSi_2 , V_3Si). Установлено, что марганец, кремний и ванадий ухудшают процессы экстракции и электролиза, образуя трудноразделяемые фазы и повышая энергозатраты. Предложены методы минимизации их негативного влияния, такие как использование модифицированных экстрагентов, осаждение и контроль рН среды.

В третьем разделе выполнены исследования экстракции меди из продуктивных растворов кучного выщелачивания месторождений Алмалы и Актогай с использованием различных экстрагентов. Результаты показали, что на эффективность экстракции значительно влияет поддержание рН на уровне 1,7, что является оптимальным для минимизации образования крада и повышения селективности экстрагентов. Были проведены эксперименты с экстрагентами Acorga 5640 и Lix 984N при заданных значениях рН, что позволило достичь высокого извлечения меди и минимизировать перенос железа и силикатных соединений в органическую фазу.

В четвертом разделе представлены результаты разработки технологии снижения крадообразования при экстракции меди из продуктивных растворов месторождения Актогай. Применением различных экстрагентов и присадок, таких как CR60, была достигнута значительная стабилизация процесса и снижение образования межфазных отходов (крада). Экспериментальные данные, полученные с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и химического состава, позволили установить оптимальные параметры экстракции, при которых минимизировалось образование крада. Разработана методика улучшения технологии жидкостной экстракции с добавлением крадоподавляющих веществ.

Приведены результаты разработки математической модели извлечения меди из продуктивных растворов месторождения Актогай и программы оптимизации на языке Python. Экономический эффект достигается за счет оптимизации параметров экстракции меди: концентрация меди в растворе (1-1,25 г/дм³), pH среды, продолжительность экстракции и концентрация серной кислоты. Математическая модель позволяет увеличить извлечение меди в экстракт до 88-90 %, а также повысить эффективность процесса экстракции за счет оптимальных условий, полученных с помощью программного обеспечения. Программа оптимизации позволяет достичь максимального извлечения меди, что способствует улучшению производительности экстракционного процесса и снижению операционных расходов.

Приведены технико-экономические показатели технологии переработки продуктивных растворов кучного выщелачивания месторождения Актогай. Экономический эффект достигается за счет оптимизации процесса экстракции меди с использованием схемы SX-EW, при которой извлечение меди составляет 75 % при концентрации 2,5 г/л в PLS. Процесс переработки требует 533,33 м³ PLS на 1 тонну катодной меди, что позволяет снизить отходную массу на этапе экстракции и увеличить производство меди. Снижение крада способствует дополнительному выпуску 525,6 тонн меди, что эквивалентно 3 млн 700 тысячам долларов США. Срок окупаемости проекта составляет 1,1 года при рентабельности 45 %.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Научная новизна темы заключается в разработке технологии снижения образования третьей фазы — крада, за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах посредством воздействия экстрагентов группы модифицированных альдоксимов ACORGA M5774, M5640, поверхностно-активного комплекса алкилсульфонатанатрия, добавки реагента CR 60 и коагулянтов в виде POLYPACS-30. Эта технология также включает использование противоточной схемы экстракции с количеством ступеней не менее 2-3.

Новые научные результаты заключаются в следующем:

— Впервые разработан способ экстракционного извлечения меди из сернокислых растворов, заключающийся в противоточной 2-3 ступенчатой экстракции меди, отличающийся от существующих технологий тем, что экстракция осуществляется с перемешиванием сернокислых растворов с

раствором хелатообразующего, селективного экстрагента группы альдоксимов (10 об. %), при этом смесь разделяется отстаиванием с получением медьсодержащего экстракта и рафината экстракции. Подавление третьей фазы — крада происходит за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах мономерным полимером поли(4-стиролсульфонат натрия), при добавлении его в объеме 5 см³ и воздействии поверхностно-активного комплекса алкилсульфоната натрия, при соотношении О:В = 1:2 и температуре 20±5 °С.

– Впервые установлено, что добавка поверхностно-активных веществ, в частности 1%-ного раствора коагулянта POLYPACS-30 в сочетании с присадкой крадоподавителя CR 60 и экстрагента ACORGA 5640 непосредственно в крад, с последующим центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5-7 мин, позволяет суммарно снизить образование фазы крада до 60-70%. Это значительно улучшает качество экстракции и снижает потери экстрагента.

– Впервые методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены причины большего содержания кремнезема в краде и механизм его влияния на состав третьей фазы — крада. Установлено, что растворимой формой кремнезема является мономер, содержащий только один атом кремнезема Si(OH)₄. При высоких концентрациях монокремниевая кислота образует полимерные разновидности с более высоким молекулярным весом, что приводит к образованию коллоидных частиц с диаметрами более 50А. Эти частицы способны агрегировать, образуя гель с развитой внутренней поверхностью, содержащей группы SiOH, что влияет на эффективность флотации.

– Впервые установлено, что скорость поликонденсации кремнезема сильно зависит от pH системы. Минимальная скорость поликонденсации наблюдается при pH 2-3, а при pH ниже 2-3 реакцию ускоряют ионы H⁺, в то время как при pH выше 2-3 поликонденсация замедляется за счет ионов OH⁻.

– Впервые установлено, что присутствие значительного количества экстрагента в краде объясняется тем, что оксиоксимы способны образовывать хелатную связь с атомом кремния или водородную связь с группами Si(OH)₄ и SiOH в поликремниевой кислоте.

Технологическая новизна исследований:

– Впервые разработана двухстадийная схема снижения образования крада. Первая стадия включает использование оптимальной смеси экстрагента ACORGA 5640 и крадоподавителя CR 60, которые позволяют максимально извлечь медь и снизить содержание коллоидного кремния. Вторая стадия заключается в добавлении коагулянта 1 см³ 1%-ного раствора POLYPACS-30 непосредственно в фазу крада и последующем процессе центрифугирования при 5000 об/мин в течение 5-7 мин. Эта методика позволяет снизить образование фазы крада на 60-70%.

Важность полученных результатов:

– Разработанная технология позволяет значительно улучшить процесс

экстракции меди из сернокислых растворов, снизить количество образующегося крада, повысить эффективность флотации и переработки экстрагента, что ведет к экономии затрат и улучшению качества катодной меди.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Тема диссертационной работы выполнялась в рамках грантового финансирования на 2022-2024 гг. ИРН AP14871587 «Разработка комплексной технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди», в рамках проекта «Жас ғалым» на 2023-2025 годы ИРН AP19175411 «Разработка комплексной технологии интенсификации процесса электролиза при производстве катодной меди», а также в рамках задачи ПЦФ ИРН BR21881939 «Разработка ресурсосберегающих энергогенерирующих технологий для горно-металлургического комплекса и создание инновационного инжинирингового центра», выполняемой в лаборатории 6 – «Лаборатория металлургических процессов, теплотехники и порошковой металлургии» Инновационного инжинирингового центра.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в выполнении экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, включая разработку методик экспериментальных исследований, проведение исследований, анализ и оформление результатов в виде публикаций и научных докладов.

Апробация работы: По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, из которых 4 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в БД Scopus/Web of Science:

1. T. Chepushtanova, M. Yessirkegenov, K. Mamyrbayeva, Ata Akcil & T. Gaipov. Extraction of CoP.er from Pregnant Leach Solution (PLS) and Reduction of Crud Formation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review An International Journal. 14.04. 2024. <https://doi.org/10.1080/08827508.2024.2340545>. P. 1-13. Q1, Procentile 89.
2. The Testing Results of ACORGA, LIX Extractants and CR60 Crud Mitigation Reagent Influence during SX-EW CoP.er Extraction. T. Chepushtanova, M. Yessirkegenov, Ye. Bochevskaya, A. Sharipova, O. Baigenzhenov, Y. Merkibayev, A. Altmyshbayeva. MDPI Sustainability, Q2, Procentile 88. 1-17, Sustainability 2024. Published: 08.09.2024. <https://doi.org/10.3390/su16177815>.
3. T.A. Chepushtanova, M.I. Yessirkegenov, A. Nikoloski, Y.S. Merkibayev, A.Zh. Altmyshbayeva. Development of an Enhanced Method for CoP.er Extraction from Sulfuric Acid Solutions. KOMPLEKSNOE ISPOLZOVANIE MINERALNOGO SYRA. P. 99-109, Q4, Vol. 334 № 3, 2025, Published: 2024-06-20. <https://doi.org/10.31643/2025/6445.32>.
4. T. A. Chepushtanova, M.I. Yessirkegenov, K.K. Mamyrbayeva, Y.S. Merkibayev. Investigations of the extraction of CoP.er and Crud-formation from a

Pregnant Leached Solution of the Almaly Deposit. Non-ferrous Metals, 2023 (2). P. 11-19. DOI: 10.17580/nfm.2023.01.02.

<https://www.rudmet.ru/journal/2217/article/36739/>

5. Chepushtanova, T. A.; Yessirkegenov, M. I.; Mamyrbayeva, K. K.; Merkibayev, Y. S.; Nikoloski, A. Testing of the Optimum Extragent for Solvent-Extraction of Almaly Deposit CoP.er. KOMPLEKSNOE ISPOLZOVANIE MINERALNOGO SYRA. Jan-Mar 2023 (1), P. 43-49. Q4.

6. Т.А. Чепуштанова, М.И. Есиркегенов, К.К. Мамырбаева, А. Николоски, А.К. Тулепбергенов. Исследование процесса экстракции основных компонентов продуктивного раствора (меди, железа и кремнезема) месторождения Алмалы. Журнал КарГТУ «Университет еңбектері-Труды Университета», № 1 (90), апрель 2023, С. 23-29. DOI 10.52209/1609-1825_2023_1_23.

7. Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ө., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A. Влияние крадообразования на процесс жидкостной экстракции меди Казахстанских предприятий. Труды Международной научно-практической конференции Сатпаевские чтения 2022 – Алматы: КазННТУ, 2022. – 3 том. С. 147-151.

8. Т.А. Chepushtanova, M.Yessirkegenov, K.K. Mamyrbayeva, A. Nikoloski, V.A. Luganov. Interphase formations in CoP.er extraction systems. Selected paper from 63-rd International Scientific Conference, October 23, 2020, Sofia, Bulgaria. Journal Mining and Geological Science. Volume 63. P. 31-37.

Патенты

Подана заявка на изобретение «Способ жидкостной экстракции меди из серноокислых растворов» №20524/0449.1 от 03.06.2024 г. (Чепуштанова Т.А., Есиркегенов М.И., Мамырбаева К.К., Меркибаев Е.С.)

Монография

Т.А. Чепуштанова, М.И. Есиркегенов, К.К. Мамырбаева, Е.С. Меркибаев. Устойчивое развитие гидрометаллургии меди – принципы и технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди. ISBN 978-601-08-4140-6. С. 136.