

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.053.4:669.3(043)

На правах рукописи

ЕСИРКЕГЕНОВ МЕИРБЕК ИБРАГИМОВИЧ

**Переработка растворов кучного выщелачивания меди со снижением
крадообразования при жидкостной экстракции в условиях
Актогайского ГОКа**

8D07204 – Metallургическая инженерия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор PhD, кандидат технических наук,
профессор,
Чепуштанова Т.А.,
КазННТУ имени К.И. Сатпаева,
Зарубежный консультант:
доктор PhD, профессор,
Николоски А.,
Университет Мёрдока,
г. Перт, Австралия

Республика Казахстан
Алматы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	6
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ	15
1.1 Анализ сырьевых запасов окисленной медной руды	15
1.2 Маркетинговый анализ производства меди в мире и в Казахстане ...	16
1.3 Технология жидкостной экстракции меди SX-EW	19
1.3.1 Технологические особенности жидкостной экстракции меди SX-EW	21
1.3.2 Разновидности экстракторов, используемых для извлечения металлов	24
1.4 Разновидности экстрагентов	25
1.5 Свойства и назначение крадоподавателя ACORGA CR60	33
1.6 Формирование и влияние межфазных взвесей в процессах жидкостной экстракции металлов.....	33
1.7 Проблема крада в процессах жидкостной экстракции и электролиза меди (SX-EW): причины, последствия и методы борьбы.....	35
Выводы по разделу 1	36
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ И СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	38
2.1 Термодинамический анализ системы «Cu -H ₂ O», «Cu-Fe- H ₂ O»	38
2.2 Термодинамический анализ диаграмм «Потенциал – pH» систем Cu-S- H ₂ O и Cu-Fe-S-H ₂ O	40
2.3 Термодинамический анализ диаграмм «Потенциал – pH» систем «Mn- H ₂ O» и «Mn-S-H ₂ O»	43
2.3.1 Поведение и влияние марганца на технологические процессы SX-EW	45
2.4 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» системы «Si- S-H ₂ O»	47
2.4.1 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» системы Cu- Fe-Mn-S-Si-H ₂ O	50
2.4.2 Поведение и влияние кремния на технологические процессы SX-EW	50
2.5 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» систем V- H ₂ O и V-S- H ₂ O	52
2.5.1 Поведение и влияние ванадия на технологические процессы SX-EW	54
2.5.2 Диаграмма электрохимического равновесия системы V – Si – H ₂ O ...	55
Выводы по разделу 2	58
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛМАЛЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СО СНИЖЕНИЕМ КРАДООБРАЗОВАНИЯ.....	60
3.1 Исходный состав продуктивных растворов кучного выщелачивания месторождения Алмалы	60

3.2	Разработка оптимальных условий жидкостной экстракции меди месторождения Алмалы	62
3.2.1	Экстракция меди с различными экстрагентами из модельных растворов.....	65
3.2.2	Экстракция меди с различными экстрагентами из продуктивных растворов PLS	71
3.2.3	Физико-химические исследования по установлению фазового состава крада	74
3.3	Разработка методики экстракции меди с добавлением крадоподавляющего реагента Acorga CR60	76
3.3.1	Влияние реагента Acorga CR60 на крадообразование	80
3.3.2	Определение влияния вязкости раствора на образование крада и на унос органической фазы	81
3.3.3	Определение объема образуемой межфазовой взвеси (крада) в экстракционном отстойнике	83
3.3.4	Определение/измерение объема органической фазы в водной фазе после отстойника (унос органической фазы)	84
3.4	Сравнительные характеристики экстракции меди растворов кучного выщелачивания месторождений Алмалы и Актогай с применением крадоподавителя	85
3.4.1	Укрупненные исследования определение условий образования и подавления крадов при экстракции меди	86
3.4.2	Изучение структуры крада	93
	Выводы по разделу 3	96
	4 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТОГАЙ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ	97
4.1	Изучение химического состава продуктивных растворов	97
4.2	Определение оптимального экстрагента для подавления крадообразования	100
4.2.1	Выбор экстрагента для снижения крадообразования в процессе экстракции меди из сернокислых растворов	101
4.2.2	Изучение вещественного состава крадов	107
4.3	Изучение физическо-химического состава присадки CR60 и проработка альтернативных реагентных режимов, способствующих подавлению образования межфазного отхода (крада) и уменьшению уноса органических капель вместе с водным раствором (рафинат)...	110
4.3.1	Изучение физическо-химического состава присадки CR 60	111
4.3.2	Изучение процесса экстракции меди различными экстрагентами в присутствии присадки CR 60 для снижения образования крадов	112
4.3.3	Определение оптимального технологического параметра экстракции меди при крадоподавлении	113
4.4	Результаты применения поверхностно - активных добавок для	

	снижения крадообразования	115
4.5	Укрупненные лабораторные испытания по снижению крадообразования в процессах жидкостной экстракции меди на продуктивных растворах месторождения Актогай	118
4.6	Универсальные рекомендации по снижению крадообразования	120
4.7	Разработка методики технико-экономической оценки выбора экстракционного аппарата и технико-экономическая эффективность технологии	122
4.8	Разработка технологической схемы экстракции меди из сернокислых растворов с использованием метода снижения крадообразования	125
	Выводы по разделу 4	127
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	134
	ПРИЛОЖЕНИЕ А - Разработка математической модели извлечения меди из продуктивных растворов месторождения Актогай и программа оптимизации на языке программирования Python.....	143
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Техничко-экономические показатели технологии	150
	ПРИЛОЖЕНИЕ В - Акт укрупненных испытаний	155
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Список опубликованных работ	159
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Положительное решение по экспертизе заявки на изобретение.....	161
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Акт внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы.....	162

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Жидкостная экстракция - процесс извлечения соединений металлов из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой.

Крад (отходная масса) – образование третьей фазы, стабилизированные эмульсии, содержащие органические, водные и мелкие твердые частицы (борода, slud); смесь примесей продуктов выщелачивания, образующая в перемешивании с органической и водной фазой в жидкостной экстракции;

Продуктивные растворы выщелачивания (PLS) – многокомпонентный раствор, полученный после выщелачивания рудного штабеля, состав PLS варьируется в зависимости от типа руды и процесса выщелачивания, содержащий ионы меди (Cu^{2+}), а также другие растворенные ионы, такие как железо, цинк, марганец и иногда драгоценные металлы, в зависимости от руды, раствор также включает выщелачивающий агент, обычно серную кислоту, который способствует растворению меди из руды.

Экстрагент – селективный растворитель, используемый для экстракции; поверхностно-активное вещество — химическое соединение, которое вызывает снижение поверхностного натяжения, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз;

Коагуляция и флокуляция — физико-химические процессы слипания мелких частиц дисперсных систем в более крупные агрегаты под влиянием сил сцепления с образованием коагуляционных структур;

Коагулянт– вещества, увеличивающие скорость осаждения взвешенных частиц при очистке жидкостей;

Флокулянт –это реагенты, которые отделяют примеси от воды.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО «ИМиО» – Акционерное общество институт металлургии обогащения

АО «ИТКЭ» – АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

SX-EW (Solvent Extraction – Electrowinning) – Жидкостная экстракция и Электролиз

T – абсолютная температура, K;

τ – продолжительность процесса, (с, мин, час, сутки);

Па – Паскаль (Н/м²);

ΔG_T^0 – свободная энергия Гиббса (кДж/моль);

lg K_p – логарифм константы равновесия;

ТЭО – технико-экономическое обоснование;

PLS - PregnantLeachSolution – продуктивный медьсодержащий раствор;

XRF - Рентгенофлуоресцентный анализ;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

PAs₂ – парциальное давление мышьяка, Па;

PO₂ – парциальное давление кислорода, Па;

PS₂ – парциальное давление серы, Па;

C – температура, °C

OC – окружающая среда;

E – энергия активация (кДж/моль);

масс. % - массовые проценты;

об. % – объемные проценты;

ХА – хромель-алюмель;

ПФЭ – полный факторный эксперимент;

S_{bj} – дисперсия коэффициентов;

S_{восп} – дисперсия воспроизводимости.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи).

Производство меди не только в Казахстане, но и в мире, является важнейшим показателем развития циркулярной экономики (экономика замкнутого цикла, Circular Economy (CE)) [1]. Медь играет центральную роль в концепции циркулярной экономики благодаря её 100 % показателю перерабатываемости. На данный момент около 50 % мирового потребления меди обеспечивается за счёт вторичной переработки. Мировое производство меди в 2024 году составило 27,633 млн тонн, из которых 4,581 млн тонн пришлось на вторичную переработку. Крупнейшими производителями стали Чили, Китай, ДР Конго, Перу и США. Чили, традиционно лидер в производстве меди, зафиксировала сокращение объемов на 6,5%, тогда как в Конго наблюдался значительный рост – на 17%. Китай увеличил производство на 4%, Япония – на 5%, а США – на 2,4%. В 2024 году на рынке меди сложился профицит предложения в 301 тыс. тонн. Циркулярная экономика меди является стратегически важным направлением для мировой металлургии. Ежегодный рост спроса на медь в зелёной энергетике – возобновляемые источники энергии (солнечная и ветряная энергетика) свидетельствует о том, что данная генерация энергии потребляет в 4-5 раз больше меди на единицу мощности, чем традиционная генерация. В связи с этим технологии, направленные на увеличение производства меди обладают мировой актуальностью и востребованностью. В том числе и по причине роста производства электромобилей.

Ожидается, что производство меди в Казахстане достигнет 1 млн тонн к 2027 году. Казахстан станет четвертым в мире по объемам производства меди. В 2024 году было произведено 453 тыс. тонн меди.

В Казахстане при производстве меди в настоящее время всё больше вовлекаются бедные окисленные и смешанные руды. Содержание меди в руде месторождений, которые разрабатываются сейчас в Казахстане в среднем 0,36-0,45 % против средних 0,95 % по всему миру.

Однако существует глобальная проблема образования третьей фазы или крада, которая ведет к снижению эффективности технологии жидкостной экстракции SX-EW, крайне затрудняет разделение органической и водной фаз, приводит к потерям меди и дорогостоящих экстрагентов, требуются дополнительные затраты на фильтрацию и очистку растворов. Образование и накопление крада в контурах экстракции с растворителем (SX) давно обсуждается и считается критически важным для всего гидрометаллургического процесса [2].

Образование крада присутствует во всех системах SX, будь то медь, уран, цинк и т. д. В работах [3] были определены крады - как стабилизированные эмульсии, содержащие органические, водные и мелкие твердые частицы. Третья фаза – это стабильный гель или эмульсия, образующаяся при насыщении органической фазы медью и примесями (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2), которые в свою

очередь играют основной фактор образования крада.

В большинстве случаев крад образуется на границе раздела между органической и водной средами, но его также можно наблюдать в виде плавающей взвеси на поверхности отстойника или донной фракции, которая часто встречается в контурах, обрабатывающих взбалтываемое выщелачивающее сырье. Поскольку образование крада практически неизбежно, многие современные методы управления крадом являются реактивными, что позволяет краду образовываться и встраиваться в контуры SX. Как только это происходит, его удаляют и обрабатывают с помощью различных механических методов, обычно с помощью фильтрации или трехфазной центрифуги, для удаления твердых частиц и извлечения органической фазы, захваченной в эмульсии [4, 5].

Исследования состава проб показывают необходимость изучения влияния примесей металлов (Al, Mg, Mn, Si и Fe) на извлечение меди из растворов выщелачивания и причин образования крада.

При экстракции ионы железа, как правило, присутствующие в растворе, способны соэкстрагироваться с медью, снижая емкость экстрагента, кроме того, при pH более 2 происходит гидролиз ионов железа, который приводит к образованию значительного количества аморфной твердой фазы.

В цикле SX-EW ионам марганца свойственно образование различных форм окисленных анионов, которые приводят к разрушению структуры экстрагента, тем самым снижает процесс экстрагирования меди и продолжительности разделения фаз, образуя третью фазу [6].

Наличие ионов кремнезема в растворе вызвано растворением его при сернокислотном выщелачивании, и оно является причиной образования крада из-за протекания процессов полимеризации [7]. Взвешенные твердые частицы минералов пустой породы также могут образовывать межфазную смесь [8].

Порфирированная окисленная медная руда содержит высокое содержание кремнезема, который прямо влияет на образование крада, на изменение вязкости растворов, образование кремниевой кислоты. Образованная кремниевая кислота полимеризуется в растворе с образованием коллоидного диоксида кремния [9-11].

Авторы [12] отмечают, что актуальным и перспективным для производства является детальное изучение состава примесей исходной медно-кремниевой руды, влияния коллоидного диоксида кремния на процесс экстракции и как следствие применение методик подавления третьей фазы, образующейся на границе раздела фаз.

На данный момент исследования по влиянию гуминовых кислот и лигнина на показатели жидкостной экстракции меди на Казахстанских месторождениях не проводятся.

Анализ различных экстрагентов показал, что группа экстрагентов ACORGA, в частности, M5910 максимально эффективен при экстракции меди из кислых сульфатных растворов с низкими величинами pH при низких концентрациях меди [13,14].

На данный момент для экстракции используются экстрагенты разных

групп и классов, но оптимальных экстрагентов влияющих на подавления крада и максимального при этом извлечения меди - нет. Широкое применение нашли экстрагенты типа Lix и ACORGA, однако применение их без активирующих добавок не влияет на повышение процента извлечения меди [15].

Для подавления и удаления крада исследователями были использованы различные способы: осаждение и удаление вредных примесей металлов, добавка специальных модификаторов, подбор органической фазы с добавлением различных модификаторов, добавка флокулянтов, продувка воздуха с целью предотвращения образования плотной взвеси, изменение скорости потоков органической и водной фаз [16]. Установлено, что для удаления крада эффективны процессы отстаивания и откачки межфазной взвеси, т.е. периодическая переработка по мере его накопления.

Крад или отходная масса образовывается во всех проектах переработки окисленной медной руды технологией SX-EW [17-19]. В Казахстане ряд проектов приостановлены в связи с необходимостью модернизации оборудования и трудностями, возникающими при экстракции меди из продуктивных растворов сложного состава (PLS) из-за образования крада [20].

Как показал анализ литературных источников, до настоящего времени нет эффективной методики предотвращения и/или удаления крада в технологии SX-EW.

Особую актуальность для предотвращения и подавления образования третьей фазы является:

- использование коагулянтов и флокулянтов (полиакриламид, ПАВ);
- контроль pH растворов;
- улучшение фильтрации перед SX – удаление мелкодисперсных частиц;
- применение дефлокуляторов для разрушения эмульсий.

Научная гипотеза работы заключается в том, что снижение образования крада до 60-70 % в производственной линии жидкостной экстракции меди будет происходить за счет химического подавления и пассивации крада полимерно-кремниевой структуры крадоподавителем, содержащим поверхностно-активный комплекс алкилсульфонатанатрия, а также использование ПАВ в виде коагулянта для интенсификации процесса разделения фаз и выделения дополнительного медьсодержащего раствора.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Основанием разработки темы послужили проблемные задачи по SX-EW технологии на медных производствах в рамках снижения образования третьей фазы – крада, а также увеличение извлечения меди. Исходными данными послужили растворы кучного выщелачивания месторождений Алмалы и Актогай (Казахстан), а также реагенты органической фазы: экстрагент ACCORGA M5640, Lix 984 и керосин в качестве разбавителя, CR 60 – в качестве добавки для крадоподавления. Содержание меди в рудах менее 0,48 %. Основанием также является разработка методики применения экстрагентов оксиоксимной группы, изучение растворения SiO₂, который поступая в цикл жидкостной экстракции, образует крад за счет реакции полимеризации, а

растворенный алюминий и магний, взаимодействуя с серной кислотой повышают вязкость раствора.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

Тенденция постоянного снижения содержания меди в окисленных рудах Казахстана с 0,37 % в 2018 г до 0,26-0,28 % в 2024 г. указывает на необходимость изыскания дополнительных мер и проведение научных исследований, направленных на повышение извлечения меди, решение проблемы крадообразования при одновременном снижении затрат на экстрагенты.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

В процессе проведения научно-исследовательской работы выполнен критический анализ литературы и патентных данных. Результаты обзора показали, что несмотря на широкую изученность технологии электроэкстракции SX-EW меди, в настоящее время не предложено эффективного решения по проблеме крадообразования, использования модифицированных экстрагентов, устойчивых к насыщению, оптимизации соотношения О/А (organic/aqueous – органика/водная фаза) – снижение перенасыщения экстрагента.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о востребованности результатов, полученных в ходе научно-исследовательской работы по разработке технологии интенсификации процесса электроэкстракции SX-EW меди со снижением образования крада.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

Исследования проводились на базе КазННТУ имени К.И. Сатпаева в лабораториях кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» с применением стандартного лабораторного оборудования и контрольно-измерительных приборов, прошедших метрологическую поверку в 2021-2024 годах, паспорта оборудования имеются.

Рентгено-дифрактометрический, масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ, ИК-спектроскопический, фазовый, электронно-микроскопический анализы образцов выполнены в аккредитованных лабораториях АО «Институт металлургии и обогащения полезных ископаемых» (АО «ИМиО»), в лабораториях «АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», (АО «ИТКЭ»)).

Актуальность темы исследования.

Анализ публикаций показал, что образование и состав крадов зависят, как от состава растворов, из которых извлекается целевой металл: наличие в них твердых взвесей, органических соединений, соединений в коллоидном состоянии, в частности кремниевой кислоты, так и от природы и чистоты составляющих экстрагента. Актуальными проблемами являются разработка комплексной технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди с использованием селективных экстрагентов меди, серно – солянокислотной – гептансодержащей смеси, применения ПАВ в виде коагулянтов и флокулянтов в качестве упреждающих подавителей межфазных

образований, а также разработка комплексных упреждающих способов предотвращения образования и накопления крада.

Научная новизна темы состоит в разработке технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди со снижением крадообразования при жидкостной экстракции меди методом химического растворения полимеризованного кремния за счет использования поверхностно-активного комплекса алкилсульфонатанатрия, присадки CR-60 и коагулянта POLYPACS-30, добавляемого непосредственно в крад, с последующим центрифугированием для достижения снижения крадообразования.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами.

Диссертационная работа выполнялась в рамках проекта грантового финансирования на 2022-2024 гг. ИРН AP14871587 «Разработка комплексной технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди» и является продолжением исследований соискателя в качестве постдокторанта и руководителя в проекте «Жас ғалым» на 2023-2025 годы ИРН AP19175411 «Разработка комплексной технологии интенсификации процесса электролиза при производстве катодной меди»; также выполнялись задачи ПЦФ ИРН BR21881939 «Разработка ресурсосберегающих энергогенерирующих технологий для горно-металлургического комплекса и создание инновационного инжинирингового центра» в лаборатории 6 – «Лаборатория металлургических процессов, теплотехники и порошковой металлургии» Инновационного инжинирингового центра.

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

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

Предмет исследования – процесс переработки растворов кучного выщелачивания меди со снижением крадообразования при жидкостной экстракции меди, с исходным содержанием меди в продуктивных растворах от 0,2 до 2,5 г/дм³.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом:

- проведение критического анализа литературных данных современного состояния проблемы крадообразования;
- проведение технологической оценки исходных бедных окисленных медных месторождений Алмалы и Актогай;
- проведение термодинамического анализа процессов выщелачивания, экстракции, реэкстракции и образования крадов;
- определение условий образования и подавления крадов в экстракционной технологии извлечения меди;
- определение влияния примесей на процесс экстракции и образование

крадов;

- проведение лабораторных и укрупненных испытаний технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди со снижением крадообразования при жидкостной экстракции;
- применение энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для установления структуры крада и механизма влияния Si на образование крада;
- применение ПАВ в виде коагулянтов и флокулянтов для снижения крада;
- математическое моделирование и экономическая оценка применения технологии снижения крадообразования при электроэкстракции меди.

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

Методологическая база.

В работе использованы цифровые комплексы обработки данных по термодинамике процесса - программа HSC Outocumpri 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 -C, 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 ступенями экстракции и 1 ступенью реэкстракции.

Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического анализа процесса выщелачивания и экстракции меди.
2. Результаты изучения состава и структуры крадов.
3. Результаты применения ПАВ в процессе экстракции меди.
4. Результаты технологии двухстадийного снижения образования крада с применением экстрагентов группы модифицированных альдоксимов.
5. Результаты математического моделирования и экономической оценки технологии снижения крадообразования.

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

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и приложений. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц и 50 рисунков. Список использованных источников включает 102 наименований.

1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД

1.1 Анализ сырьевых запасов окисленной медной руды

Республика Казахстан обладает значительным потенциалом в добыче меди, включая значительные разведанные запасы и еще более значительные прогнозные ресурсы. В последние годы добыча и переработка меди в мире и в Казахстане резко возросли. Производители столкнулись с проблемой нехватки сырья, которую компенсируют за счет извлечения меди более дешевыми методами. С 1980 года в мире резко возросла тенденция использования новой технологии получения меди методом выщелачивания. К концу 2000 года получение меди этим методом приблизилось к 45 % от общей доли добычи в мире. Это объясняется истощением запасов меди в недрах, а также тем, что технология выщелачивания является в 2–3 раза дешевле традиционной технологии добычи.

Казахстан обладает значительными запасами медных руд, среди которых особое место занимают окисленные руды. Эти руды являются важным сырьём для гидрометаллургической переработки, особенно методом кучного выщелачивания. Крупнейшие месторождения окисленных медных руд в Казахстане: Жезказганское, Коныратское, Айдарлинское, Бозшакольское и Актогайское месторождения.

Казахстан входит в число крупнейших мировых производителей меди. Большинство медных руд относятся к комплексным сульфидным месторождениям, которые характеризуются высокой концентрацией меди, свинца и цинка. Наиболее известными являются месторождения Жезказганского региона, где медные руды залегают в пределах слоистых осадочных пород с высоким содержанием меди. Добыча меди также ведется в ряде других регионов, включая Балхашский рудный пояс, где встречаются богатые медно-порфировые месторождения.

Сульфидные медные руды являются наиболее распространенным типом в Казахстане и встречаются в крупных месторождениях, таких как Жезказганский регион и Балхашская зона. Сульфидные руды содержат медные минералы, такие как халькопирит (CuFeS_2), борнит (Cu_5FeS_4) и ковеллин (CuS), которые часто ассоциируются с железом, свинцом и цинком. Добыча сульфидных руд требует применения сложных процессов обогащения, таких как флотация, с целью отделения меди от других компонентов. Металлургическое перерабатывание сульфидных руд включает процессы обжига и плавки для извлечения металлической меди. Сульфидные руды имеют высокую экономическую ценность благодаря высокой концентрации меди.

Окисленные медные руды Казахстана характеризуются разнообразным минералогическим составом. Основные окисленные медные минералы: малахит ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), азурит ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), куприт (Cu_2O), хризokolла ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), тенорит (CuO) [14, с.12]. Химический состав руд варьируется в зависимости от месторождения, но средние показатели содержания меди в окисленных рудах: Жезказган: 0,5–1,2% Cu; Конырат: 0,3–1,0% Cu; Айдарлы:

0,6–1,5% Cu; Бозшаколь: 0,4–1,3% Cu; Актогай: 0,7–1,4% Cu [15, с.18]. Эти руды встречаются в поверхностных зонах окисления, образующихся в результате выветривания сульфидных рудных тел [21]. Оксидные руды легче поддаются гидрометаллургической обработке, например процессам кучного выщелачивания с последующим извлечением меди с использованием методов экстракции растворителем и электролиза. Такая обработка позволяет снизить затраты на переработку по сравнению с сульфидными рудами и представляет собой важную альтернативу традиционным методам обогащения [22].

Месторождение Актогай: расположено в Восточно-Казахстанской области, Актогайский комплекс является одним из крупнейших проектов KAZ Minerals. Здесь осуществляется переработка как окисленных, так и сульфидных медных руд. Производство катодной меди из окисленных руд началось в декабре 2015 года методом кучного выщелачивания с использованием технологий жидкостной экстракции и электролиза (SX-EW) [23].

Месторождение Алмалы: месторождение Алмалы расположено в Шетском районе Карагандинской области, примерно в 150 км к юго-востоку от города Караганды. Оно известно своими значительными запасами медных руд, оцениваемыми в около 30 миллионов кубометров. В декабре 2018 года компания Sary-Arka Copper Processing запустила на месторождении Алмалы завод по производству катодной меди методом кучного выщелачивания. Производственная мощность предприятия составляет до 10 тысяч тонн катодной меди высокого качества в год, с ориентацией на экспорт продукции [24].

Отвалы Коунрад, Central Asia Metals (CAML) – Производство на месторождении Коунрад, CAML управляет проектом по извлечению меди из хвостов на месте бывшего рудника Коунрад вблизи Балхаша. С 2012 года было произведено более 100 тысяч тонн катодной меди [25].

Эти горнодобывающие предприятия используют различные гидрометаллургические технологии для переработки окисленных медных руд, включая кучное выщелачивание, жидкостную экстракцию и электролиз. Развитие и расширение этих месторождений подчеркивает стремление Казахстана использовать свои природные ресурсы для укрепления позиций на мировом рынке меди.

Запасы окисленных медных руд в Казахстане имеют стратегическое значение для страны. Развитие их переработки требует:

- оптимизации технологий гидрометаллургической переработки для повышения извлечения меди;
- внедрения комбинированных методов обработки руд;
- проведения геологоразведочных работ для поиска новых залежей.

1.2 Маркетинговый анализ производства меди в мире и в Казахстане

Медь и медные концентраты занимают значительное место в экспортной корзине Казахстана. Основные внешние рынки сбыта включают Китай, страны Евросоюза и другие государства Азии. По итогам восьми месяцев 2024 года производство рафинированной меди в Казахстане составило 313,56 тыс. тонн, что на 18,6% больше по сравнению с аналогичным периодом прошлого года.

Рост производства обусловлен увеличением добычи медных руд и модернизацией производственных мощностей.

За последние пять лет цены на медь демонстрировали значительную волатильность. В 2020 году средняя цена составляла около \$6,000 за тонну. В 2021 году наблюдался рост до \$9,000 за тонну, что связано с восстановлением мировой экономики после пандемии. В 2022 году цены достигли исторического максимума, превысив \$10,700 за тонну. В 2023 году наблюдалась коррекция до \$9,425 за тонну. По состоянию на февраль 2025 года цена составляет \$9,240 за тонну, рисунок 1.

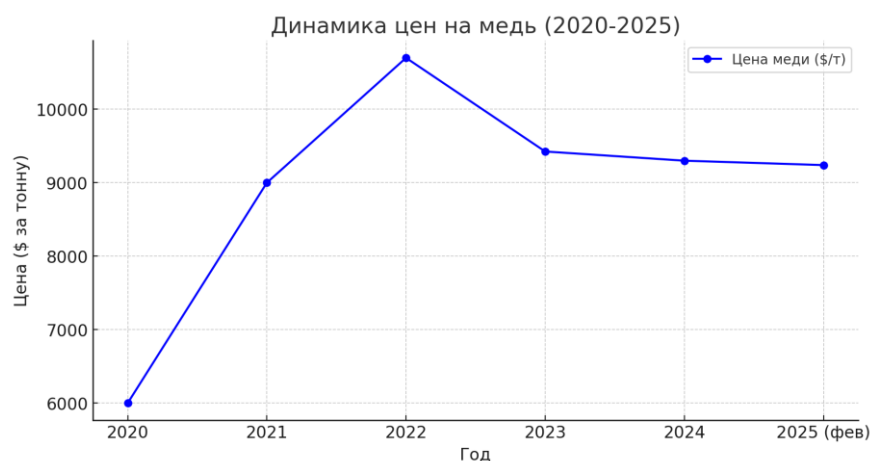


Рисунок 1 - Сравнительная диаграмма цен на медь с 2020 по 2025 год

Мировое производство меди сосредоточено в нескольких ключевых странах:

- Чили: лидер по производству меди, с объемом около 5 млн тонн в 2023 году.
- Перу: второй по величине производитель, с объемом около 2,6 млн тонн.
- Китай: производит около 1,7 млн тонн.
- США: объем производства составляет около 1,1 млн тонн.
- Россия: входит в пятерку ведущих стран-производителей рафинированной меди, обеспечивая порядка 4,8% мирового выпуска [26].

Медь широко используется в различных отраслях:

- Электротехника и электроника: около 60% потребления меди приходится на производство проводов, кабелей и компонентов.
- Строительство: используется в системах водоснабжения, отопления и вентиляции, 40 % потребления меди.
- Транспорт: применяется в автомобильной промышленности, особенно в электротранспорте, 30 % потребления меди.
- Промышленное оборудование: используется в машиностроении и производстве промышленного оборудования, 37 % потребления меди.

Ожидается, что спрос на медь будет расти в связи с развитием зеленых технологий, рисунок 2:

- Возобновляемые источники энергии: солнечные и ветряные электростанции требуют значительного количества меди для генераторов и инфраструктуры, в 3-4 раза больше, чем классическая генерация.

- Электромобили: электромобили требуют в 2-4 раза больше меди по сравнению с традиционными автомобилями.

Инфраструктурные проекты: глобальные инвестиции в инфраструктуру будут способствовать росту потребления меди [27].

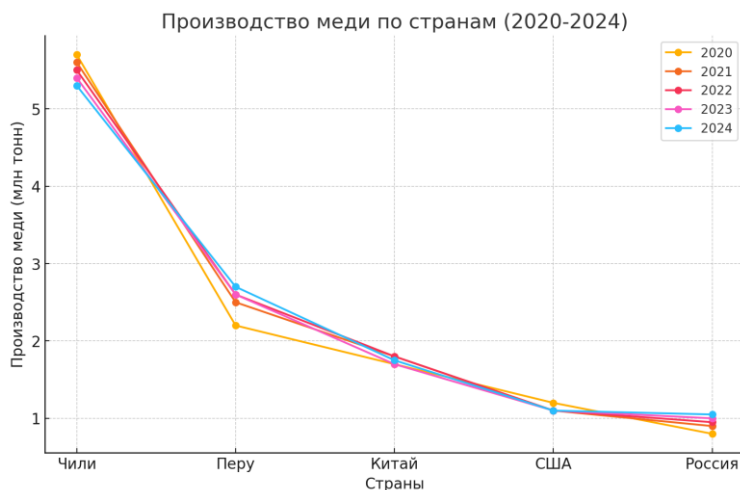


Рисунок 2 - График производства меди по основным странам с 2020 по 2024 год



Рисунок 3 - Диаграмма использования меди по отраслям

В Казахстане технология SX-EW активно применяется для производства катодной меди.

ТОО «Медная компания Коунрад» эксплуатирует завод по переработке техногенных минеральных образований Коунрадского рудника в Карагандинской области. Первый завод был запущен в декабре 2011 года с мощностью 10 000 тонн в год, а в июне 2015 года мощность увеличена до 15 000 тонн в год. С 2012 по 2023 годы предприятие произвело 152 215 тонн катодной меди.

Eurasia Copper Operating, компания запустила завод по производству катодной меди методом SX-EW в 2014 году с мощностью 3 000 тонн в год. В планах компании было увеличение объемов производства до 30 000 тонн в год путем расширения сырьевой базы в период 2015-2018 годов. Однако конкретные данные о фактическом увеличении производственных мощностей и объемах выпуска меди в открытых источниках отсутствуют.

ТОО «Irkaz Metal Corporation», в 2022 году компания запустила гидрометаллургический завод в Актогайском районе Карагандинской области с плановой мощностью до 5 000 тонн катодной меди в год. Завод использует технологию SX-EW и создал 140 рабочих мест. Данные о фактическом выпуске меди на момент запуска не представлены.

KAZ Minerals – ведущий производитель меди в Казахстане, ориентированный на разработку крупномасштабных, низкостратных рудников открытого типа. Компания успешно реализовала несколько проектов, включая месторождение Актогай. Проект включает в себя рудник и обогатительную фабрику. Актогайское рудное тело состоит из месторождения окисленных руд, залегающего над сульфидным месторождением. В 2022 году завод SX-EW на Актогае произвел 24 тыс. тонн катодной меди. В первом полугодии 2024 года группа KAZ Minerals произвела 191 тыс. тонн меди, что на 4 % меньше по сравнению с аналогичным периодом предыдущего года. Снижение связано с ожидаемым уменьшением содержания руды, частично компенсированным увеличением производительности.

Sary-Arka Copper Processing, компания реализовала проект по производству катодной меди методом SX-EW в Карагандинской области. Строительство завода началось в 2016 году, а запуск состоялся в 2017 году. Объем инвестиций составил более 14 млрд тенге. Проектная мощность предприятия позволяет производить свыше 9 тыс. тонн катодной меди в год. Продукция ориентирована на экспорт в Китай и страны Европейского союза.

Внедрение технологии SX-EW в Казахстане продолжает расширяться, что способствует увеличению объемов производства катодной меди и укреплению позиций страны на мировом рынке. Компании, такие как KAZ Minerals и Sary-Arka Copper Processing, активно инвестируют в развитие производственных мощностей, ориентируясь на экспорт продукции и удовлетворение растущего мирового спроса на медь [28].

1.3 Технология жидкостной экстракции меди SX-EW

В разделе представлен анализ технологии жидкостной экстракции меди (SX-EW): мировой опыт, особенности и перспективы. Технология жидкостной экстракции меди с последующим электролизом (SX-EW, Solvent Extraction -

Electrowinning) представляет собой важный гидрометаллургический метод получения меди, особенно из окисленных и бедных руд. В отличие от традиционных пирометаллургических методов, SX-EW позволяет получать катодную медь высокой чистоты без необходимости плавки концентратов.

Географическое распределение использования технологии SX-EW:

SX-EW широко применяется в странах с богатыми залежами окисленных медных руд. Важнейшие регионы внедрения технологии включают:

- Чили – крупнейший производитель меди в мире, технологии SX-EW используются на месторождениях Эскондида, Эль-Теньенте, Мантос Бланкос и др.

- Перу – значительное производство ведется на месторождениях Куахоне, Токепала, Серро-Верде.

- США – технология активно применяется в Аризоне (Моренси, Багдад, Сан-Мануэль) и Неваде.

- Китай – ведущий производитель меди в Азии, внедряющий SX-EW в Юньнани, Цзянси и других провинциях.

- Россия – ограниченное применение SX-EW, но имеются перспективные проекты (например, Удоканское месторождение в Забайкалье).

Технологические особенности SX-EW. Процесс SX-EW включает два ключевых этапа:

- Жидкостная экстракция (SX) – извлечение ионов меди из выщелачивающего раствора с использованием органических экстрагентов.

- Электролиз (EW) – получение катодной меди путем осаждения металла на катодах в электролитических ваннах.

На эффективность SX-EW влияют такие факторы, как состав руды, условия выщелачивания, выбор экстрагента и технологические параметры электролиза.

Используемые экстрагенты в SX-EW. Для жидкостной экстракции применяются различные экстрагенты:

- Оксимные экстрагенты (LIX, Acorga, Cognis) – обеспечивают высокую селективность к меди и широко используются на промышленных установках.

- Кетоксимы – обладают высокой устойчивостью к деградации и позволяют извлекать медь даже из растворов с низкими концентрациями.

- Фенольные экстрагенты – используются в комбинации с оксимами для повышения эффективности извлечения.

Выбор экстрагента определяется химическим составом раствора и необходимыми параметрами селективности.

Достоинства и недостатки технологии SX-EW.

Преимущества: высокая экологичность (отсутствие выбросов SO_2 и CO_2); возможность переработки бедных и окисленных руд; относительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты; получение меди высокой чистоты (99,99 %).

Ограничения: ограниченная применимость для сульфидных руд без предварительного окисления; высокая чувствительность к примесям в растворе, что требует эффективного контроля состава выщелачивающих агентов; влияние качества и устойчивости экстрагентов на экономическую эффективность процесса [29].

Сравнительный анализ производства меди с использованием SX-EW по странам представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнительный анализ производства меди с использованием SX-EW по странам

Страна	Производство меди (SX-EW), млн тонн	Доля от общего производства меди, %
Чили	1,8	20
Перу	0,9	15
США	0,6	25
Китай	0,5	8
Россия	0,1	2

Перспективы и прогнозы развития SX-EW.

Технология SX-EW продолжает совершенствоваться, и в ближайшем будущем можно ожидать: разработку новых экстрагентов с улучшенной селективностью и устойчивостью; внедрение энергосберегающих технологий в процессе электролиза; расширение применения sx-ew для переработки вторичного сырья (лом меди, промышленные отходы); развитие автоматизированных систем контроля и управления процессами sx-ew.

Технология SX-EW является эффективным и экологически чистым методом производства меди, активно применяемым в ряде стран. Ее дальнейшее развитие будет зависеть от технологических инноваций, экономических факторов и тенденций на мировом рынке меди [30].

1.3.1 Технологические особенности жидкостной экстракции меди SX-EW

Жидкостная экстракция представляет собой процесс извлечения и разделения компонентов раствора на основе их распределения между двумя несмешивающимися фазами. В основе метода лежит химическая реакция между металлом и органическим экстрагентом в растворителе, таком как керосин. В результате взаимодействия образуется растворимое в углеводородной среде комплексное соединение металла. Управление процессом экстракции осуществляется путем изменения условий, таких как pH среды, что позволяет контролировать перенос соединений из органической в водную фазу и обратно.

Жидкостная экстракция металлов выполняет три ключевые функции: Очистка металлов от примесей, включая извлечение ценных металлов из растворов с примесями и удаление ненужных компонентов из целевого металла.

Концентрация металлов для сокращения затрат на дальнейшую переработку минерального сырья.

Преобразование металлосодержащих растворов в форму, упрощающую финальные этапы извлечения металлов.

Этот процесс является частью комплексной технологии получения металлов из руд. На этапе выщелачивания получают металлосодержащий раствор, свойства которого зависят от состава руды и условий растворения. Жидкостная экстракция обеспечивает эффективный перенос соединений из исходного раствора в органическую фазу, способствуя дальнейшему извлечению металлов [31].



На завершающем этапе извлечения металла устанавливаются условия, при которых происходит перенос металлических соединений из насыщенного органического раствора с целью получения концентрированного и очищенного водного раствора целевого металла.

Выщелачивание, жидкостная экстракция и извлечение металла из органической фазы взаимосвязаны и составляют единый процесс, успешное выполнение которого зависит от эффективности каждого этапа. Для разработки высокоэффективного процесса важно учитывать свойства выщелачивающего раствора и применяемые технологии для получения металла. Каждый из этих этапов имеет значение для определения критериев процесса жидкостной экстракции.

Принцип работы жидкостной экстракции выглядит следующим образом:

Продуктивный металлосодержащий раствор смешивается с экстрагентом в смесителе, образуя эмульсию.

Эмульсия поступает в отстойник, где происходит разделение на органический раствор, содержащий металл, и обедненный металлом водный раствор (рафинат), который возвращается в процесс выщелачивания.

Органический раствор подается во второй смеситель для повторного смешивания с водным раствором, подаваемым на реэкстракцию. Затем эмульсия поступает в отстойник, где происходит отделение органической фазы и концентрированного водного раствора.

Для эффективной работы жидкостной экстракции важно диспергировать несмешивающиеся фазы в виде капель. Размер капель влияет на скорость массообмена, который зависит от диффузии соединений на межфазной границе и химических реакций. Слишком мелкие капли могут затруднять разделение, поэтому процесс смешивания требует контроля [32].

Смесители и отстойники для жидкостной экстракции прошли значительное развитие с 1950-х годов, что привело к улучшению конструкций, режимов работы и систем управления. Продольный разрез современных смесителей отстойников показан на рисунке 4.

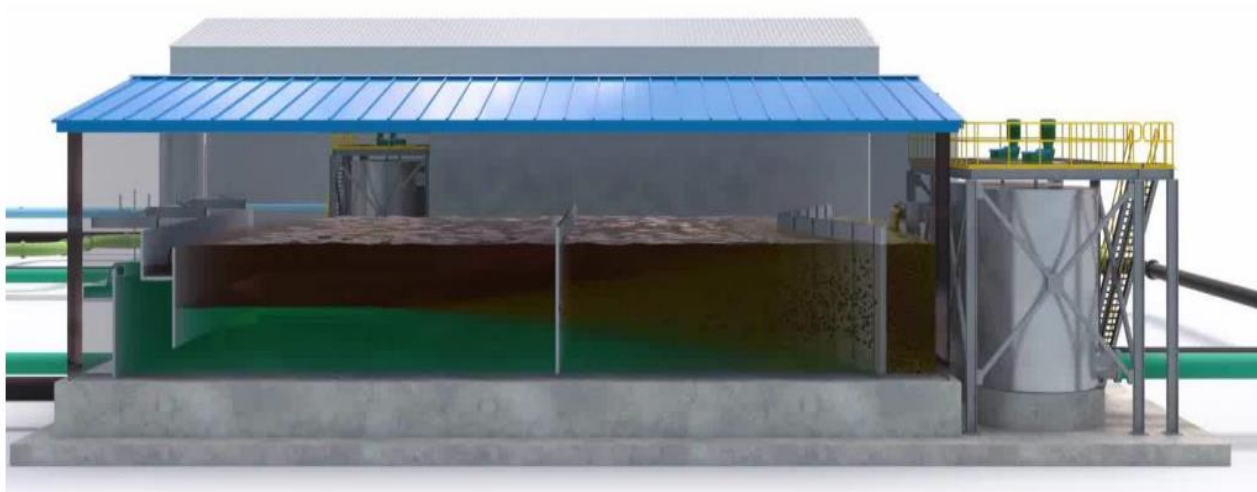


Рисунок 4 - Продольный разрез смесителя-отстойника жидкостной экстракции SX-EW

Современные установки оснащены смесителями-отстойниками и работают в оптимальных режимах, обеспечивая обработку стандартных растворов с применением экстрагента на основе оксима.

Режимы работы смесителя: отношение органической и водной фазы в емкости смесителя = 0,9 - 1,2 (при необходимости применяется повторный цикл); время пребывания в смесителе = 2 минуты (3 минуты для холодных растворов); скорость вращения лопасти смесителя = 250 - 300 об./мин.; диаметр турбины = 0,5 - 0,6 диаметра смесителя.

Режимы работы отстойника: удельный расход (суммарный расход) = 4,0 - 6,5 м³/м²/час; (3,0-3,5 м³/м²/час для холодных растворов); объемная скорость потока органической фазы = 3 – 6 см/сек.; глубина органического слоя = 20 - 30 см.

Эффективность экстракционного оборудования определяется процессом диспергирования одной жидкости в другую в форме капель, что обеспечивает массоперенос от капель или к ним. После смешивания диспергированная фаза отделяется или сливается (коалесцирует). Так как эффективность массопереноса, скорость коалесценции и производительность зависят от размеров капель, этот параметр является ключевым при проектировании конструкции экстракционного аппарата, на рисунке 5 показан вид сверху стандартного аппарата смесителя-отстойника [33].

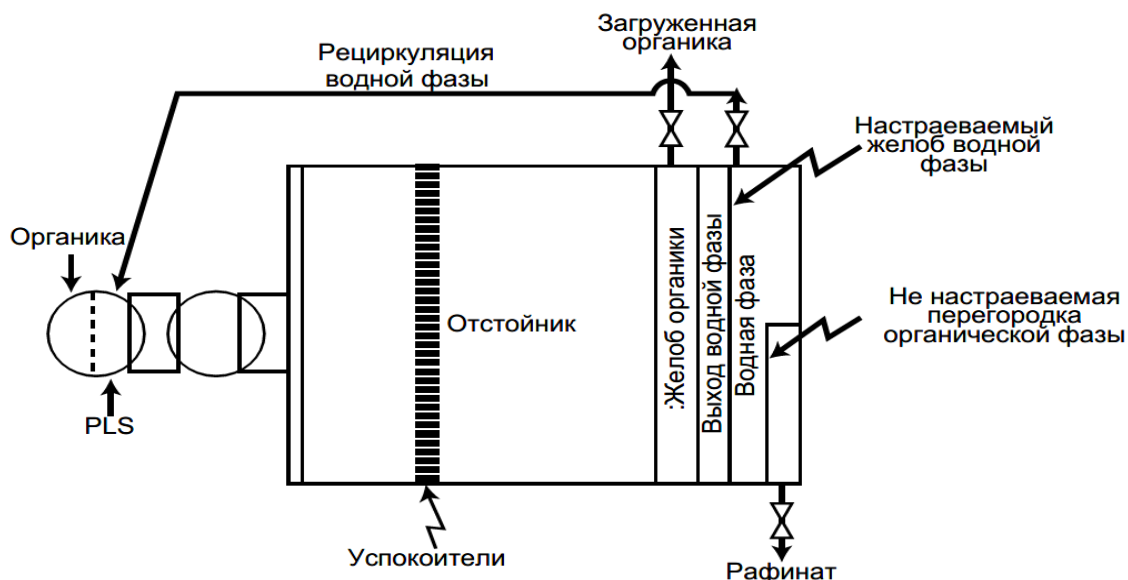


Рисунок 5 - Вид сверху стандартного аппарата смесителя-отстойника

1.3.2 Разновидности экстракторов, используемых для извлечения металлов

Разновидности экстракторов, используемых для извлечения металлов, делятся на несколько основных типов в зависимости от их конструкции и способа взаимодействия фаз в процессах жидкостной экстракции.

Основные виды экстракторов:

Смесители-отстойники - этот тип оборудования включает этапы смешивания и разделения фаз. Органическая и водная фазы тщательно перемешиваются, а затем разделяются в отстойниках. Смесители-отстойники позволяют достигать высокой степени разделения фаз и обеспечивают хорошее управление процессом. Они применяются преимущественно в противоточных схемах, где каждая ступень экстракции последовательно соединяется для достижения максимальной эффективности.

Колонные экстракторы - колонны для жидкостной экстракции представляют собой вертикальные аппараты, в которых органическая и водная фазы движутся навстречу друг другу, создавая большую поверхность контакта. Колонны могут быть как распыляемыми, так и тарельчатыми. В зависимости от конструкции, такие аппараты обеспечивают высокую степень массообмена при минимальной занимаемой площади и обладают высокой производительностью.

Центробежные экстракторы - в этом типе оборудования разделение фаз осуществляется за счет центробежной силы. В сравнении со смесителями-отстойниками, центробежные экстракторы более компактны и обеспечивают более быстрое разделение фаз. Они применяются для процессов, где требуется высокая степень эффективности при относительно малом объеме оборудования [34].

Роторные экстракторы - роторные экстракторы оснащены вращающимися элементами, которые обеспечивают интенсивное смешивание фаз с последующим разделением. Такие экстракторы позволяют осуществлять

быструю смену фаз и применяются для процессов с высокой скоростью разделения и минимальным временем пребывания.

Пульсационные колонны - в таких экстракторах органическая и водная фазы подвергаются пульсациям, создавая интенсивное смешивание, за которым следует быстрое разделение. Этот метод используется для обеспечения высокой скорости обмена компонентов между фазами.

Мембранные экстракторы - в этом типе оборудования используются мембраны, которые разделяют органическую и водную фазы, обеспечивая перенос вещества только через мембрану. Этот метод позволяет контролировать процессы разделения и применять минимальные количества реагентов.

Каждый из этих типов экстракторов имеет свои преимущества и недостатки, что определяет их использование в зависимости от специфики металла, условий процесса и требуемой производительности [35].

1.4 Разновидности экстрагентов

Все современные реагенты, используемые для жидкостной экстракции меди, основаны на фенольных оксимах. Они подразделяются на два основных класса: альдоксимы и кетоксимы. Они образуют хелатное соединение с медью за счет потери фенольного водорода в виде протона и формирования химических валентных связей между фенольным кислородом (темно-красный) и ионами меди и координационных связей между азотом (темно-синий) в оксиме и ионами меди. Такое комплексное соединение характеризуется крайне низкой поляризацией и хорошей растворимостью в углеводороде. Они относятся к группе молекул, которые описываются как бидентатные агенты для образования хелатных соединений, так как они захватывают ион меди с двух сторон подобно пинцету. Группа углеводородных радикалов, как правило, представлена сильно разветвленной углеводородной цепочкой, состоящей из 9 или 12 атомов углерода. На рисунке 6 показаны функциональные группы альдоксимов и кетоксимов [36].

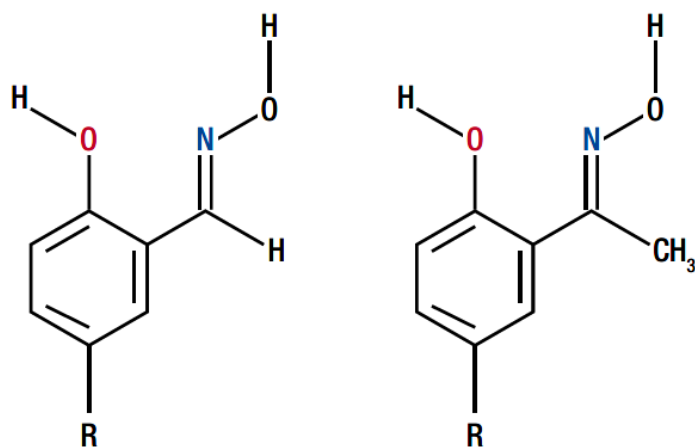


Рисунок 6 – Функциональная группа альдоксимов и кетоксимов

Функциональная группа альдоксимо и кетоксимо представляет собой структуру, в которой оксимная группа ($-\text{C}=\text{NOH}$) связана с углеводородной цепью (альдоксимо) или кетонной структурой (кетоксимо), описание которого указано ниже в таблице 2. Основное взаимодействие в химических процессах экстракции происходит за счет связи между азотом и кислородом оксимной группы и ионами металлов [37].

Таблица 2 - Состав и типы альдоксимо и кетоксимо, используемых в жидкостной экстракции меди

Реагент	Альдоксим	Кетоксим
C ₉ H ₁₉	Альдоксим C ₉ , 5-нонилсалициловый альдоксим	Кетоксим, 5-нонил-2-гидроксиацетофенон Оксим
C ₁₂ H ₂₅	Альдоксим C ₁₂ , 5-додецилсалициловый альдоксим	-

В процессе формирования комплексного соединения на каждый ион извлекаемой меди в водный раствор высвобождаются два иона водорода. Механизм процесса в сводном виде может быть показана на рисунке 7, в котором RH обозначает экстрагент [38]:

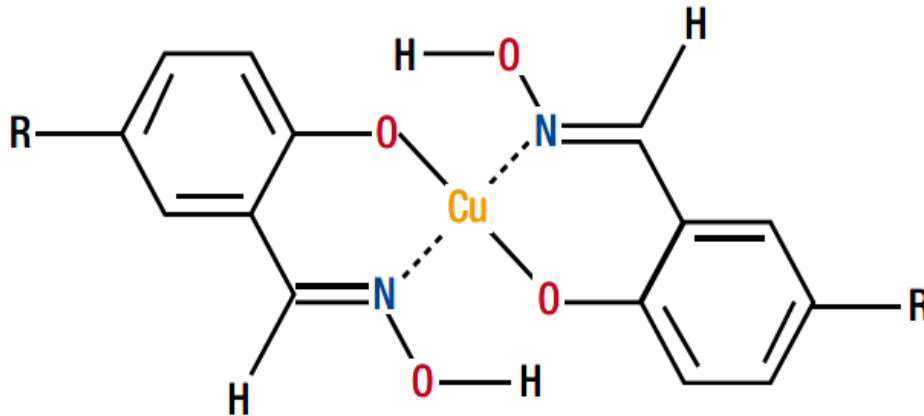


Рисунок 7 – Механизм работы извлечения меди с помощью экстрагентов

Основным параметром для управления равновесным состоянием этой реакции является содержание кислоты в водной фазе. Низкая концентрация кислоты в водной фазе способствует процессу экстракции в то время, как для рекстракции требуется более высокое содержание кислоты. Это поведение можно графически представить в виде изотермы pH среды. Типичные изотермы pH среды для кетоксима и альдоксима C₉ показаны на рисунках 8 и 9 [39].

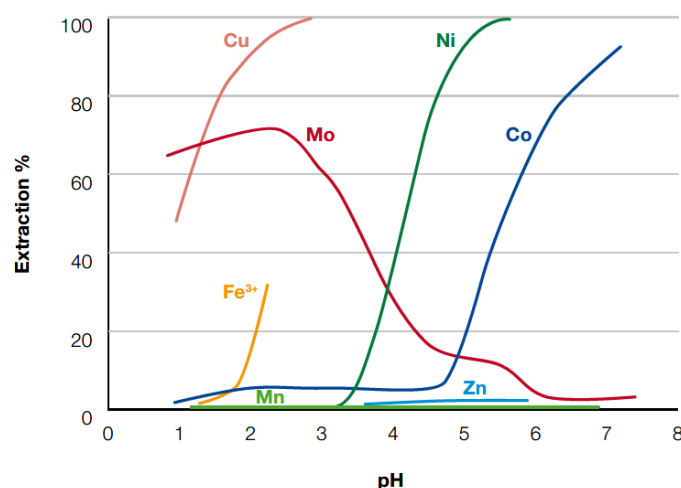


Рисунок 8 - Изотермы рН среды для некоторых металлов при использовании кетоксимонов

Эти изотермы РН можно использовать для прогнозирования экстракционных характеристик реагента в различных условиях. Например, очевидно, что медь (II) эффективно извлекается обоими реагентами при РН = 2,0, и что альдоксим С9 экстрагирует медь (II) более эффективно по сравнению с кетоксимом. При рН = 2,0 происходит лишь незначительная экстракция трехвалентного железа, а никель (II), кобальт (II), цинк (II) и марганец (II) не извлекаются вообще. Использование кетоксима в среде с рН = 5,0 потенциально обеспечивает эффективную экстракцию меди (II), железа (III), никеля (II) и кобальта (II). С практической точки зрения эффективность извлечения железа (III) при рН = 5,0 не играет существенной роли, так как железо (III) плохо растворяется в среде с таким значением рН [40].

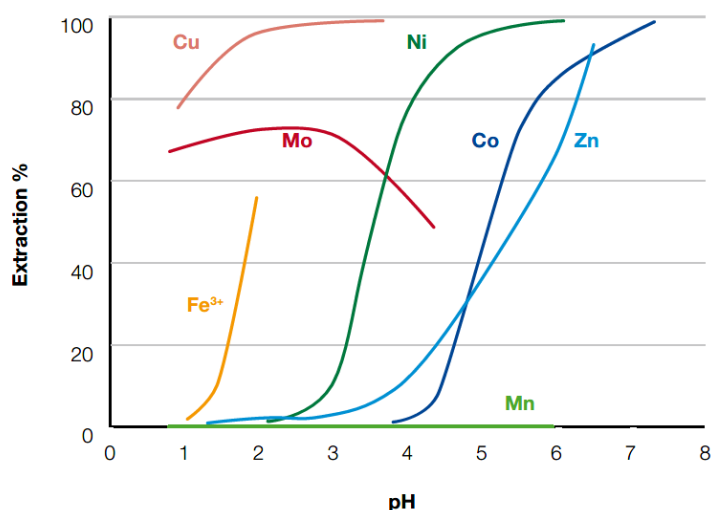


Рисунок 9 - Изотермы рН среды для некоторых металлов при использовании альдоксима С9

Из сравнения рисунков 8 и 9 можно сделать вывод, что альдоксим С9 обеспечивает более эффективное извлечение всех металлов за исключением

марганца (II) по сравнению с кетоксимом. Сравнение изотерм рН среды для двух различных реагентов с одним металлом или для двух различных металлов с одним реагентом необходимо проводить в точно одинаковых условиях. Обобщенные — относительные характеристики поведения при экстракции для широкого диапазона металлов с использованием кетоксима и альдоксима С9 в сводном виде представлены в Таблице 3.

Данные на рисунках 8 и 9 позволяют предположить вероятность того, что присутствие Мо (VI) может создать проблемы в процессе жидкостной экстракции меди с использованием кетоксима, альдоксима, смеси кетоксима с альдоксимом или модифицированного альдоксима. Однако, как правило, это не является проблемой по двум следующим причинам. Медь извлекается оксимами более эффективно, чем Мо (VI), и легко вытесняет любой извлеченный Мо (VI) из органического раствора. В присутствии избыточной меди не происходит — сколь-нибудь существенного извлечения Мо (VI). Даже если Мо (VI) извлекается оксимами, он практически не передается в водный раствор серной кислоты в процессе рекстракции, и поэтому не переносится в медный электролит. Кроме того, Мо (VI) эффективно рекстрагируется щелочами, таким образом, любой извлеченный Мо (VI) может быть при необходимости удален из органического раствора. В большинстве случаев только железо (III) действительно представляет потенциальную проблему в аспекте получения раствора чистой меди из «стандартного» выщелачивающего раствора меди при рН=2,0, что соответствует изотермам, показанным на рисунках 8 и 9 [41].

Таблица 3 - Относительная эффективность экстракции металлов при использовании кетоксима и альдоксима в среде с показателем степени кислотности рН=2,0

Металл	Относительная экстрагирующая способность	Металл	Относительная экстрагирующая способность
Cu (II)	Высокоэффективная	As (III)	Отсутствует
Fe (III)	экстракция	Al (III)	Отсутствует
Mo (VI)	Незначительная	Fe (II)	Отсутствует
V (V)	экстракция	Si (IV)	Отсутствует
Zn (II)	Умеренная экстракция	Co (II)	Отсутствует
Sn (II)	Незначительная	Ni (II)	Отсутствует
Ca (II)	экстракция	Mn (II)	Отсутствует
Mg (II)	Отсутствует		
	Отсутствует		
	Отсутствует		
	Отсутствует		

Рассмотрение экстракционных изотерм и данных о селективности позволяет металлургу разработать оптимальные схемы разделения металлов. Даже если готовые данные для конкретной системы отсутствуют, можно

получить необходимую информацию, проверяя реагент на металлах, которые с наибольшей вероятностью присутствуют в Перерабатываемых водных растворах, в условиях, подобных предполагаемым параметрам процесса жидкостной экстракции. Результирующие данные о селективности будут действительными только для условий, в которых они были получены. Даже незначительные изменения в условиях проведения испытаний могут привести к существенному искажению изотерм эффективности экстракции и селективности.

На показатели процесса влияют: свойства применяемого реагента; свойства и поведение анионов, присутствующих в водном растворе. Концентрация металла и реагента: валентность (степени окисления металла); величина рН подаваемого водного раствора; температура, при которой происходит извлечение; продолжительность контакта органического и водного растворов [41].

В настоящее время металлурги имеют в своем распоряжении широкий спектр различных основанных на альдоксимах и кетоксимах составов для экстрагирования меди, что позволяет им разрабатывать эффективные схемы технологического процесса извлечения меди из продуктивных растворов с самыми различными свойствами. Как можно видеть по результатам сравнения изотерм РН среды для меди, показанных на рисунках 5 и 6, альдоксимы являются намного более сильными экстрагентами меди по сравнению с кетоксимом. Но именно их основное преимущество — высокая эффективность экстракции — создает проблемы. Альдоксимы «неохотно» расстаются с извлеченной медью при контакте с типичными слабыми растворами электролита, которые применяются в стандартных процессах извлечения меди электролизом. В результате этого лишь относительно небольшая доля содержащейся в растворе меди эффективно переносится из раствора в процессе реэкстракции (чистый перенос) [42].

С целью увеличения показателя чистого переноса для реагентов на основе альдоксимов были использованы два следующих подхода. Один подход заключается в применении альдоксима (C9 или C12) в сочетании с кетоксимом. Альдоксим и кетоксим формируют взаимно усиливающую синергическую смесь, то есть процесс реэкстракции в этом случае протекает даже более активно и эффективно, чем можно было бы ожидать по результатам простого наложения свойств этих двух компонентов. Смешивание двух компонентов не оказывает существенного влияния на металлоносность раствора экстракции по меди, и в то же время значительно повышает эффективность реэкстракции, другими словами, показатель чистого переноса меди существенно улучшается по сравнению с использованием альдоксима в чистом виде [43].

Смешивая альдоксим и кетоксим в различных пропорциях, специалисты производителей экстрагентов могут адаптировать реагент применительно к потребностям конкретного процесса экстракции и реэкстракции с учетом производственной специфики. Составы из смесей альдоксима с кетоксимом, относятся к классу немодифицированных реагентов или их смесей.

Второй подход основан на способности альдоксима образовывать комплексные соединения посредством связывания водорода с разнообразными химическими соединениями. Наиболее часто используемые в промышленных условиях классы соединений включают алкилфенолы, атакже спирты и сложные эфиры с высокой молекулярной массой. Эти вещества в контексте данного применения обычно упоминаются, как термодинамические модификаторы. В таблице 4 показано сравнение свойств реагентов составленных на основе кетоксимов, альдоксимов [44].

Таблица 4 - Сравнение свойств реагентов составленных на основе кетоксимов, альдоксимов, немодифицированных смесей и модифицированных альдоксимов [45]

Свойства	Альдоксим	Модифицированный альдоксим	Немодифицированная смесь	Модифицированный альдоксим
Экстрагирующая способность	Умеренная	Очень сильная	Регулируемая	Регулируемая
Резэкстракция	Очень хорошая	Слабая	Регулируемая	Регулируемая
Селективность по отношению к меди и железу	Превосходная	Превосходная	Превосходная	Превосходная
Кинетика экстракции	Очень хорошая	Очень быстрая	Быстрая	Очень быстрая (1)
Разделение фаз	Быстрое	Быстрое	Быстрое	Быстрое
Стабильность	Очень хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая (2)
Образование крада (3)	Низкое	Низкое	Низкое	Переменное (4)

Возможность выбора из перечня реагентов позволяет технологам предприятий по жидкостной экстракции меди подобрать оптимальный реагент, наиболее соответствующий их потребностям. Так как реагенты на основе кетоксима являются умеренно сильными экстрагентами меди, они наиболее эффективны при относительно высоком рН продуктивного раствора (рН выше 1,8), температура раствора должна быть не ниже 20 °С. С учетом хорошей резэкстрагирующей способности их можно эффективно использовать при одностадийной резэкстракции, причем максимальная эффективность достигается при относительно небольшом содержании кислоты в отработанном электролите, поступающем на резэкстракцию не более 160 г / литр.

Модифицированные реагенты на основе альдоксима демонстрируют превосходные металлургические свойства даже при низкой температуре, низком рН среды, очень высоком содержании меди в продуктивном растворе, атакже при потребности в высоком коэффициенте извлечения меди. Тем не менее, во

многих случаях применение составов на основе модифицированных альдоксимоx также связано с повышенным уровнем уноса при реэкстракции и / или более интенсивным образованием взвесей (бороды/крада), что приводит к загрязнению электролита примесями и более высокому расходу реагента на тонну извлеченной меди.

Немодифицированные смеси альдоксимоx с кетоксимоx также демонстрируют достаточно высокую эффективность при низких pH среды, низкой температуре и высоком содержании меди в продуктивном растворе. Скорость экстракции этими смесями при низких температурах несколько ниже, чем скорость экстракции с составами на основе модифицированного альдоксимоx. Это зависит от содержания кетоксимоx. Смеси показывают несколько более низкую по сравнению с составами на основе модифицированного эфиrom альдоксимоx избирательность по меди в присутствии железа.

В аспекте физических характеристик в различных условиях эти реагенты обеспечивают более устойчивую непрерывную работу смесителя, низкий уровень уноса водного раствора в насыщенный металлосодержащий органический раствор, и снижают образование взвесей по сравнению с составами на основе модифицированного альдоксимоx. Некоторые из этих преимуществ по физическим показателям можно отнести на счет того что эти реагенты характеризуются наименьшей плотностью и вязкостью среди всех реагентов, используемых для жидкостной экстракции меди в настоящее время.

Совершенно очевидно, что «единственного предпочтительного реагента» для извлечения меди из сернокислотных продуктивных растворов от выщелачивания просто не существует. Экстрагирующий реагент подбирается путем физико-химических характеристик продуктивного раствора. В таблице 5 показано сравнение экстрагентов производства Solvay и BASF [46].

Таблица – 5 Экстрагенты для жидкостной экстракции меди от компаний Solvay (Acorga) и BASF (Lix) и их состав

Экстрагенты Acorga – Компании Solvay	Состав	Экстрагенты Lix – Компании BASF	Состав
1	2	3	4
M5640	Сильный альдоксим C9, модифицированный сложным эфиrom	LIX 860-I	Экстрагирующие реагенты на основе чистого альдоксимоx C12
M5774	Альдоксим средней концентрации,	LIX 860N-I	Экстрагирующие реагенты на основе чистого альдоксимоx C9

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
-	модифицированный сложным эфиром	-	-
M5850	Альдоксим средней силы, смешанный модификатор	LIX 622N	Реагенты на основе модифицированного альдоксима, модифицированный эфиром
M5910	Слабый альдоксим C9, модифицированный сложным эфиром	LIX 654N-LV LIX 664N-LV LIX 674N-LV LIX 684N-LV	Реагенты на основе модифицированного альдоксима
M5397	Сильный альдоксим C9, модифицированный тридеканолом	LIX 84-I LIX 8180	Экстрагирующие реагенты на основе чистого кетоксима
PT5050	Сильный альдоксим C9, модифицированный тридеканолом	LIX 973N LIX 984N LIX 937N	Немодифицированные смеси альдоксима / кетоксима
PT5050MD	Слабый альдоксим C9, модифицированный тридеканолом	LIX 1552N-LV	Модифицированные смеси альдоксима / кетоксима,
K2000	Рецептура кетоксима	-	-
ОПТ™5510	Слабый альдоксим C9: смесь кетоксима, модифицированная сложным эфиром	-	-
ОПТ™5520	Альдоксим C9 средней силы: кетоксим смесь, модифицированная сложным эфиром	-	-
ОПТ™5530	Сильный альдоксим C9: смесь кетоксима, модифицированная сложным эфиром	-	-
ЛС4200	Смесь модифицированных альдоксимов C9	-	-

Растворители играют ключевую роль в жидкостной экстракции меди, обеспечивая оптимальную вязкость и плотность органической фазы, что способствует эффективному разделению фаз. Они стабилизируют экстракционную систему, уменьшая поверхностное натяжение и предотвращая коалесценцию капель экстрагента, а также снижают потери экстрагента за счет

минимизации его уноса в рафинат. Кроме того, растворители повышают селективность извлечения меди, регулируя растворимость примесей, и обеспечивают химическую стабильность экстрагента, предотвращая его деградацию.

Растворители, используемые для промышленной жидкостной экстракции металлов, за последние годы претерпели значительные изменения, и теперь они представляют нечто большее, чем просто керосиновые фракции. Поставщики растворителей разработали широкую номенклатуру изделий, специально предназначенных для применения в производственных процессах жидкостной экстракции металлов [47].

1.5 Свойства и назначение крадоподавателя ACORGA CR60

Существует особый класс реагентов, разработанных для контроля и снижения образования крада, которые эффективно влияют на процессы формирования и стабилизации эмульсий на границе раздела фаз. Такие реагенты минимизируют взаимодействие органической фазы с твердыми частицами, поступающими в системы жидкостной экстракции, что значительно уменьшает образование устойчивых эмульсий и способствует более эффективному разделению фаз.

ACORGA CR60 представляет собой водный раствор, который снижает взаимодействие органической фазы с твердыми частицами, попадающими в процесс экстракции из продуктивного раствора (PLS). За счет предотвращения образования эмульсий, стабилизированных твердыми веществами (крада), данный реагент повышает стабильность работы систем и позволяет перерабатывать больший объем раствора. Это способствует сокращению затрат на управление крадом и максимизации эффективности процессов извлечения меди с последующим электролизом (SX-EW). Использование реагента обеспечивает снижение уровня образования крада, минимизирует простои, связанные с его обработкой, и повышает общую производительность предприятий.

При добавлении в продуктивный раствор (PLS) ACORGA CR60 снижает образование крада, поддерживая при этом высокие показатели металлургической и физической эффективности. Реагент уменьшает необходимость в перекачивании крада и позволяет избежать длительных простоев, связанных с очисткой производственных линий, тем самым снижая затраты на обслуживание. Еще одним важным преимуществом является сокращение переноса примесей и уменьшение загрязнения водной фазы, что ведет к снижению расходов на очистку электролита [48].

1.6 Формирование и влияние межфазных взвесей в процессах жидкостной экстракции металлов

Гидрометаллургические технологии играют ключевую роль в современной промышленности, обеспечивая эффективное получение цветных, редких и редкоземельных металлов. Экстракция является одним из передовых методов извлечения, концентрирования и разделения металлов, широко применяемым

для обработки сложных растворов, содержащих никель, кобальт, медь, уран, рений, индий и редкоземельные элементы.

Однако процесс экстракции часто сопровождается образованием межфазных взвесей — нежелательных промежуточных фаз, возникающих на границе раздела водной и органической фаз или внутри органической фазы при смешении жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью. Эти взвеси представляют собой стойкие студенистые суспензии, содержащие экстрагент и водный раствор.

Факторы, влияющие на образование межфазных взвесей, включают:

- кремнекислота в виде коллоидных частиц;
- твердые соединения, такие как рудный материал, окиси и гидроокиси металлов;
- многозарядные ионы (например, Zr, Sc, Fe, Al, PЗЭ), образующие труднорастворимые комплексы с экстрагентами;
- продукты деградации экстрагентов и разбавителей, накапливающиеся в органической фазе.

Причины формирования межфазных взвесей могут быть связаны с наличием в растворе железа и титана, присутствием кремния и гумусовых веществ, пылей, шламов, гидролизом некоторых соединений в процессе экстракции, а также старением растворов.

Образование межфазных взвесей приводит к потерям экстрагента, нестабильной работе экстракционного оборудования и увеличению себестоимости продукции. Поэтому исследование и разработка новых технологических решений для снижения образования межфазных взвесей являются актуальными задачами.

Состав межфазных взвесей разнообразен и определяется составом растворов, из которых извлекается целевой металл, и минеральным составом перерабатываемых руд. Основными компонентами взвесей часто являются:

- Кремнекислота в виде коллоидных частиц.
- Твердые соединения, такие как рудный материал, окиси и гидроокиси металлов.
- Многозарядные ионы (например, Zr, Sc, Fe, Al, PЗЭ), образующие труднорастворимые комплексы с экстрагентами.
- Продукты деградации экстрагентов и разбавителей, накапливающиеся в органической фазе.

Например, при экстракции урана межфазные образования могут состоять из кремнезема (кварца) и неорганических сульфатов. В сернокислых растворах от выщелачивания сырья содержатся твердые частицы руды, которые при перекачке насосами дополнительно истираются на более мелкие частицы, способствуя образованию взвесей.

В экстракционной технологии индия с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК) основой межфазных взвесей может быть средняя соль $\text{In}(\text{R}_2\text{PO}_4)_3$, нерастворимая в керосине и выпадающая в осадок, что способствует образованию взвесей.

Таким образом, образование и состав межфазных взвесей зависят от состава исходных растворов, наличия в них твердых взвесей, органических соединений, соединений в коллоидном состоянии, а также от природы и чистоты компонентов экстрагента.

Изучение процесса образования межфазных взвесей и разработка технологических приемов для их снижения являются важными направлениями для повышения эффективности экстракционных процессов и снижения себестоимости продукции [49].

1.7 Проблема крада в процессах жидкостной экстракции и электролиза меди (SX-EW): причины, последствия и методы борьбы

Формирование крада в процессах извлечения методом жидкостной экстракции и электролиза (SX-EW) представляет собой сложную проблему, которая существенно снижает эффективность процессов и может приводить к серьезным эксплуатационным трудностям. Крад представляет собой устойчивую эмульсию или "третью фазу", возникающую на границе раздела органической и водной фаз. Это явление не только снижает эффективность разделения фаз, но также увеличивает потери органических веществ, осложняет работу систем разделения и, в некоторых случаях, может приводить к загрязнению конечного продукта.

Формирование крада происходит из-за множества факторов, включая состав раствора, наличие взвешенных твердых частиц, особенности органической фазы и операционные параметры.

Наличие различных примесей, таких как железо, кремнезем и другие коллоидные вещества, существенно влияет на формирование крада. Эти вещества, присутствующие в продуктивном растворе выщелачивания (PLS), способны вступать в химические взаимодействия с экстрагентами или образовывать осадки, которые стабилизируют эмульсию на границе раздела. Существует множество механизмов, с помощью которых эти примеси воздействуют на экстракционный процесс, включая комплексообразование и взаимодействие с органической фазой.

Мелкодисперсные частицы, такие как остатки руды и осадки, могут попадать в процессы SX-EW, когда система подвергается сильному перемешиванию или недостаточному очищению. Эти твердые частицы способствуют стабилизации эмульсий и образованию крада, усложняя процесс разделения и увеличивая потери органических веществ.

Выбор экстрагента и его состав непосредственно влияют на формирование крада. Некоторые экстрагенты имеют склонность к образованию устойчивых эмульсий при взаимодействии с примесями, что может усиливать формирование крада. Состав растворителя и его физико-химические свойства также могут повлиять на склонность к образованию крада, включая вязкость и межфазное натяжение.

Интенсивность перемешивания, температура и соотношение фаз (органической и водной) играют важную роль в процессах SX-EW. Например, чрезмерное перемешивание способствует образованию мелкодисперсных

капель, которые труднее разделить, тогда как температурные колебания могут повлиять на вязкость и, соответственно, на стабильность эмульсий. Оптимальные параметры, такие как органико-водное соотношение и температура, обеспечивают минимизацию образования крада.

Для уменьшения образования крада и его негативного воздействия на процессы SX-EW могут применяться различные подходы и стратегии. Одной из ключевых стратегий является оптимизация состава экстрагентов и использование специальных модификаторов, которые улучшают разделение фаз и препятствуют образованию устойчивых эмульсий [50-56].

Использование экстрагентов с меньшей склонностью к образованию эмульсий или добавление модификаторов, таких как алифатические спирты, может значительно уменьшить образование крада. Такие добавки влияют на физико-химические свойства экстрагента, способствуя более эффективному разделению фаз.

Перед процессом экстракции важно тщательно очищать растворы от твердых частиц, используя высокоэффективные фильтры и методы осветления. Это предотвращает попадание мелкодисперсных частиц в системы SX-EW, уменьшая вероятность образования крада.

Тщательная настройка операционных параметров, таких как соотношение органической и водной фаз, интенсивность перемешивания и температура, может существенно снизить вероятность образования крада. Например, поддержание оптимального соотношения фаз и соблюдение рекомендуемых температурных диапазонов способствует минимизации эмульсий и облегчает процессы разделения.

Современные исследования в области SX-EW сосредоточены на улучшении методов контроля и снижения образования крада. Использование специфических экстрагентов и добавление специальных реагентов позволяет существенно снизить образование межфазных эмульсий. Важную роль играет выбор компонентов и их взаимодействие, что позволяет уменьшить вероятность образования устойчивых крадов [46, с.29].

Другие исследования акцентируют внимание на химии растворов, свойствах экстрагентов и параметрах процесса, предлагая комплексные стратегии для управления и минимизации крадов. Комбинированный подход, включающий подбор экстрагентов, использование специальных добавок и оптимизацию условий, является ключом к успешному управлению процессами SX-EW.

Эффективное управление крадом способствует не только улучшению производственных процессов, но и повышает стабильность, надежность и экономичность операций по извлечению меди.

Выводы по разделу 1

– Минерально-сырьевая база Казахстана является стратегическим ресурсом, обеспечивающим развитие горнодобывающей и металлургической отраслей. Для эффективной переработки сырья требуются современные технологии, такие как выщелачивание и жидкостная экстракция, позволяющие

снижать затраты и повышать экономическую эффективность при переработке исходного сырья с низким содержанием ценного компонента.

– Современные реагенты для жидкостной экстракции меди основаны на фенольных оксимах, которые делятся на две основные группы: альдоксимы и кетоксимы. Эти соединения образуют комплексные соединения с ионами меди, благодаря чему эффективно извлекают металл из растворов. Альдоксимы обладают высокой экстрагирующей способностью, но требуют более сложных условий для реэкстракции меди. Кетоксимы, напротив, имеют умеренную экстрагирующую способность, но обеспечивают более простую реэкстракцию. Для оптимизации процессов экстракции и реэкстракции часто используются смеси альдоксимов и кетоксимов, а также их модификации с добавлением различных функциональных групп, что позволяет адаптировать реагенты под конкретные технологические требования.

– Экстрагенты на основе альдоксимов широко применяются в процессах жидкостной экстракции меди благодаря их способности эффективно связывать ионы меди. Альдоксимы с различной длиной углеводородной цепи, такие как C9 и C12, демонстрируют отличия в кинетике экстракции.

– Альдоксимы с углеводородной цепью длиной C9 обладают более высокой скоростью экстракции по сравнению с альдоксимами C12. Это связано с меньшей стерической препятственностью и более высокой подвижностью молекул C9, что облегчает их взаимодействие с ионами меди.

– Крад затрудняет разделение фаз и снижает эффективность экстракции. Поэтому при выборе модификаторов необходимо учитывать их влияние на образование крада и стремиться минимизировать этот эффект.

– Смешивание альдоксима с кетоксимом и добавление термодинамических модификаторов позволяет создавать экстрагенты с оптимизированными свойствами.

– Выбор экстрагента и модификаторов для жидкостной экстракции меди должен основываться на специфике технологического процесса, учитывая кинетические характеристики, селективность и возможное образование крада. Оптимизация состава экстрагента позволяет повысить эффективность и экономичность процесса извлечения меди.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ СО СНИЖЕНИЕМ КРАДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Экстракция меди с использованием органических растворителей является важным процессом в гидрометаллургии, позволяющим эффективно извлекать медь из водных растворов. Термодинамический анализ систем выполнен с использованием программы HSC Chemistry 10.4.1. Для обоснования поведения меди и сопутствующих элементов использован метод построения диаграмм состояния "Потенциал – pH" (диаграммы Пурбе). Диаграммы систем построены при температуре 25 °С, давлении 1 бар и концентрации компонентов 1 моль на 1000 г раствора. Выбор условий (25 °С, 1 бар, 1 моль/1000 г раствора) обусловлен стандартными термодинамическими параметрами, обеспечивающими корректность фазового анализа. Эти условия исключают влияние давления и температурных поправок, упрощают расчёты активности ионов и позволяют достоверно интерпретировать термодинамические параметры системы.

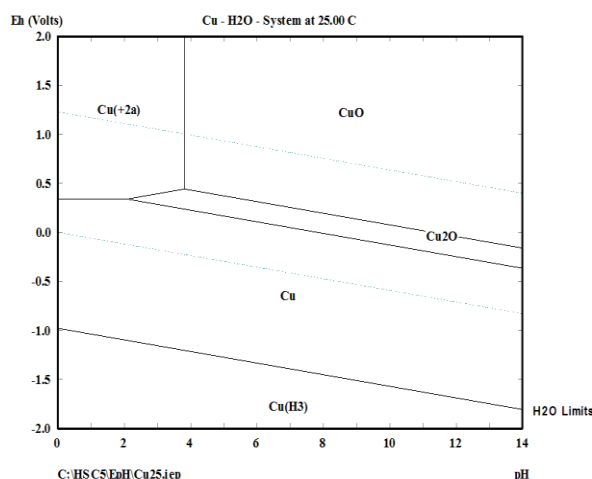
В данной главе рассмотрены возможные термодинамические системы меди с сопутствующими элементами в водных средах и при растворении серной кислотой, изучены области устойчивости фаз. Процесс извлечения меди в экстракции напрямую зависит от её состояния в водных растворах. Так как медь извлекалась из растворов, образованных при растворении окислов меди, был проведен термодинамический анализ её поведения в водных системах, включая такие системы, как: «Cu-H₂O», «Cu-Fe-H₂O», «Cu-S-H₂O», «Cu-Fe-S-H₂O», «Si-S-H₂O», «Fe-S-H₂O», «Mn-S-H₂O», «Mn-H₂O» и другие. Для анализа были построены соответствующие диаграммы Пурбе.

Термодинамический анализ выщелачивания окисленной медной руды показал, что минералы малахит, азурит, куприт и сульфаты меди эффективно растворяются в растворах серной кислоты H₂SO₄ при pH от 0 до 4 в кислой среде. Такие минералы, как хризосола, халькозин, ковеллин, халькопирит растворяются в присутствии окислителей. Полученные значения энергии Гиббса указывают на термодинамическую возможность извлечения меди с использованием выбранных экстрагентов. При увеличении pH среды от 1,5 до 4 энергия Гиббса изменяется от -10,5 до -26,5 кДж.

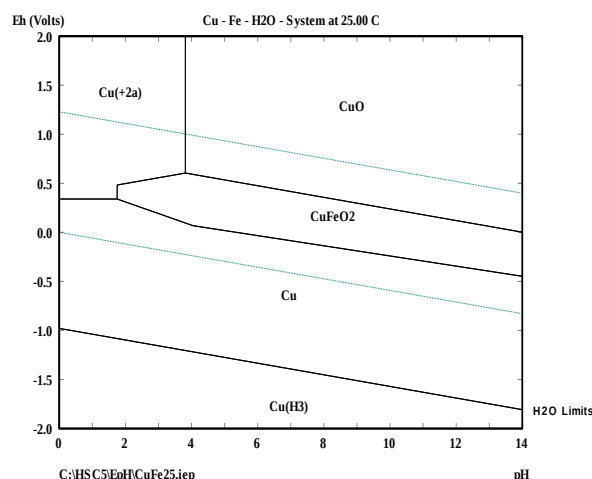
2.1 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» систем «Cu-H₂O» и «Cu-Fe-H₂O»

Диаграмма «Потенциал – pH» систем «Cu-H₂O» и «Cu-Fe-H₂O» представляет собой графическое отображение устойчивых форм меди и её соединений в водной среде при различных значениях pH и электродного потенциала.

Термодинамический анализ системы «Cu-H₂O» (рисунок 1а) показывает, что в диапазоне кислых значений pH от -2 до 4 медь присутствует в растворе в форме ионов Cu²⁺.



а) Cu-H₂O



б) Cu-Fe-H₂O

Рисунок 10 - Диаграммы «Потенциал – рН» систем Cu-H₂O и Cu-Fe-H₂O

Анализ диаграммы «Потенциал – рН» системы Cu-H₂O показывает, что области устойчивых фаз включают: CuO, Cu₂O, Cu, Cu(H₃), Cu₂S; CuO формируется при значениях Eh от 0,2 до 2,0 и рН от 4 до 14, охватывая слабокислые, слабощелочные и сильнощелочные среды; Cu₂O образуется при Eh от -0,4 до 0,5 и рН от 4,8 до 14, также охватывая диапазон слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных сред; Cu присутствует при Eh от -1,8 до 0,3 и рН от 0 до 14, встречаясь в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах; Cu(H₃) формируется при значениях Eh от -2 до -1 и рН от 0 до 14, в таких же условиях; Cu₂S возникает при Eh от -0,9 до 0,3 и рН от 0 до 13, находясь в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных средах. Устойчивые ионные фазы представлены Cu(2⁺a): Cu(2⁺a) образуется при значениях Eh от 0,25 до 2 и рН от 0 до 5,2 в кислых и слабокислых средах.

Анализ диаграммы «Потенциал – рН» системы Cu- Fe-H₂O показывает, что металлическая медь (Cu) ее диапазон устойчивости: при Eh ≈ -0.3 ÷ 0.0 В и рН от 0 до 14; при увеличении потенциала выше 0 В медь начинает окисляться до ионов Cu⁺ или Cu²⁺; в щелочной среде (рН > 8) возможно образование Cu₂O, который замедляет дальнейшее окисление. Области состояния устойчивых фаз являются фазы образования: Cu²⁺, CuO, CuFeO₂, Cu и CuH₃. Cu₂O устойчив при рН 6-10 и Eh ≈ -0.1 ÷ 0.2 В. CuO стабилен при рН > 8 и Eh > 0.2 В. Восстановление до металлической меди возможно при снижении Eh ниже -0.1 В

Для реэкстракции меди (перевода из органической фазы в водную) оптимальны кислые условия (рН < 2) и высокий окислительный потенциал (Eh > 0.2 В), при которых медь полностью переходит в растворимую форму Cu²⁺. Это обеспечивает эффективный процесс реэкстракции, позволяя максимальное извлечение меди из органической фазы в водную.

Таким образом, выщелачивание меди эффективно при рН < 2 и Eh > 0.2 В, экстракция — при рН 1.5–4 и Eh > 0 В, а реэкстракция — при рН < 2 и

повышенном потенциале, что гарантирует максимальную очистку и извлечение меди в гидрометаллургических процессах.

2.2 Термодинамический анализ диаграмм «Потенциал – рН» систем Cu-S-H₂O и Cu-Fe-S-H₂O

Растворение медных сульфидов осуществляется только при условии проведения окислительного выщелачивания, как показано на рисунке 12.

На основании известных данных о поведении системы Cu-S-H₂O при различных значениях потенциала и рН можно выделить следующие устойчивые соединения:

- металлическая медь (Cu) – стабильна в нейтральных и слабощелочных средах при низком потенциале;
- ион меди (Cu²⁺) – преобладает в кислых средах при достаточно высоком окислительном потенциале;
- сульфид меди (Cu₂S) – может сохраняться при низком окислительном потенциале в средах, содержащих серосодержащие соединения (например, сероводород или растворенные сульфиды), что подтверждается исследованиями устойчивости медных сульфидов в гидрометаллургических процессах;
- оксиды меди (CuO и Cu₂O) – формируются в средах с повышенным окислительным потенциалом и при значениях рН выше нейтральных, стабилизируясь в зависимости от состава системы."*

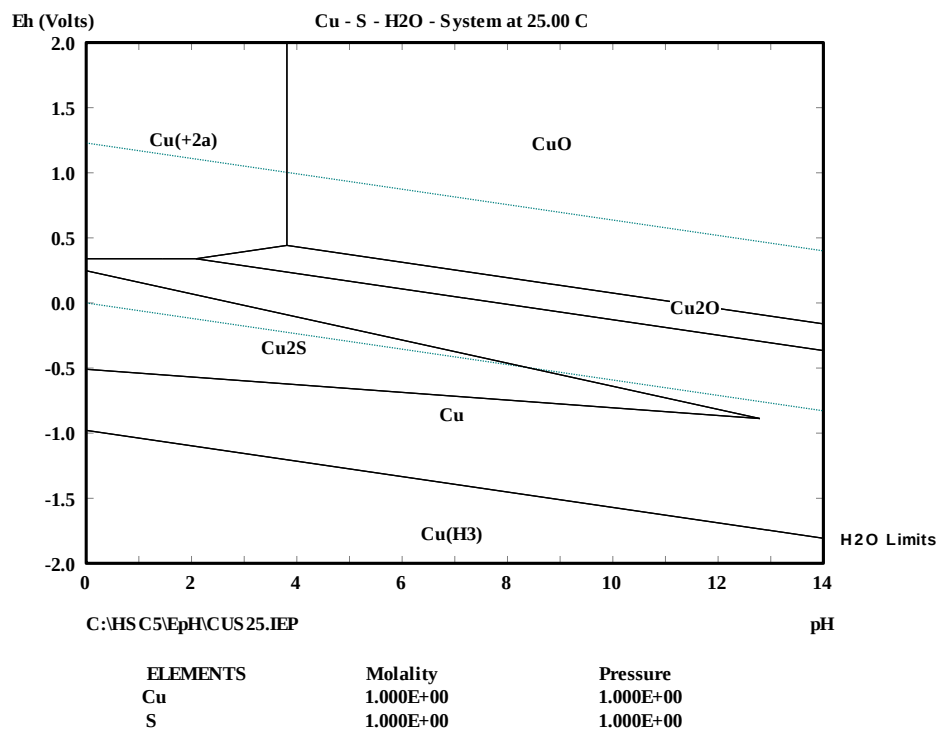


Рисунок 11 – Диаграммы «Потенциал – рН» систем Cu-S-H₂O

Анализируя диаграмму, можно выделить несколько ключевых областей: в очень кислых средах ($\text{pH} < 3$) и при высоком потенциале медь существует в виде Cu^{2+} , т.е. находится в растворённом состоянии; в слабокислых и нейтральных условиях ($\text{pH} 4\text{--}8$) медь в основном находится в твердой фазе (Cu , Cu_2S , CuS); в щелочных средах ($\text{pH} > 10$) возможно образование гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и их дальнейшее превращение в купраты (CuO_2^{2-}); в условиях восстановительной среды (низкий потенциал) образуются сульфиды меди (Cu_2S , CuS), что типично для анаэробных и сернистых сред. Медь будет растворяться в следующих условиях: при низком pH (< 3) с образованием Cu^{2+} :



Далее при присутствии окислителей (например, кислород или Fe^{3+}) в умеренно кислых и нейтральных средах; в сильно щелочных растворах при наличии комплексообразующих агентов, таких как аммиак или цианиды.

Анализ значений pH : в диапазоне $\text{pH} 0\text{--}4$ медь в основном находится в растворённой форме (Cu^{2+}); в $\text{pH} 4\text{--}8$ медь в стабильном виде существует как металл или сульфиды; в $\text{pH} 8\text{--}14$ возможно образование осадков $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или растворимых комплексов. Диаграмма "Потенциал – pH " для $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ показывает, что медь устойчива в нейтральных и слабоосновных средах, но может растворяться в кислых и сильно щелочных условиях. Восстановительные условия приводят к образованию сульфидов меди, тогда как окислительные условия благоприятствуют образованию растворимых ионов Cu^{2+} .

В системе $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ трансформация Cu в водный раствор возможен в кислой области pH в форме Cu^{+2} . Пределы области устойчивого существования данного Cu^{+2} находятся в прямой зависимости от содержания Cu и S в системе, с увеличением их концентрации область существования Cu^{+2} значительно сокращается в сторону более кислых значений pH водной фазы. Если взять содержание Cu и S - 0,001 моль/1000 г растворителя ион Cu^{+2} устойчив до $\text{pH} = 4,8$, а при содержании Cu и S - 1 моль/1000 г растворителя ион Cu^{+2} устойчив только до $\text{pH} = 3,2$.

Медьсодержащие руды часто содержат, помимо основных окисленных медных минералов и халькопирит. В связи с этим анализ диаграммы системы « $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$ » является важным инструментом для прогнозирования поведения растворения ключевых компонентов руды, что отражено на рисунке 13.

На рисунке 12 представлена диаграмма "Потенциал - pH " системы $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$. Как видно из рисунка 12 в водном растворе в диапазоне $\text{pH} 0\text{--}4$ и повышенном потенциале, $E > 0,4$, в системе « $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$ » медь существует в виде катиона Cu^{2+} . При снижении pH , в диапазоне $\text{pH} 4\text{--}14$, медь окисляется и переходит в CuO .

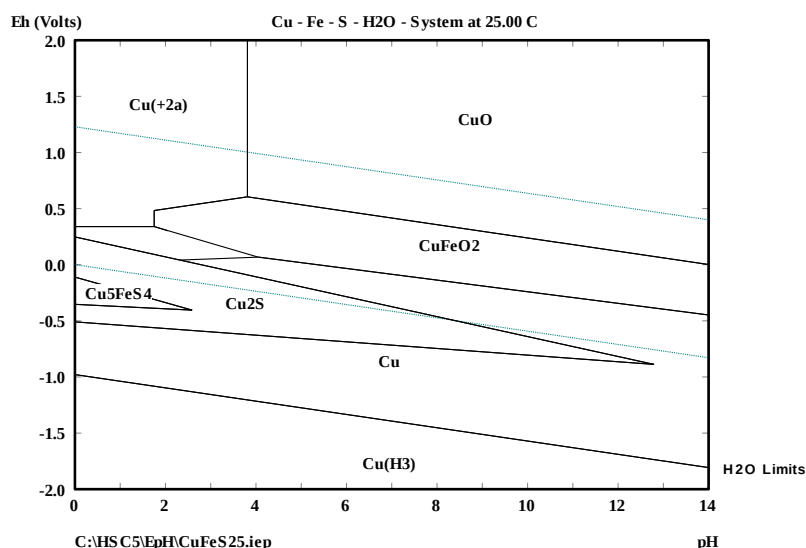


Рисунок 12 – Диаграммы “Потенциал - pH” системы Cu-Fe-S-H₂O

На диаграмме, рисунок 12, можно выделить несколько областей устойчивости соединений: металлическая медь (Cu) стабильна при нейтральных и слабощелочных pH при низком потенциале; ионы меди (Cu^{2+}) доминируют в кислых средах при высоком потенциале; сульфиды меди (Cu_2S , CuS) устойчивы в восстановительной среде при присутствии сероводорода; также фиксируется устойчивое соединение Cu_5FeS_4 – высший сульфид меди; область устойчивого соединения имеет также CuO и CuFeO_2 .

Система Cu-Fe-S-H₂O демонстрирует сложное взаимодействие металлов, сульфидов и воды, зависящее от pH и потенциала среды. Как видно из рисунка 13 в водном растворе в интервале pH 0–4 и повышенном потенциале, $E > 0,4$, в системе «Cu-Fe-S-H₂O» медь существует в виде катиона Cu^{2+} . С понижением pH, в интервале pH 4-14 медь окисляется и переходит в CuFeO_2 , CuO. При окислительном выщелачивании сульфидных соединений в окисленной руде происходит постепенное растворение меди и железа с возможным образованием устойчивых оксидных фаз. Значительное влияние оказывают окислительные и кислотные условия, которые определяют направления переходов фаз и устойчивость соединений в водной среде. Такой анализ позволяет оптимизировать технологические процессы извлечения меди и железа из руд, учитывая условия переработки и параметры среды.

Далее представлен расчет термодинамических показателей реакций выщелачивания окисленных соединений меди. Физико-химическими исследованиями установлено, что медь в объектах исследований, представлена сульфидными минералами – халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S) и окисленными – малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), куприт (Cu_2O). Кроме того, наряду с минералами меди в данных рудах присутствуют минералы железа, алюминия ванадия, марганца, кремния и молибдена.

Термодинамическая вероятность протекания реакции представлена при температуре 25°C.

Расчеты по реакциям выщелачивания медьсодержащих соединений растворами минеральных кислот производили для окисленных медьсодержащих минералов и соединений, таблица 6.

Таблица 6 – Термодинамические показатели реакций выщелачивания окисленных соединений меди растворами минеральных кислот

№	Реакция	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG (25°C), кДж	Log(K)
1	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-71,455	-37,808	-60,183	10,54
2	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-313,512	-151,951	-268,208	46,98
3	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-86,494	-21,883	-79,970	14,01
4	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,506	125,774	-34,994	6,13
5	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-88,580	-84,113	-63,502	11,12
6	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-81,054	16,686	-86,029	15,07
7	$\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-39,877	145,851	-83,362	14,60
8	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-505,891	-163,556	-457,127	80,08

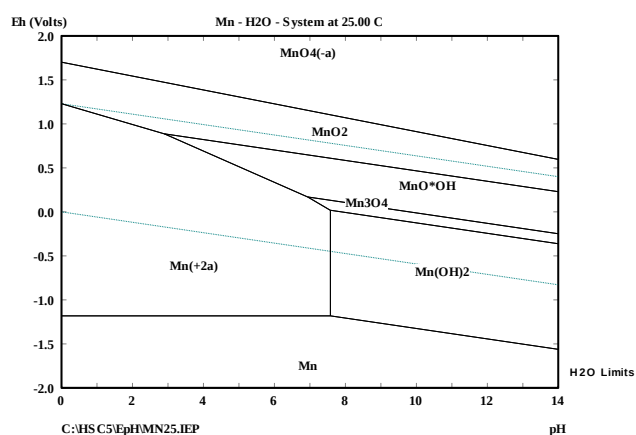
2.3 Термодинамический анализ диаграмм «Потенциал – pH» систем «Mn-H₂O» и «Mn-S-H₂O»

Марганец (Mn) – это распространенный элемент, часто встречающийся в окисленных медных рудах в виде оксидов (MnO_2 , Mn_2O_3), карбонатов (родохрозит, MnCO_3) и силикатов. При гидрометаллургической переработке меди (кислотное выщелачивание, жидкостная экстракция (SX), электролиз (EW)) марганец может создавать значительные проблемы, влияя на извлечение меди и снижая качество катодного осадка.

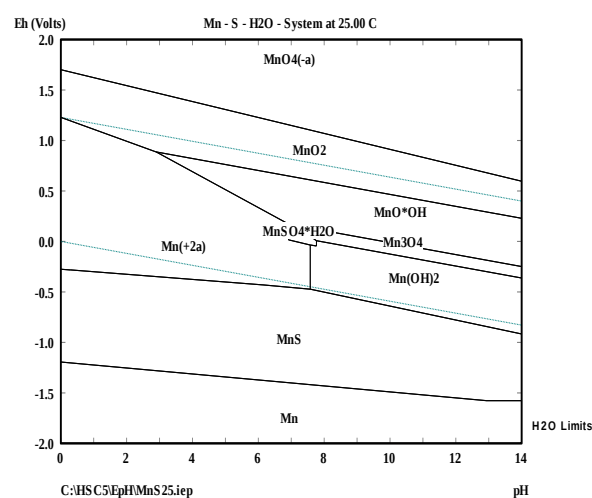
Марганец в объектах исследования представлен в следующих формах: оксиды (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) – устойчивы в нейтральных и щелочных условиях, но могут растворяться в кислых средах; карбонаты (MnCO_3 – родохрозит) – хорошо растворяются в кислотах, высвобождая Mn^{2+} ; силикаты (MnSiO_3 , Mn_2SiO_4) – химически инертны и плохо растворяются в большинстве гидрометаллургических процессов. Растворимые ионы (Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^-) – формируются в процессе выщелачивания.

Диаграммы Пурбэ систем «Mn-H₂O» представлена на рисунке 13 а, Mn-S-H₂O – 13 б. Диаграмма Пурбе системы «Mn-H₂O» представляет собой потенциал-зависимое поведение различных форм марганца (Mn) в водной среде при разном

pH. Эта система важна в металлургии, электрохимии, коррозии, биогеохимии и экстракционных процессах. Марганец обладает сложной электрохимической химией из-за наличия нескольких степеней окисления: Mn(-II), Mn(0), Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII). Металлический марганец (Mn⁰) – устойчив в восстановительных условиях при низком потенциале. Ионы Mn²⁺ – доминируют в кислой и слабокислой среде. Оксиды и гидроксиды Mn(III) и Mn(IV) (Mn₂O₃, MnO₂, Mn(OH)₃) – стабильны при более высоком потенциале и нейтральном/слабощелочном pH. Манганаты MnO₄²⁻ и перманганаты MnO₄⁻ – формируются только в сильно окислительных и щелочных средах. Установлена устойчивая фаза Mn₃O₄.



а) Mn-H₂O



б) Mn-S-H₂O

Рисунок 13 - Диаграмма Пурбэ систем «Mn-H₂O» и «Mn-S-H₂O»

Анализ восстановительных условий (низкий потенциал):

- при очень низком потенциале металлический марганец (Mn⁰) является стабильным; в кислой среде Mn легко растворяется:

- $\text{Mn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$ ($E_0 = -1.18$ В); при pH < 8 основным растворимым ионом является Mn²⁺;

- Mn²⁺ начинает переходить в гидроксид Mn(OH)₂, который постепенно окисляется: $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 \downarrow$;

- Mn(OH)₂ нестабилен и может дополнительно окисляться до Mn₂O₃ или MnO₂, особенно в присутствии кислорода;

- при pH 7-10 преобладает оксид MnO₂ (π-MnO₂, γ-MnO₂), который является плохо растворимым и действует как катализатор окислительных реакций $\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$;

- в сильно окислительных условиях ($E_h > 1.0$ В) и pH > 12 образуется манганат MnO₄²⁻: $\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$;

- при ещё более высоких потенциалах ($E_h > 1.5$ В) манганат переходит в перманганат MnO₄⁻: $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$.

Границы растворимости и стабильности соединений Mn: Mn^{2+} – растворим в кислых средах ($pH < 6$); $Mn(OH)_2$ – выпадает в осадок при $pH \sim 8-9$; MnO_2 – формируется при нейтральном и щелочном pH (стабильный в диапазоне pH 4-12); MnO_4^{2-} и MnO_4^- – существуют только в сильных окислительных и щелочных условиях.

Согласно диаграмме «Mn-H₂O» установлено, что Mn в водном растворе в интервалах pH 1-7,6 и потенциале 1,3-1,2 существует в виде катиона Mn^{2+} . Выше pH 7,6 в растворе образуется гидроксид марганца $Mn(OH)_2$, который является нерастворимым в воде. Следовательно реакцию для перехода марганца Mn(II)/Mn(0) до значения pH 7,6 можно записать в следующем виде:



При равновесном значении pH выше 8,6 протекает реакция:



Потенциал первой полуреакции не меняется при большом диапазоне pH, а во второй полуреакции уменьшается с повышением pH среды.

Соединение манганат-анион MnO_4^{2-} образуется в области pH >14, что соответствует сильнощелочной среде. При повышении потенциала катионы Mn^{2+} склонны к окислению, и почти во всем интервале pH от 0 до 14 переходит в Mn^{2+} , но с образованием диоксида марганца - MnO_2 .

Анион MnO_4^- - перманганат марганца при восстановлении превращается в оксид - MnO_2 , однако при снижении потенциала, т.е. в сильно кислой среде он переходит в катион Mn^{2+} , происходит его восстановление.

Согласно анализу диаграммы Пурбэ системы «Mn-S-H₂O», рисунок 4 б, в сернокислом растворе Mn может находиться в виде катиона Mn^{2+} , в интервале pH 1-7,6 область существования Mn в виде катиона Mn^{2+} по значениям Eh меньше, чем в системе «Mn-H₂O» и составляет от - 0,3 до -1,25 мВ. С уменьшением окислительного потенциала во всех значениях pH Mn переходит в сульфидное соединение MnS , с повышением потенциала в узкой, щелочной области pH 7-14. Mn может находиться в виде окси-соединения - сульфата марганца. С увеличением окислительного потенциала при всех значениях pH образуется соединение MnO_2 , далее - анион MnO_4^- . Определены следующие устойчивые соединения: MnO_2 , MnO_4 , Mn_3O_4 , $MnSO_4 \cdot H_2O$, $MnO \cdot OH$, $Mn(OH)_2$, MnS , металлический Mn и активный Mn^{2+} .

Mn^{2+} активно участвует в природных водах, осаждаясь в виде MnO_2 в присутствии кислорода. Микроорганизмы могут катализировать восстановление MnO_2 до Mn^{2+} .

2.3.1 Поведение и влияние марганца на технологические процессы SX-EW

В работе рассмотрено с точки зрения термодинамики влияния марганца как одной из основных примесей при технологическом процессе SX-EW, рассмотрено также его влияние на образование крада.

На стадии выщелачивания меди серной кислотой (H_2SO_4) марганец оказывает следующие негативные эффекты:

- повышенный расход кислоты объясняется растворением карбоната марганца и восстановлением диоксида марганца в кислой среде по реакции: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- сорбция марганца на поверхностях минералов меди, что может затруднять их растворение;
- сопутствующее окисление и образование MnO_4^- (перманганат-ионов) в окислительных условиях, что может приводить к нежелательным побочным реакциям с органическими экстрагентами.

Влияние марганца на жидкостную экстракцию меди (SX), марганец значительно ухудшает процесс жидкостной экстракции меди, поскольку:

- Mn^{2+} и Mn^{3+} взаимодействуют с экстрагентами (оксимами), снижая их селективность;
- образование крада и межфазных взвесей на границе раздела фаз в процессе SX, которая ухудшает экстракцию меди. Марганец способствует образованию крада по следующим причинам;
- марганец способствует образованию межфазных взвесей (crud), так как он может образовывать оксиды и гидроксиды при изменении pH;
- образование MnO_2 на границе раздела фаз снижает эффективность фазового разделения и приводит к загрязнению органической фазы;
- окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} или MnO_2 при контакте с воздухом $\rightarrow$ образование коллоидных частиц, которые стабилизируют межфазную эмульсию;
- гидролиз Mn^{3+} и выпадение $\text{Mn}(\text{OH})_3$ при повышении pH $\rightarrow$ образуются гелеобразные осадки, которые сложно отделяются;
- сорбция марганца на органических экстрагентах $\rightarrow$ снижает их селективность и способствует образованию вязких межфазных взвесей.

Влияние марганца на электролитическое осаждение меди (EW), марганец может негативно повлиять на процесс электролиза меди:

- образование труднофильтруемых осадков – окисление марганца приводит к образованию MnO_2 , который осаждается на катоде, загрязняя осажденную медь и ухудшая ее качество.
- поддержание оптимального соотношения марганца и железа (Mn/Fe) в электролите является ключевым фактором, влияющим на эффективность использования тока, энергопотребление и качество катодной меди. Избыток марганца приводит к образованию MnO_2 , который осаждается на катоде, загрязняя медь, а также увеличивает катодное перенапряжение, повышая расход энергии. В то же время избыток трехвалентного железа (Fe^{3+}) действует как сильный окислитель, способствуя окислению Cu^{2+} в Cu^{3+} , что дестабилизирует электролит и приводит к паразитному потреблению тока при восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} . Кроме того, это ускоряет растворение анодов, увеличивая содержание примесей в системе. Нарушение баланса Mn/Fe снижает селективность процесса, уменьшает выход меди по току из-за конкурирующих восстановительных реакций и повышает операционные затраты. Поэтому строгий контроль соотношения Mn/Fe необходим для оптимизации

энергопотребления, повышения селективности извлечения меди и обеспечения стабильности и экономической эффективности процесса SX-EW.

Одними из методов устранения влияния марганца, как примеси на процессы SX-EW могут быть следующие мероприятия:

1. Контроль растворимости марганца на стадии выщелачивания:

- использование контролируемых окислительно-восстановительных условий для предотвращения образования Mn^{3+} и MnO_4^- ;
- добавление восстановителей (SO_2 , Na_2S , Fe^{2+}) для перевода марганца в растворимую форму Mn^{2+} , которая легче удаляется;
- предварительное удаление марганца с помощью селективного осаждения в виде $Mn(OH)_2$ при pH 8-9.

2. Уменьшение влияния марганца в жидкостной экстракции:

- использование специальных экстрагентов, устойчивых к загрязнению марганцем;
- поддержание низких концентраций Mn^{2+} в растворе путем предварительного удаления перед SX;
- применение фильтрации или коагуляции перед жидкостной экстракцией.

3. Очистка электролита перед электролизом:

- удаление марганца путем осаждения в виде MnO_2 на аноде с последующей фильтрацией;
- применение селективных ионообменных смол для удаления Mn^{2+} перед электролизом;
- использование анодных активаторов, предотвращающих накопление марганцевых осадков.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: марганец в окисленных медных рудах присутствует в виде оксидов, карбонатов и силикатов; при кислотном выщелачивании MnO_2 и $MnCO_3$ растворяются, увеличивая расход кислоты и загрязняя раствор ионами Mn^{2+} и Mn^{3+} ; марганец снижает эффективность жидкостной экстракции меди, так как способствует образованию крада и межфазных взвесей; на стадии электролиза Mn^{2+} ухудшает качество катодного осадка и увеличивает расход энергии; для минимизации влияния марганца используют предварительное осаждение $Mn(OH)_2$, контроль окислительно-восстановительных условий и селективные экстрагенты.

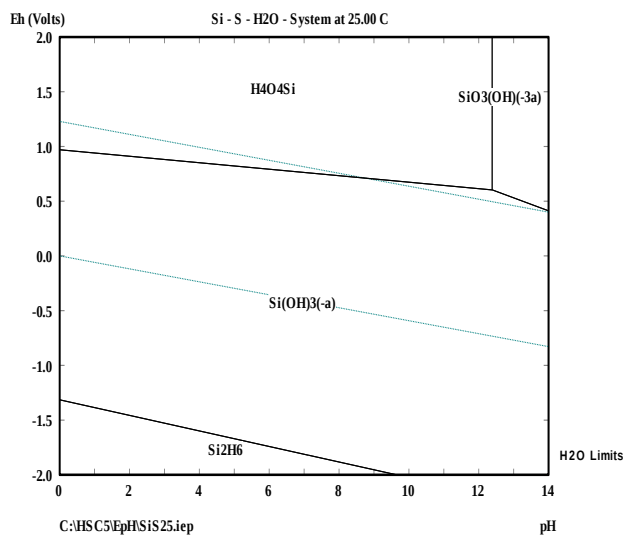
2.4 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» системы «Si-S-H₂O»

Кремний (Si) является распространенным элементом в медных рудах, особенно в окисленных рудных телах, где он входит в состав силикатных минералов (кварц, полевые шпаты, слюды) и аморфных кремнеземистых соединений. Несмотря на свою относительную химическую инертность, кремний может оказывать значительное негативное влияние на гидрометаллургическую переработку меди, особенно на стадиях выщелачивания, жидкостной экстракции (SX) и электролиза (EW).

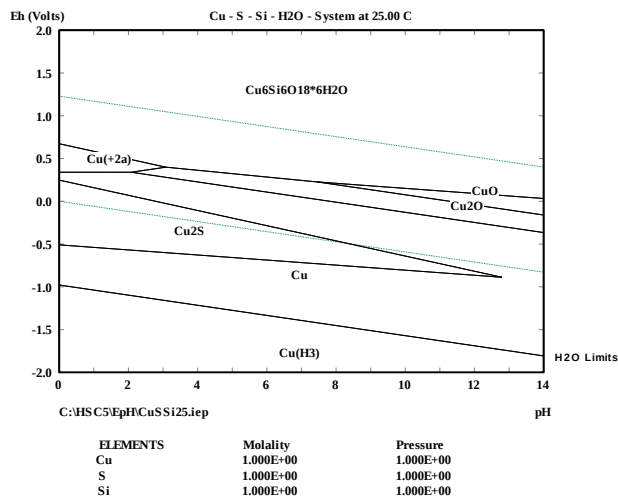
Кремний в рассматриваемых объектах исследования представлен в следующих формах: SiO_2 (кварц, аморфный кремнезем, опал) – инертная форма, мало взаимодействует с кислотными растворами; гидратированные формы кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – способны частично растворяться в слабокислой среде; силикатные минералы (CaSiO_3 , MgSiO_3 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – каолинит) – могут разрушаться в кислых растворах; растворимые формы кремния (H_4SiO_4 , $\text{SiO}(\text{OH})_4$) – образуются при растворении силикатов в кислых или щелочных средах. При выщелачивании руды раствором H_2SO_4 протекает взаимодействие раствора серной кислоты с SiO_2 , содержащегося в исходной руде по реакции:



В результате реакции образуется в свободном состоянии ортокремневая кислота. Известно, что в водном растворе при определенных условиях в очень малых количествах ортокремневая кислота – (мономолекулярная форма) неустойчива, поэтому она очень быстро конденсируется в высокомолекулярные формы, которая является нерастворимой в воде, что видно из нижеприведенной реакции и диаграммы Пурбэ, рисунок 14. Механизм взаимодействия следующий: $\text{H}_4\text{SiO}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{гель} (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ – переход в H_2SiO_3 – метакремневую кислоту. Система кремний – сера – вода представляет собой многокомпонентную химическую систему, включающую соединения кремния (Si), серы (S) и воды (H_2O). Водные растворы кремния могут содержать различные ионные, оксидные и гидратированные формы кремния, а также возможны серные соединения, рисунок 14).



a) Si-S-H₂O



b) Cu-S-Si-H₂O

Рисунок 14 – Диаграммы «потенциал – pH» «Si-S-H₂O» и «Cu-S-Si-H₂O»

На диаграмме E – pH системы «Si-S-H₂O», рисунок 15a определены следующие устойчивые соединения: $\text{H}_4\text{O}_4\text{Si}$, $\text{SiO}_3(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_3$, Si_2H_6 . В кислых средах ($\text{pH} < 2$) возможно существование растворимых форм силикатных кислот,

таких как ортокремниевая кислота H_4SiO_4 ; в нейтральных условиях ($\text{pH} \sim 7$) преобладают коллоидные формы кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в щелочных условиях ($\text{pH} > 9$) кремнезем растворяется с образованием силикатов, например, HSiO_3^- , SiO_3^{2-} ; в сильно кислых средах ($\text{pH} < 2$) H_2S является растворимой формой серы, а H_4SiO_4 – кремния; в нейтральной среде ($\text{pH} \sim 7$) кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) становится нерастворимым, а сера может находиться в коллоидной форме; в щелочных условиях ($\text{pH} > 9$) кремнезем растворяется в виде силикатов, а сера переходит в тиосульфаты или полисульфиды. Окислительно-восстановительный потенциал контролирует переходы и превращения серных соединений (от H_2S до SO_4^{2-}).

$\text{H}_4\text{O}_4\text{Si}$ (ортокремниевая кислота) – образуется при потенциалах (E_h) от 0,8 до 2,0 и pH от 0 до 12,5, присутствует в кислых, слабокислых, слабощелочных и сильнощелочных условиях.

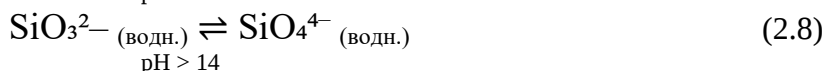
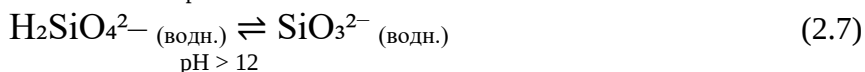
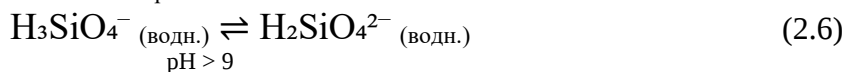
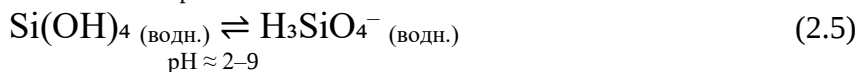
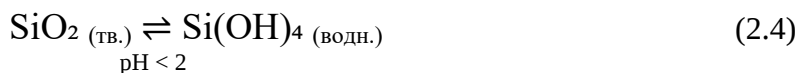
В диапазоне pH 6-8 (нейтральная среда) – кремний существует в виде нерастворимого $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; высокой активностью обладают ионы Cu^{2+} и H_4SiO_4 в растворе. В кислых средах $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяется, высвобождая Cu^{2+} и H_4SiO_4 . В щелочных средах SiO_2 переходит в растворимую форму SiO_3^{2-} , предотвращая осаждение диоптаза.

Значения E_h от -2 до -1,3 и pH от 0 до 9,5 – при формировании Si_2H_6 (дисилана), данный диапазон охватывает кислые, слабокислые и слабощелочные среды.

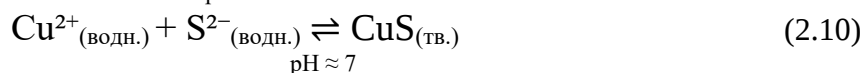
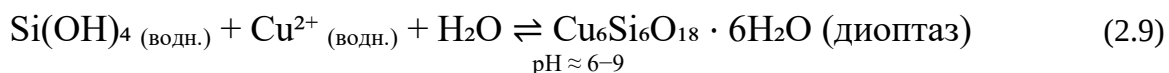
Устойчивые ионные фазы: $\text{SiO}_3(\text{OH})(-3_a)$ – существует при E_h от 0,4 до 2 и pH от 12,3 до 14, характерно для слабощелочных и сильнощелочных сред; $\text{Si}(\text{OH})_3(-a)$ – образуется при E_h от -2 до 1 и pH от 0 до 14, охватывая кислые, слабокислые, слабощелочные и сильнощелочные среды.

На диаграмме «потенциал – pH » системы « $\text{Cu-S-Si-H}_2\text{O}$ », рисунок 5б, установлено, что преобладает устойчивая фаза образования $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (диоптаза) - малорастворимого гидросиликата меди, способного образовывать коллоидные связи. Также фиксируется образование устойчивых соединений Cu_2S и оксидов меди, устойчивое образование металлической меди и Cu^{2+} . Диоптаз $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется в нейтральных условиях (pH 6-8) при умеренном окислительно-восстановительном потенциале, обладает широкой областью гомогенности и устойчивости.

Механизм превращений форм кремния в водной среде в зависимости от pH :



При наличии меди и серы возможны реакции, ведущие к образованию диоптаза:



Диоптаз формируется в умеренно щелочной среде ($\text{pH} \sim 6-9$), когда растворенные кремниевые виды (например, Si(OH)_4) вступают в реакцию с ионами меди (Cu^{2+}). При pH выше 9 кремний начинает переходить в анионные формы (H_3SiO_4 и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$), что снижает вероятность образования диоптаза.

2.4.1 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» системы Cu-Fe-Mn-S-Si-H₂O

Рассмотрена диаграмма потенциал-pH системы Cu-Fe-Mn-S-Si-H₂O, рисунок 15. Эта система включает в себя следующие устойчивые соединения: фаза устойчивого состояния диоптаза $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфиды меди Cu_5FeS_4 и Cu_2S , оксиды CuO , CuFeO_2 , медь в металлическом состоянии и Cu^{2+} , также CuH_3 .

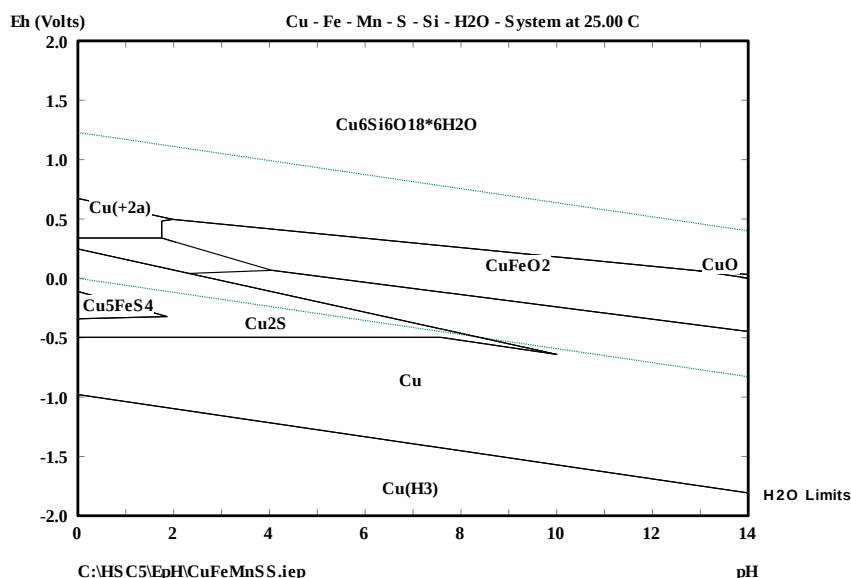


Рисунок 15 - Диаграмма потенциал-pH системы Cu-Fe-Mn-S-Si-H₂O

2.4.2 Поведение и влияние кремния на технологические процессы SX-EW

На стадии кислотного выщелачивания меди кремний может вызывать следующие проблемы: образование коллоидного геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который увеличивает вязкость раствора и затрудняет фильтрацию; загрязнение раствора растворимыми формами Si (H_4SiO_4), которые могут сорбироваться на частицах руды, изменяя их поверхность и замедляя выщелачивание Cu^{2+} ; повышенное потребление кислоты при разложении силикатных минералов (например, $\text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_4\text{SiO}_4$), что увеличивает затраты реагентов; образование

труднорастворимых силикатных соединений с Fe, Al, Ca, которые могут пассивировать поверхности минералов, снижая извлечение меди.

На стадии жидкостной экстракции кремний может значительно ухудшать процесс из-за образования межфазных взвесей и увеличения вязкости раствора. Основные негативные эффекты: образование гелеобразных структур $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе, которые приводят к образованию стойких эмульсий, препятствуя разделению органической и водной фаз; устойчивые межфазные взвеси (крад) – кремний способствует образованию стабильных эмульсий, задерживающих капли органической фазы в водной и наоборот. Это приводит к потерям экстрагента и снижению эффективности SX; проблемы с реэкстракцией меди – кремний может образовывать тонкодисперсные коллоиды, которые загрязняют экстрагированную медь и ухудшают последующий процесс электролиза; повышение расхода органического экстрагента (например, оксимов), так как частицы SiO_2 могут сорбироваться на его поверхности и снижать его селективность.

Рассмотрено образование межфазных взвесей – крада с точки зрения поведения кремния в термодинамической системе. Крад (crud) – это устойчивый слой эмульгированных твердых и жидких частиц, который образуется на границе водной и органической фаз в процессе SX.

Кремний является одним из главных факторов образования крада из-за следующих свойств: гелеобразование кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при изменении pH – в кислых растворах кремний существует в растворимой форме (H_4SiO_4), но при нейтрализации образует гель, который связывает частицы руды, сульфатов и органики. Сорбция кремния на органической фазе – частицы коллоидного кремнезема могут сорбироваться на молекулах экстрагента, изменяя его свойства и повышая вязкость органической фазы. Устойчивые эмульсии – силикатные частицы формируют плотный слой на границе раздела фаз, препятствуя эффективному отделению органики от водной фазы. Эти процессы приводят к повышенному расходу экстрагента, снижению селективности разделения меди и необходимости частой очистки экстракционных колонн.

Методы устранения влияния кремния:

1. Контроль растворимости кремния на стадии выщелачивания:
 - использование низких концентраций H_2SO_4 для минимизации растворения силикатов;
 - возможно применение предварительного обжига руды для удаления гидратированных форм кремнезема;
 - добавление флокулянтов (Fe^{3+} , Ca^{2+}) для коагуляции коллоидных частиц SiO_2 и их последующего удаления.
2. Уменьшение влияния кремния в жидкостной экстракции:
 - использование специальных модифицированных экстрагентов, которые меньше взаимодействуют с коллоидными частицами кремнезема;
 - контроль pH и ионного состава раствора для предотвращения гелеобразования SiO_2 ;
 - применение фильтрации или центрифугирования для удаления мелкодисперсных силикатных взвесей перед SX.

3. Очистка электролита перед электролизом:

- применение коагуляции и осаждения кремниевых соединений перед подачей раствора на электролиз.
- использование специальных катодных добавок, предотвращающих осаждение кремния вместе с Cu.

Таким образом, можно сделать следующие выводы с точки зрения поведения кремния в термодинамической системе: кремний присутствует в медных рудах преимущественно в форме кварца, гидратированного кремнезема и силикатов, которые частично растворяются в процессе кислотного выщелачивания. При этом образуется коллоидный гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, способствующий повышению вязкости растворов, пассивации поверхности минералов и увеличению расхода серной кислоты. В стадии жидкостной экстракции (SX) кремний играет критическую роль в формировании крада и межфазных взвесей, снижает селективность извлечения меди, увеличивает потери экстрагента и ухудшает фазовое разделение.

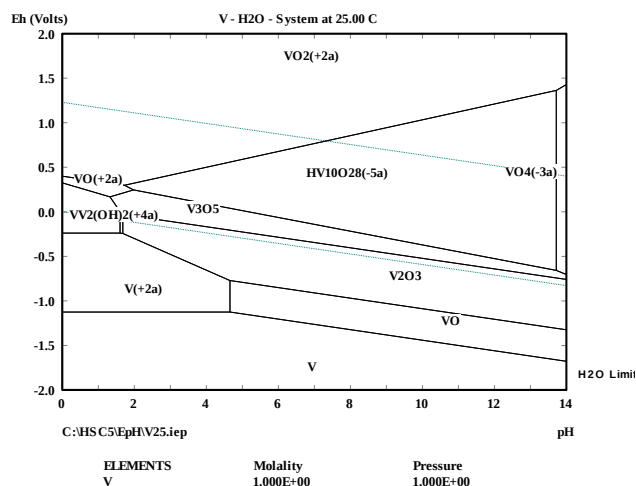
Особое внимание следует уделить возможному образованию устойчивого силикатного соединения $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, которое может снижать подвижность меди в растворе и участвовать в формировании нерастворимых фаз на границе раздела, тем самым усугубляя проблему крадообразования. Для минимизации негативного влияния кремния на технологические показатели SX-EW целесообразно применять регулирование pH, предварительное осветление растворов, использование крадоподавителя, модифицированных экстрагентов и эффективные схемы фильтрации.

2.5 Термодинамический анализ диаграммы «Потенциал – pH» систем V-H₂O и V-S- H₂O

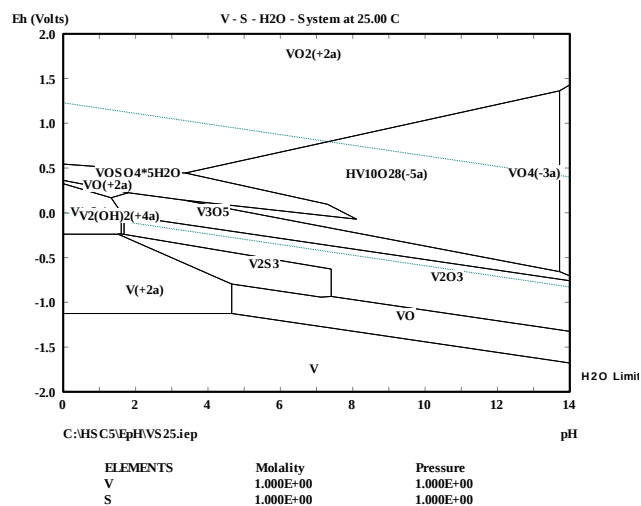
В связи с тем, что ванадий, наряду с марганцем и кремнием в качестве примеси может оказывать влияния на ход технологического процесса SX-EW, рассмотрены диаграммы «потенциал – pH» систем V-H₂O и V-S- H₂O. На рисунке 16 представлены диаграммы «Потенциал – pH» систем V-H₂O рисунок 17а и V-S- H₂O рисунок 17б.

Ванадий может образовывать устойчивые растворимые комплексы в кислотных и щелочных растворах, что приводит к следующим эффектам:

- Образование стабильных ванадатов (VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , H_2VO_4^-), которые конкурируют с сульфатами Cu^{2+} за комплексообразователи.
- Пассивирование поверхности медных минералов – ванадаты могут осаждаться на поверхности медных руд, уменьшая их растворимость в серной кислоте.
- Снижение скорости выщелачивания Cu – наличие ванадата замедляет реакцию растворения CuO , Cu_2O и карбонатов меди (малахит, азурит) в H_2SO_4 .



a) V-H₂O



б) V-S- H₂O

Рисунок 16 - Диаграммы «Потенциал – рН» систем V-H₂O и V-S- H₂O

Диаграмма Пурбе для системы ванадий-вода (V-H₂O), рисунок 7а, показывает области устойчивости различных соединений ванадия в водных растворах в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и кислотности (pH). Ванадий может существовать в нескольких степенях окисления: V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺ и V²⁺, а также в виде оксидов и гидроксидов.

Механизм растворения ванадия следующий: ванадий в высшей степени окисления (V⁵⁺, ванадаты): устойчивость при Eh > 0.7 В и pH > 2; в кислых растворах (pH < 2) → VO₂⁺ (ванадил-ион); в слабокислых и нейтральных растворах (pH 2-6) → HVO₄²⁻ (гидрованадат-ион); в щелочной среде (pH > 7) → VO₄³⁻ (ортованадат-ион). Ванадий хорошо растворим в воде, особенно в кислых и щелочных средах.

На диаграмме V-H₂O определены области устойчивого состояния оксидов ванадия, рисунок 7а (V₂O₅, VO₂, V₂O₃, VO: V₂O₅ (пентоксид ванадия) – образуется при высоком Eh (> 0.7 В) и pH > 2; VO₂ (диоксид ванадия) – устойчив при умеренных значениях Eh (0.2 – 0.7 В) и pH < 6; V₂O₃ (оксид ванадия III) – стабилен в восстановительных условиях (Eh < 0.2 В) и pH 2-6.

Влияние pH и Eh на растворимость ванадия:

- при низком pH (<2): ванадий присутствует в виде растворимых ионов V⁵⁺ (VO₂⁺), V⁴⁺ (VO²⁺), V³⁺ (V³⁺) и V²⁺ (V²⁺); высокая растворимость оксидов V₂O₅ и V₂O₃; перекрестное восстановление ионов возможно при контакте с восстановителями.

- при pH 2-6: ванадаты начинают осаждаться в виде V₂O₃, VO₂ или гидроксидов V(OH)₃. Снижается растворимость V³⁺. V⁵⁺ (VO₂⁺) переходит в HVO₄²⁻.

- при pH > 7: ванадаты (VO₄³⁻) становятся основной формой ванадия; растворимость оксидов и гидроксидов увеличивается в сильнощелочной среде.

Таким образом, ванадий проявляет широкий диапазон степеней окисления (V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺), что делает его поведение сильно зависящим от Eh и pH; при

высоких E_h и $pH > 2$ ванадий существует в виде растворимых ванадатов (VO_4^{3-} , HVO_4^{2-}); при умеренных E_h и $pH < 6$ он переходит в VO_2 или V_2O_3 , которые могут осаждаться; в сильноокислых средах ($pH < 2$) ванадий преимущественно находится в растворимой ионной форме (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^{+}); восстановительные условия ($E_h < -0.4$ В) приводят к восстановлению ванадия до V^{2+} , который быстро окисляется обратно до V^{3+} в контакте с воздухом.

На диаграмме «Потенциал – pH» системы V-S- H_2O , рисунок 76 установлено, что происходит образование сульфида ванадия V_2S_3 в области $pH < 7$ и $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ - пентагидрата сульфата ванадила или ванадилсульфат (V(IV)) в кристаллогидратированной форме в области $pH < 8$. В кислых растворах стабилен, но в щелочных может окисляться до ванадатов (V^{5+} , VO_4^{3-}) или восстанавливаться до V^{3+} . Остальные устойчивые фазы сохраняются также как и в системе V- H_2O .

2.5.1 Поведение и влияние ванадия на технологические процессы SX-EW

На стадии жидкостной экстракции ванадий проявляет несколько негативных эффектов:

- Созэкстракция ванадия с медью – органические экстрагенты (например, оксимы) способны созэкстрагировать ионы ванадия (V^{5+}) вместе с медью, что снижает селективность процесса и приводит к загрязнению экстрагированной медной фазы;

- Снижение эффективности экстракции Cu^{2+} – ванадий конкурирует с медью за связывание с экстрагентами;

- Образование трудноразделяемых фаз на границе органической и водной фаз – приводит к эмульгированию, ухудшая процесс разделения;

Ванадий также вызывает проблемы на стадии электролиза меди:

- Снижает селективность выделения Cu – при высоких концентрациях V^{5+} он может соосаждаться на катоде вместе с медью, снижая ее чистоту.

- Повышает энергозатраты на электролиз – наличие ванадатов увеличивает перенапряжение на катоде.

- Образование трудноудаляемых примесей на катоде – при высоком содержании V медный осадок получается рыхлым и плохо поддающимся очистке.

Для минимизации негативного влияния ванадия на экстракцию меди применяют различные методы:

- Осаждение ванадата перед экстракцией меди.

Перед жидкостной экстракцией (SX) ванадий можно удалить путем:

- Осаждения V_2O_5 (диоксид ванадия) при изменении pH;

- Использования осаждающих агентов ($Ca(OH)_2$, NaOH) для перевода V в нерастворимые соединения.

- Выбор селективных экстрагентов для меди:

- Использование модифицированных оксимов или фосфорных экстрагентов, которые связывают Cu^{2+} , но не экстрагируют V^{5+} ;

– Разделение ванадия и меди после экстракции;

Осуществление промывания органической фазы перед реэкстракцией меди для удаления примесей V:

– Контролируемая регенерация экстрагента для удаления ванадия.

– Снижение влияния ванадия при электролизе:

– Применение анодного окисления ванадия перед осаждением меди.

– Использование специальных катодных покрытий для предотвращения осаждения ванадия.

Таким образом, ванадий присутствует в окисленных медных рудах в виде ванадатов (VO_4^{3-} , HVO_4^{2-}), которые легко переходят в раствор при кислотном выщелачивании. На стадии выщелачивания ванадий замедляет растворение меди, пассивируя поверхность руд и снижая эффективность кислотного раствора. На стадии жидкостной экстракции ванадий конкурирует с медью за связывание экстрагентами, загрязняет экстрагированную фазу и ухудшает разделение фаз. При электролизе ванадий со-осаждается с медью, снижая чистоту катодного осадка и повышая энергозатраты. Для устранения влияния ванадия применяют методы осаждения ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH), модифицированные экстрагенты и промывку органической фазы.

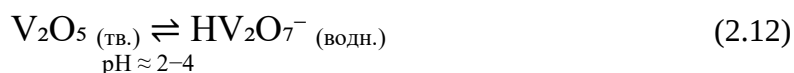
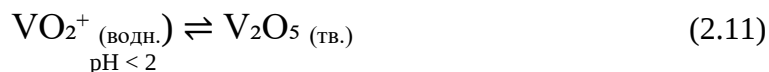
2.5.2 Диаграмма электрохимического равновесия системы V – Si – H_2O

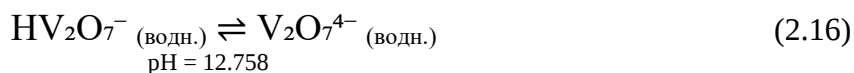
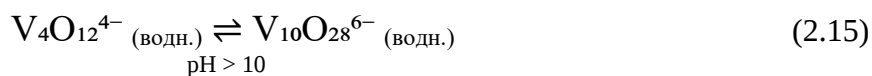
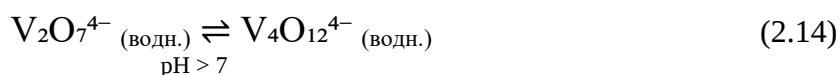
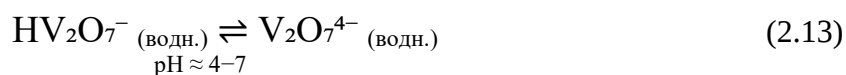
В водных растворах ванадий способен образовывать четыре разных катиона: V^{2+} (водн.), V^{3+} (водн.), VO^{2+} (водн.) и VO_2^+ (водн.). Ванадий (V) формирует широкий спектр анионов. Наиболее простыми ванадатами являются VO_3^- (водн.) и VO_4^{3-} (водн.), однако они имеют тенденцию к полимеризации, в результате чего образуются поливанадаты, такие как $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ (водн.), $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (водн.) и $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (водн.). Эти соединения могут подвергаться гидролизу.

Данные о равновесных состояниях изополиванадатов в растворе нередко противоречивы, и на данный момент единого мнения по этому вопросу не существует [24, с.16; 36, с.7; 37, с.28; 38, с.16]. В научной литературе представлено множество различных вариантов диаграмм потенциал – pH для ванадия и его ионов [21, с.6; 22, с.16; 23, с.6; 39, с.17]. Важно отметить, что ванадий не образует гидридов [40, с.15].

На рисунке 8 представлена диаграмма зависимости активности от pH для соединений ванадия(V). Эта диаграмма отображает области термодинамической устойчивости различных поливанадатов в зависимости от pH среды и концентрации ионов в растворе. Согласно диаграмме, при активности ионов, равной 1 моль/л, с увеличением pH среды наблюдается следующая последовательность равновесий:

Вот схема превращений различных форм ванадия в водной среде с указанием значений pH:





Данная схема показывает основные переходы между формами ванадия в зависимости от pH раствора.

На рисунке 17 представлена диаграмма потенциал – рН системы V – Si – H₂O при 25°C, давлении воздуха 10⁵ Па и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л, полученная программой термодинамических расчетов Thermocalc 1.1.12 методом наложения и интеграции друг на друга диаграмм Пурбе для ванадия и кремния. Установлены устойчивые соединения силицидов ванадия V₅Si₃, VSi₂, V₃Si. Равновесия с участием силицидов ванадия реализуются при потенциалах, значительно отрицательнее области электрохимической устойчивости воды.

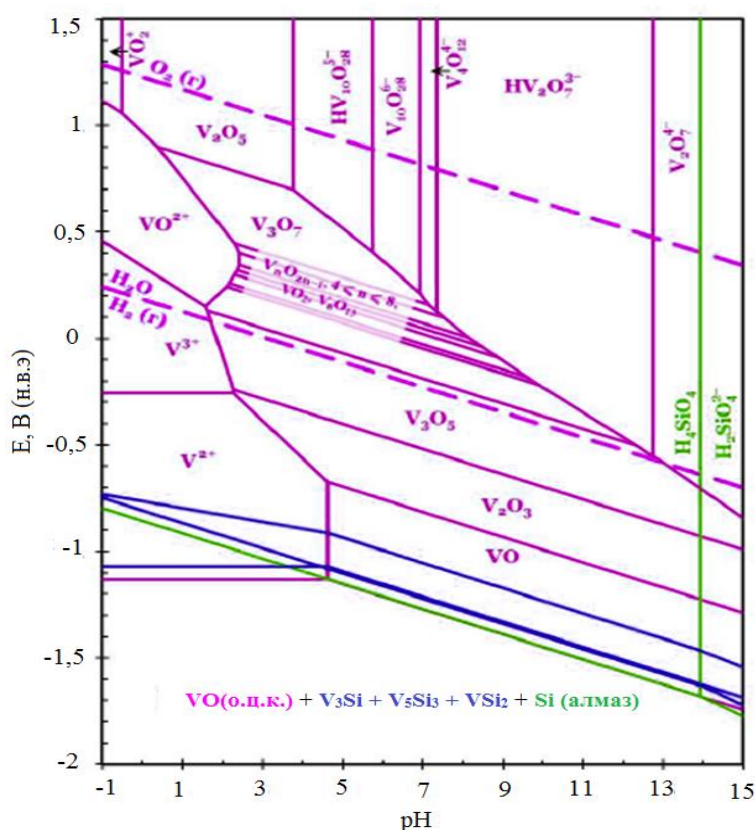


Рисунок 17 - Диаграмма потенциал – рН системы V – Si – H₂O при 25°С, давлении воздуха 10⁵ Па и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л

Рассчитаны химические и электрохимические равновесия в системе V – Si – H₂O при 25 °С и давлении воздуха 10⁵ Па, используя уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q \quad (2.17)$$

Где: E^o – стандартный электродный потенциал реакции, n – число передаваемых электронов, Q– реакционный коэффициент.

Химические и электрохимические равновесия в системе V – Si – H₂O при 25 °С и давлении воздуха 10⁵ Па представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Химические и электрохимические равновесия в системе V – Si – H₂O при 25 °С и давлении воздуха 10⁵ Па

№	Уравнение реакции	Равновесный потенциал, В (н. в. э.), pH раствора или равновесное значение активностей ионов в растворе
1	$V_2O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2VO + H_2O$	$E = -0.402 - 0.059pH$
2	$VO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightarrow V^{3+} + H_2O$	$E = 0.337 - 0.1182pH + 0.059 \lg a_{VO^{2+}} / a_{V^{3+}}$
3	$VO_2 + 2H^+ \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O$	$E = 0.486 - 0.059pH$
4	$3HV_{10}O_{28}^{5-} + 25H^+ + 10e \leftrightarrow 10V_3O_7 + 14H_2O$	$E = 1,256 - 0.1478pH + 0.0177 \lg a_{HV_{10}O_{28}^{5-}}$
5	$H_4SiO_4 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow Si + 4H_2O$	$E = -0.857 - 0.0591pH$
6	$H_2SiO_4^{2-} + 6H^+ + 4e \leftrightarrow Si + 4H_2O$	$E = -0.445 - 0.0887pH + 0.0148 \lg a_{H_2SiO_4^{2-}}$
7	$H_2SiO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow H_4SiO_4$	$pH = 13.95 - 0.5 \lg a_{H_2SiO_4^{2-}}$
8	$7H_2SiO_4^{2-} + V_5Si_3 + 42H^+ + 28e \leftrightarrow 5VSi_2 + 28H_2O$	$E = -0.394 - 0.0887pH + 0.0148 \lg a_{H_2SiO_4^{2-}}$
9	$4V^{2+} + V_5Si_3 + 8e \leftrightarrow 3V_3Si$	$E = -1.070 + 0.0295 \lg a_{V^{2+}}$
10	$4VO + V_5Si_3 + 8H^+ + 8e \leftrightarrow 3V_3Si + 4H_2O$	$E = -0.798 - 0.0591pH$
11	$10V^{2+} + 6H_4SiO_4 + 24H^+ + 44e \leftrightarrow 2V_5Si_3 + 24H_2O$	$E = -0.765 - 0.0322pH + 0.0134 \lg a_{V^{2+}}$
12	$10VO + 6H_4SiO_4 + 44H^+ + 44e \leftrightarrow 2V_5Si_3 + 34H_2O$	$E = -0.641 - 0.0591pH$
13	$10VO + 6H_2SiO_4 + 56H^+ + 44e \leftrightarrow 2V_5Si_3 + 34H_2O$	$E = -0.416 - 0.0752pH + 0.0081 \lg a_{H_2SiO_4^{2-}}$

На основании диаграммы, рисунок 18, и рассчитанных значений равновесных потенциалов, таблица 7 (н. в. э.), и области термодинамической устойчивости различных фаз можно представить следующим образом:

1. $V_2O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2VO + H_2O$ (E = –0.402 - 0.059pH) - Оксид ванадия + Кремний (алмаз)

2. $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E = 0.337 - 0.1182\text{pH} + 0.059\lg a\text{VO}_2^+/a\text{V}^{3+}$) - Ванадий (ОЦК) + Силицид ванадия - Гидросиликат
3. $\text{VO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ ($E = 0.486 - 0.059\text{pH}$) - Ион ванадия + Кремний (алмаз)
4. $3\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 25\text{H}^+ + 10e \leftrightarrow 10\text{V}_3\text{O}_7 + 14\text{H}_2\text{O}$ ($E = 1.256 - 0.1478\text{pH} + 0.0177\lg a\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$) - Ион ванадия + Силицид ванадия + Ортокремниевая кислота
5. $\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.857 - 0.0591\text{pH}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Ортокремниевая кислота
6. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.445 - 0.0887\text{pH} + 0.0148\lg a\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Гидросиликат
7. $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$ ($\text{pH} = 13.95 - 0.5\lg a\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) - Ион ванадия + Силицид ванадия + Кремний (алмаз)
8. $7\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{V}_5\text{Si}_3 + 42\text{H}^+ + 28e \leftrightarrow 5\text{VSi}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.394 - 0.0887\text{pH} + 0.0148\lg a\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) - Ион ванадия + Силицид ванадия + Ортокремниевая кислота
9. $4\text{V}^{2+} + \text{V}_5\text{Si}_3 + 8e \leftrightarrow 3\text{V}_3\text{Si}$ ($E = -1.070 + 0.0295 \lg a\text{V}^{2+}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Ортокремниевая кислота
10. $4\text{VO} + \text{V}_5\text{Si}_3 + 8\text{H}^+ + 8e \leftrightarrow 3\text{V}_3\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.798 - 0.0591\text{pH}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Гидросиликат
11. $10\text{V}^{2+} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 24\text{H}^+ + 44e \leftrightarrow 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.765 - 0.0322\text{pH} + 0.0134 \lg a\text{V}^{2+}$) - Ион ванадия + Ортокремниевая кислота
12. $10\text{VO} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 44\text{H}^+ + 44e \leftrightarrow 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 34\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.641 - 0.0591\text{pH}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Ортокремниевая кислота
13. $10\text{VO} + 6\text{H}_2\text{SiO}_4 + 56\text{H}^+ + 44e \leftrightarrow 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 34\text{H}_2\text{O}$ ($E = -0.416 - 0.0752\text{pH} + 0.0081\lg a\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) - Оксид ванадия + Силицид ванадия + Гидросиликат

Таким образом, силициды ванадия, взаимодействуя с растворами, могут вызывать изменение кислотности среды. Это может повлиять на эффективность экстрагентов, используемых для извлечения меди. Возможное образование комплексов ванадия и кремния может снижать селективность экстрагентов по отношению к меди, что усложняет очистку. Определенные соединения, образующиеся при растворении силицидов ванадия, могут взаимодействовать с органическими экстрагентами, что приводит к снижению их эффективности или изменению фазового разделения.

Выводы по разделу 2

Обобщая проведенный термодинамический анализ различных систем с участием меди, марганца, железа, кремния и серы в водных растворах, можно сделать следующие выводы:

- для всех исследуемых систем определены области существования устойчивых конденсированных и ионных фаз в зависимости от значений окислительно-восстановительного потенциала (E_h) и кислотности среды (pH).

Диаграммы Пурбэ наглядно демонстрируют изменения стабильности фаз при изменении термодинамических условий, что является ключевым фактором для прогнозирования поведения элементов в водной среде.

– исследование показало, что в системах с присутствием меди, железа, марганца, кремния и серы процессы окисления и восстановления играют критическую роль в формировании устойчивых фаз.

Термодинамический анализ выщелачивания окисленной медной руды показал, что минералы малахит, азурит, куприт и сульфаты меди эффективно растворяются в растворах серной кислоты H_2SO_4 при pH от 0 до 4 в кислой среде. Такие минералы, как хризосола, халькозин, ковеллин, халькопирит растворяются в присутствии окислителей. Полученные значения энергии Гиббса указывают на термодинамическую возможность извлечения меди с использованием выбранных экстрагентов. При увеличении pH среды от 1,5 до 4 энергия Гиббса изменяется от -10,5 до -26,5 кДж.

Установлено, что в системах $\text{Cu-S-Si-H}_2\text{O}$ и $\text{Cu-S-Si-H}_2\text{O}$ преобладает устойчивая фаза соединения меди с кремнием - $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (диоптаза) - малорастворимого гидросиликата меди, способного образовывать коллоидные связи. В кислых средах $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяется, высвобождая Cu^{2+} и H_4SiO_4 .

Установлены устойчивые соединения силицидов ванадия V_5Si_3 , VSi_2 , V_3Si в системе $\text{V-Si-H}_2\text{O}$.

Установлено, что в системе V-Si при 25 °C термодинамически устойчивы силициды ванадия V_3Si (являющийся при этой температуре стехиометрическим соединением), V_5Si_3 и VSi_2 , а также твёрдый раствор ванадия в кремнии с решёткой о. ц. к. Термодинамический расчёт показывает отрицательный характер отклонения этого твёрдого раствора от идеальности, а также исчезающе малую растворимость кремния в ванадии при 25 °C. Термодинамическая устойчивость тех или иных соединений ванадия(V) в водных средах значительно меняется в зависимости от pH среды и активностей ионов в растворе. Чем выше содержание ванадия в растворе, тем более ванадаты склонны к полимеризации.

Разработаны механизмы превращений различных форм кремния и ванадия в водных средах с указанием значений pH.

Разработан анализ и раскрыто поведение и влияние основных примесных элементов на технологические процессы SX-EW меди, а именно марганца, кремния и ванадия с точки зрения термодинамики, установлено, что все эти указанные примеси снижают эффективность экстракции Cu^{2+} , данные элементы конкурирует с медью за связывание с экстрагентами; например, кремний образует межфазные взвеси и увеличивает вязкость раствора, образует гелеобразные структуры $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе, которые приводят к образованию стойких эмульсий; на стадии реэкстракцией меди – кремний может образовывать тонкодисперсные коллоиды; установлено, что Si, Mn, V образуют трудноразделяемые фазы на границе органической и водной фаз – приводят к эмульгированию, ухудшая процесс разделения; на стадии электролиза меди данные элементы снижают селективность выделения Cu могут соосаждаться на катоде вместе с медью, снижая ее чистоту; повышают энергозатраты на электролиз.

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛМАЛЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СО СНИЖЕНИЕМ КРАДООБРАЗОВАНИЯ

Литературным обзором и термодинамическими исследованиями установлено, что экстракционный метод это один из современных способов извлечения, концентрирования и разделения металлов. Экстракция нашла широкое промышленное применение для извлечения из сложных по составу растворов никеля, кобальта [57], меди [29, с. 8], урана [4, с. 36], рения [58], [6, с. 16], индия [6, с. 21] и редкоземельных элементов [8, с.36] и т.д. В большинстве случаев процесс экстракции сопровождается образованием промежуточных фаз - межфазных взвесей. Эти межфазные образования формируются и накапливаются либо на границе раздела водной и органической фаз, либо в органической фазе, то есть при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью. В результате капли более тяжелой жидкости оказываются распыленными в более легкой. В большинстве случаев межфазные образования представляют собой стойкую студенистую суспензию, содержащую экстрагент и водный раствор [10, с. 6].

В большинстве случаев основными компонентами крадов являются: кремневая кислота, содержащаяся в растворах в виде коллоидных частиц (она не может быть выделена даже тщательным фильтрованием); твердые соединения, присутствующие в водных растворах: рудный материал, окиси и гидроокиси металлов и т.п. Многозарядные ионы (Zr, Sc, Fe, Al, РЗЭ и так далее), присутствующие в исходных водных растворах и образующие труднорастворимые комплексы с некоторыми экстрагентами и продуктами их гидролиза. Продукты разрушения (деградации) экстрагентов и разбавителей, накапливающиеся в органической фазе в процессе эксплуатации. Крад негативно влияет на селективность процесса, увеличивает потери экстрагента и снижает качество извлекаемой меди. Он препятствует нормальному разделению фаз, повышает вязкость органической фазы, ухудшает фильтрацию и вызывает засорение оборудования. В конечном итоге образование крада приводит к росту эксплуатационных затрат, снижению выхода по току в процессе электролиза и необходимости частой регенерации экстрагента. Поэтому возникает необходимость в поиске новых решений, обеспечивающих возможность снижения крадообразования при экстракционном извлечении меди с применением различных классов экстрагентов и присадок.

3.1 Исходный состав продуктивных растворов кучного выщелачивания месторождения Алмалы

Исходным сырьем для получения продуктивного раствора меди служили пробы окисленных медных руд месторождения Алмалы с содержанием меди 0,38 %. Физико-химический анализ показал, что основными минералами меди являются (%): малахит и азурит – 65,8; хризосола – 18,4; халькантит – 7,9; первичные и вторичные сульфиды меди (халькозин, ковеллин) – 5,3;

халькопирит – 2,6. Основным компонентом пустой породы является кремнезем – 66,18 %, а также оксиды железа и слюды.

Объектом исследования служили растворы кучного выщелачивания месторождения Алмалы, а также реагенты органической фазы: экстрагент Acorga M 5910, Acorga M 5747, Acorga M 5640, Lix 984; керосин осветительный марки КО-30 (в качестве растворителя для экстрагентов).

Исходным сырьем для получения продуктивного раствора меди были выбраны пробы окисленных медных руд месторождения Алмалы с содержанием меди 0,38%.

Процессы экстракции и реэкстракции проводились в лабораторном экстракторе марки ЭЛ-1 и на пилотной экстракционной установке компании Cytac Solvay Group.

С целью определения показателей селективности каждого типа экстрагента, а также в качестве образца для сравнения продолжительности разделения фаз, помимо продуктивного раствора с месторождения использовался приготовленный модельный раствор.

Заданная концентрация меди в модельном растворе составляла 1 г/л, общего железа – 2,4 г/л ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \approx 1:1$), показатель pH доводился до отметки 1,7 с добавлением раствора 0,1 N серной кислоты (в соответствии с $\text{pH} = 1,7$ в продуктивном растворе) и при постоянном контроле pH раствора иономером марки Иономер-160МП. Для приготовления модельного раствора применялся медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в перерасчете на молекулярную долю меди (25 %) – 4 г/л медного купороса для достижения 1 г/л ионов Cu^{2+} . Аналогичным образом растворялись и соли железа $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для достижения заданной концентрации ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2,4$ г/л. Для регулирования pH раствора были использованы растворы серной кислоты и гидроксида натрия. Все реагенты, используемые для приготовления модельных растворов, имели квалификацию "ч.д.а." или "х.ч.".

Анализ исходных модельных и продуктивных растворов, а также водных фаз, получаемых в процессе экстракции/реэкстракции проводился с применением химического, фотоколориметрического анализов. Твердые образцы исходной руды, твердый осадок после выпарки продуктивного раствора, а также крад были исследованы с применением рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов; определение вязкости органических фаз и водных фаз было проведено на лабораторном вискозиметре.

Для определения основного элементного состава пробы продуктивного раствора производилась полная выпарка до образования сухих солей. Полученные соли измельчались до крупности не более 0,1 мм и использовались для рентгенофлуоресцентного анализа.

Рентгенофлуоресцентный полуколичественный анализ проводился на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios 1 kW компании «PANalytical» (Нидерланды). Обработка полученных данных проводилась в программном обеспечении Super Q с помощью программного пакета Omnia 37 (по модели FP). По результатам анализа был определен качественный полуколичественный элементный состав образцов.

Извлечение металлов рассчитывалось по балансу распределения металлов между органической и водной фазами.

Физико-химический анализ порфировой окисленной медной руды месторождения Алмалы показал, что содержание меди в руде низкое и составляет 0,38%. Основными минералами меди являются, %: халькантит 7,9; малахит и азурит – 65,8; хризаколла 18,4; первичные и вторичные сульфиды меди (халькозин, ковеллин) – 5,3; халькопирит – 2,6. Основным компонентом пустой породы явился кремнезем – 66,18 %, оксиды железа и слюды.

Как известно, для переработки руды такого типа вполне приемлема безокислительное выщелачивание с использованием минеральных кислот [22, с. 13], извлечения меди с высокой степенью – комбинации реагентов [23, с. 11]. Из-за низкого содержания сульфидных минералов меди (7,9%) в руде было выбрано серноокислительное безокислительное выщелачивание. Для получения продуктивного раствора было проведено противоточное многостадийное выщелачивание окисленной руды раствором серной кислоты концентрации 25 г/л, в результате чего был получен продуктивный раствор, состава, г/дм³: Cu – 2,62; Fe – 17,97 и SiO₂ – 0,36.

Химический анализ продуктивного раствора показывает, что содержание меди в растворе невысокое, количество железа превышает содержания меди почти в 7,5-8,25 раза, что является проблемой при экстракции меди [24, с. 15].

На эффективность процесса экстракции металла влияют многие факторы, такие как селективность экстрагента, pH среды, продолжительность перемешивания и разделения фаз, концентрация экстрагентов, соотношения водной и органической фаз и др. [25, с. 11].

3.2 Разработка оптимальных условий жидкостной экстракции меди месторождения Алмалы

С целью определения показателей селективности каждого типа органики, а также в качестве образца для сравнения продолжительности разделения фаз, помимо продуктивного раствора с месторождения использовался приготовленный модельный раствор. Заданная концентрация меди в модельном растворе составляла 1 г/л, общего железа – 2,4 г/л ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \approx 1:1$), показатель pH доводился до отметки 1,7 серной кислотой (в соответствии с pH = 1,7 в продуктивном растворе). Для приготовления модельного раствора применялся медный купорос $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ в перерасчете на молекулярную долю меди (25 %) – 4 г/л медного купороса для достижения 1 г/л ионов Cu^{2+} . Аналогичным образом растворялись и соли железа для достижения заданной концентрации ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2,4$ г/л.

Проводились исследования по определению селективности экстрагента с использованием реагентов Acorga (5747, 5910, 5640) и Lix 984. Разбавителем служил осветительный керосин марки КО-30.

Исследования по экстракции металлов из растворов проводились в следующих условиях: концентрация экстрагентов 10%, соотношения водной и органической фаз О/В=1:1, продолжительность перемешивания органической и водной фаз 5 минут, температура – 20 °С, pH – 1,7.

В процессе первичных экспериментов по определению селективности экстрагентов было отмечено более длительное время разделения водной и органической фаз при экстрагировании меди из продуктивного раствора. В зависимости от состава экстрагента и продуктивного раствора продолжительность разделения органической и водной фаз может быть различной, чем больше продолжительность, тем вероятность понижения эффективности процесса выше. Полное разделение водной и органической фаз наблюдалось только по истечении более 5-7 минут, в то время как на модельном растворе полное разделение фаз достигалось за 20 секунд. При этом рекомендуемое для гидрометаллургического производства катодной меди по технологии SX-EW время разделения фаз не должно превышать 30 секунд. Кроме длительного разделения фаз, наблюдалась также и нечеткость межфазного раздела – в верхнем слое водной фазы присутствовали заметные следы органической фазы, по аналогии с описанной в работах [3, с. 7] с межфазовой взвесью. Наглядное разделение фаз в процессе экстракции показано на рисунке 18. Результаты исследований приведены на рисунке 18 и 19.



а) продуктивный раствор



б) модельный раствор

Рисунок 18 – Разделение органических и водных фаз, продуктивного и модельного растворов в делительной воронке

Проведенные исследования по определению *продолжительности разделения фаз после экстракции* привели к следующим результатам: полное разделение водной и органической фаз в продуктивных растворах (рис. 2а) происходило за более длительное время (по истечении более 5-7 минут), в то время как полное разделение фаз на модельном растворе достигалось за 20 секунд (рисунок 2б).

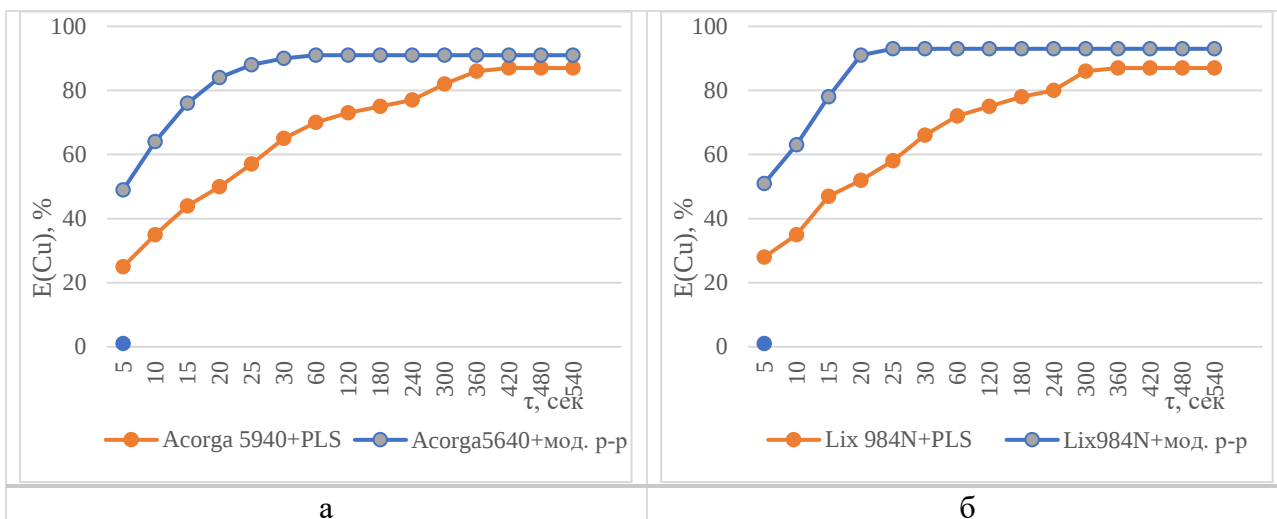


Рисунок 19 – Зависимость степени извлечения меди от продолжительности расслоения органической и водной фаз при экстракции меди Acorga 5640 (а) и Lix984N (б)

При выполнении длительного процесса разделения фаз в растворах PLS и в модельных растворах фиксируется нечеткость границы между фазами – в верхнем слое водной фазы наблюдаются видимые следы крада, представляющей собой межфазовую взвесь.

При проведении реэкстракции органической фазы раствором H_2SO_4 с концентрацией 200 г/дм^3 и регенерации электролита путем промывки органики 20 %-ным раствором H_2SO_4 , процесс разделения фаз происходил в установленное время, не превышая 30 секунд. Однако реэкстракт, полученный после реэкстракции нагруженной органической фазы, подвергшейся экстракции продуктивного раствора, имеет другой оттенок от электролитов, получаемых при переработке модельных растворов. Зеленоватый цвет указывал на возможное значительное присутствие ионов железа в реэкстракте, тогда как в модельных растворах после реэкстракции преобладал более характерный для $CuSO_4$ оттенок, рисунок 20.



после продуктивного раствора



после модельных растворов

Рисунок 20 – Электролиты после промывки органической фазы на стадии реэкстракции

В условиях производственной площадки свежеприготовленная органическая фаза полупрозрачна с небольшим оттенком цвета охра, при осуществлении цикла жидкостной экстракции цвет меняется на светлые тона коричневого цвета. В органической фазе после стадии реэкстракции постоянно будет присутствовать некоторое количество меди от 0,2 до 0,5 г/л. Количество меди от 0,2 до 0,5 г/л является нормой и не должно наблюдаться роста концентрации постоянно присутствующей меди.

3.2.1 Экстракция меди с различными экстрагентами из модельных растворов

Результаты экстракции меди из модельных растворов приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Экстракция меди с различными экстрагентами из модельных растворов

Тест	$C_{(Cu)пр.р-р.}^*$, г/л	$V_{пр.р-р.}^*$, л	$C_{(Cu)раф.}^*$, г/л	О:В*	Число стадий, n	$E_{(Cu)экс}^*$, %
Acorga 5910 - 10%	1,0	0,6	0,15	1:1	3	85,0
Acorga 5747 - 10%	1,0	0,6	0,15	1:1	3	85,0
Acorga 5640 - 10%	1,0	0,6	0,09	1:1	3	91,0
Acorga 5640 - 5%	1,0	0,6	0,06	1:1	3	94,0
Lix984N - 10%	1,0	0,6	0,07	1:1	3	93,0

$C_{(Cu)пр.р-р.}^*$ – концентрация меди в продуктивном растворе; $C_{(Cu)раф.}^*$ – концентрация меди в рафинате (в водном растворе после экстракции); О:В – соотношение органической и водной фаз; $E_{(Cu)экс}^*$ – степень извлечения меди при экстракции.

Как показывают результаты экстракции меди из модельного раствора, максимальное извлечение меди (94%) наблюдается при использовании экстрагента 5% Acorga 5640, тогда как экстрагенты 10% Acorga 5910 и 10% Acorga 5747 не обеспечили высокую степень экстракции - извлечение меди не превышает 85% в обоих случаях. 10% Acorga 5640 и 10% Lix984N показали относительно высокое извлечение меди – 91 и 93% соответственно.

Реэкстракция меди из органической фазы проводилась раствором серной кислоты концентрации 200 г/дм³, при соотношении органической и водной фаз О:В=2:1 в 3 стадий, продолжительность перемешивания 5 минут и температуре 20° С. Такая концентрация серной кислоты выбрана с учетом технологических требований к электролиту и необходимостью полного перехода экстрагированной меди в электролит. Концентрация 200 г/дм³ обеспечивает

достаточный градиент кислотности для эффективной реэкстракции меди, предотвращает обратное комплексообразование и стабилизирует состав электролита, соответствуя промышленным параметрам SX-EW процессов.

Результаты реэкстракции меди из органической фазы и остаточная концентрация меди в органической фазе при использовании каждого экстрагента приведены в таблице 9.

$C_{(Cu) \text{ о-ф.}}^*$ – концентрация меди в органической фазе; $C_{(Cu) \text{ рэ.}}^*$ – концентрация меди в реэкстракте (в водном растворе после реэкстракции); О:В – соотношение органической и водной фаз; $E_{(Cu) \text{ рэ.}}^*$ – степень извлечения меди при реэкстракции; $E_{(Cu) \text{ скв.}}^*$, % – сквозное извлечение меди после экстракции и реэкстракции.

Таблица 9 - Результаты реэкстракции и остаточная концентрация в органической фазе

Экстрагент т	$C_{(Cu) \text{ о-ф.}}^*$, г/л	$V_{\text{о-ф.}}^*$, л	$C_{(Cu) \text{ рэ.}}^*$, г/л	$V_{\text{эл.}}^*$, л	О:В	Число стадий , п	$E_{(Cu) \text{ рэ.}}^*$, %	$E_{(Cu) \text{ скв.}}^*$, %
Acorga 5910 - 10%	2,55	0,2	4,5	0,1	2:1	3	88,2	75,0
Acorga 5747 - 10%	2,55	0,2	4,6	0,1	2:1	3	90,2	76,7
Acorga 5640 - 10%	2,73	0,2	5,0	0,1	2:1	3	91,6	83,3
Lix984N - 10%	2,79	0,2	5,14	0,1	2:1	3	92,1	85,7

Результаты процесса реэкстракции показывают, что высокая степень извлечения меди из органической фазы (90,2 и более %) обеспечивалась при использовании экстрагентов 10%Lix984N и 10% Acorga 5640, минимальное – при 10%Acorga 5910 (88,2%). Для выбора оптимального экстрагента нами рассчитывалась остаточная концентрация в различных органических фазах. Остаточная концентрация меди в органической фазе с различными экстрагентами приведена в таблице 10.

Таблица 10 – Остаточная концентрация меди в органической фазе

Экстрагент, органическая фаза	Acorga 5910 - 10 %	Acorga 5747 - 10 %	Acorga 5640 - 10%	Lix984N - 10%
$C_{(Cu) \text{ о-ф. ост.}}^*$, Г/л	0,30	0,25	0,23	0,22
$C_{(Cu) \text{ о-ф. ост.}}^*$ – остаточная концентрация меди в органической фазе				

По итогам сравнения остаточных концентраций меди в органических фазах можно установить следующий ряд эффективности использования экстрагентов 10% Lix984N > 10% Acorga 5640 > 10% Acorga 5747 > Acorga 5910.

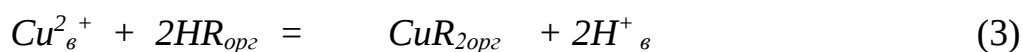
Таким образом, данные таблицы 9 демонстрируют наибольшую эффективность при использовании 10% Lix984N и 10% Acorga 5640.

Дальнейшие исследования по экстракции меди из продуктивного раствора состава г/л: Cu²⁺ 0,262; Fe^{2+/3+} 17,97; коллоидных малорастворимых силикатов 0,36, выполнялись с использованием экстрагентов Acorga 5640 и Lix984N в керосине.

Для концентрирования и рафинирования такого состава продуктивного раствора меди приемлема экстракция с реагентом, обладающим высокой селективностью. Для проведения исследований нами выбраны экстрагенты марки Acorga 5640 (состоит из смесей альдоксимов и модификатора) и Lix984N (смесь из равных частей альдоксимов и кетоксимов), обладающими высокой селективностью к меди, быстрой кинетикой экстракции и разделения фаз, высокой температурой вспышки и т.д.

Механизм переноса меди органической фазой заключается в том, что в процессе экстракции происходит замещение протонов фенольного гидроксила на ионы меди с образованием хелатного комплекса, что отмечается снижением рН рафината. Увеличением кислотности растворов в свою очередь существенно влияет на коэффициенты распределения меди между водной и органической фазами.

Уравнение экстракции меди:



с константой экстракции без учета коэффициентов активности:

$$K_{ex} = \frac{CuR_2(H^+)^2}{Cu^{2+}(HR)^2} \quad (3.1)$$

логарифмирования принимает вид;

$$lgK_{ex} = lg \frac{(CuR_2)_{орг}}{(Cu^{2+})_в} - 2pH - 2lg(HR) \quad (3.2)$$

относительно Кр получаем известное выражение;

$$lgKp = lgK_{ex} + 2pH + 2lg(HR)_{орг} \quad (3.3)$$

В том интервале кислотности, где уравнение (3.3) зависимость lgKp-f(pH) выражается прямой линией с углом наклона близким к двум, т.е. на один ион меди переходит в раствор два иона водорода. Для того чтобы в процессе экстракции можно было извлекать меди с высоким Кр, необходимо поддерживать рН водного раствора на уровне первоначального значения, что

достигается контактированием органической фазы с новой порцией сходного раствора.

Для экстрагентов серии Acorga также были выявлены показатели насыщаемости медью для продуктивных растворов различной насыщенности в интервале $\text{pH} = 1,3-2,1$ (рисунок 21).

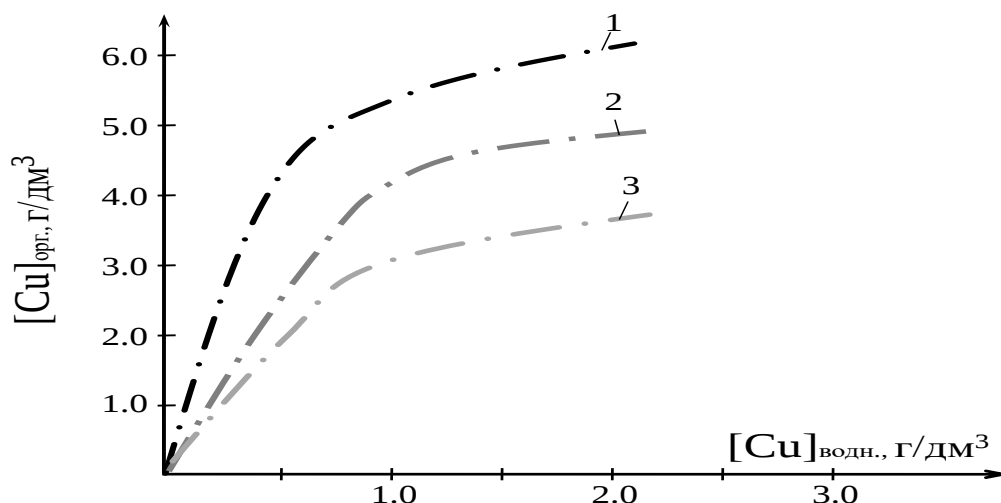


Рисунок 21 - Изотермы насыщения медью 10 % экстрагента Acorga в зависимости от pH и насыщенности водного раствора 1) $\text{pH} = 2,1$; 2) $\text{pH} = 1,5$; 3) $\text{pH} = 1,3$

Помимо насыщаемости органической фазы медью в процессе экстракции, важным требованием к используемым экстрагентам является и селективность, позволяющая свести к минимуму перенос в электролит ионов железа и других вредных примесей. В продуктивных растворах выщелачивания оксидных и смешанных руд наряду с медью в значительных количествах присутствует железо (Fe^{2+} и Fe^{3+}), алюминий, кальций, магний, натрий и другие элементы. При работе в замкнутом цикле содержание примесей имеет тенденцию к постепенному увеличению.

Поэтому при разработке экстракционной технологии одним из основных вопросов является определение поведения и влияния на экстракцию меди сопутствующих элементов. Как было определено экспериментально в интервале pH растворов выщелачивания ($\text{pH} = 1,5-3,5$) двух валентное железо, алюминий, кальций, магний и натрий практически не экстрагируется в органическую фазу. Для определения теоретического числа ступеней экстракции использовался графический метод МакКейба – Тиле, который показал, что для извлечения 85–95 % достаточно двух ступеней. График был построен на основе экспериментальных данных распределения меди между фазами (см. рис. 33), и показал, что при заданных условиях ($\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\text{pH} = 1,8$) для достижения степени извлечения меди в 85–95 % достаточно двух теоретических стадий экстракции.

Для оценки селективности органических фаз анализировался перенос ионов железа в процессе экстракции и реэкстракции модельных растворов. Расчет

баланса производился из тех же параметров что и при расчетах по извлечению меди. Изначальное содержание ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в модельном растворе составляла 2,4 г/л. Итоговый баланс по ионам $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ представлен в таблице 11.

Таблица 11 - Селективность экстрагентов по ионам $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (на модельном растворе)

Тест	Экстракция							
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в PLS, г/л	V PLS, л	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в Raf, г/л	V Raf, мл	О:В	Ста-дий	Е $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, %	Рн
Acorga 5910 - 10%	2,4	0,6	2,2	0,6	1:1	3	8,3	1,7
Acorga 5747 - 10%	2,4	0,6	2,0	0,6	1:1	3	16,7	1,7
Acorga 5640 - 10%	2,4	0,6	2,2	0,6	1:1	3	8,3	1,7
Acorga 5640 - 5%	2,4	0,6	2,38	0,6	1:1	3	0,8	1,7
Lix984 - 10%	2,4	0,6	2,29	0,6	1:1	3	4,6	1,7
Тест	Ре-Экстракция							
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в орг., г/л	V орг., л	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в Elect., г/л	V Elect., л	О:В	Ста-дий	Е $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, % (из орг)	Е $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, % (итоговое)
Acorga 5910 - 10%	0,6	0,2	0,17	0,1	2:1	3	14,2	1,2
Acorga 5747 - 10%	1,2	0,2	0,18	0,1	2:1	3	7,5	1,3
Acorga 5640 - 10%	0,6	0,2	0,1	0,1	2:1	3	8,3	0,7
Acorga 5640 - 5%	0,06	0,2	0,1	0,1	2:1	3	83,3	0,7
Lix984 - 10%	0,33	0,2	0,1	0,1	2:1	3	15,2	0,7
Остаточное Fe в орг. Фазе г/л	Acorga 5910 10 %	Acorga 5747 - 10 %		Acorga 5640 - 10%		Acorga 5640 - 5%		Lix98 4 - 10%
	0,515	1,11		0,55		0,01		0,28

Согласно результатам, представленным в таблице 11 наилучшую селективность по ионам $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ проявляют экстрагенты серий Lix984 и Acorga 5640 (5 и 10 %). Перенос ионов трехвалентного железа из раствора PLS в электролит составляет всего 0,7 %.

Использование менее концентрированного экстрагента (5 % вместо 10 %) позволяет также избежать накопления железа в органике. Так, концентрация остаточного железа в органике составила всего 0,01 г/л. Также установлено, что экстрагирование незначительного количества железа, преимущественно приходится на ионы Fe^{3+} . Перехода ионов Fe^{2+} в органическую фазу практически не наблюдалось, за исключением экстрагента Acorga 5747, где экстрагирование ионов двухвалентного железа составило 16,7 %.

Таблица 12 - Селективность экстрагентов только по ионам Fe^{2+} (на модельном растворе)

Тест	Экстракция							
	Fe^{2+} в PLS, г/л	V PLS, л	Fe^{2+} в Raf, г/л	V Raf, мл	О: В	Стадий	E Fe^{2+} , %	pH
Acorga 5910 - 10%	1,2	0,6	1,2	0,6	1:1	3	0,0	1,7
Acorga 5747 - 10%	1,2	0,6	1,0	0,6	1:1	3	16,7	1,7
Acorga 5640 - 10%	1,2	0,6	1,2	0,6	1:1	3	0,0	1,7
Acorga 5640 - 5%	1,2	0,6	1,2	0,6	1:1	3	0,0	1,7
Lix984 - 10%	1,2	0,6	1,2	0,6	1:1	3	0,0	1,7
Ре-Экстракция								
	Fe^{2+} в орг., г/л	V орг., л	Fe^{2+} в Elect., г/л	V Elect., л	О: В	Стадий	E Fe^{2+} , % (из орг)	E Fe^{2+} , % (итоговое)
Acorga 5910 - 10%	0	0,2	0	0,1	2:1	3	0	0,0
Acorga 5747 - 10%	0,6	0,2	0,05	0,1	2:1	3	4,2	0,7
Acorga 5640 - 10%	0	0,2	0	0,1	2:1	3	0	0,0
Acorga 5640 - 5%	0	0,2	0	0,1	2:1	3	0	0,0
Lix984 - 10%	0	0,2	0	0,1	2:1	3	#0	0,0
Остаточное Fe^{2+} в орг. Фазе г/л	Acorga 5910 10 %	Acorga 5747 - 10 %		Acorga 5640 - 10%		Acorga 5640 - 5%		Lix984 - 10%
	0	0,575		0		0		0

При переходе в электролит практически все железо переходит в степень окисления 3+. Измерения и баланс ионов Fe^{3+} показаны в таблице 12.

В результате проведенных экспериментов был выбран наилучший тип экстрагента - Acorga 5640, показавший наилучшие данные как по переносу меди (94 % на стадии экстракции), с минимальным аккумулярованием металла в органической фазе, а также высокую селективность по ионам железа (0,8 % на стадии экстракции).

3.2.2 Экстракция меди различными экстрагентами из продуктивных растворов PLS

Как показали опыты с продуктивным раствором, селективность экстракции по меди значительно меньше, чем при экстракции из модельных растворов. Так как в самом продуктивном растворе большое содержание кремния и железа в растворе. Расчет данных по содержанию меди и железа в органической фазе велся по балансу исходного содержания в продуктивном растворе и конечном в рафинате.

Первоначальный тест по экстракции на продуктивном растворе выполнялся с использованием экстрагента Acorga 5640 взятом в 10 % растворе в керосине. Состав продуктивного раствора включал в себя меди - 0,262 г/л; общего железа – 17,97 %, коллоидных малорастворимых силикатов – 0,36 г/л.

Общий объем раствора, поступившего на экстракцию, составлял 5000 мл. Соотношение О:В задавалось при помощи потоков и был равен 1:1, число стадий 3, рН раствора 1,7. Результаты экспериментов по экстракции компонентов продуктивного раствора приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты экстракции компонентов (Cu, Fe, SiO_2) из продуктивного раствора экстрагентом 10 % Acorga 5640

Компонент	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ в пр.р-ре*, г/л	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ в рафинате, г/л	E^* , %	D^*	β^*
Cu	0,262	0,006	97,7	42,67	
Fe	17,97	15,7	12,6	0,14	305
SiO_2	0,36	0,26	27,8	0,38	112
Примечание: Пр. р-ре* – продуктивный раствор, E^* - степень извлечения, D^* - коэффициент распределения, β^* - коэффициент разделения.					

Экспериментальные результаты (таблицы 13) показывают высокую селективность экстрагента 10% Acorga 5640 к ионам меди. Несмотря на высокую степень экстракции меди (97,7 %), в органическую фазу из продуктивного раствора перешло 12,6 % железа и 27,8 % силикатных соединений. Реэкстракция меди, железа и кремнезема проводилась раствором серной кислоты концентрации 200 г/дм³ в следующих условиях: соотношение органической и водной фаз О:В=2:1, продолжительность перемешивания и отстаивания фаз – 3

минут, температура комнатная, 20 °С. Результаты реэкстракции и остаточная концентрация компонентов в органической фазе приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты реэкстракции и остаточная концентрация компонентов в органической фазе

Компоненты	$C_{Cu^{2+}}$ в пр.р-ре*, г/л	V органической фазы, л	$C_{Cu^{2+}}$ в реэкстракте, г/л	E^* , % (из орг. фазы)	D^*	E , % (сквозное)	β^*
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	1,28	1	0,877	68,5	2,20	66,9	-
Fe	11,35	1	7,26	64,0	1,77	8,1	1,24
SiO ₂	0,5	1	0,19	38,0	0,61	10,6	3,61
Примечание: пр.р-ре* – продуктивный раствор, E^* - степень извлечения, D^* - коэффициент распределения, β^* - коэффициент разделения.							

Остаточная концентрация компонентов в органической фазе при использовании экстрагента Acorga 5640 приведена в таблице 15.

Таблица 15 – Остаточная концентрация компонентов в органической фазе при использовании экстрагента Acorga 5640

Остаточная концентрация в органической фазе, г/л	Cu	Fe	SiO ₂
	0,403	4,09	0,31

На стадии реэкстракции (таблица 15) из органической фазы 64 % железа перешло в электролит с концентрацией железа 7,26 %. При этом остаточная концентрация железа в органической фазе составила 4,09 г/л. Экстрагирующиеся из продуктивного раствора силикатные соединения в последствие также переходили в реэкстракт (38 %), остальная часть (62 %) загрязняла органическую фазу, формируя межфазную третью азую – крад. Остаточное содержание силикатных соединений в органике составило 0,31 г/л, таблица 26.

Помимо накопления крада, наблюдался также неполный переход меди в электролит на стадии реэкстракции. Часть меди одновременно с ионами кремнезема и железа поступала в образующийся крад.

Параллельно в качестве сравнительного образца были выполнены исследования по экстракции и реэкстракции меди с использованием экстрагента Lix 984N (10%) на исследуемом продуктивном растворе. Результаты исследований приведены в таблицах 16, 17, 18.

Таблица 16 – Результаты экстракции компонентов из продуктивного раствора экстрагентом Lix 984N (10%)

Компоненты	$C_{Cu^{2+}}$ в пр.р-ре, г/л	V продуктивного раствора, л	C_{Me} в рафинате, г/л	V рафината, мл	O:B	E, %	D	β
Cu	0,262	0,6	0,04	0,6	1:01	85,1	0,85	-
Fe	17,97	0,6	17,34	0,6	1:01	3,5	0,04	24,31
SiO ₂	0,36	0,6	0,22	0,6	1:01	38,2	0,38	2,23

Таблица 17 – Результаты реэкстракции и остаточная концентрация компонентов в органической фазе Lix 984 (10%)

Компоненты	C_{Me} в органической фазе, г/л	V, органической фазы, л	C_{Me} в реэкстракте, г/л	V реэкстракта, л	O:B	E, %	Сквозное извлечение, E, %
Cu	6,0	0,2	7,0	0,15	2:1,5	87,5	74,5
Fe	2,25	0,2	2,6	0,15	2:1,5	86,7	3,0
SiO ₂	0,39	0,2	0,24	0,15	2:1,5	46,2	17,6

Остаточная концентрация компонентов в органической фазе с экстрагентом Lix 984N (10%) приведена в таблице 18.

Таблица 18 – Остаточная концентрация компонентов в органической фазе с экстрагентом Lix 984N (10%)

Остаточное содержание компонентов в органической фазе Lix 984-10%, г/л	Cu	Fe	SiO ₂
	0,75	0,3	0,21

Как показывают результаты экстракции меди и примесей с экстрагентом Lix 984N (10%), итоговая степень экстракции меди высокая (74,5%) по сравнению с экстрагентом Acorga 5640 (10%) (69,9%).

Сопоставив анализы элементного состава твердого осадка продуктивного раствора и крада, можно отметить, что в составе крада достаточно высокие показатели по кислороду, сере, железу и кремнию.

Полученные результаты демонстрируют достаточно высокую эффективность экстракционных свойств компонента 10% Acorga5640, извлечение меди из раствора в органику составляет 97,7 %. Экстрагентом 10% Lix 984N в органическую фазу из раствора извлекается 85,1 % меди. Несмотря на достаточно высокое извлечение меди, экстрагент 10% Acorga5640 попутно связывается с достаточно большим количеством соединений железа – 12,6 %.

Наилучшую селективность по железу на стадии экстракции демонстрирует 10% Lix 984N, переход ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет всего 3,5 %. По силикатным примесям наименьшее поглощение фиксировалось при использовании 10% Acorga5640 – 27,8 %, а при использовании Lix 984(10%) наибольшее – 38,2%. Но остаточная концентрация кремнезема в органической фазе при использовании 10% Acorga5640 больше на 1,5 раза по сравнению с Lix 984 N и составляют 0,31 и 0,21 г/л соответственно.

Концентрация железа в насыщенной органике, при использовании экстрагентов 10% Acorga5640 достигает 10-12 г/л, в то время как у 10% Lix 984N не превышает 3 г/л.

По остаточным концентрациям основных компонентов продуктивного раствора (ионов меди, железа и кремнезема) в органической фазе экстрагенты можно расположить в следующей последовательности:

- по Cu: 10% Lix984N > 10% Acorga5640;
- по Fe: 10% Lix984N > 10% Acorga5640;
- по SiO_2 : 10% Acorga5640 > 10% Lix984N.

В результате сравнения экспериментальных данных по извлечению меди из продуктивного раствора Алмалы выявлено, что для эффективного извлечения меди предпочтительно использовать экстрагент 10% Acorga 5640. Но при использовании данного экстрагента возможно образование крада, так как наблюдается накопление кремнезема в органической фазе.

3.2.3 Физико-химические исследования по установлению фазового состава крада

Подготовка образца крада к анализам включала в себя предварительную сушку пробы до полного обезвоживания и последующее истирание до крупности не более 0,1 мм. Для определения состава и минерализации фаз присутствующих в краде применяли рентгенофазовый анализ, результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты рентгенофазового анализа крада

Наименование	Формула	%
Кварц	SiO_2	63,99
Англезит	$\text{Pb}(\text{SO}_4)$	14,95
Магнетит	Fe_3O_4	13,74
Гематит	Fe_2O_3	7,36
Силицид ванадия	VSi_2	0,001

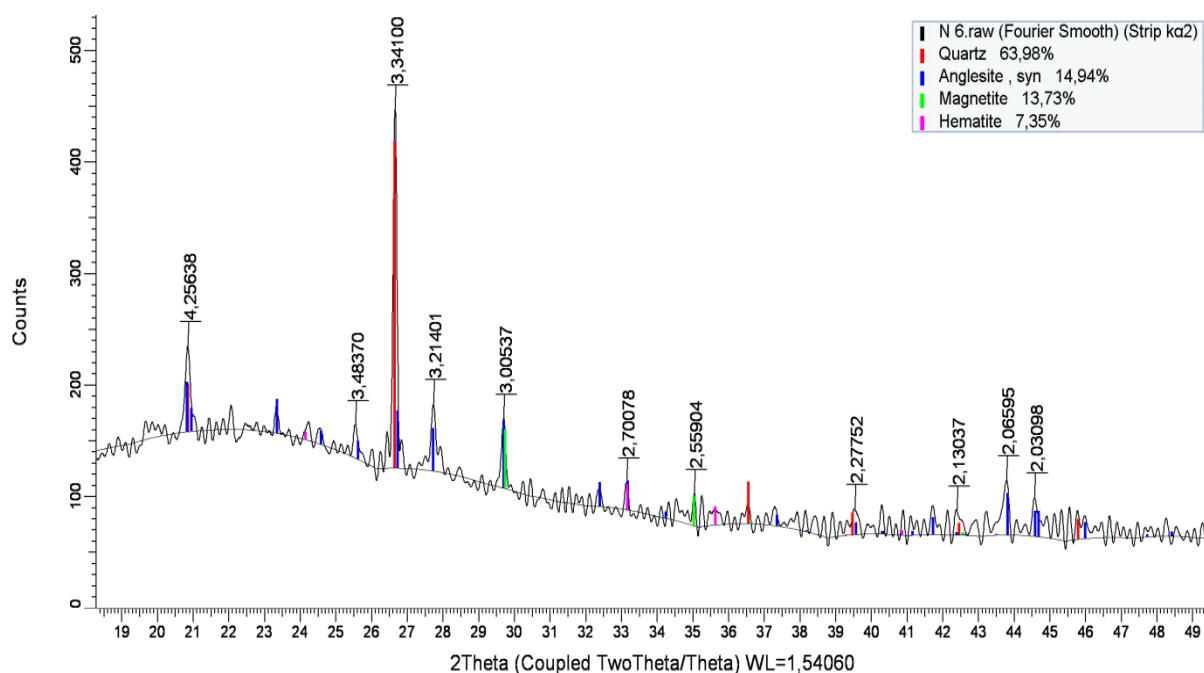


Рисунок 22 – Результаты межплоскостных расстояний элементов крада, полученных рентгенофазовым анализом

Результат рентгенофазового анализа крада показал преобладание в пробе кварца 63,99 %, также обнаружено некоторое количество свинцового минерала англесита –14,95%, а также железосодержащих минералов магнетита – 13,74 % и гематита – 7,36 %.

Точный элементный состав крада был изучен при помощи рентгенофлуоресцентного анализа, результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты элементного состава крада, полученного рентгенофлуоресцентным анализом

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
O	40,08	Co	0,010
Na	0,329	V	0,169
Mg	0,608	K	0,256
Al	2,037	Ca	0,175
Si	23,46	Ti	0,228
P	0,078	Cr	0,021
S	5,829	Br	0,006
Mn	0,058	Zn	0,008
Fe	1,357	W	0,335
Ni	0,073	Mo	0,016
Cu	2,686	Sr	0,007
Zr	0,006	Pb	0,009

Для выявления элементного состава пробы раствора PLS выполнялось выпаривание до получения сухих солей. Полученные соли измельчались до крупности не более 0,1 мм и отдавались на рентгенофлуоресцентный анализ (таблица 21).

Выпаривание 100 мл раствора PLS позволило выделить в твердом сухом состоянии 35 г солевых соединений, что является высоким содержанием. Сравнив анализы элементного состава твердого осадка раствора PLS и крада, в твердом осадке обнаружены высокие значения O, S, Fe.

Таблица 21 - Результат рентгенофлуоресцентного анализа твердого осадка выпаренного раствора PLS

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
1	2	3	4
O	59,394	Ti	0,067
Na	0,346	V	0,008
Mg	3,818	Mn	0,386
Al	4,883	Fe	5,048
Si	0,304	Co	0,014
P	0,296	Ni	0,016
S	14,984	Cu	0,746
Cl	0,263	Zn	0,073
K	0,019	Y	0,004
Ca	0,114	Th	0,013

Образованию крада помимо наличия продуктов окисления органической фазы способствует увеличение вязкости и полимеризация кремния.

Скорость формирования крада зависит от типа используемых камер перемешивания и расслоения и заранее предсказать её затруднительно. Чтобы уменьшить образование крада этого вида, помимо очистки раствора от загрязняющих примесей, крайне важно минимизировать попадание воздуха в раствор на всех этапах его подачи и смешивания водной и органической фаз.

Для предотвращения образования крада дальнейшие эксперименты были проведены с использованием нового крадоподавляющего реагента AcorgaCR60 компании Solvay.

3.3 Разработка методики экстракции меди с добавлением крадоподавляющего реагента Acorga CR60

Исследования объема образования крада в зависимости от интенсивности перемешивания проводились в следующих условиях: pH – 1,7, температура –22 °С. Экстракция осуществлялась путем подачи продуктивного раствора в экстракционную установку и 10% раствора ACORGA 5640 в керосине марки КО-30, в отношении О:В = 1:1. Диапазон оборотов мешалок на установке составляет от 250 до 900 об/мин. Объем органической фазы 100 мл, соотношение О:В = 1:1,

число стадий экстракции - 2. По завершению каждого эксперимента органическая фаза фильтровалась, а образовавшийся крад взвешивался на аналитических весах. Результаты тестов по массовому выходу крада при различных скоростях перемешивания фаз (число оборотов мешалки, об\мин) представлены в таблице 22.

Результаты исследований показаны в таблицах 22-23.

Таблица 22 - Экстракция меди из продуктивного раствора Алмалы экстрагентом Acorga 5640 - 5% + CR60

Тест	Экстракция							
	в PLS, г/л	V PLS, л	в Raf, г/л	V Raf, мл	О:В	Стадий	Е , %	Ph
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	2,350	1,6	1,21	1,6	1:1	3	48,5	1,7
Fe	21,55	1,6	20,05	1,6	1:1	3	7,0	1,7
SiO ₂	0,34	1,6	0,21	1,6	1:1	3	38,2	1,7
Ре-Экстракция								
	в орг., г/л	V орг., л	в Elect., г/л	V Elect., л	О:В	Стадий	Е , % (из орг)	Е, % (итоговое)
Cu	9,12	0,2	11,55	0,15	2:1,5	3	95,0	46,1
Fe	12	0,2	10,25	0,15	2:1,5	3	64,1	4,5
SiO ₂	1,04	0,2	0,16	0,15	2:1,5	3	11,5	4,4
Остаточное в орг. фазе г/л	Cu		Fe		SiO ₂			
	0,4575		4,3125		0,92			

Таблица 23 - Экстракция меди из продуктивного раствора Алмалы экстрагентом Lix 984-10%

Тест	Экстракция							
	в PLS, г/л	V PLS, л	в Raf, г/л	V Raf, мл	О:В	Стадий	Е , %	Ph
Cu	2,350	0,6	0,35	0,6	1:1	3	85,1	1,7
Fe	21,55	0,6	20,8	0,6	1:1	3	3,5	1,7
SiO ₂	0,34	0,6	0,21	0,6	1:1	3	38,2	1,7
Ре-Экстракция								
	в орг., г/л	V орг., л	в Elect., г/л	V Elect., л	О:В	Стадий	Е , % (из орг)	Е, % (итоговое)
Cu	6,0	0,2	7,0	0,15	2:1,5	3	87,5	74,5
Fe	2,25	0,2	2,6	0,15	2:1,5	3	86,7	3,0
SiO ₂	0,39	0,2	0,24	0,15	2:1,5	3	46,2	17,6
Остаточное в орг. фазе г/л	Cu		Fe		SiO ₂			
	0,75		0,3		0,21			

По результатам выполненных экспериментов на продуктивном растворе месторождения Алмалы дана оценка эффективности применения органических экстрагентов разного типа. За основу оценки взяты такие критерии как - наилучшие показатели по извлечению меди из раствора, при наименьшем экстрагировании мешающих примесей железа и силикатов; - наименьшие остаточные концентрации меди и примесей в органике после реэкстракции; - максимальный итоговый переход меди из продуктивного раствора в электролит и наименьший перенос в электролит примесей. На рисунках 23,24 и 25 приведены сравнительные гистограммы для экстрагентов Acorga 5640 (5 и 10 %) и Lix 984 (10 %).

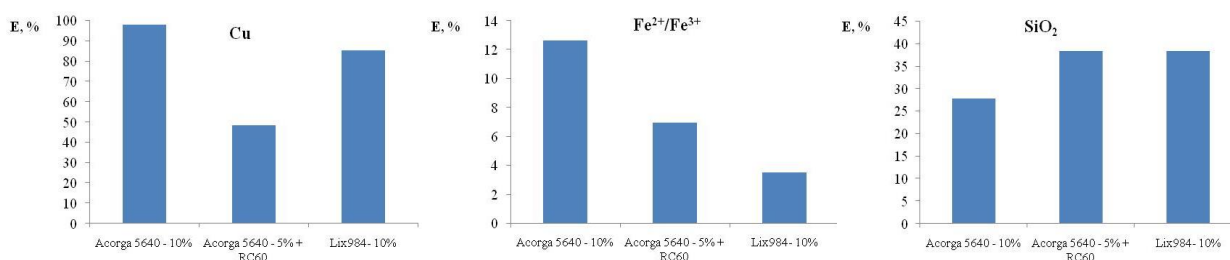


Рисунок 23 – Экстракция меди и примесей из продуктивного раствора

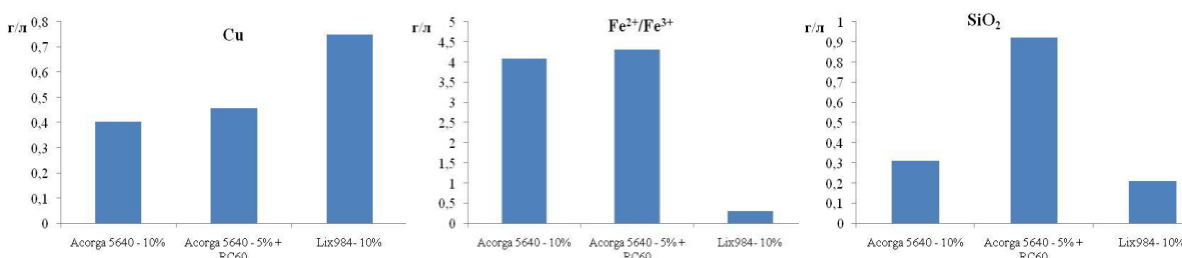


Рисунок 24 – Остаточное содержание меди и примесей в органике после реэкстракции

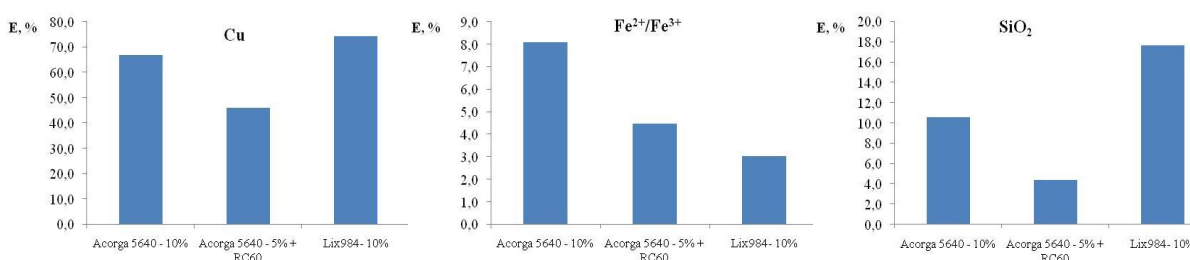


Рисунок 25 – итоговый перенос меди и примесей из продуктивного раствора в электролит в процессе экстракции/реэкстракции

Полученные результаты демонстрируют достаточно высокую эффективность экстракционных свойств компонента Acorga 5640, при 10 % концентрации извлечение меди из раствора в органику составляет 97,7 %, в то же время снижение концентрации экстрагента до 5 % (с целью снизить переход из раствора примеси) позволяет извлекать только 48,5 % меди. Экстрагентом Lix

984 (10 %) в органику из раствора извлекается 85,1 % меди. Несмотря на достаточно высокое извлечение меди, экстрагент Asorga 5640 (10 %) попутно связывается с достаточно большим количеством соединений железа – 12,6 %, использование 5 %-ой концентрации Asorga 5640 с дополнительным вводом присадки CR-60 позволяет снизить этот показатель до 7 %. Наилучшую селективность по железу на стадии экстракции демонстрирует Lix 984 (10 %), переход ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} составляет всего 3,5 %. По силикатным примесям, наименьшее поглощение фиксировалось при использовании 10 %-го экстрагента Asorga 5640 – 27,8 %, при использовании Lix 984 (10 %), а также 5 %-ой концентрации Asorga 5640 в органическую фазу попадает 38,2 % растворенных силикатов.

Значительная часть силикатных соединений, при проведении экстракции с Asorga 5640 (5 %) с добавлением присадки CR-60 остается в органической фазе – 0,92 г/л. Это позволяет минимизировать попадание силикатных соединений в электролит, но в значительной степени способствует формированию и накоплению крада. В случае с применением 5 %-го экстрагента Asorga 5640 и присадки CR-60 наблюдается минимальный перенос силикатных соединений из раствора в электролит – 4,4 %, перенос железа при этом составляет 4,5 %. Кроме SiO_2 в органической фазе при данной комбинации органической фазы и присадки, формируется достаточно высокая концентрация железа -4,3 г/л. Расчет баланса показывает, что в процессе экстракции из за высокого содержания в продуктивном растворе железа, часть его начинает переходить в органическую фазу. Так концентрация железа в насыщенной органике, при использовании экстрагентов Asorga 5640 достигает 10-12 г/л, в то время как у Lix 984 не превышает 3 г/л.

Результаты тестов по массовому выходу крада при различных скоростях перемешивания фаз (число оборотов мешалки, об\мин) представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Влияние скорости перемешивания фаз (число оборотов мешалки, об\мин) на процесс образования крада

Опыт	ω , об\мин	$E_{(Cu)}$, %	Количество крада, $C_{кр}$, %
1	250	87,6	0,70
2	450	91,0	0,73
3	650	93,2	1,12
4	850	93,8	1,31

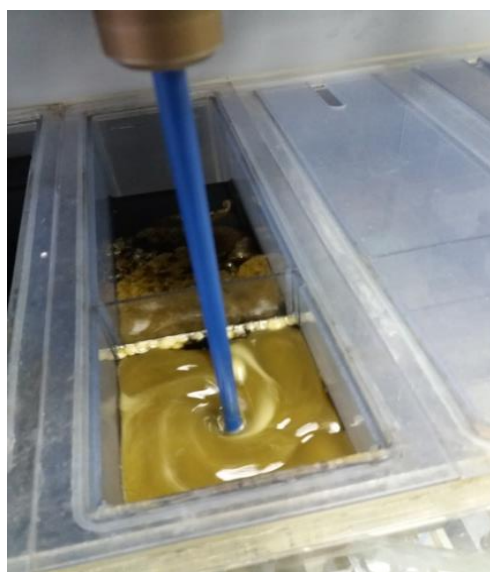
Как показывает результаты экспериментов, с увеличением скорости перемешивания фаз с 250 об/ мин до 850 об/ мин объем образования крада увеличивается почти в 2 раза - с 0,70 до 1,31 %.

Влияние скорости перемешивания фаз на процесс образования крада во многом определяется конструктивными особенностями строения экстракционных камер и лопастей миксеров. Увеличение оборотов в

большинстве случаев способствует созданию вихревых потоков, образующих воронки на поверхности. В результате чего происходит захват и втягивание воздуха в процесс перемешивания органической и водной фаз. Это приводит к формированию дополнительных условий образования крада – вспенивание и ускорение окислительных процессов в органической фазе за счет кислорода воздуха. При повышенных оборотах происходит также образование мелкодисперсных фрагментов крада, которые незаметны на начальных стадиях, но с течением времени при отстаивании образуют скопления в виде эмульсий в межфазном слое. На рисунке 26 показан процесс образования крада в пилотной экстракционной установке при минимальных 5а (250 об/ мин) и максимальных 5б (850 об/ мин) оборотах.



а - 250 об./мин



б - 850 об./мин

Рисунок 26 – Процесс образования крада при минимальных и максимальных оборотах мешалки

При низких оборотах процесс образования крада идет несколько медленнее, но одновременно уменьшается и экстракционная эффективность. Таким образом, для данного типа экстракционных камер наилучшим оптимальным режимом скорости перемешивания фаз является диапазон 350-450 об/мин.

3.3.1 Влияние реагента Acorga CR60 на крадообразование

Для подавления образования крада при экстракции нами были проведены исследования по изучению влияния присадки Acorga CR60, разработанной компанией Solvay. Известно, что Acorga CR60 показал положительные результаты по снижению крадообразования на предприятиях Азии и Северной Америки [26, с. 7; 27, с. 6].

Исследования проводились экстрагентом 10% Acorga 5640 с добавлением присадки AcorgaCR60 в лабораторном экстракторе в следующих условиях:

соотношение органической и водной фаз – 1:1, температура – 20 °С, интенсивность перемешивания – 350 об/мин, время контакта фаз – 180 сек, pH растворов – 1,7, объем продуктивного раствора 1,6 л, число стадий - 2. Реэкстракция металлов проводилась раствором серной кислоты концентраций 200 г/дм³. Результаты исследований показаны в таблице 13.

По результатам выполненных экспериментов по экстракции меди в присутствии присадки Acorga CR60 установлено, что добавка крадоподавляющего реагента от 0 до 10 ppm приводит к значительному увеличению извлечения меди с 97,70 до 98,84%, к уменьшению объема крада с 0,720 до 0,225 %, к уменьшению времени расслоения фаз с 420 до 180 сек. Увеличение количества добавки Acorga CR60 в 10-100 раз привели к увеличению степени экстракции в 0,02-0,04%, и уменьшению объема образования крада 0,01-0,02%. Время расслоения фаз не изменилось и составило 180 сек.

Таблица 25 – Влияние реагента Acorga CR60 на процесс образования крада при 350 об/мин

Опыт	Концентрация AcorgaCR60, С, ppm	Степень экстракции меди, E _{(Cu)экс} , %	Количество крада, E _{крад} , %	Время расслоения фаз τ, сек
1	0	97,70	0,720	420
2	5	97,98	0,240	280
3	10	98,84	0,225	180
4	100	98,86	0,226	180
5	1000	98,88	0,227	180

Таким образом, эффективная концентрация добавки Acorga CR60 составляет 5-10 ppm.

3.3.2 Определение влияния вязкости раствора на образование крада и на унос органической фазы

Определение вязкости органических растворов производили с помощью вискозиметра (рисунок 27). Суть определения вязкости заключается в фиксации времени протекания через вискозиметр эталонной жидкости. На отводную трубку закрепляют резиновый шланг, соединенный с грушей, и, зажав пальцем колено, переворачивают вискозиметр, опускают отверстие колена в сосуд с эталонной жидкостью, засасывают ее в вискозиметр с помощью резиновой груши или водоструйного насоса до метки, следя за тем, чтобы в расширениях и не образовалось разрывов жидкости. Затем колено вынимают из жидкости и снимают шланг с отводной трубки.



Рисунок 27 - Определение вязкости органики вискозиметром АКВ-2ЖВ

Среднюю арифметическую величину времени истечения жидкости в вискозиметре определяют с точностью до 0,1 с и вычисляют кинематическую вязкость (в сантистоксах) по формуле (таблица 12):

$$\nu = C\tau \frac{g}{980,7} K \quad (3.4)$$

где C - постоянная вискозиметра,

τ - среднее арифметическое время истечения жидкости, с;

g - ускорение силы тяжести в месте измерения вязкости, см/с² ($g/980,7 = 1$);

K – коэффициент.

Таблица 26 - Определение вязкости исходного экстрагента, экстракта и органической фазы после реэкстракции

Наименование	Температура °С	Относительная вязкость
Экстрагент Acorga 5642 10 % (свежий)	25	4,7
Органика, насыщенная медью	25	5,46
Органика после реэкстракции	25	4,2

Как показано в таблице 26, исходная относительная вязкость 10 %-ного экстрагента Acorga 5642 составляет 4,7 мм²/с. После насыщения медью вязкость органической фазы увеличивается до 5,46 мм²/с, что обусловлено образованием комплексов меди с экстрагентом. В результате процесса реэкстракции и удаления меди из органической фазы, вязкость снижается до 4,2 мм²/с, что свидетельствует о частичном восстановлении первоначальных свойств экстрагента.

3.3.3 Определение объема образуемой межфазовой взвеси (крада) в экстракционном отстойнике

Одной из главных проблем промышленной экстракции является окисление органической фазы, что приводит к изменению её физико-химических свойств и ухудшает процесс фазового разделения. Это вызывает рост потерь органики и способствует образованию крада – стабильной гелеобразной массы на границе раздела водной и органической фаз. Помимо продуктов окисления, на образование крада влияют и другие факторы: высокое содержание твёрдых частиц и кремния в растворе, а также чрезмерная интенсивность перемешивания. В совокупности эти явления ухудшают селективность экстракции, увеличивают загрязнение экстрагента и снижают эффективность всего процесса. Скорость образования крада для каждой установки индивидуальна, и определить её заранее трудно. Очень важно минимизировать любое проникновение воздуха в раствор на всех стадиях подачи и смешивания для предотвращения образования крада. Регенерация органической фазы осуществляется путём регенерации при обработке сорбентами и при переработке борода по мере необходимости.

Интенсивность накопления межфазовой взвеси крада на производствах зависит от качества подаваемого раствора, технологического режима, типа органики и других факторов. Обычно формирование устойчивого слоя крада наблюдается в течение 10-15 дней в количестве от 0,2 до 1,0 % от общей массы органической фазы.

В исследуемом продуктивном растворе накопление крада наблюдается уже на 3 стадии экстракции при оптимальных оборотах мешалок 350 об./мин., а по истечению 10 стадий его количество превысило 1,0 %. В результате фильтрации органической фазы массой 100 г, после 10 стадий экстракции, вес крада составил 2,55 г (рисунок 28).

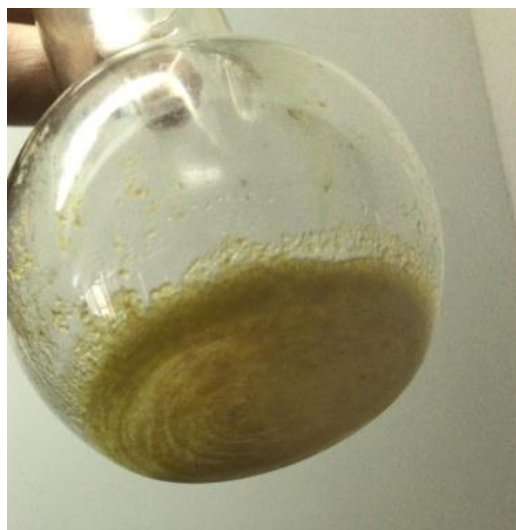


Рисунок 28 – крад после 10 стадий экстракции

Регенерация экстрагента. Производительность установки очистки рассчитывается, исходя из того, что в течение года вся органическая фаза как

минимум два раза должна пройти очистку от продуктов окисления и разложения, ориентировочно 4-4,5 м³/сутки (или при условной производительности установки 5 м³/час ~6 часов в неделю). Для очистки применяется обработка адсорбентами - активированными глинами (бентонит, монтмориллонит) серии Filtrol с последующей фильтрацией раствора на фильтр-прессе.

В процессе обработки происходит адсорбция полярных примесей окисления на поверхности глины. При фильтрации вместе с глиной фильтруются также шламистые частицы, накопившиеся в процессе экстракции. В реактор очистки подаётся насосом органический раствор и с помощью шнекового питателя подаётся бентонит в количестве 2 вес. % от массы подаваемой органики. После перемешивания в течение часа суспензия перекачивается на фильтр-пресс.

Переработанная органика собирается в баке восстановленного органического раствора и перекачивается на экстракционную установку. Кек после фильтрации является отходом производства. Крад производится периодически по мере накопления. Борода откачивается через крышки отстойников с помощью переносных пневматических насосов в контейнер, из которых по мере накопления сливается в реактор.

В реактор также подаётся водный раствор с содержанием кислоты 10-20 г/дм³. Полученный раствор перемешивается не менее 3 часов для разрушения эмульсии и затем фильтруется на фильтре-прессе установки очистки для отделения твёрдых веществ. Жидкая фаза после 2-3 часов отстоя разделяется на водный и органический слой и сливается через соответствующие патрубки в сборники. Водная фаза перекачивается в бак-сборник рафината, органическая фаза подаётся на установку очистки.

3.3.4 Определение/измерение объема органической фазы в водной фазе после отстойника (унос органической фазы)

Для переработки продуктивных растворов рекомендуется схема, включающая две стадии экстракции, стадию водной промывки и одну стадию реэкстракции. Проведение технологии жидкостной экстракции с применением экстрагентов осуществляется в укрупненных экстракторах смесительно-отстойного типа (пилотная экстракционная установка компании «Cytex Solvay Group» рисунок 29). В смесительную камеру подаётся органический раствор и водный раствор с соответствующих стадий. Обычно для экстракции меди используется две стадии смешения с турбинным насосом в смесителе первой стадии и вспомогательной турбиной в смесителе второй стадии. После перемешивания полученная эмульсия перетекает самотёком в камеру отстойник, где происходит разделение органической и водной фазы под действием силы тяжести. Более лёгкая органическая фаза поднимается вверх, более тяжелая водная – вниз. С отстойной камеры фазы подаются на другие стадии экстракции или реэкстракции.



Рисунок 29 - Установка с 2 камерами экстракции и 1 камерой реэкстракции

Органические и водные фазы циркулируют в противотоке. На экстракции водная фаза движется с первой фазы на вторую, объединяясь по меди, а органическая фаза - со второй к первой, обогащаясь медью. На реэкстракцию в смесительную камеру реэкстрактора подаётся отработанный медный электролит после электролиза и обогащённый медью экстрагент после водной промывки. Водная фаза после отстоя в отстойной камере реэкстрактора является медным электролитом, который подвергается дополнительной очистке от органики и направляется на электролиз. Для обеспечения непрерывности фаз предусматривается циркуляция части растворов внутри экстрактора между смесительной и отстойной камерой.

При 5 л на стенках делительной воронки стали наблюдаться густые, долгостекающие подтеки органики, увеличилось время разделения фаз, концентрация меди в органической фазе 0,5 достигла г/л. Анализ рафината последних 5 л также показал увеличение 1,26 меди г/л, что свидетельствует об ухудшении экстракционных свойств органики при достижении концентрации меди 0,23 г/л. Содержание железа, в органической фазе, при этом достигло 4,3 г/л. После насыщения органики медью производилась реэкстракция – 20 % раствором серной кислоты, объемом 5 л. Был получен электролит с содержанием меди 9,12 г/л. По рассчитанному балансу содержание меди в органической фазе составляет 0,5 г/л, железа – 4,3 г/л и кремний 0,92 г/л. В электролит из органической фаз извлеклось 95 % меди и 64 % железа.

3.4 Сравнительные характеристики экстракции меди растворов кучного выщелачивания месторождений Алмалы и Актогай с применением крадоподавателя

Объектом исследования являлись растворы кучного выщелачивания месторождений Алмалы и Актогай (Казахстан), а также реагенты органической фазы: экстрагент ACCORGA M5640, Lix 984 и керосин в качестве разбавителя, CR 60 – в качестве добавки. Для корректировки pH раствора использовали растворы серной кислоты и гидроксида натрия. Все реагенты, используемые для

приготовления модельных растворов, имели марку: хим. ч. – ос. ч. реактив. Плотность пульпы Т:Ж=1:0,5 или 66,67 % сухого вещества по массе. Результаты химического анализа продуктивных растворов представлены в таблице 27.

Таблица 27 - Результаты химического анализа (продуктивные растворы) PLS

PLSрастворы	Элементы, г/л							pH
	Cu	Fe	Mn	Al	Mg	Si	V	
PLS Актогай	1.25	3.10	1.47	14.5	12.98	0.51	0,008	1,7
PLS Алмалы	2.32	17.97	1.68	12.65	13.25	0.36	0,006	1,7

На укрупнённой экстракционной установке SOLVAY была проведена отработка режимов и выполнено аппаратное оформление процесса экстракции (рисунок 29). Для обработки продуктивных растворов с использованием экстрагента Acorga M5640 были проведены серии опытов. После прохождения 1,6 л продуктивного раствора через органическую фазу наблюдалось её сгущение и насыщение медью до концентрации 0,45 г/л. По завершении пропуска указанного объёма, остаточная концентрация меди в растворе составила 0,23 г/л. В ходе экспериментов также определены оптимальные параметры процесса экстракции, при которых минимизируется образование межфазных отходов (крада).

Установлено, что основная причина образования и накопления межфазовой взвеси – крада, возникает на стадии выщелачивания и наработки продуктивных растворов. Значительные количества в продуктивном растворе солей железа и малорастворимых кварцевых соединений оказывают негативные воздействия на селективные свойства органической фазы в процессе экстракции. Установлено, что крадоподавитель - присадка CR-60, способствует снижению образования крада, однако высокие концентрации солей железа (18-20 г/л) и других солей полностью не позволяют в полной мере избежать загрязнения органической фазы. Выпарка продуктивного раствора показала, что общая концентрация солей достигает 35%.

3.4.1 Укрупненные исследования определение условий образования и подавления крадов при экстракции меди

Проведены укрупненные испытания экстракции меди на растворах месторождений Алмалы и Актогай.

В качестве объектов исследований были использованы продуктивные растворы кучного выщелачивания месторождения Алмалы; концентрация основных элементов в перовой партии раствора составила: Cu–0,262г/дм³, Fe – 17,97г/дм³, SiO₂ – 0,36г/дм³; во второй: Cu– 2,35г/дм³, Fe –21,55 г/дм³, V - 0,021 г/дм³; SiO₂ –0,34г/дм³.

Состав исходных продуктивных растворов кучного выщелачивания меди месторождения Актогай: раствор PLS с содержанием г/л: Cu 1,25; Fe 4,23, H₂SO₄

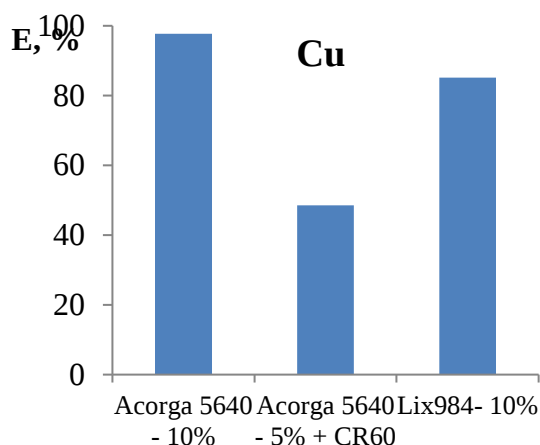
2,22, Mn 1,47, Zn 0,16, Al 29,1, Ca 0,69, Mg 12,98, Si 0,51, Co 0,033, Ni 0,0007, Cr 0,002, V 0,021, Cd 0,0017, P 0,55, Pb 0,02.

Состав крада %: Cu 0,13; Fe 2,31, H₂SO₄ 2,22, Mn 0,078, Al 2,131, Ca 3,131, Mg 2,023, Si 17,58, Ni 3,125, Cr 0,001, V 0,002, Sb 0,0458, Cd 0,5213, P 0,0228, As 0,3552, Pb 0,0852. Фазовый и элементный состав крада и твердого осадка от выпарки продуктивного раствора был изучен с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов.

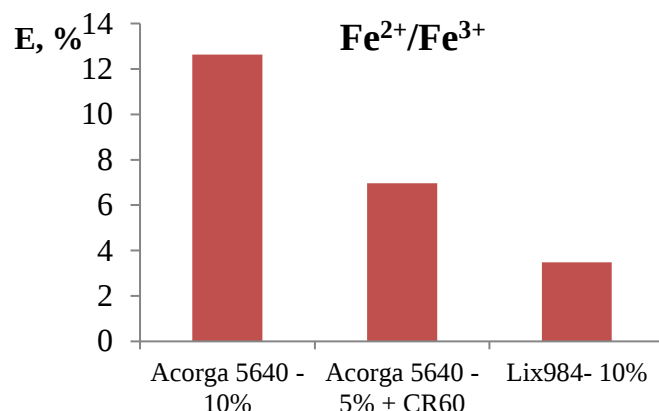
Результат рентгенофазового анализа крада показали преобладание в пробе кварца 63,98 %, также обнаружено некоторое количество свинцового минерала англезита –14,94%, а также железосодержащих минералов магнетита – 13,73 % и гематита – 7,35 %.

Эксперименты проводились с использованием реагентов ACCORGA 5640 (5 и 10%) и Lix 984 (10%) в качестве экстрагентов для селективного извлечения меди из полученных продуктивных выщелоченных растворов, добавка ACCORGA CR60 - к ACCORGA 5640 (10%) для подавления образования шлама при экстракции.

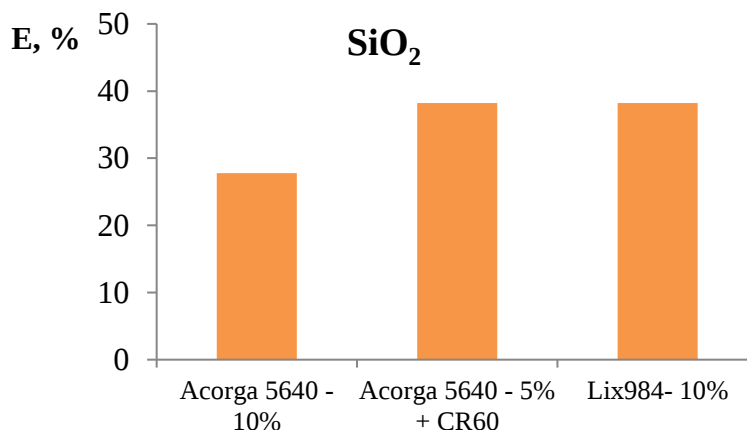
На рисунках 30-31 представлены графики зависимостей извлечения металлов от типа органической фазы (ACCORGA 5640 (5 % и 10 % с добавлением ACCORGA CR 60) и Lix 984 (10 %).



а – извлечение меди



б – извлечение железа



в – извлечение кремния

Рисунок 30 - Извлечение меди и примесей из PLS различными экстрагентами

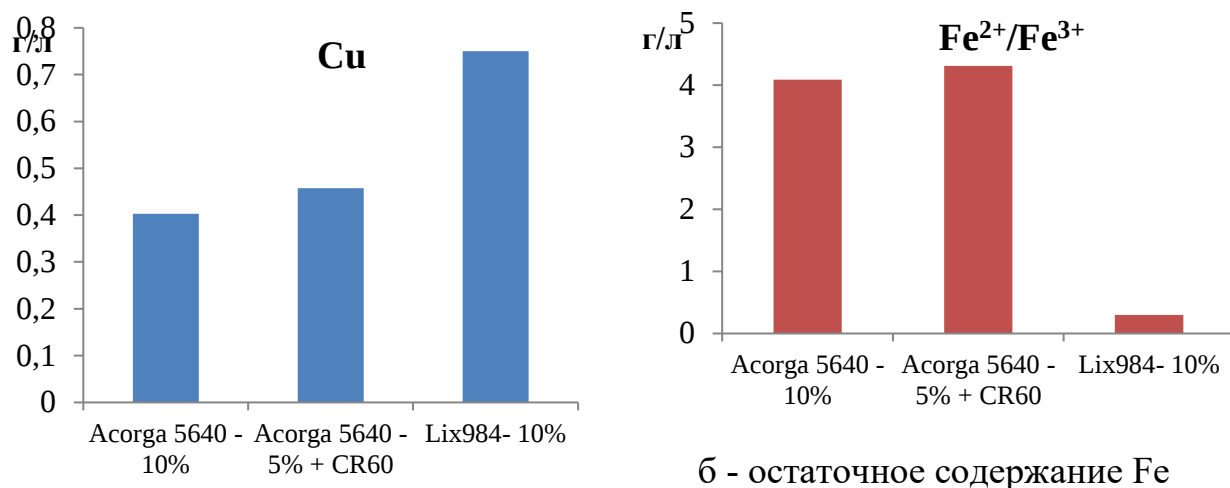


Рисунок 31 - Остаточное содержание Cu, Fe и Si в органической фазе после стадии десорбции, лист 1

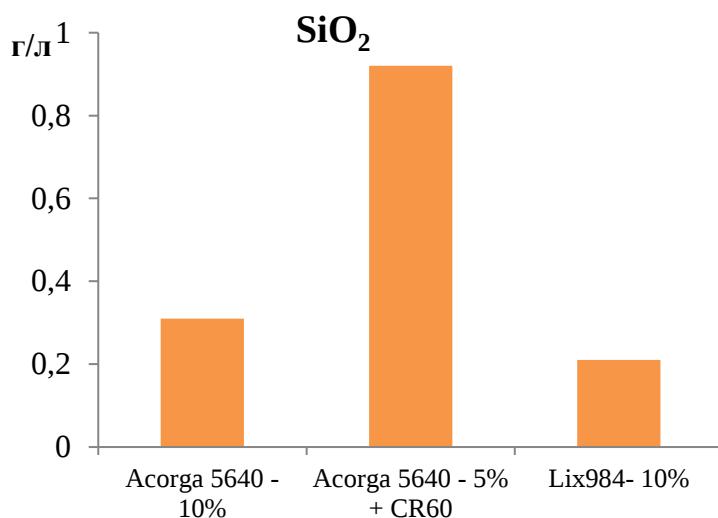


Рисунок 31 – лист 2

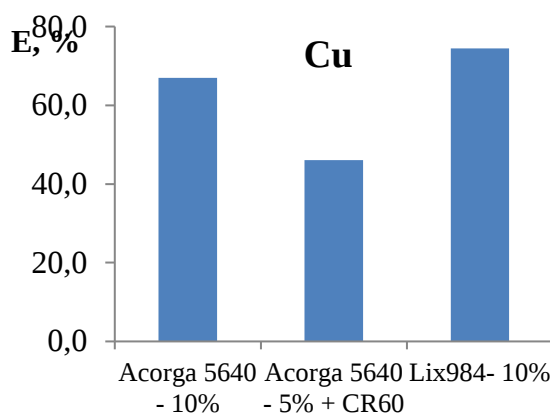
Окончательный перенос Cu, Fe и Si из PLS в электролит во время процесса экстракции/реэкстракции показан на рис.32.

Результаты показывают достаточно высокую эффективность экстракционных свойств компонента ACCORGA 5640, при 10 % концентрации извлечение меди из раствора в органическую фазу составляет 97,7 %, в то же время снижение концентрации экстрагента до 5 % (с целью уменьшения перехода примесей из раствора) позволяет извлечь только 48,5 % меди.

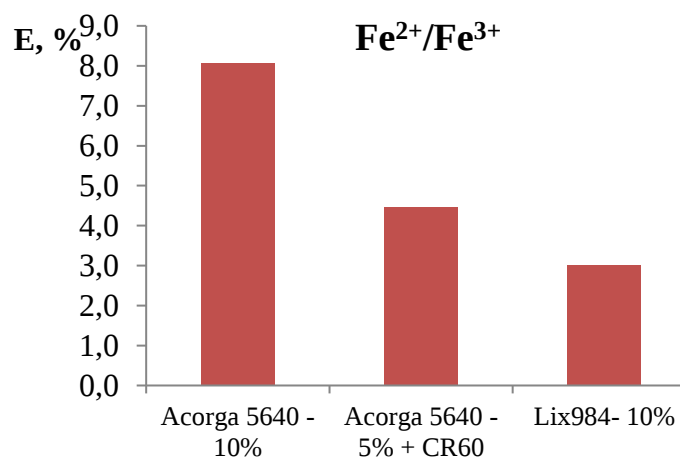
Экстрагент Lix 984 (10 %) извлек из раствора в органическую фазу 85,1 % меди. Несмотря на достаточно высокое извлечение меди, экстрагент ACCORGA 5640 (10 %) связывает довольно большое количество соединений железа - 12,6 %, использование 5 % концентрации ACCORGA 5640 с дополнительным введением ACCORGA CR60 позволяет снизить этот показатель до 7 %.

Наилучшую селективность по железу на стадии экстракции демонстрирует Lix 984 (10 %), переход ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет всего 3,5 %.

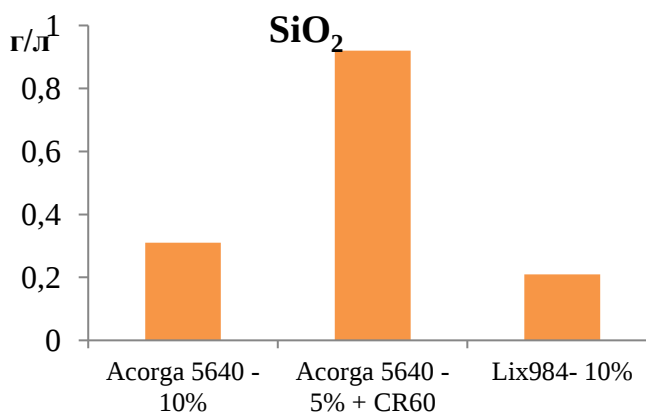
Что касается силикатных примесей, то наименьшее поглощение зафиксировано при использовании 10 % экстрагента ACCORGA 5640 – 27,8 %, при использовании Lix 984 (10 %), а также 5 % концентрации ACCORGA 5640 в органическую фазу переходит 38,2 % растворенных силикатов. Большая часть кремниевых соединений при проведении экстракции ACCORGA 5640 (5 %) с добавлением добавки ACCORGA CR60 остается в органической фазе - 0,92 г/л. В связи с этим достаточно активно образуется шлам на стадиях экстракции и реэкстракции.



а – Cu в электролите в процессе экстракции/десорбции



б – Fe в электролите в процессе экстракции/десорбции



в – Si в электролите в процессе экстракции/реэкстракции

Рисунок 32 - Окончательный перенос Cu, Fe и Si из PLS в электролит в процессе экстракции/реэкстракции

При использовании 5 % экстрагента ACCORGA 5640 и добавки ACCORGA CR60 наблюдается минимальный переход кремния и его соединений из раствора в реэкстракцию - 4,4 %, переход железа составляет 4,5 %. В органической сохраняется высокая степень концентрации Fe - 4,3 г/л. Таким образом, концентрация исходных основных элементов в растворе PLS Алмаля составила: Cu - 2,32 г/дм³, Fe - 17,97 г/дм³, Si - 0,36 г/дм³. Достигнуты концентрации основных элементов в растворе после жидкостной экстракции с добавлением ACCORGA5640+CR60: Cu – 8,66 г/дм³, Fe – 7,69 г/дм³, Si – 0,11 г/дм³.

Расчет баланса показывает, что в процессе экстракции из-за высокого содержания железа в PLS часть его начинает переходить в органическую фазу. Поэтому концентрация железа в насыщенном органическом веществе при использовании экстрагентов ACCORGA 5640 достигает 10-12 г/л, тогда как Lix 984 не превышает 3 г/л.

Результаты извлечения меди и примесей этими экстрагентами из PLS Актогай оказались аналогичными.

Основными примесями в растворах PLS определены железо и кремний. Содержание железа, в органической фазе, достигает 4,3 г/л. После насыщения органики медью производилась реэкстракция – 20 % раствором серной кислоты, объемом 5 л. Был получен электролит с содержанием меди 9,12 г/л. По рассчитанному балансу содержание меди в органической фазе составляет 0,5 г/л, железа – 4,3 г/л и кремний 0,92 г/л. В электролит из органической фаз извлеклось 95 % меди и 64 % железа. Установлено, что основным источником крадообразования является кремний, элементным анализом установлено, что содержание кремния в краде достигает 29,08 %.

Исследование условий образования крада при экстракции меди и примесей металлов из растворов выщелачивания.

Установлены результаты изучения влияния ионов железа, марганца и кремния на растворы PLS (получены результаты физико-химических исследований составов примесей). Причины образования крада – высокое исходное содержание кремния в растворах, дальнейшая полимеризация кремния в процессе экстракции.

Полученные результаты демонстрируют достаточно высокую эффективность экстракционных свойств компонента Acorga 5640, при 10 % концентрации извлечение меди из раствора в органику составляет 97,7 %, в то же время снижение концентрации экстрагента до 5 % (с целью снизить переход из раствора примеси) позволяет извлекать только 48,5 % меди. Экстрагентом Lix 984 (10 %) в органику из раствора извлекается 85,1 % меди. Несмотря на достаточно высокое извлечение меди, экстрагент Acorga 5640 (10 %) попутно связывается с достаточно большим количеством соединений железа – 12,6 %, использование 5 %-ой концентрации Acorga 5640 с дополнительным вводом присадки CR-60 позволяет снизить этот показатель до 7 %.

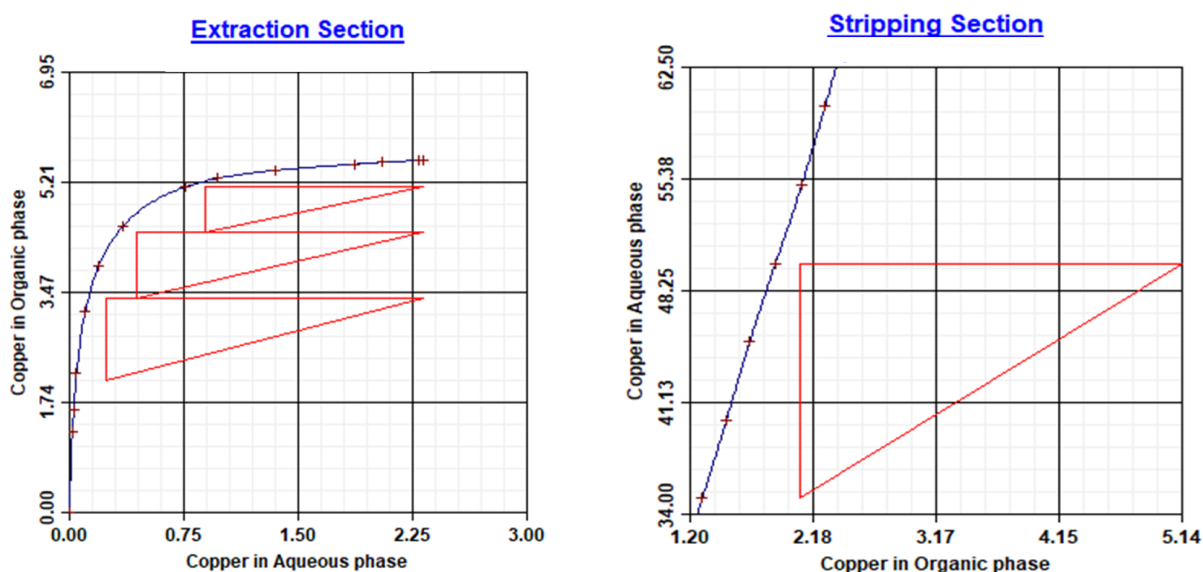
Наилучшую селективность по железу на стадии экстракции демонстрирует Lix 984 (10 %), переход ионов Fe²⁺/Fe³⁺ составляет всего 3,5 %. По силикатным примесям, наименьшее поглощение фиксировалось при использовании 10 %-го

экстрагента Acorga 5640 – 27,8 %, при использовании Lix 984 (10 %), а также 5 %-ой концентрации Acorga 5640 в органическую фазу попадает 38,2 % растворенных силикатов. Получены положительные результаты по осаждению ионов примесей и влияния железа, марганца и кремния на растворы PLS (получены результаты физико-химических исследований составов примесей).

Для моделирования изотермы реэкстракции были проведены эксперименты при различных соотношениях О:А с использованием модельного сернокислого раствора, содержащего 35 г/л меди, серной кислоты 170 г/л и максимально насыщенных медью органических растворов. После реэкстракции при соотношении органической и водной фаз 5:1 получен насыщенный электролит с содержанием меди 50 г/л, что соответствует составу, поставляемому для электроэкстракции меди.

Для уточнения полученных данных по изотермам было проведено моделирование процесса извлечения меди по схеме экстракция-реэкстракция.

Установлено, что для PLS, полученного при выщелачивании руд Алмалы (содержащего меди - 2,32 г/л при pH 2,0) и Актогая (содержащего меди - 1,25 г/л при pH 2), необходимо проведение 3 стадий экстракции и 1 стадии реэкстракции (3Э+1Т). Проведение процессов по схеме 3Э+1С позволяет достичь сквозного извлечения меди 78,54 % из руды Алмалы и 90,80 % из руды Актогай, рисунок 33. Изотермы Маккейба-Тиле для образцов PLS из рудника Алмалы построены с помощью программы Solvay Extraction.

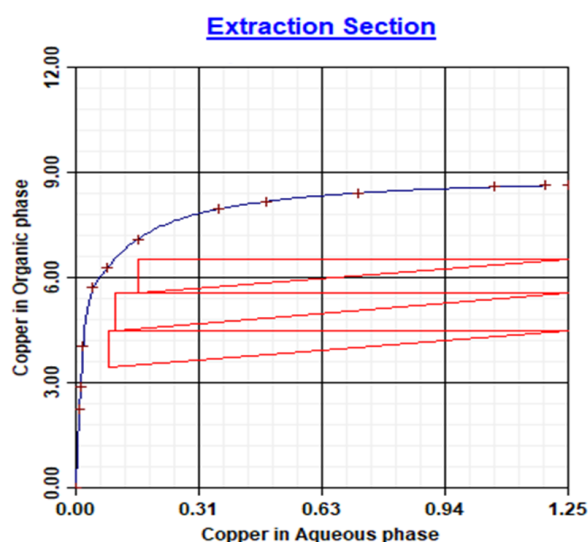


а – изотерма экстракции

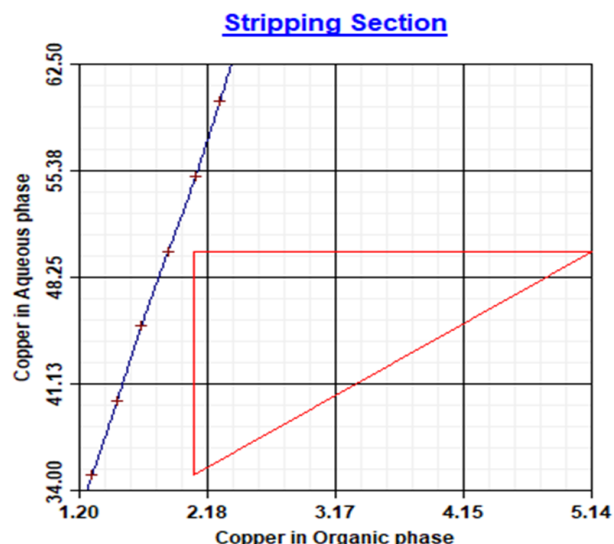
б – изотерма реэкстракции

Рисунок 33 - Изотермы Маккейба-Тиле на образце PLS из рудника Алмалы

Изотермы МакКейба-Тиле на образце PLS из рудника Актогай представлены на рисунке 25.



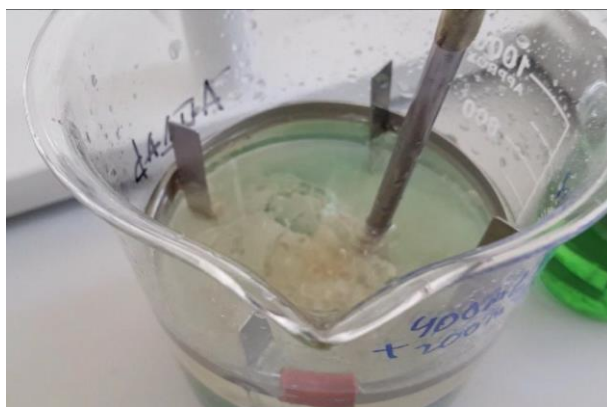
а – изотерма экстракции



б – изотерма реэкстракции

Рисунок 34 – Изотермы МакКейба-Тиле на образце PLS с рудника Актогай

В процессе извлечения меди по схеме 3E+1S из обеих PLS наблюдалось образование межфазной суспензии, рисунок 8. При визуальном наблюдении структура крада оказалась аморфной, неоднородной, светло-коричневого цвета с содержанием органической фазы. Аморфный крад отфильтровывали и высушивали при 120°C в течение 3 часов и измельчали до 1 мм для рентгеноструктурного и микроскопического анализа.



а - образование осадка на этапе экстракции



б - осадок после фильтрации и абразивной обработки

Рисунок 35 – Образование крада и образец

Детальные рентгенофазовый и химический анализы проб крада из PLS растворов руд месторождений Алмалы и Актогай подтвердили сделанные выше выводы о том, что основными компонентами являются кремнезем, сульфатные и оксигидратные соединения алюминия, магния, железосодержащие минералы магнетит и гематит и др. (табл. 28, рис. 34, 35).

Таблица 28 – Рентгеноструктурный анализ руды месторождений Алмалы и Актогай

Наименование	Формула	Алмалы, %	Актогай, %
Кварц	SiO_2	76,11	73,02
Ростит	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12,30	13,34
δ -AlO(OH) гидроксо-оксид алюминия	$\text{AlO}(\text{OH})$	7.52	6.68
Гидросульфат магния	$\text{Mg}_3\text{S}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	0.5	2.76
Оксид железа	FeO	1.43	1.19
медь	Cu	1.6	2.11
другие		0.5	0.3

3.4.2 Изучение сруктуры крада

Изучение микроструктуры образцов крада месторождений Алмалы и Актогай методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что в них действительно в большем количестве содержатся кварц, алюмосиликаты и гипс, рисунки 36, 37.

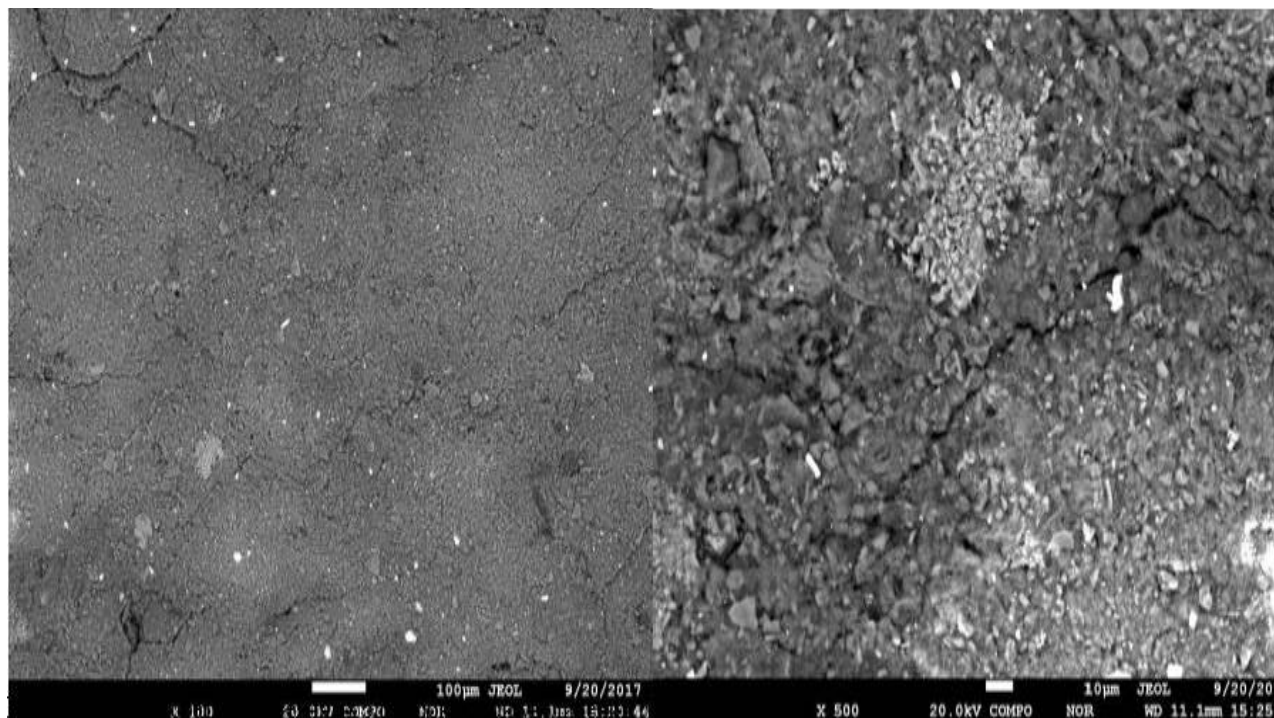


Рисунок 36 - Микроскопическая структура крада. Изображение во вторичных электронах при увеличении x100

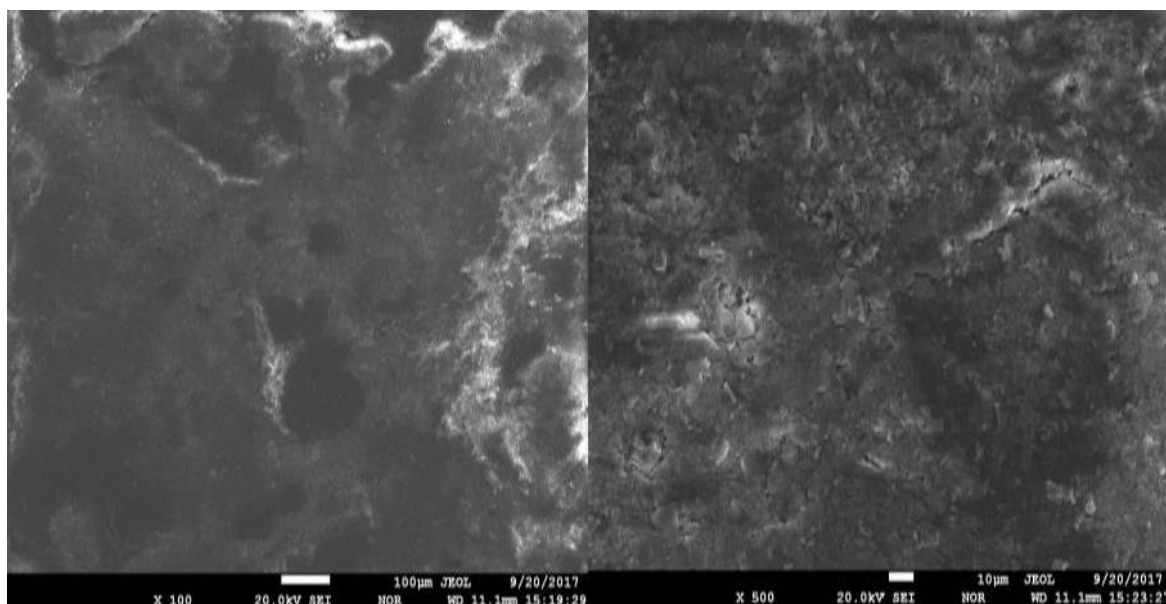


Рисунок 37 - Микроскопическая структура крада. Изображение в обратно рассеянных электронах с увеличением x100

Присутствие большего количества кремнезема в краде обусловлено тем, что растворимой формой кремнезема является его мономер, содержащий только один атом кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$. При более высоких концентрациях монокремниевая кислота сначала образует кремниевые кислоты с низким молекулярным весом с диаметрами менее 50Å, а затем полимерные разновидности с более высоким молекулярным весом в виде коллоидных частиц с диаметрами более 50Å. Взаимная конденсация мономера и низкомолекулярных полимеров кремнезема приводит к образованию новых мелких зародышеобразующих частиц. Кремнезем также осаждается на них до тех пор, пока не восстановятся пересыщенные. Из-за этого процесса во время выщелачивания и экстракции образуются коллоидные частицы кремнезема, которые, в свою очередь, способны агрегировать, образуя гель с развитой внутренней поверхностью, содержащей группы SiOH . Таким образом, образуются «гидратированные» формы кремнезема, и очень медленное осаждение приводит к образованию кварца. Установлено, что скорость поликонденсации кремнезема сильно зависит от pH системы, минимальное значение скорости поликонденсации соответствует области pH 2-3, при pH ниже 2-3 реакцию ускоряют ионы H^+ , а при pH выше 2-3 - ионы OH^- .

Присутствие в составе крада окси- и гидратных соединений алюминия и магния связано со способностью их хемосорбции на поверхности кремнезема.

Монокремниевая кислота также в зависимости от pH среды способна в возрастающей степени связываться с ионами металлов, что объясняет причину присутствия в краде меди и железа. Во всех образцах присутствует гипс. В результате образуется густая, вязкая и трудноразделимая суспензия, что напрямую влияет на извлечение меди.

Органические соединения могут либо ингибировать растворение, покрывая поверхность кремнезема прочно адсорбируемой пленкой, либо

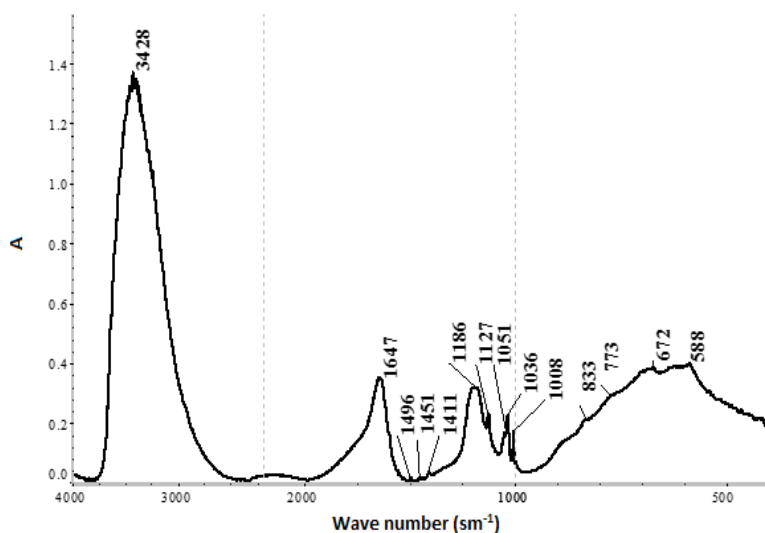
ускорять его, связывая мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$, находящийся в равновесии с поверхностью, в растворимый комплекс.

Присутствие значительного количества экстрагента в краде можно объяснить тем, что оксиксисмы способны образовывать хелатную связь с атомом кремния или водородную связь с группами $\text{Si}(\text{OH})_4$ и SiOH в поликремниевой кислоте.

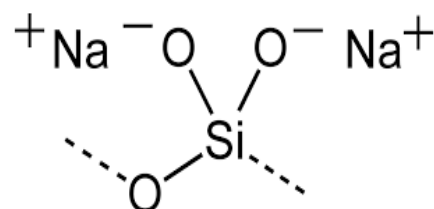
Для подавления кашеобразной взвеси были проведены расширенные эксперименты по экстракции меди экстрагентом ACCORGA5640 с использованием реагента ACCORGA CR60. Как показали результаты, уменьшение образования крада заметно уже при его добавлении в количестве 1 ppm CR 60, образование крада снижается до 18-25%.

В составе экстрагирующей смеси - экстрагента ACCORGA 5640 и крадоподавителя, имеется наличие полос поглощения воды $\nu(\text{OH})$ - 3428 см^{-1} , δHOH - 1647 см^{-1} , сульфат-иона RSO_2O^- - 1186, 1127, 1051, 1036, 1008, 672, 588 см^{-1} и соединений типа поли (4-стиролсульфоната натрия) - 1496, 1451, 1411, 1186, 1127, 1036, 1008, 833, 773, 672, 588 см^{-1} , [29, с. 35, ; 31, с. 105; 32, с. 97].

Структура смеси имеет следующий спектр ИК: в составе имеется полинатрий 4-стиролсульфонат по своим свойствам относится к катионообменным полиэлектролитам, образующим растворимое соединение – силикат натрия, рисунок 38а и 38б. Образование этого соединения нарушает полимеризацию кремниевой кислоты, тем самым приводя к превращению твердых веществ в растворимые формы, рисунок 38б, [29, с. 139, ; 31, с. 109; 32, с. 99].



а) ИК спектр экстрагирующей смеси



б) Образование силиката натрия

Рисунок 38 – ИК спектр экстрагирующей смеси и образование силиката натрия

Результаты процесса извлечения меди различными экстрагентами с добавкой CR 60 для снижения образования крадов представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Извлечение меди из раствора PLS с добавлением реагента CR 60

Экстрагент	О:А	Объем рафината, см ³	Объем экстракта, см ³	Концентрация меди в рафинате, г/дм ³	Экстракция в экстракт, %
LIX 984 N	1:2	82	43	1,250	-
ACORGA M 5774	1:2	82	43	1,060	15
ACORGA M 5640	1:2	82	43	0,947	24

Как видно из таблицы 29, наилучший показатель по извлечению меди в экстракт соответствует экстрагенту ACORGA M5640 и составляет 24%, за ним следует ACORGA M5774 -15%. При этом добавка CR60 снижает образование крада до 25 %.

Выводы по разделу 3

Использование реагента ACORGA CR60 в количестве 5 см³ в продуктивном серноокислом растворе перед подачей его на операцию жидкостной экстракции приводит к существенному снижению образования межфазного крада.

Определены оптимальные технологические параметры процесса экстракции: соотношение О:А = 1:2, температура 20-25 °С, объем добавки CR60 - 5 см³, продолжительность процесса 5 минут, время отстаивания фаз 1 сутки. В качестве экстрагента используют ACORGA M5774 (10 об. %, разбавитель - керосин). Рекомендуется проводить противоточную экстракцию, количество стадий 2 - 3.

Установлен механизм влияния присадки в виде серно-солянокислого-гептановой смеси с экстрагентом M5640 и ПАВ на образование крада при экстракции меди экстрагентами.

В целях подавления образования третьей фазы – крада, в виде кремнистых образований, использовались в качестве присадки серно-солянокислого-гептановые смеси. Результаты показывают, что добавка смеси в виде серно-солянокислой-гептановой смеси при концентрации 5-10 ppm к продуктивному раствору при экстракции меди с 10 % экстрагентом Acorga 5640 приводит к увеличению степени экстракции на 1,18 % и уменьшению объема крада и времени расслоения фаз (в 3,2 и 2,3 раза соответственно).

Углубленными исследованиями установлено, что разработанная смесь реагентов в виде серно-солянокислой-гептановой смеси, состоящей из в виде экстрагента Acorga 5640, крадоподавляющей присадки и Acorga CR60 наблюдается минимальный перенос силикатных соединений из раствора в электролит – 4,4 %, перенос железа при этом составляет 4,5 %, снижение крада происходит в 3,2 раза по сравнению с экспериментами без крадоподавляющей смеси и присадки.

4 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТОГАЙ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

4.1 Изучение химического состава продуктивных растворов

Объектом исследований при проведении процессов экстракции меди с применением различных экстрагентов служил продуктивный медьсодержащий сернокислый раствор (далее PLS от английского словосочетания Pregnant Leach Solution), который получен при переработке руды месторождения Актогай.

Перед проведением исследований исходный сернокислый раствор предварительно отфильтровали. Фильтрацию осуществляли с использованием вакуумного насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера через три слоя бумажного фильтра маркировки «красная лента».

Методы анализа. Количественное содержание основных элементов в рассолах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300DV и пламенном фотометре PFP 7 (Jenway, Англия).

Инфракрасные спектры поглощения снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370» в диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ 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 $\alpha\text{-Cu}$, 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).

Отфильтровано 5 дм^3 представительной партии продуктивного раствора, цвет - зеленоватый (болотный) с определенным специфическим запахом, pH раствора $\sim 1,7$. Фильтрация шла медленно. Очищенные растворы собирались в отдельную емкость для изучения их химического и вещественного составов и проведения дальнейших исследований.

Результаты химического анализа пробы продуктивного раствора представлены в таблице 30.

Как видно из таблицы 1, концентрация меди в растворе составляет, г/дм^3 : 1,25, а серной кислоты 2,22. Концентрация алюминия, магния, общего железа, кальция и фосфора - 29,1, 12,98, 4,23, 0,69 и 0,55 г/дм^3 , соответственно. Кроме

этих элементов в растворе присутствует и кремний, его концентрация составляет 0,51 г/дм³. Остальные элементы имеют достаточно низкое содержание, содержание V 0,021 г/дм³.

Таблица 30 – Химический состав исходного раствора, г/дм³

Cu	Fe _{общ.}	Mo	Mn	Zn	Al	Ca	Mg
1,25	4,23	-	1,47	0,16	29,10	0,69	12,98
Si	Co	Ni	V	Cd	P	Pb	H ₂ SO ₄
0,51	0,033	0,007	0,021	0,0017	0,55	0,02	2,22

Рентгенофлуоресцентным методом анализа (XRF) в работе [23, с.17] исследован твердый остаток, полученный после выпаривания продуктивного сернокислого раствора до влажных солей, с целью установления вещественного состава. В таблице 31 представлены результаты XRF анализа твердого остатка.

Таблица 31 - Содержание элементов в твердом остатке [23, с.17]

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O	59,394	Ti	0,067
Na	0,346	V	0,008
Mg	3,818	Mn	0,386
Al	4,883	Fe	5,048
Si	0,304	Co	0,014
P	0,296	Ni	0,016
S	14,984	Cu	0,746
Cl	0,263	Zn	0,073
K	0,019	Y	0,004
Ca	0,114	Th	0,013

Согласно данным таблицы 31 в остатке содержится в достаточном количестве, %: алюминий 4,9, магний 3,8 и железо 5,1. Содержание серы составляет ~ 15 %, что, очевидно, связано с наличием в растворе сульфатов металлов. Наличие SO₄²⁻ -группы подтверждается ИКС анализом пробы продуктивного раствора [59,60] (рисунок 1).

В спектре (рисунок 1) наблюдаются полосы поглощения воды $\nu(\text{OH})$ 3368 см⁻¹, $\delta(\text{HOH})$ 1647 см⁻¹. Группа SO₄²⁻ - 1108, 979, 671 и 620 см⁻¹ - [61]. Полоса с максимумом при волновом числе 698 см⁻¹ попадает в диапазон проявления деформационных колебаний Me-O-H [62].

Наличие деформационных колебаний Me-O-H говорит о том, что соли алюминия и железа в водных растворах подвержены гидролизу. Ион алюминия в водном растворе гидратирован, то есть притягивает отрицательные концы молекул воды и прочно связывает несколько молекул воды, удерживая их около

себя с образованием гексагидрата состава $Al(OH)_6^{3+}$, в котором шесть молекул воды октаэдрически расположены вокруг иона алюминия [63].

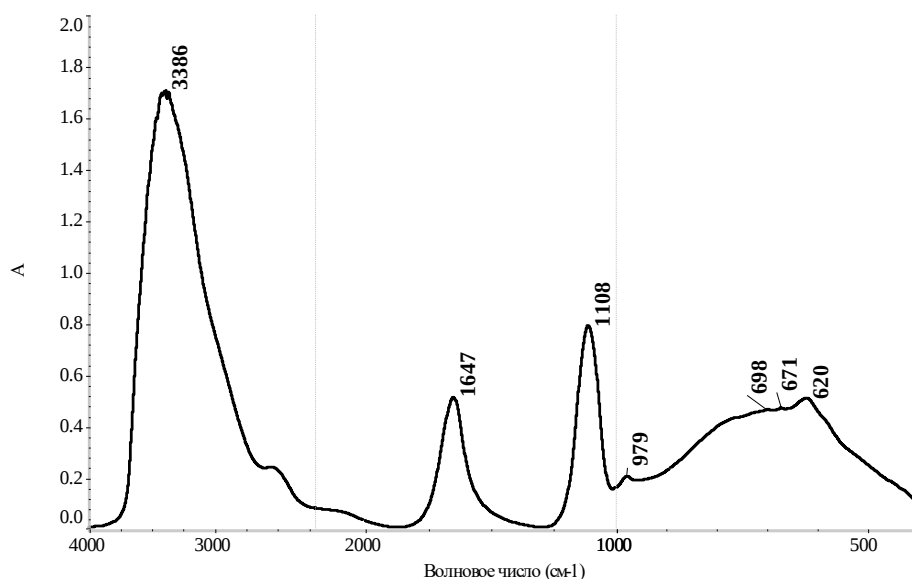
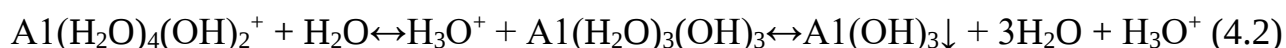
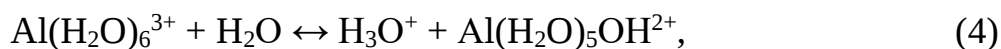


Рисунок 39 - ИК-спектр продуктивного медьсодержащего сернокислого раствора

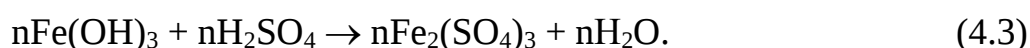
Гидролиз солей алюминия протекает по следующим уравнениям:



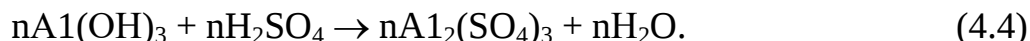
В процессе гидролиза гидратированные ионы алюминия теряют протоны, образуя последовательные гидроксо-комплексы. Когда последний нейтральный комплекс теряет воду, образуется нерастворимый гидроксид $Al(OH)_3$. Комплексные ионы $Al(H_2O)_5OH^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ остаются в растворе, тогда как гидроксид $Al(OH)_3$ осаждается сразу после своего образования. Осаждение происходит при значениях $pH > 3$ [60, с.92].

В сернокислых растворах при гидролизе образуются основные соли алюминия – это $Al(OH)(SO_4)$ и $(Al(OH)_2)_2(SO_4)$, которые способствуют осаждению из растворов гидроксидов железа, представляющих собой более слабое основание, чем гидроксид алюминия.

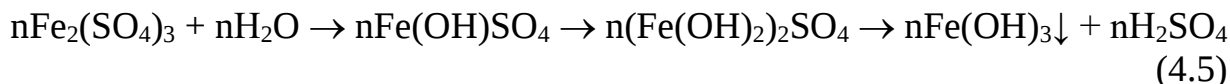
Следует отметить [61, с.36], что растворы сульфатов железа (III) также подвержены гидролизу при недостатке кислоты и с повышением температуры, чему способствует увеличение концентрации гидроксильных ионов за счет диссоциации воды в этих условиях:



При малом содержании железа параллельно с реакцией (4.3) протекает реакция (5):

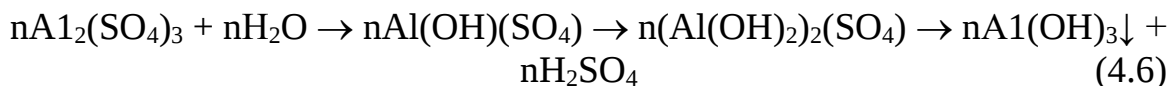


Когда скорость реакции достигает максимума, начинается выпадение из раствора гидроксида железа частично за счет коагуляции и в большей степени из-за гидролиза сульфата железа [61, с.15]:



с одновременной интенсификацией реакции (4.6).

При недостатке кислоты и повышенной температуре одновременно протекает гидролиз сульфата алюминия:



Поскольку сульфат железа (III) гидролизруется легче, чем сульфат алюминия, железо осаждается в виде гидроксида или в виде сильноосновного сульфата, уменьшая при этом общее содержание железа в растворе.

На основании результатов химического, ИК-спектроскопического и XRF методов анализа можно сделать вывод о том, что в продуктивном растворе присутствуют кроме сульфатов и силикаты алюминия, магния, железа и кальция. Силикаты - это не что иное, как крадообразующие составляющие. Однако содержание кремния в твердом остатке составляет ~0,3 %. Поэтому крадообразующими компонентами могут являться и нерастворимые гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые образуются в исходном сернокислом растворе за счет гидролиза солей этих металлов.

Следующий этап исследований - определение оптимального экстрагента для подавления крадообразования в процессе экстракции меди различными классами экстрагентов: кетоксимом, производным от кетонов и альдоксимами - производными от альдегидов.

4.2 Определение оптимального экстрагента для подавления крадообразования

Выбор того или иного экстрагента в процессе экстракции во многом зависит от их экстракционной способности и исходной концентрации металла в технологических растворах.

Другими важными параметрами для эффективной эксплуатации экстракционной технологии является низкая растворимость экстрагента в водной фазе, его химическая устойчивость в рабочих условиях, что обеспечивает

низкие потери экстрагента, обладание допустимыми значениями температуры вспышки (для соответствия требованиям пожарной безопасности производства) и вязкости экстракта (для обеспечения эффективного расслаивания фаз), а также коммерческая доступность реагентов (ценовая и логистическая).

Методика проведения эксперимента. Эксперименты по экстракции проводили при комнатной температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Регулировка и постоянство температуры обеспечивалось термостатом LOIP-105A. Соотношение объемов фаз органической и водной изучали в диапазоне $1:2 \div 10$, с шагом 2; время контакта фаз, установленное на основании временной зависимости коэффициента распределения меди (D_{Cu}) – 5 мин. Для проведения процесса экстракции использовали обычные делительные воронки. Разделение фаз осуществлялось отстаиванием. Перед отбором проб на анализ водные растворы после экстракции отфильтровывали через бумажный фильтр маркировки «красная лента». Перемешивание фаз осуществляли механически. Полученные растворы в зависимости от поставленной задачи анализировали на содержание меди.

4.2.1 Выбор экстрагента для снижения крадообразования в процессе экстракции меди из сернокислых растворов

В качестве реагентов для экстракции меди из кислых выщелачивающих растворов получили коммерческое признание два класса экстрагентов: кетоксимы и альдоксимы [60, с.19]. При проведении исследований по выявлению оптимального экстрагента применяли химически чистые LIX 984N, ACORGA M5774 и ACORGA M5640. Как правило, объемное соотношение экстрагента и разбавителя составляет $10\text{--}20 \div 80\text{--}90\%$ [60, с.21].

В качестве разбавителя использовали алифатический керосин. Органическая фаза представляла собой раствор 10 об. % исследуемых экстрагентов в керосине, предварительно очищенном по методике [61, с.26].

Экстрагент LIX 984N является кетоксимом, производным от кетона (рисунок 40).

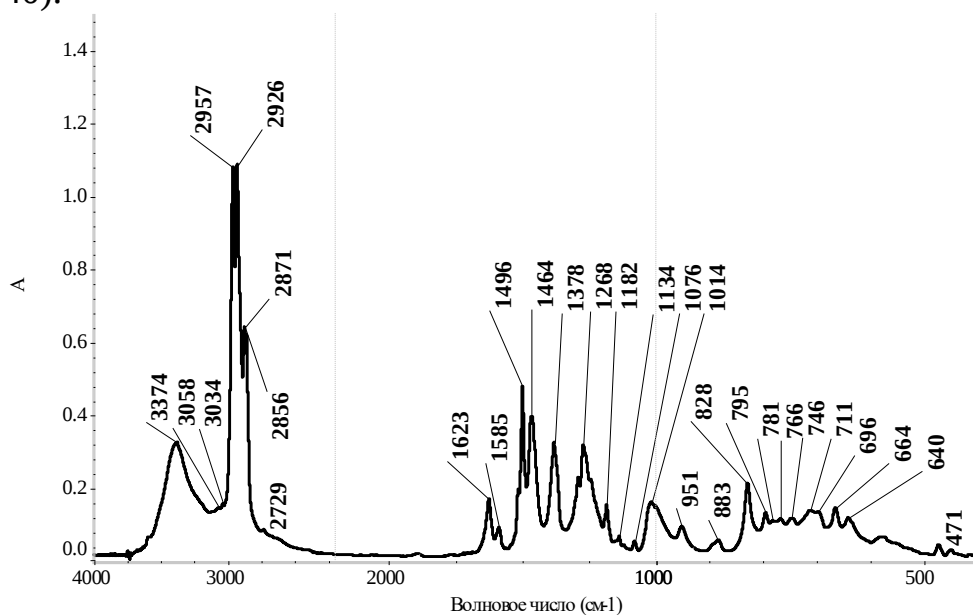


Рисунок 40 - ИК-спектр экстрагента LIX 984N

В ИК-спектре экстрагента LIX 984N (рисунок 40) наблюдаются полосы валентных колебаний С—Н алифатических углеводородов 2957, 2926, 2871, 2856 см^{-1} , деформационные колебания алифатических углеводородов $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$ – 1464, 1378 см^{-1} [61, с.29]. Валентное колебание $\nu(\text{OH})$ – 3374 см^{-1} [60, с.; 29, с.36].

Валентные колебания С—Н в ароматических соединениях 3058, 3034 см^{-1} [60, с.26; 60, с.29]. Полосы при волновых числах 1623, 1585, 1496 см^{-1} попадают в диапазон проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [60, с.36; 61, с.39]. В интервале 1400-1000 см^{-1} проявляются колебания группы С—О—Н. Полоса при волновом числе 1268 см^{-1} попадает в диапазон проявления колебаний —С—N— в соединениях типа: ArNHR [61, с.65].

Полосы при 828, 795, 781, 766, 746, 711, 696, 664 см^{-1} попадают в область проявления внеплоскостных деформационных колебаний СН ароматических соединений [60, с.69; 60, с.75]. В диапазоне 650 - 250 см^{-1} полосы замещающих групп производных бензола [60, с.78].

Экстрагенты компании «Solvay» ACORGA M5774 и ACORGA M5640 (производитель Sytec, Бельгия/США) представляют собой модифицированные альдоксимы. Эти экстрагенты хорошо зарекомендовали себя в медной отрасли и используются на крупнейших медных рудниках мира.

На рисунке 3 представлен ИК-спектр ACORGA M5774, как один из представителей, модифицированных альдоксимов (5-нонил салицилальдоксим).

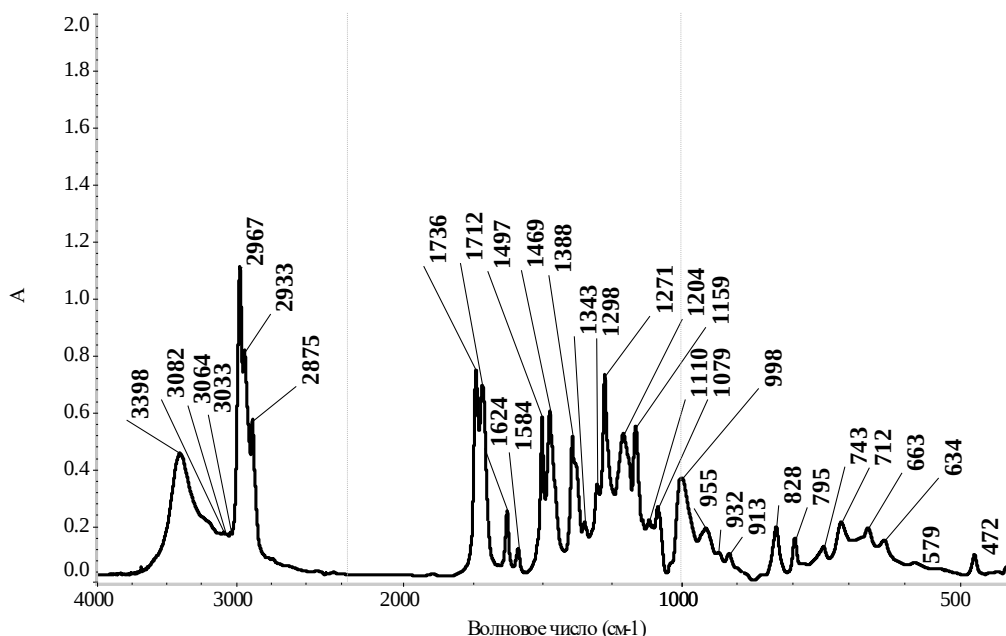


Рисунок 41 - ИК-спектр экстрагента Acorga M5774

В ИК-спектре экстрагента ACORGA M5774 (рисунок 40) наблюдаются В ИК-спектре экстрагента ACORGA M5774 (рисунок 40) наблюдаются аналогичные полосы, характерные для LIX 984N (рисунок 41), лишь с той разницей, что они незначительно сдвинуты в высокочастотную область. Так,

например, полосы валентных колебаний С–Н алифатических углеводородов – 2967, 2933, 2875 см⁻¹, деформационные колебания алифатических углеводородов $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$ – 1469, 1388 см⁻¹ [54, с.36]. Валентное колебание $\nu(\text{OH})$ – 3398 см⁻¹ [54, с.38; 54, с.39]. Валентные колебания С–Н в ароматических соединениях 3082, 3064, 3033 см⁻¹ [54, с.42; 54, с.45]. Полосы при волновых числах 1624, 1584, 1497 см⁻¹ попадают в диапазон проявления валентных колебаний С=С ароматических колец и валентных колебаний связи С=N азометиновой группы оксимов [54, с.49-56].

Отличительной особенностью ИК-спектра экстрагента ACORGA M5774 (рисунок 3) является наличие валентного колебания карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$ – 1736, 1712 см⁻¹ [54, с.59-69]. В интервале 1400-1000 см⁻¹ проявляются колебания группы С–О–Н [54, с.69]. Полоса при волновом числе 1271 см⁻¹ попадает и в диапазон проявления колебаний –С–N– в соединениях типа: ArNHR [54, с. 71]. Полосы при 828, 795, 743, 712, 663 см⁻¹ попадают в область проявления внеплоскостных деформационных колебаний СН ароматических соединений [54, с.63; 29, с.69]. В диапазоне от 650 до 250 см⁻¹ полосы замещающих групп производных бензола [54, с.78].

Выбор оптимального экстрагента изучали на продуктивном серноокислом растворе, содержащем, г/дм³: 1,25 Cu и 2,22 H₂SO₄. Показатели экстракции меди разного класса экстрагентами и при различных соотношениях О:В из промышленного раствора представлены в таблице 32. Численный разброс значений является следствием погрешности методик определения и человеческого фактора.

Таблица 32 – Влияние различных классов экстрагентов и соотношения фаз О:В на образование крадов и извлечение меди из продуктивного раствора

№ пп	Вид экстрагента	О:В	Содержание Cu в рафинате, г/дм ³	Извлечение, %		Примечание
				рафина т	экстра кт	
1	2	3	4	5	6	7
1	LIX 984N	1:2	0,645	51,6	48,40	Рафинат после фильтрации прозрачный, желтого цвета с коричневым оттенком. Время разделения фаз 5 мин.
2		1:4	1,250	100,0	-	Рафинат темно-коричневого цвета, мутный. В органической фазе наблюдается осадок (крад). Время разделения фаз 5 мин.

Продолжение таблицы 32

1	2	3	4	5	6	7
3		1:6	1,250	100,0	-	Разделение фаз не четкое. Рафинат мутный. После фильтрации цвет рафината коричневый и прозрачный. В органической фазе наблюдается осадок.
4		1:8	1,250	100,0	-	Разделение фаз занимает длительное время. Рафинат очень мутный. Фильтруется медленнее, чем предыдущая проба. В органической фазе наблюдается осадок. Осадок очень-очень мелко дисперсный: при фильтрации органической фазы проскакивает через фильтр.
5		1:1 0	1,083	86,64	13,36	Разделение фаз идет медленно. После фильтрации рафинат прозрачный, темно-коричневого цвета. В органической фазе присутствует осадок.
6	ACORGA M5774	1:2	0,412	32,96	67,04	Рафинат прозрачный, коричневого цвета. В органике присутствует осадок болотного цвета Время разделения фаз 5 мин.
7		1:4	1,032	82,56	17,44	-“-“- После фильтрации цвет рафината темно-коричневый с зеленоватым оттенком.
8		1:6	1,250	100,0	-	-“-“- После фильтрации цвет рафината темно-коричневый с зеленоватым оттенком.

Продолжение таблицы 32

1	2	3	4	5	6	7
9		1:8	1,250	100,0	-	Разделение фаз происходит быстро. Рафинат отфильтровали, его цвет темно-зеленый. В этой пробе осадок не образовался.
10		1:1 0	1,250	100,0	-	Фазы хорошо делятся. Рафинат коричневатозеленоватого цвета. В органической фазе наблюдается осадок.
11	ACORGA M5640	1:2	0,568	45,44	54,56	Время разделения фаз 1 сут. Фильтрация идет нормально. Рафинат прозрачный, коричневого цвета с зеленоватым оттенком. Осадок запутался в органике и размазлся по стенке делительной воронки.
12		1:4	1,250	100,0	-	Разделение фаз идет долго. Рафинат мутный. После фильтрации цвет рафината темно-коричневый. Осадок запутался в органике, размазлся по стенке делительной воронки
13		1:6	1,250	100,0	-	Разделение фаз идет долго. Рафинат мутный, отфильтровала. Цвет рафината темно-коричневый. Осадок запутался в органике, размазлся по стенке делительной воронки
14		1:8	1,250	100,0	-	Рафинат после фильтрации темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком,

Продолжение таблицы 32

1	2	3	4	5	6	7
						чистый. В этой пробе осадка очень мало.
15		1:1 0	1,250	100,0	-	Рафинат после фильтрации темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком, чистый.

Как видно из таблицы 32, при экстракции меди кетоксимом LIX 984N и альдоксимами ACORGA M5774 и M5640 из продуктивного раствора при соотношении фаз О:В = 1:2 степень извлечения меди в экстракт составила от 48,4 % для LIX 984N, ~67 и ~55 % для ACORGA M5774 и M5640, соответственно. Увеличение соотношения О:В в сторону водной фазы при экстракции ведет к значительному снижению степени извлечения меди, которая может достигать при использовании LIX 984N 13,36 %. Для экстрагента ACORGA M5774 уже при О:В = 1:4 извлечение в экстракт уменьшается до 17,44 %.

Визуальный анализ за процессом экстракции меди позволил сделать ряд выводов по применению LIX 984N, ACORGA M5774 и ACORGA M5640. Следует отметить, что данный процесс характеризуется образованием трех фаз: рафинат, экстракт и крады, которые в виде отдельной фазы концентрируются в экстракте.

Относительно экстрагента LIX 984N. При соотношении О:В 1:2 и 1:4 происходит быстрое разделение фаз. Далее разделение затрудняется и требует длительного времени отстаивания, около 1 суток. Начиная от 1:2 до 1:10 происходит постепенное увеличение образующихся крадов с одновременным их захватом органической фазой. Крады первоначально размазываются по стенкам делительной воронки, а затем более плотно оседают на ее дно.

При использовании экстрагента ACORGA M5774 независимо от соотношения О:В фазы делятся быстро, процесс крадообразования аналогичен предыдущему. Однако с увеличением О:В количество крадов в органике уменьшается, так при О:В 1:10 осадка образуется совсем мало.

Экстрагент ACORGA M5640 проявляет себя совсем иначе. Начиная с О:В 1:2 разделение фаз уже затруднительно, процесс крадообразования протекает аналогично, как при использовании LIX 984N.

Однако следует отметить тот факт, что поведение рассматриваемых экстрагентов при О:В=1:8 отличается. На гистограмме (рисунок 4) представлена зависимость занимаемого объема фаз от соотношения О:В для исследуемых экстрагентов.

В случае ACORGA M5774 при этом же соотношении осадок вообще не образуется (рисунок 4 б), а при использовании Acorga M5640 осадка образуется очень мало (рисунок 4 в).

Кроме того визуальные наблюдения показали, что с увеличением О:В от 1:1 до 1:10 цвет рафината имеет коричневый или темно-коричневый оттенок. Согласно литературным данным [62, с.14], при более высоких значениях pH раствор желтеет из-за гидролиза, а если pH выше 2-3, происходит дальнейшая конденсация и начинается образование коллоидных гелей, и в конечном итоге образуется красновато-коричневый осадок гидратированного оксида железа (III).

Таким образом, на основании полученных результатов, экстрагенты можно расположить в следующий ряд по их способности к снижению крадообразования:

$$\text{ACORGA M5774} > \text{LIX 984N} > \text{ACORGA M5640} \quad (4.7)$$

Наилучшие данные показал экстрагент ACORGA M5774, далее LIX 984N и затем ACORGA M5640.

Дальнейшие исследования посвящены изучению вещественного состава крадов, которые образуются в объеме органической фазы в процессе экстракции изученными экстрагентами.

4.2.2 Изучение вещественного состава крадов

После проведения экстракции крады были собраны в отдельную емкость, отфильтрованы и высушены при 105 °С. Далее пробу крадов исследовали химическим, рентгенофазовым и ИК спектроскопическим методами анализа.

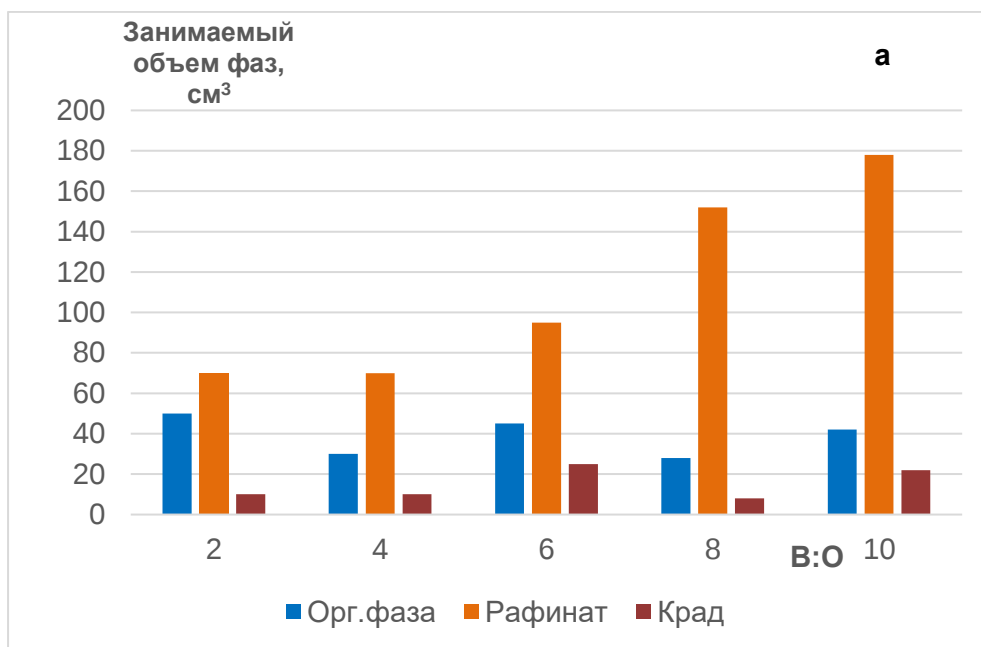
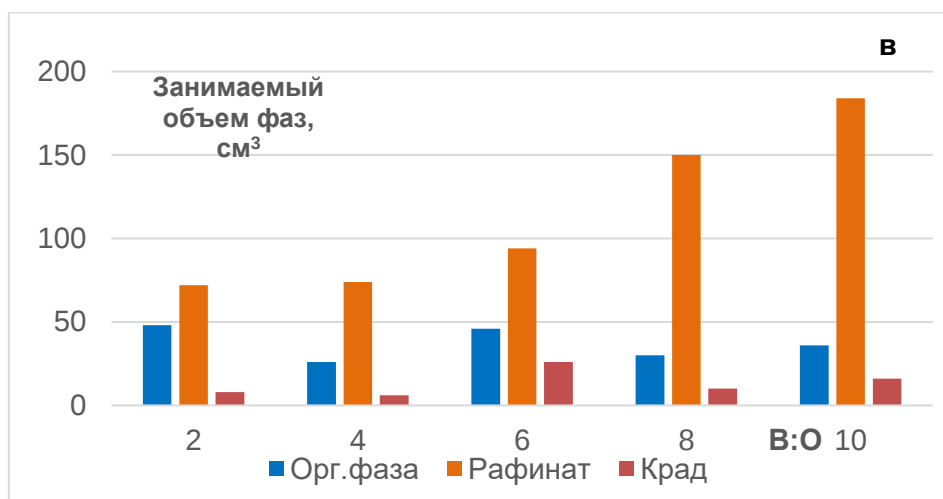
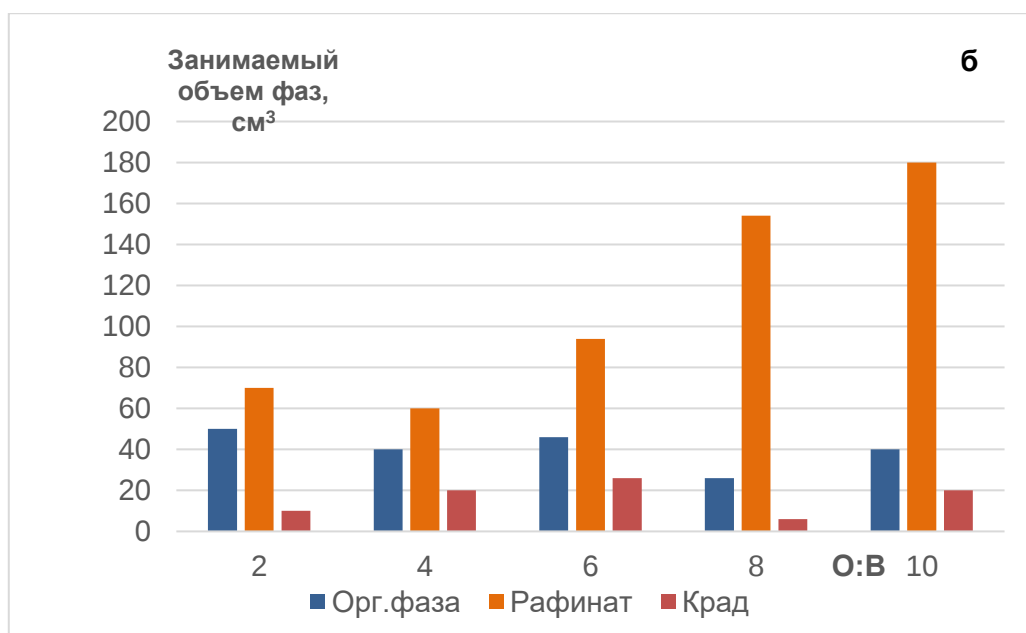


Рисунок 42 – Распределение фаз после проведения процесса экстракции с применением различных экстрагентов, лист 1



а - LIX 984N, б - ACORGA M5774 и в - ACORGA M5640

Рисунок 42 – лист 2

Химический анализ пробы крадов представлен в таблице 33.

Таблица 33 - Состав крадов, %

Cu	Fe _{общ.}	Mo	Mn	Zn	Al	Ca	Mg
0,13	2,31	-	0,078	-	2,13	3,13	2,02
Si	Co	Ni	V	Cd	Sb	Cd	As
17,58	-	3,13	0,002	0,002	0,05	0,52	0,36

Как видно из таблицы 33, содержание основных компонентов в крадах составляет, %: кремния 17,58, никеля 3,13, общего железа 2,31, алюминия 2,14 и

магния 2,023 и т.д. Остальные элементы имеют достаточно низкое содержание до 1 %.

В таблица 34 представлены результаты рентгенофазового метода анализа.

Таблица 34 – Фазовый состав крадов

Наименование	Формула	S-Q, %
Алуноген	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_5$	28,3
Кварц, syn	SiO_2	28,1
Феррогексагидрит	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	19,68
Гидрат сульфита магния	$\text{MgSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,3
Науякасит	$\text{Na}_6\text{FeAl}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$	7,69
Оксид кремния	$(\text{SiO}_2)_{32}$	3,9
Силицид ванадия	VSi_2	0,02
Диоптаз	$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,01
Примечание: Приведенные результаты фазового анализа относятся к кристаллической части исследуемого образца.		

Как видно из таблицы 34, в пробе крадов преобладают два соединения: алуноген $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_5$ 28,3 % и кварц SiO_2 28,1%. Возможно, что кварц попадает в крады из продуктивного раствора, полученного при выщелачивании медной руды. Так, в работе [11, с. 99; 12 с.36] установлено, что на операции промывки экстракта при экстракционном извлечении урана выделяются крады, которые состоят из кремнезема (кварца) и неорганических сульфатов. Серноокислые растворы от выщелачивания сырья содержат твердые частицы руды и при перекачке растворов насосами происходит их дополнительное истирание на более мелкие частицы, так взвесь попадает на операцию экстракции.

В крадах присутствует в незначительном количестве соединение нуюкасит 7,6 %, которое представляет сложный силикат железа и алюминия с натрием и оксид кремния переменного состава 3,9 %.

ИК-спектроскопический анализ пробы крадов показал (рисунок 5), что в ней присутствуют наиболее интенсивные полосы, которые относятся к метиленовым (CH_2) и метильным (CH_3) группам алифатических углеводородов: валентные колебания $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ - 2955, 2924, 2870, 2855 cm^{-1} , деформационные колебания $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ - 1459, 1377 cm^{-1} , $\rho(\text{CH}_2)$ - 722 cm^{-1} (маятниковые колебания) [54, с.45]. Полосы при волновых числах 1647, 1611, 1542 cm^{-1} попадают в диапазон проявления валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец и валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ азометиновой группы оксимов [54, с.70; 52, с.63]. В интервале 1400-1000 cm^{-1} проявляются колебания группы $\text{C}-\text{O}-\text{N}$. Полосы при 828, 794, 775 cm^{-1} попадают в область проявления внеплоскостных деформационных колебаний CH ароматических соединений [54, с.36; 52, с.69].

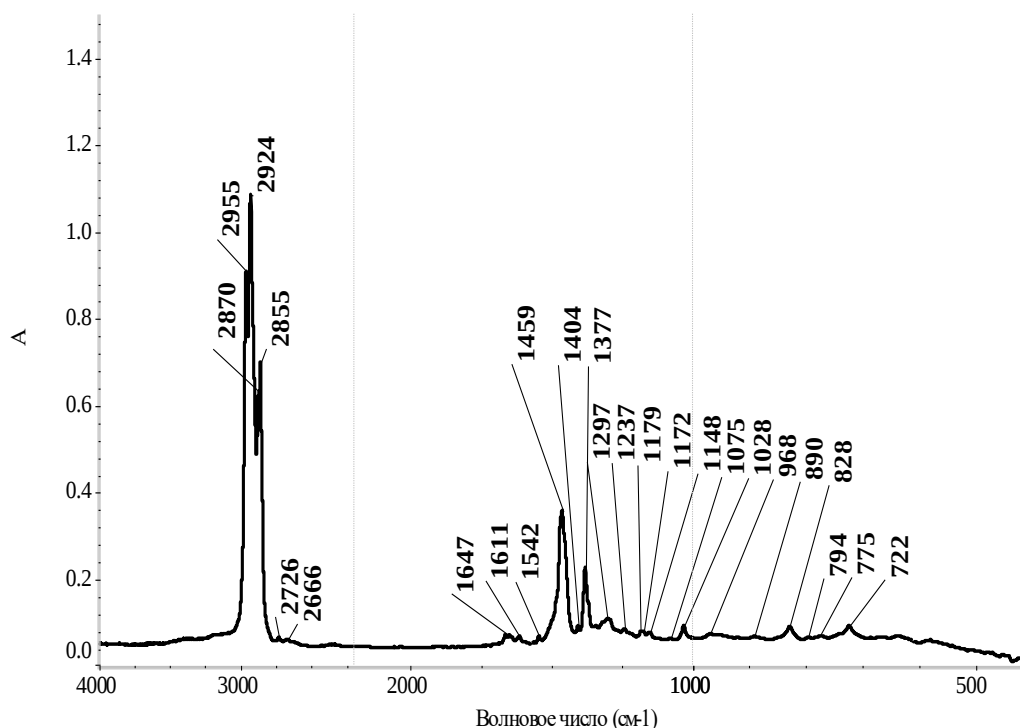


Рисунок 43 - ИК-спектр объединенной пробы крадов

В пробе, присутствует керосин – 2955, 2924, 2870, 2855, 2754, 2666, 1459, 1377, 1172, 968, 890, 775 cm^{-1} [56, с.87].

Анализ данных ИК-спектроскопического анализа подтверждает тот факт, что на операции экстракции меди образование крадов приводит к потере экстрагента.

Таким образом, можно сделать следующий вывод, что в большинстве случаев основными компонентами крадов являются:

- кремнекислота, содержащаяся в растворах в виде коллоидных частиц, она не может быть выделена даже тщательным фильтрованием, и неорганические сульфаты;
- твердые соединения, присутствующие в водных растворах: рудный материал, окиси и гидроокиси металлов и т.п.
- присутствие ванадия и марганца в ИК-спектрах также фиксируется, следовательно, термодинамический анализ подтвержден ИК спектроскопией с точки зрения присутствия ванадия в системе $\text{Cu-H}_2\text{O-S}$ и образования ванадиевых и марганцевых соединений и связей.

Следующий этап исследований - изучение альтернативных режимов, способствующих подавлению крадообразования в процессе экстракции меди, с использованием добавки CR 60.

4.3 Изучение физическо-химического состава присадки CR60 и проработка альтернативных реагентных режимов, способствующих подавлению образования межфазного отхода (крада) и уменьшению уноса органических капель вместе с водным раствором (рафинат)

4.3.1 Изучение физическо-химического состава присадки CR 60

Реагент компании «Solvay» серии ACORGA® CR60 (производитель Sytec, Бельгия/США) используется в промышленных масштабах на многих заводах Северной и Латинской Америки, а также на производствах, например, в Демократической Республике Конго.

Как показано в статье [57, с.18] основное преимущество ACORGA CR60 (далее присадка) это снижение образования крада в отстойниках, тем самым увеличение объема для потоков продуктивных сернокислых растворов (PLS) и органики, что напрямую ведет к увеличению производительности заводов. В дополнении, как известно процесс жидкостной экстракции в присутствии диоксида кремния в растворах PLS затрудняется, но с добавкой реагента ACORGA CR60 наблюдается стабильная работа процесса.

Присадку CR60 проанализировали ИК-спектроскопическим методом анализа (рисунок 44).

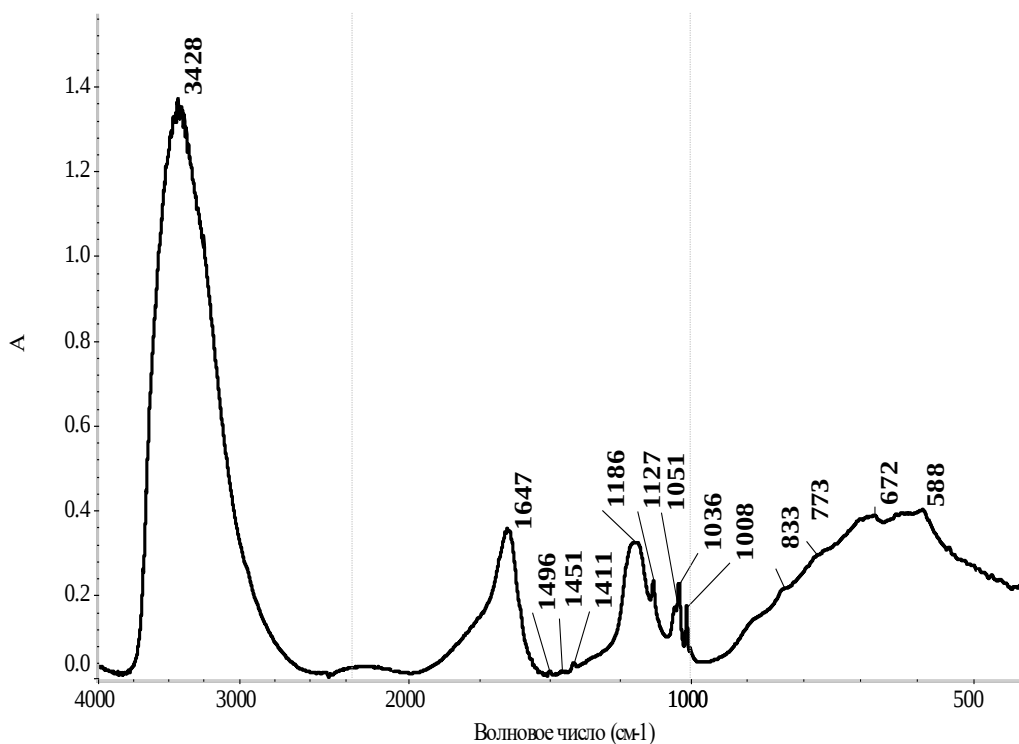


Рисунок 44 – ИК-спектр присадки

В спектре наблюдаются полосы поглощения воды $\nu(\text{OH})$ – 3428 см^{-1} , $\delta(\text{HOH})$ – 1647 см^{-1} [52, с.36; 54, с.39]. Ион сульфоната RSO_2O^- – $1186, 1127, 1051, 1036, 1008, 672, 588 \text{ см}^{-1}$ [58, с.36]. Присутствует соединение типа поли(4-стиролсульфонат натрия) – $1496, 1451, 1411, 1186, 1127, 1036, 1008, 833, 773, 672, 588 \text{ см}^{-1}$ [59, с.36].

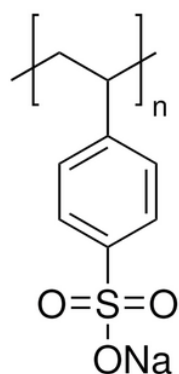


Рисунок 45 – Структурная формула поли(4-стиролсульфонат натрия)

Структурная формула соединения поли(4-стиролсульфонат натрия) представлена на рисунке 45, его химическая формула имеет следующий вид $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_n$.

Поли(4-стиролсульфонат натрия) - это мономерный полимер. Сульфонат-ион содержит функциональную группу $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$. Общая формула RSO_2O^- , где R – радикал. Широкое применение нашли соли сульфокислот - сульфонаты щелочных металлов (главным образом алкилсульфонаты натрия) как поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Таким образом, присадка ACORGA CR60 представляет собой поверхностно-активное вещество, поэтому в дальнейшем представляло интерес изучить процесс снижения крадообразования с использованием реагента CR60.

4.3.2 Изучение процесса экстракции меди различными экстрагентами в присутствии присадки CR 60 для снижения образования крадов

Для проведения экспериментов по экстракции меди использовали экстрагенты LIX 984 N, ACORGA M5774 и ACORGA M5640 – 10 об. % с добавлением в каждый присадки CR60 в количестве 5 см^3 . Методика проведения исследований представлена в разделе 2 (пп.2.1).

Полученные в ходе исследований результаты представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Экстракция раствора PLS с добавлением присадки CR 60

Название экстрагента	О:В	Объем рафината, см^3	Объем экстракта, см^3	Концентрация Cu в рафинате, г/дм^3	Извлечение Cu, в экстракт, %
LIX 984 N	1:2	82	43	1,250	-
ACORGA M 5774	1:2	82	43	1,060	15
ACORGA M 5640	1:2	82	43	0,947	24
Примечание: численный разброс значений является следствием погрешности методик определения и человеческого фактора.					

Как видно из таблицы 35, наилучший показатель по извлечению меди в экстракт соответствует экстрагенту ACORGA M5640 и составляет 24 %, далее идет ACORGA M5774 -15 %.

При сравнении данных таблицы 35 с таблицей 32 наблюдается различие в извлечении меди в экстракт. В первом случае показатели намного выше, чем в таблице 35. Высказано предположение, что присадка CR60 возможно влияет на этот показатель. В то же время она снижает образование крадов.

Визуальное наблюдение за процессом крадообразования при экстракции меди из продуктивного раствора, независимо от используемого экстрагента, но в присутствии присадки CR60, показало, что фазы делятся быстро, но при этом рафинаты остаются мутными. Поэтому рафинаты оставляли на сутки для отстаивания, затем отфильтровывали через фильтр маркировки «красная лента». Полученные рафинаты представляли собой чистые прозрачные растворы, без осадка и имели светло-коричневый цвет с желтоватым оттенком.

Богатую органическую фазу также отдельно отфильтровывали через фильтр маркировки «синяя лента». Фильтрация протекала быстро, на фильтре осадок отсутствовал. Вероятно, крады (осадок) либо растворились или стали мелко дисперсными.

Использование реагента для уменьшения образования крада ACORGA CR60 в количестве 5 см³ в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции, приводит к значительному уменьшению образования межфазного крада.

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что одним из перспективных направлений является использование ПАВ для переработки крадов. Это позволяет решить несколько проблем: возврат в оборот экстрагента и медьсодержащего раствора, и сократить количество крадов, направляемых на утилизацию. Однако при этом необходимо учитывать влияние ПАВ на степень извлечения меди и, соответственно, подбирать условия проведения процесса жидкостной экстракции.

4.3.3 Определение оптимального технологического параметра экстракции меди при крадоподавлении

Выполнен расчет и моделирование материального баланса экстракционного цикла меди, получен материальный баланс потоков экстракции меди в условиях KazMinerals Актогай.

По результатам материального баланса оптимальные технологические параметры экстракции с процессом снижения крадообразования, следующие: в качестве экстрагента используется экстрагент ACORGA M5640, его концентрация составляет 10 об. %. В качестве разбавителя используется керосин. Соотношение О:В = 1:2, температура 20±5 °С, продолжительность процесса 5 мин, время отстаивания фаз 1 сутки. Объем присадки CR 60 – 5 см³. Значение pH исходного раствора должно быть на уровне 1,5-3,0, что позволяет предотвратить разложение органической фазы, а также избежать выпадения различного рода осадков, которые могут загрязнять органическую фазу и препятствовать расслоению фаз, снижать технические характеристики процесса. Для повышения

степени экстракции – экстракцию и реэкстракцию проводят в несколько ступеней (2-3), определяемых концентрацией меди в рафинате и экстрагенте после экстракции.

Материальные потоки процесса жидкостной экстракции меди из PLS растворов месторождения Актогай представлены на рисунке 15, с использованием оптимального экстрагента ACORGA M5640 в смеси с крадоподавляющей присадкой CR60. Проведенные исследования показывают, что повышение уровня pH до 2 приводит к снижению отходной массы крада до 15 %, также при этом происходит значительная пассивация коллоидного кремния.

Результаты моделирования процесса экстракции и реэкстракции растворов PLS месторождения Актогай представлены на рисунках 45 и 46.

Моделирование процесса экстракции и реэкстракции растворов PLS месторождения Актогай представлено на рисунке 46.

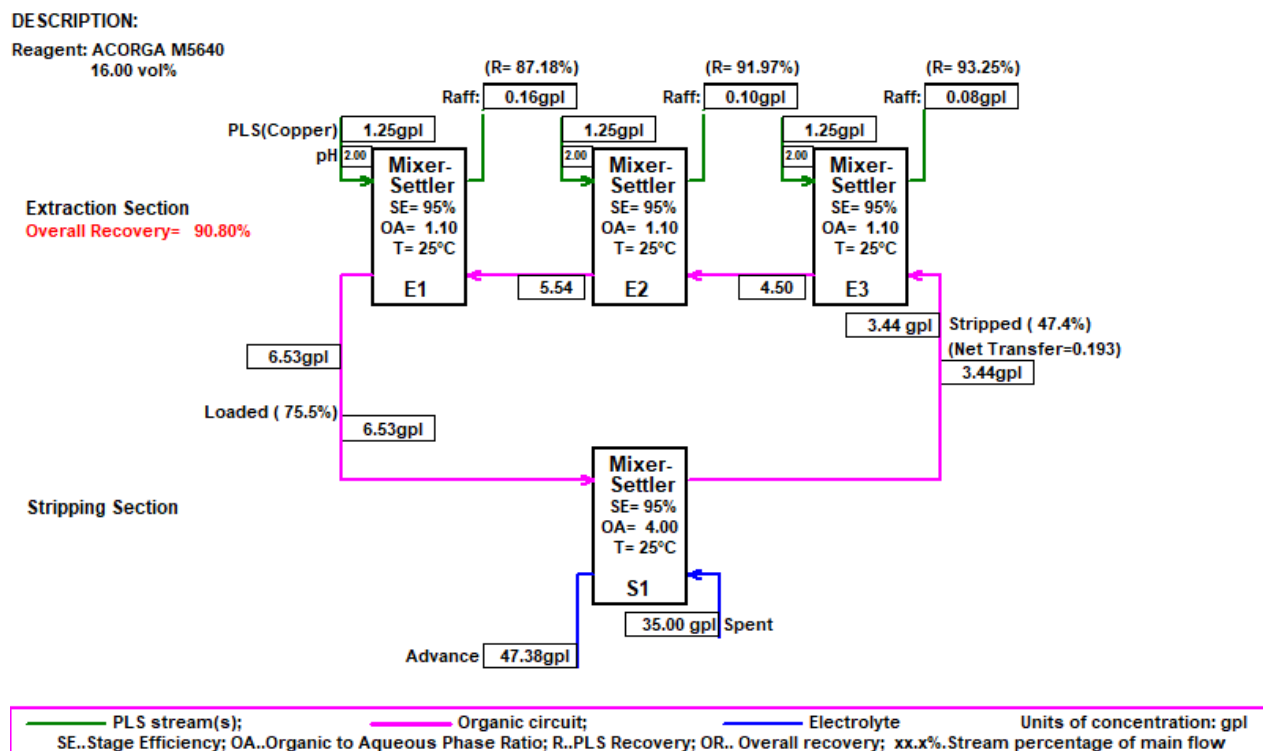


Рисунок 46 - Моделирование и материальные потоки процесса экстракции и реэкстракции растворов PLS месторождения Актогай

Установлено, что при использовании для крадоподавления присадки CR 60 ИК спектры экстрактов показывают на ослабление спектров и валентных колебаний примесей Si, V, Mn, по сравнению со спектрами крада без добавления CR 60. Снижение влияния примесей Si, V и Mn на образование крада, в присутствии CR 60 связано с влиянием на них поверхностно-активного комплекса алкилсульфоната натрия поли(4-стиролсульфонат натрия) ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)_n, входящего в присадку CR 60, растворяющего полимеризованные кремниевые связи, а также связи силицидов ванадия и

соединений марганца. Активный комплекс алкилсульфоната натрия также снижает образование гелеобразных структур $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в краде и в растворе, разрушает тонкодисперсные кремниевые коллоиды; снижает образование трудноразделяемых фаз Si, Mn, V на границе органической и водной фаз, снижает процесс эмульгирования, улучшает процесс разделения фаз.

В Приложении А представлено математическое моделирование процесса экстракции меди.

4.4 Результаты применения поверхностно - активных добавок для снижения крадообразования

Для интенсификации процесса переработки крада было использовано центрифугирование – процесс разделения суспензий под действием центробежных сил. Известно, что данный метод переработки «бороды» - крада применяют в урановой промышленности [60, с.26].

Для исследований использовали лабораторную центрифугу марки MPW-310, которая представляет собой вращающиеся с большой скоростью вокруг своей оси роторы цилиндрической формы со сплошными стенками, максимальная скорость вращения ротора 1500 об/мин. В центрифуге имеется четыре штатива – вкладыша с четырьмя стеклянными пробирками объемом 40 см³ в каждом штативе. Максимальный фактор разделения равен 48 г.

В качестве объектов исследования использовали крад, получаемый в условиях Актогайского ГОКа и исследуемый в предыдущих разделах, состав крада %: Cu 0,13; Fe 2,31, H₂SO₄ 2,22, Mn 0,078, Al 2,131, Ca 3,131, Mg 2,023, Si 17,58, Ni 3,125, Cr 0,001, V 0,021, Sb 0,0458, Cd 0,5213, P 0,0228, As 0,3552, Pb 0,0852.

Данный крад получен при экстракции растворов PLS(раздел) с добавкой крадоподавителя CR 60 к экстрагенту ACORGA5640.

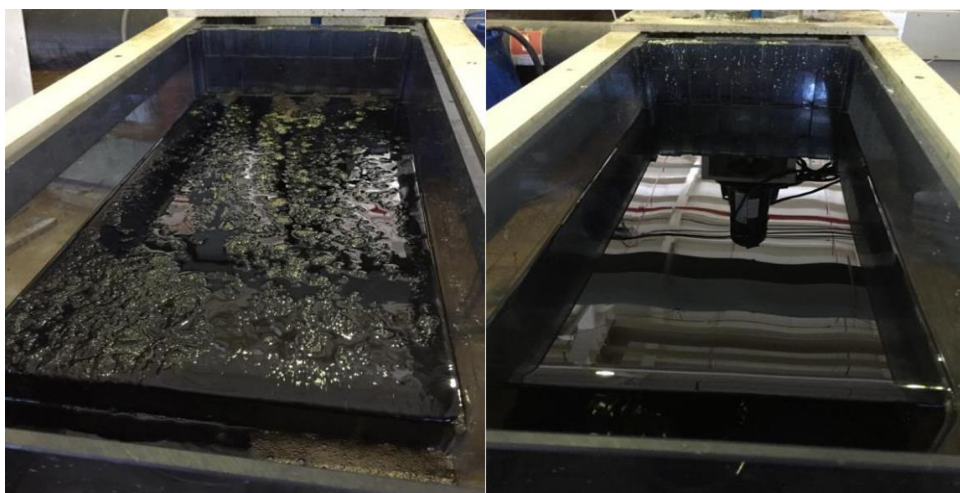


Рисунок 47 – Образование отходной массы крада

Крад в двух пробирках загружали зеркально напротив друг друга в ротор центрифуги для совместного вращательного движения. При этом возникающая

центробежная сила прижимает продукт к стенкам ротора и происходит осаждение твердых частиц на стенки ротора и их уплотнение. При процессе центрифугирования ускоряется процесс разделения частиц, за счет того, что центробежные силы больше силы тяжести в 100-1000 раз [64].

Результатами исследований установили, что оптимальные условия центрифугирования: 5-7 мин при 5000 об/мин или 10-12 мин при 4000 об/мин. При таких параметрах центрифугирования установили максимально возможное разделение суспензии на 2 фазы: органическую, содержащую экстрагент, и уплотненную твердую. Соотношение фаз в обоих случаях составило 41:59, что позволит сокращать объемы складирования крада и вернуть дорогостоящий экстрагент (ACORGA5640) на операцию экстракции, однако не позволяет выделить медесодержащий раствор в самостоятельную фазу.

Из фазы крада дисперсные частицы выделяются очень медленно. Для ускорения этого процесса можно применить комбинацию методов переработки крада, например, введение в его объем ПАВ-веществ и провести последующее центрифугирование. В целях интенсификации процесса в схему к процессу центрифугирования добавили коагулянты и флокулянты [65].

В отличие от существующей схемы на Актогайском ГОКе для повышения эффективности центрифугирования поверхностно-активные вещества различных объемов и концентраций были добавлены непосредственно в крад.

Объем пробы крада приняли - 50 см³. В качестве ПАВ использовали коагулянт POLYPACS-30 и флокулянты – полиакриламид АК-631 [62 с.36; 63 с.7]; магнафлок 338; праестол; ACCOFLOCA95; ACCOFLOCN100S. Выбор данных ПАВ заключается в более дешевой стоимости в сравнении с ПАВ группы POLYSIL® RM1250 и POLYSIL® RM2050, используемых на Актогайском ГОКе [66-71].

Выбранные ПАВ, представляющие собой порошкообразные материалы, растворяли в дистиллированной воде для получения растворов низкой концентрации (не более 1 %). Полученные растворы флокулянтов и коагулянтов в необходимом количестве смешивали с заданным объемом крада, полученную смесь загружали в пробирки лабораторной центрифуги. Целью было определить наиболее эффективный флокулянт или коагулянт. Критерием выбора обозначили количество выделившихся после центрифугирования жидких фаз – медесодержащего раствора и экстрагента.

Объемы добавок ПАВ: 1–2 см³, диапазон концентраций ПАВ – 0,5– 1%. Параметры центрифугирования – продолжительность (5-7 мин или 10-12 мин) и скорость вращения ротора центрифуги (5 или 4 тыс. об/мин).

После центрифугирования с использованием добавок ПАВ получили разделение крада на 3 фазы: органическая фаза (экстрагент) – уплотнённая твердая фаза – водный медесодержащий раствор. Таким образом, введение добавок позволило выделить третью фазу – медесодержащий раствор и сократить объем твердой фазы по сравнению с центрифугированием без добавок, рисунок 48.



Рисунок 48 – Распределение фаз после центрифугирования: органическая фаза (экстрагент); уплотнённая твердая фаза; водный медесодержащий раствор

В результате добавки 0,5%-ного раствора полиакриламида или магнафлока непосредственно в крад произошло выделение из взвеси медьсодержащего раствора без применения центрифугирования. Этот раствор был отфильтрован от основного количества суспензии. При дальнейшем центрифугировании остатка суспензии происходит его разделение на 3 фазы, таким образом было получено дополнительное количество медьсодержащего раствора. Добавка 1 %-ного раствора разного объема POLYPACS-30 непосредственно в крад дает возможность без фильтрации получить 3 фазы после центрифугирования. Результаты балансовых опытов по центрифугированию следующие: распределение фаз при 5 мин, 5000 об/мин POLYPACS-30 – 0,5 %-ный раствор ПАВ, $V = 1 \text{ см}^3$; POLYPACS-30 – 1 %-ный раствор $V = 1 \text{ см}^3$; POLYPACS-30 – 0,5 %-ный раствор $V = 2 \text{ см}^3$; г – 1 %-ный раствор $V = 2 \text{ см}^3$ [72].

Добавление коагулянта или флокулянта в объем крада влияет как на свойство фильтруемости, на разделение фаз при центрифугировании. В результате добавления ПАВ, в отличие от простого центрифугирования, в пробирке под действием центробежных сил происходит образование не 2, а 3 фаз: верхней – органической (экстрагента), средней – уплотненной твердой фазы, и нижней – водного раствора, содержащего медь [73].

Результаты проведенных экспериментов показывают, что полностью разрушить крад, (а именно коллоидный кремний в составе крада) не удастся, но сокращение его объемов установлено экспериментально [74]

На основании проведенных исследований установлены оптимальные критерии выбора технологической схемы переработки крада:

а) наименьший объем оставшейся уплотненной фазы крада, направляемой на утилизацию [75].;

б) максимальное количество выделенного экстрагента и медесодержащего раствора, который возможно вернуть в оборот на операцию экстракции [76].

Максимальный объем полученного медьсодержащего раствора составил 51,0 % после добавки 2 см^3 0,5 %-ного раствора магнафлока и последующем центрифугировании при 4000 об/мин в течение 12 мин [77].

Наибольший объем полученной органической фазы (экстрагента) составил 45,23% в результате простого центрифугирования при 5000 об/мин в течение 7 мин. После применения 2 см³ 0,5 %-ного раствора полиакриламида и последующем проведении центрифугирования при 4000 об/мин в течение 10 мин образовалось 29,52 % органической фазы, но также получили и медесодержащий раствор, объем которого составил 29,25 %[78]..

Существенным показателем, является минимальное количество переработанной уплотненной фазы крада, которую необходимо будет утилизировать после выделения из нее полезных растворов. Наименьший объем уплотненной фазы крада составил 35,8 % после добавки 1 см³ 1 %-ного раствора POLYPACS-30 и центрифугировании при 5000 об/мин в течение 5-7 мин [79].

Таким образом, использование поверхностно-активных веществ в сочетании с центрифугированием для переработки межфазной взвеси является перспективным направлением, позволяющим решить проблемы возвращения в оборот ценных составляющих – дорогостоящего экстрагента и медесодержащего раствора, а также сокращения количества межфазной взвеси, направляемой на утилизацию. Наилучшим показателем разработанной методики является добавка крадоподавителя CR 60 к экстрагенту ACORGA5640 и добавка 1 см³ 1 %-ного раствора POLYPACS-30 непосредственно в фазу крада, с последующим центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5-7 мин, что позволяет суммарно снизить образование фазы крада до 60-70 % [80- 83].

4.5 Укрупненные лабораторные испытания по снижению крадообразования в процессах жидкостной экстракции меди на продуктивных растворах месторождения Актогай

Укрупненные испытания комплексной технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди проводились с 15.02.2024 г по 54.05.2024 на базе кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» в лаборатории специальных курсов 302 ГМК, на укрупнённо-лабораторной пилотной экстракционной установке на шесть смесителей-отстойников компании «Ситек Индустрис Б.В.», предоставленной на безвозмездной основе компанией «Ситек Индустрис Б.В.» по договору № 92 от 17.04.2021 г. [84].

Целью укрупненных испытаний являлось определение технологических показателей технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди продуктивных растворов месторождения Актогай.

В качестве исходных материалов использовался продуктивный медьсодержащий сернокислый раствор PLS, который получен при переработке руды месторождения Актогай. Концентрация Cu в растворе составляет, г/дм³: Cu-1,25, H₂SO₄-2,22 [85].

Тест № 1. Экстракцию меди проводили из осветленного и отфильтрованного раствора сернокислотного выщелачивания медной руды месторождения Актогай, содержащего Cu 1,25, Al 29,1, Mg 12,98, Fe 4,23, Ca 0,69, P 0,55, Si 0,51, V 0,021 г/дм³ и серной кислоты 2,22 г/дм³, pH раствора ~ 1,7 [86-90].

Противоточная 2-3х. ступенчатая экстракция осуществлялась перемешиванием по 5 минут медного продуктивного сернокислого раствора, содержащего, г/дм³: Cu - 1,25; Fe_{общ.} -4, 23; H₂SO₄ -2,22, объемное соотношение экстрагента и разбавителя составляет 10-20 ÷ 80- 90 %, в качестве разбавителя используется алифатический керосин, органическая фаза представляет собой раствор 10 об. % исследуемых экстрагентов в керосине, предварительно очищенном. В качестве экстрагента используется экстрагент ACORGA M5774, представляющий собой модифицированный альдоксим и осуществляется добавление присадки CR 60- 5 см³, время отстаивания фаз 1 сутки [91- 93].

Смесь разделяли на фазы: рафинат, экстракт и крады, которые в виде отдельной фазы концентрируются в экстракте. При использовании экстрагента ACORGA M5774 независимо от соотношения О:В фазы делятся быстро. При отношении раствора экстракта (органики) и медьсодержащего сернокислого раствора (водной фазы) О:В = 1:2, извлечение Сув экстракт, составляет 24 %, концентрация Cu в рафинате равна 0,947 г/дм³ [94- 99].

Добавляли присадку CR 60 в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции в количестве 5 см³, это приводит к уменьшению образования межфазного крада в 1,5-2 раза, за счет действия солисульфокислот - сульфоновщелочныхметаллов (главнымобразомалкилсульфонатанатрия) как поверхностно активного вещества, которое растворяет полимеризированные кремниевые связи в крадах [100,101].

Реэкстракцию меди из экстракта осуществляли в 1 ступень перемешиванием в течении 3 минут с отработанным электролитом, содержащим серную кислоту, с добавлением последующих свежих порций серной кислоты до концентрации 160 г/дм³. Отношение экстракта и раствора серной кислоты до составляло 2 к 1. Органический экстрагент и реэкстракт отделяли после отстаивания, концентрация Cu в реэкстракте составила 13,4 г/дм³ [102].

Электроэкстракция проводилась в электролитической ванне с плоскими катодами из нержавеющей стали и свинцовыми анодами.

Качество катодной меди по результатам опыта составляла 99,99%.

Тест № 2. Экстракцию меди проводили из осветленного и отфильтрованного раствора сернокислотного выщелачивания медной руды месторождения Актогай, содержащего Cu 3,12, Al 30,1, Mg 11,98, Fe 5,3, Ca 0,71, P 0,56, Si 1,12 г/дм³ и серной кислоты 2,22 г/дм³, pH раствора ~ 1,7.

Противоточная 2-3х. ступенчатая экстракция осуществлялась перемешиванием по 11 минут медного продуктивного сернокислого раствора, содержащего, г/дм³: Cu – 3,12; Fe_{общ.} -5,3; H₂SO₄ -3,0, объемное соотношение экстрагента и разбавителя составляет 10-20 ÷ 80- 90 %, в качестве разбавителя используется алифатический керосин, органическая фаза представляет собой раствор 10 об. % исследуемых экстрагентов в керосине, предварительно очищенном. В качестве экстрагента используется экстрагент ACORGA M5774, представляющий собой модифицированный альдоксим и осуществляется добавление присадки CR 60- 5 см³, время отстаивания фаз 1 сутки.

Смесь разделяли на фазы: рафинат, экстракт и крады, которые в виде отдельной фазы концентрируются в экстракте. При использовании экстрагента ACORGA M5774 независимо от соотношения О:В фазы делятся быстро. При отношении раствора экстракта (органики) и медьсодержащего сернокислого раствора (водной фазы) О:В = 1,4:2, извлечение Сив экстракт, составляет 30 %, концентрация Си в рафинате равна 0,989 г/дм³.

Добавляли присадку CR 60 в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции в количестве 5 см³, это приводит к уменьшению образования межфазного крада в 2-2,5 раза, за счет действия солисульфокислот – сульфонов щелочных металлов (главным образом алкилсульфонатанатрия) как поверхностно активного вещества, которое растворяет полимеризованные кремниевые связи в крадах.

Реэкстракцию меди из экстракта осуществляли в 1 ступень перемешиванием в течении 5 минут с отработанным электролитом, содержащим серную кислоту, с добавлением последующих свежих порций серной кислоты до концентрации 180 г/дм³. Отношение экстракта и раствора серной кислоты до составляло 2,5 к 1. Органический экстрагент и реэкстракт отделяли после отстаивания, концентрация Си в реэкстракте составила 15,2 г/дм³.

Электроэкстракция проводилась в электролитической ванне с плоскими катодами из нержавеющей стали и свинцовыми анодами.

Качество катодной меди по результатам опыта составляла 99,99 %.

Акт укрупненных испытаний Приложение Б.

4.6 Универсальные рекомендации по снижению крадообразования

Разработаны универсальные рекомендации по снижению крадообразования, которые сведены в алгоритм и последовательность действий:

- исследование минералогии руды, так как она оказывает значительное влияние на эффективность технологических процессов и эксплуатационные расходы. Минералогический состав руды определяет количественно-качественный состав промежуточных продуктов, из которых извлекается ценный металл. Знание минералогии позволяет более точно прогнозировать физико-химические свойства промежуточных продуктов и разрабатывать адаптированные методы управления производственными процессами;

- окисленные медные руды, такие как хризоколла и азурит, при выщелачивании выделяют субколлоидный кремнезем, который может полимеризоваться в процессе жидкостной экстракции, создавая отходную массу (крад). Это существенно затрудняет разделение фаз и ведет к увеличению уноса водной фазы в органику и органики в водную фазу;

- исследование природы экстрагентов, влияющих на процесс крадообразования: определение формулы, состава, механизма действия;

- определение влияния органической фазы на образование межфазных образований (крада) с использованием экстрагентов и разбавителей различного типа;

- определение физических свойств органических и водных растворов на крадообразование;

- определение состава кремнезёмистых медных руд и возможность предварительной подготовки руды для последующих стадий переработки;
- присутствие взвешенных твердых частиц в продуктивных растворах может быть вызвано атмосферными осадками, пыльными бурями, перемещением частиц с поверхности кучи при выщелачивании и другими факторами. Эти частицы могут затруднять процесс экстракции, приводить к загрязнению электролита примесями и снижению эффективности технологического процесса;
- пузырьки воздуха в водно-органической эмульсии способствуют переносу взвешенных частиц и ухудшению качества продуктивного раствора. Это может вызвать неустойчивую работу экстрактора, увеличивая унос органических и водных фаз и снижая производительность установки;
- кремнезем, растворенный в процессе выщелачивания, может взаимодействовать с активными составляющими органической фазы, вызывая появление взвешенных твердых частиц и ухудшение характеристик разделения фаз. Стабильность кремнезема зависит от химических и физических факторов, таких как концентрация катионов и pH среды;
- периодическая очистка отстойников от крада необходима для поддержания нормального режима работы завода жидкостной экстракции. Накопление крада может привести к загрязнению электролита примесями, что снижает качество конечного продукта и увеличивает эксплуатационные расходы;
- определение поведения растворенного кремнезема и его пассивация в процессе жидкостной экстракции;
- использование крадоподавителя CR 60 для снижения крадобразования в объеме не менее 5 см^3 при экстракции меди;
- достижение значения pH исходного раствора в пределах 1,5-3,0, что позволяет предотвратить разложение органической фазы, а также избежать выпадения различного рода осадков;
- к рекомендациям по выбору экстракционного аппарата на основании полученных данных относятся следующие данные: после завершения расчетов по оптимизации всех сравниваемых вариантов использования экстракционного аппарата, предпочтение отдается тому варианту, которому отвечает максимальное значение величины $R_{\text{пр}}$, найденное для оптимальных значений, исследованных независимых технологических параметров. В случае, когда величины $R_{\text{пр}}$ для сравниваемых вариантов незначительно отличаются друг от друга, предпочтение отдается тому варианту, который характеризуется лучшими условиями труда, малым сроком окупаемости, а также имеющим лучшую схему организации потоков реагирующих фаз и т. д.;
- накопление крада в первом сепараторе экстракции (Е-1) может привести к следующим негативным последствиям.

Загрязнение электролита:

Если крад будет накапливаться и достигнет сепаратора стриппинга (S), это приведет к загрязнению электролита. Загрязненный электролит будет негативно влиять на качество катодов и может привести к увеличению затрат на их очистку.

Потеря органики:

Если крад достигнет этапа Е-2, он перенесет с собой органику в водной фазе (рафинад), которая переходит в прудок рафинада. Это действие приведет к потерям органики, что увеличит операционные расходы.

Низкое осаждение меди: неконтролируемый крад может перетекать далее по этапам, приводя к низкому количеству осаждения меди и загрязнению электролита органикой. Это ухудшит качество меди и увеличит затраты на устранение утечек органики.

"Ганк ран" или утечка крада: утечка крада на остальную часть завода через слив органики может привести к повышению утечек водной и органической фаз, что в свою очередь вызывает инверсию фаз в агитаторах-мешалках. Это приводит к дополнительным потерям и снижению эффективности процессов экстракции и реэкстракции.

- улучшение минералогического анализа: Регулярное и тщательное исследование минералогического состава руды позволит более точно прогнозировать и управлять процессами выщелачивания и экстракции, что приведет к снижению операционных расходов и увеличению выхода меди.

- оптимизация процесса выщелачивания: Введение дополнительных мер по снижению содержания взвешенных твердых частиц и контролю за пузырьками воздуха поможет улучшить стабильность и эффективность процесса экстракции.

- регулярная очистка оборудования: Периодическая очистка отстойников и других элементов оборудования от крада необходима для поддержания их эффективности и предотвращения загрязнения электролита примесями.

- использование адаптированных экстрагентов: подбор экстрагентов с учетом специфики продуктивных растворов и условий работы завода позволит улучшить эффективность процесса жидкостной экстракции и снизить вероятность образования крада.

Таким образом, успешное управление процессом жидкостной экстракции требует комплексного подхода, учитывающего минералогический состав руды, физико-химические свойства промежуточных продуктов и оптимизацию технологических параметров. Внедрение предложенных рекомендаций позволит повысить эффективность извлечения меди, снизить операционные расходы и минимизировать негативное влияние отходной массы на производственный процесс до 40 %. Данные рекомендации справедливы также для извлечения урана, ванадия и многих других элементов, где применяется экстракция.

4.7 Разработка методики технико-экономической оценки выбора экстракционного аппарата и технико-экономическая эффективность технологии

Экономическая эффективность использования экстракционного аппарата определяется, с одной стороны, достигаемой степенью извлечения вещества, а с другой, затратами на ведение процесса. Для оценки экономической эффективности применения данного типа экстракционного аппарата используют критерий оптимальности, который зависит от стоимости единицы объема

взаимодействующих фаз на входе в аппарат и выходе из него, составов и объемных скоростей потоков, эксплуатационных расходов (энергетических затрат на обеспечение движения потоков и теплообмен, затрат на амортизацию оборудования, трудовых затрат и т. д.). В качестве критериев оптимальности могут быть использованы условная экономия затрат $\mathcal{E}_{\text{усл}}$ и приведенный доход $P_{\text{пр}}$. Условную экономию затрат определяют по одному из приведенных ниже уравнений:

$$\mathcal{E}_{\text{усл}} = (C_{\text{пл}} - C) \Pi \quad (4.8)$$

$$\mathcal{E}_{\text{усл}} = C_{\text{пл}} \Pi - (Z_{\text{п}} + Z_{\Sigma}) \quad (4.9)$$

$$\mathcal{E}_{\text{усл}} = Q_{\text{вых}} S_{\text{вых}} - Q_{\text{вх}} S_{\text{вх}} - Z_0 \quad (4.10)$$

$C_{\text{р}}$ – запланированная стоимость;

где $C_{\text{пл}}$ – плановая и фактическая сравниваемая стоимость продукции; Π – количество произведенного продукта; $Z_{\text{п}}$ – постоянные затраты на производство, не зависящие от производительности и качества управления; Z_{Σ} – переменные затраты, определяемые производительностью и качеством ведения технологического процесса; $Q_{\text{вх}}$, $Q_{\text{вых}}$ – объемные скорости потока на входе в аппарат и выходе из него; $S_{\text{вх}}$, $S_{\text{вых}}$ – стоимость единицы объема взаимодействующих фаз на входе в аппарат и выходе из него; Z_0 – суммарные затраты, связанные с эксплуатацией оборудования.

Другой количественной мерой технико-экономического эффекта использования экстрактора служит приведенный доход, равный разности между доходом от реализации товарной продукции и суммарными приведенными затратами и определенный на единицу выпускаемой продукции

$$P'_{\text{пр}} = \left(\sum_{i=1}^N C_i - Z_{\Sigma} \right) V - EK_i = \left(\sum_{i=1}^N C_i - Z_{\Sigma} \right) V - (K_i / T_{\text{ок}}) \quad (4.11)$$

или общий приведенный доход от выпуска всей продукции

$$P'_{\text{пр}} = \sum_{i=1}^N C_i V_i - Z_{\Sigma} - EK_i \quad (4.12)$$

Здесь C_i – цена 1-го продукта; V – годовой объем выпуска i -го продукта; E – нормативный коэффициент эффективности капиталовложений; K_i – капиталовложения; $T_{\text{ок}}$ – нормативный срок окупаемости; V – годовой объем выпуска всей продукции.

Величина приведенного дохода является одним из наиболее универсальных критериев оптимальности, так как указывает и объем производства, и качество продукции, а также эксплуатационные и капитальные затраты. Максимум величины приведенного дохода достигается при минимуме себестоимости или приведенных затрат, либо максимуме прибыли.

Зависимость (12) можно переписать в виде

$$P'_{\text{пр}} = \left(\sum_{i=1}^N \bar{E}_i(\tau) M_i H_i - 3_{0\Sigma} \right) B_0 - (K_i / T_{\text{ок}}) \quad (4.13)$$

где $\bar{E}_i(\tau)$ - извлечение; M_i - условный выпуск товарной продукции на единицу сырья (при полном извлечении); $3_{0\Sigma}$ - затраты на переработку единицы сырья; B_0 - производительность по сырью.

Если объем выпускаемой продукции B строго определен, то для проведения технико-экономических расчетов можно воспользоваться величиной приведенных затрат, отнесенных к единице выпускаемой продукции:

$$P_{\text{пр}} = 3_{\Sigma} + \left(\frac{K_i}{B T_{\text{ок}}} \right) \quad (4.14)$$

Оптимизация процесса при использовании зависимостей (11)-(14) сводится к отысканию максимума критерия оптимальности $P_{\text{пр}}$ при использовании зависимости (13) и его минимума при использовании зависимости (14).

В случае достаточно малой цены получаемых побочных продуктов приведенный доход может быть определен по формуле:

$$P_{\text{пр}} = C_{\text{к}} B - \left[\frac{C_{\text{н}} B}{\bar{E}(\tau)} + C_{\text{пер}} B + C_{\text{пост}} \right] \quad (4.14)$$

где $C_{\text{н}}, C_{\text{к}}$ - общая цена на единицу исходного сырья и целевого продукта; $C_{\text{пер}}$ - переменные затраты на единицу произведенного продукта; $C_{\text{пост}}$ - постоянные затраты в единицу времени.

Увеличение величины $P_{\text{пр}}$ можно добиться за счет регулирования следующих факторов: 1) за счет улучшения условий ведения процесса (при неизменной производительности установки); 2) за счет дополнительных капиталовложений в случае, когда увеличение выхода приводит к росту $P_{\text{пр}}$, т. е. при $dC_{\text{пост}} / d\bar{E}(\tau) < C_{\text{н}} B / \bar{E}^2(\tau)$, или в случае увеличения производительности и объема товарной продукции; 3) за счет повышения производительности установки; 4) за счет увеличения выхода продукции снижения переменных затрат (особенно стоимости сырья, затрат на тепло и энергию). Для повышения рентабельности установки в работе предлагаются следующие меры.

1. Если переменные и постоянные затраты много выше стоимости сырья (т. е. $C_{\text{пер}} B + C_{\text{пост}} \gg C_{\text{н}} B / \bar{E}(\tau)$), то их следует свести минимуму, а производительность экстрактора довести до максимальной величины при условии, что амортизация аппарата существенным образом влияет на общие постоянные затраты.

2. В случае, когда стоимость сырья значительно превышает другие затраты (т. е. $C_{\text{н}} B / \bar{E}(\tau) \gg C_{\text{пер}} B + C_{\text{пост}}$) следует величину выхода на установке довести до максимума путем улучшения условий проведения процесса.

В целом при отыскании критерия оптимальности на практике приходится варьировать различные независимые переменные, пре дельные значения

которых определяются технологическими условиями. Оптимизация аппаратов непрерывного действия достигается двумя способами: статическим (при котором стремятся осуществить процесс с максимальной эффективностью по оптимизируемому критерию в каждый момент времени) и динамическим (при котором процесс подвергается частым возмущениям и практически протекает в динамическом режиме).

Так как, решение задачи о достижении максимального значения критерия оптимальности в общем виде невозможно, на практике оптимум отыскивается по одному или в редких случаях по двум- трем показателям, к числу которых может быть отнесена производительность, степень извлечения, себестоимость, выход продукта и т. д. Другими основными переменными, изменением которых можно оптимизировать промышленный экстрактор, являются температура процесса, тип экстрактора, время реакции и время пребывания материала в аппарате, концентрация реагентов, число аппаратов в каскаде и др. Для многоступенчатых аппаратов оптимизируют выбранный показатель для каждого звена, переходя из последующей ступени к предыдущей.

При повышенном формировании отходной массы (крада) производительность экстракции зависит от накапливающей массы в отстойнике. При повышении потоков насыщенного раствора с целью увеличить производительность экстракции отходная масса (крад) зачастую переваливается на следующую стадию экстракции и переводит непрерывность экстракционной установки в водную непрерывность. Водная непрерывность чревата последствиями потери органической фазы вместе с бедным раствором.

При отсутствии отходной массы (крада) есть высокая вероятность повышения потоков насыщенного раствора до 30 м³/ч, при извлечении меди 2 г/дм³:

$$E_{(pls)} = F \cdot g \cdot 24 \quad (4.15)$$

E – Потери производства из-за отходной массы

F – Возможное повышение потока, дм³

g – Извлечение меди, г/дм³

$$E_{(pls)} = 30\,000 \cdot 2 \cdot 24 = 1,44 \text{ т/сут меди} \quad (4.16)$$

Таким образом, при удалении отходной массы с экстракции можно увеличить поток насыщенного раствора до 262 800 м³ в год и дополнительно произвести катодную медь больше на 525,6 тонн. В денежном выражении 525,6 тонн катодной меди будет составлять порядка 3 млн 700 тысяч долларов США.

4.8 Разработка технологической схемы экстракции меди из сернокислых растворов с использованием метода снижения крадообразования

На основании полученных данных и результатов проведенных укрупнённых испытаний разработана технологическая схема снижения крадообразования в экстракции меди из сернокислых растворов с использованием

присадки CR 60 для пассивации коллоидного кремния и добавкой ПАВ в виде коагулянта POLYPACS-30 для интенсификации процесса разделения фаз и выделения дополнительного медьсодержащего раствора, рисунок 49.

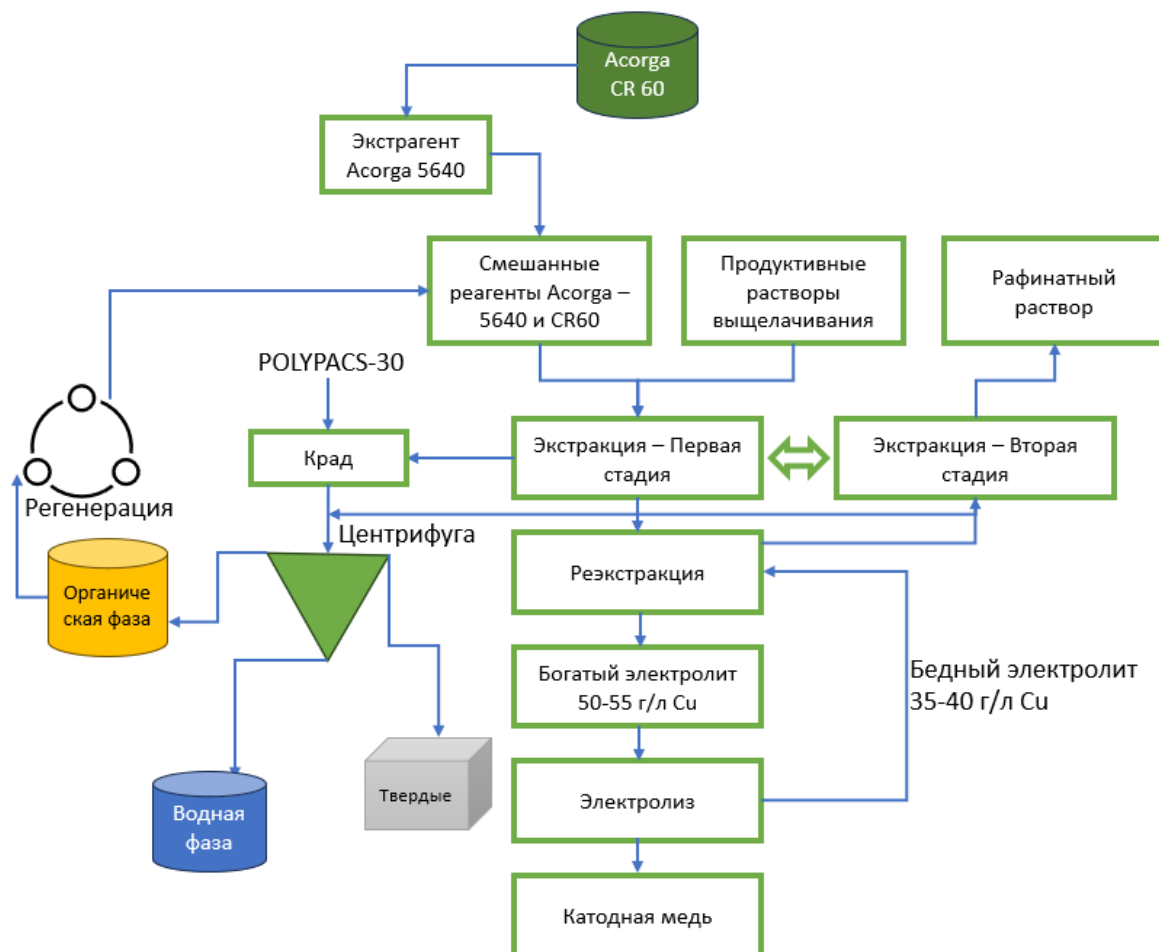


Рисунок 49 – Разработанная технологическая схема экстракции SX-EW со снижением образования крада

Введение добавки 0,5 %-ного раствора полиакриламида или магнафлока в межфазную взвесь приводит к выделению из взвеси медьсодержащего раствора даже без применения центрифугирования, однако для увеличения дополнительного разделения в аппаратную схему возможно предусмотреть процесс центрифугирования.

Аппаратурная схема отделения крада предлагается следующая, рисунок 19.

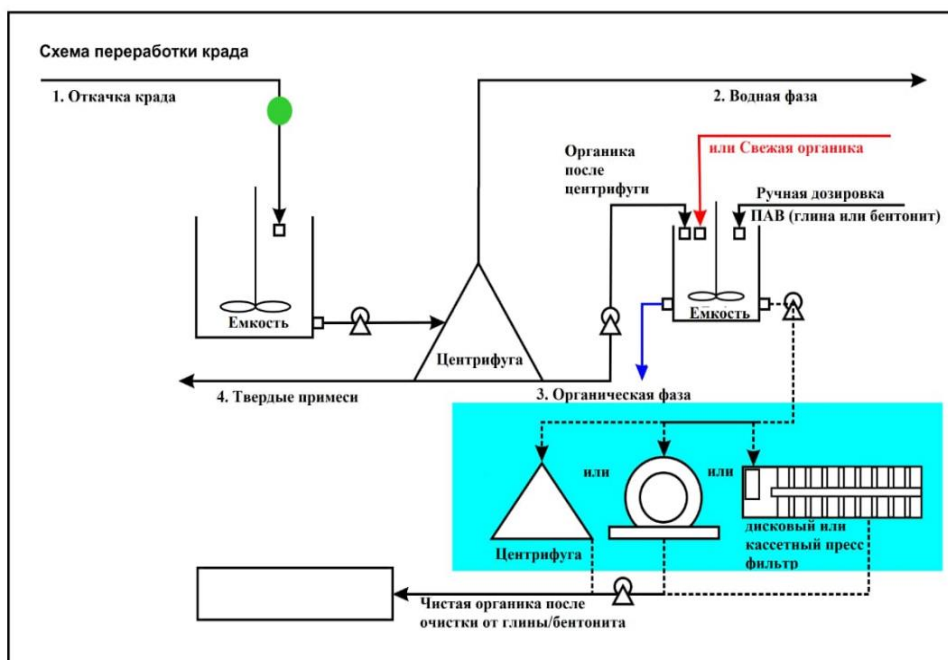


Рисунок 50 – Аппаратурная схема отделения крада

Выводы по разделу 4

Таким образом, разработан способ экстракционного извлечения меди из сернокислых растворов, заключающийся в противоточной 2-3-х. ступенчатой экстракции меди, отличающийся тем, что, экстракцию осуществляют с перемешиванием сернокислых растворов с раствором хелатообразующего, селективного экстрагента группы альдоксимов - 10 об. % и разделяют смеси отстаиванием с получением медьсодержащего экстракта и рафината экстракции, с подавлением третьей фазы-крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах присадкой CR60, при добавлении в объеме 5 см³.

Снижение образование крада происходит за счет воздействия поверхностно-активного комплекса алкилсульфонатанатрия, при соотношении О:В = 1:2; температуре 20±5 °С, с последующей реэкстракцией меди из экстракта перемешиванием экстракта с раствором серной кислоты и последующим разделением смеси отстаиванием с получением медьсодержащего реэкстракта и раствора экстрагента, последующей очистки реэкстракта от примесей коалесценцией, электроэкстракции меди из очищенного реэкстракта с получением катодной меди и отработанного электролита.

Разработаны универсальные рекомендации по снижению крадообразования, которые могут быть применены при экстракции целого ряда цветных и радиоактивных металлов.

Разработана методика технико-экономической оценки выбора экстракционного аппарата и технико-экономическая эффективность технологии.

Разработана технологическая схема экстракции SX-EW со снижением образования крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей и добавлением коагулянта POLYPACS-30 непосредственно в крад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1) Проведено обоснование и разработка эффективной технологии жидкостной экстракции меди с подавлением крадообразования химическими методами. Проведено теоретическое обоснование технологии, выбранного направления исследований, проведен анализ исходных проб для выбора оптимальных экстрагентов и смесей крадоподавления. Выполнен критический анализ существующих технологий, патентный поиск, анализ рынка технологий.

2) *Термодинамическими исследованиями установлено следующее:*

– установлено, что в системах Cu-S-Si-H₂O и Cu-S-Si-H₂O преобладает устойчивая фаза соединения меди с кремнием - Cu₆Si₆O₁₈·6H₂O (диоптаза) - малорастворимого гидросиликата меди, способного образовывать коллоидные связи. Установлено, что в кислых средах Cu₆Si₆O₁₈·6H₂O растворяется, высвобождая Cu²⁺ и H₄SiO₄;

– установлены устойчивые соединения силицидов ванадия V₅Si₃, VSi₂, V₃Si в системе V – Si – H₂O. Установлено, что силициды ванадия, взаимодействуя с растворами, могут вызывать изменение кислотности среды. Это может повлиять на эффективность экстрагентов, используемых для извлечения меди. Возможное образование комплексов ванадия и кремния может снижать селективность экстрагентов по отношению к меди, что усложняет очистку. Определенные соединения, образующиеся при растворении силицидов ванадия, могут взаимодействовать с органическими экстрагентами, что приводит к снижению их эффективности или изменению фазового разделения;

– установлено, что в системе V – Si при 25 °С термодинамически устойчивы силициды ванадия V₃Si, V₅Si₃ и VSi₂, а также твёрдый раствор ванадия в кремнии с решёткой о. ц. к. Термодинамическая устойчивость тех или иных соединений ванадия (V) в водных средах значительно меняется в зависимости от pH среды и активностей ионов в растворе. Установлено, что чем выше содержание ванадия в растворе, тем более ванадаты склонны к полимеризации;

– разработаны механизмы превращений различных форм кремния и ванадия в водных средах с указанием значений pH;

– разработан анализ и раскрыто поведение и влияние основных примесных элементов на технологические процессы SX-EW меди, а именно Mn, Si и V с точки зрения термодинамики, установлено, что все эти указанные примеси снижают эффективность экстракции Cu²⁺, данные элементы конкурируют с медью за связывание с экстрагентами; например, кремний образует межфазные взвеси и увеличивает вязкость раствора, образует гелеобразные структуры SiO₂·nH₂O в растворе, которые приводят к образованию стойких эмульсий; на стадии реэкстракции меди – кремний может образовывать тонкодисперсные коллоиды; установлено, что Si, Mn, V образуют трудноразделяемые фазы на границе органической и водной фаз – приводят к эмульгированию, ухудшая процесс разделения; на стадии электролиза меди данные элементы снижают селективность выделения Cu могут соосаждаться на катоде вместе с медью, снижая ее чистоту; повышают энергозатраты на электролиз.

3) Проведены исследования по разработке технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди месторождения Амалы методом жидкостной экстракции со снижением крадообразования, установлены следующие результаты:

- установлено, что экстрагент 10 % Acorga 5640 позволяет довести извлечение меди из раствора в органику до 97,7 %. Экстрагентом 10% Lix 984N в органическую фазу из раствора извлекается 85,1 % меди. Несмотря на достаточно высокое извлечение меди, экстрагент 10% Acorga 5640 попутно связывается с достаточно большим количеством соединений железа – 12,6 %.

- установлено, что наилучшую селективность по железу на стадии экстракции демонстрирует 10 % Lix 984N, переход ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет всего 3,5 %. По силикатным примесям наименьшее поглощение фиксировалось при использовании 10 % Acorga5640 – 27,8 %, а при использовании Lix 984 (10%) наибольшее – 38,2%. Но остаточная концентрация кремнезема в органической фазе при использовании 10% Acorga 5640 больше на 1,5 раза по сравнению с Lix 984 N и составляют 0,31 и 0,21 г/л соответственно.

- концентрация железа в насыщенной органике, при использовании экстрагентов 10% Acorga5640 достигает 10-12 г/л, в то время как у 10% Lix 984N не превышает 3 г/л.

- схему эффеткинности эксрагентов можно представить следующим образом по остаточным концентрациям основных компонентов продуктивного раствора (ионов меди, железа и кремнезема) в органической фазе:

 - по Cu: 10% Lix984N > 10% Acorga5640;

 - по Fe: 10% Lix984N > 10% Acorga5640;

 - по SiO_2 : 10% Acorga5640 > 10% Lix984N.

- по результатам выполненных экспериментов по экстракции меди в присутствии присадки Acorga CR60 установлено, что добавка крадоподавляющего реагента от 0 до 10 ppm приводит к значительному увеличению извлечения меди с 97,70 до 98,84%, к уменьшению объема крада с 0,720 до 0,225 %, к уменьшению времени расслоения фаз с 420 до 180 сек. Увеличение количества добавки Acorga CR60 в 10-100 раз привели к увеличению степени экстракции в 0,02-0,04%, объема образования крада 0,01-0,02 %. Время расслоения фаз не изменилось и составило 180 сек.

- укрупненными исследованиями установлено, что разработанная смесь реагентов в виде серно-солянокислой-гептановой смеси, состоящей из в виде экстрагента Acorga 5640, крадоподавляющей присадки и Acorga CR60 наблюдается минимальный перенос силикатных соединений из раствора в электролит – 4,4 %, перенос железа при этом составляет 4,5 %, снижение крада происходит в 3,2 раза по сравнению с экспериментами без крадоподавляющей смеси и присадки.

4) Проведены исследования по изучению структуры крада:

- методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой установлено, что присутствие большего количества кремнезема в краде обусловлено тем, что

растворимой формой кремнезема является его мономер, содержащий только один атом кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$. При более высоких концентрациях монокремниевая кислота сначала образует кремниевые кислоты с низким молекулярным весом с диаметрами менее 50А, а затем полимерные разновидности с более высоким молекулярным весом в виде коллоидных частиц с диаметрами более 50А. Определено, что взаимная конденсация мономера и низкомолекулярных полимеров кремнезема приводит к образованию новых мелких зародышеобразующих частиц. Кремнезем также осаждается на них до тех пор, пока не восстановятся пересыщенные. Из-за этого процесса во время выщелачивания и экстракции образуются коллоидные частицы кремнезема, которые, в свою очередь, способны агрегировать, образуя гель с развитой внутренней поверхностью, содержащей группы SiOH .

5) Проведены исследования по разработке технологии переработки растворов кучного выщелачивания меди месторождения Актогай методом жидкостной экстракции со снижением крадообразования, установлены следующие результаты:

- исследовано влияние присадки CR 60 на подавление образования крадов при экстракции меди с использованием экстрагентов LIX 984N, Acorga M5774 и M5640 10 об. % с добавлением в каждый присадки CR60 в количестве 5 см³. Установлено, что наилучший показатель по извлечению меди в экстракт соответствует экстрагенту ACORGA M5640 и составляет 24 %, далее идет ACORGA M5774 -15 %. В то же время присадка снижает образование крадов. Использование реагента ACORGA CR60 в количестве 5 см³ в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции, приводит к значительному уменьшению образования межфазного крада.

- определены оптимальные технологические параметры процесса экстракции: применение экстрагента ACORGA M5640 соотношение О:В = 1:2, температура 20±5 °С, объем присадки CR60 - 5 см³, продолжительность процесса 5 мин, время отстаивания фаз 1 сутки; проведение противоточной экстракции, количество ступеней 2 – 3.

- установлено, что при использовании для крадоподавления присадки CR 60 ИК спектры экстрактов показывают на ослабление спектров и валентных колебаний примесей Si, V, Mn, по сравнению со спектрами крада без добавления CR 60. Снижение влияния примесей Si, V и Mn на образование крада, в присутствии CR 60 связано с влиянием на них поверхностно-активного комплекса алкилсульфоната натрия, входящего в присадку CR 60, растворяющего полимеризованные кремниевые связи, а также связи силицидов ванадия и соединений марганца. Активный комплекс алкилсульфоната натрия также снижает образование гелеобразных структур $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в краде и в растворе, разрушает тонкодисперсные кремниевые коллоиды; снижает образование трудноразделяемых фаз Si, Mn, V на границе органической и водной фаз, снижает процесс эмульгирования, улучшает процесс разделения фаз.

- установлено, что добавка 1 %-ного раствора коагулянта POLYPACS-30 непосредственно в крад дает возможность без фильтрации получить 3 фазы после центрифугирования, в отличие от простого центрифугирования: верхняя –

органическая (экстрагент), средняя – уплотненная твердая фаза и нижняя – водный раствор, содержащий медь. Добавление коагулянта или флокулянта в объем крада влияет как на свойство фильтруемости, так и на разделение фаз при центрифугировании.

– использование ПАВ в сочетании с центрифугированием для переработки межфазной взвеси является перспективным направлением, позволяющим решить проблемы возвращения в оборот ценных составляющих – дорогостоящего экстрагента и медесодержащего раствора, а также сокращения количества крада, направляемого на утилизацию. Разработан метод ввода ПАВ при экстракции меди: наилучшим показателем разработанной методики является добавка крадоподавителя CR 60 к экстрагенту ACORGA5640 и добавка 1 см³ 1 %-ного раствора POLYPACS-30 непосредственно в фазу крада, с последующим центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5-7 мин, что позволяет суммарно снизить образование фазы крада до 60-70 %.

6) Разработаны универсальные рекомендации по снижению крадообразования, которые могут быть применены при экстракции целого ряда цветных и радиоактивных металлов.

7) Разработана методика технико-экономической оценки выбора экстракционного аппарата и технико-экономическая эффективность технологии.

8) Разработана технологическая схема экстракции SX-EW со снижением образования крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей и добавлением коагулянта POLYPACS-30 непосредственно в крад.

Оценка полноты решения поставленных задач. Исходя из вышеизложенного поставленные в диссертационной работе задачи решены в полном объеме, а именно:

– изучено термодинамическое поведение систем Cu-S-Si-H₂O и Cu-S-Si-H₂O, определены устойчивые соединения, проведен термодинамический анализ влияния примесей на процесс экстракции;

– проведен анализ, выбор и технологическое испытание экстрагентов группы модифицированных альдоксимов;

– разработана технология снижения образования третьей фазы-крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах, посредством воздействия экстрагентов группы модифицированных альдоксимов ACORGA M5774, M5640, поверхностно-активным комплексом алкилсульфонатанатрия, добавкой реагента CR 60, добавки коагулянтов в виде POLYPACS-30 и применением противоточной схемы экстракции с количеством ступеней не менее 2 – 3;

– разработана методика подавления третьей фазы-крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах мономерным полимером (H₂C=CHC₆H₄SO₃Na)_n поли(4-стиролсульфонат натрия) посредством действия поверхностно-активного комплекса алкилсульфоната натрия;

– разработан способ введения поверхностно-активных веществ в виде коагулянтов 1 %-ного раствора POLYPACS-30 непосредственно в крад с последующим центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5-7 мин для снижения образования фазы крада до 60-70 %;

– методом рентгенофазового анализа установлены в структуре крада устойчивые соединения силициды ванадия состава V_3Si , V_5Si_3 и VSi_2 и соединение с кремнием - диоптаз $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$, влияющие на образование коллоидных гелей и полимеризационных связей в краде.

– впервые методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен механизм полимеризации кремния в крадах, установлено, что при высоких концентрациях растворимого мономера кремнезема $Si(OH)_4$, монокремниевая кислота сначала образует кремниевые кислоты с низким молекулярным весом с диаметрами менее 50 А, а затем полимерные разновидности с более высоким молекулярным весом в виде коллоидных частиц с диаметрами более 50 А.

– впервые установлено, что взаимная конденсация мономера и низкомолекулярных полимеров кремнезема приводит к образованию новых мелких зародышеобразующих частиц, в связи с чем, во время выщелачивания и экстракции образуются коллоидные частицы кремнезема, которые, в свою очередь, способны агрегировать, образуя гель с развитой внутренней поверхностью, содержащей группы $SiOH$.

– впервые установлено, что в крадах происходит процесс поликонденсации, т.е. образование твёрдой или гелеобразной фазы за счёт объединения молекул, содержащих кремний, с образованием $Si-O-Si$ связей в области pH 2-3.

– впервые разработаны универсальные рекомендации по снижению образования крада, направленные на растворение коллоидного кремния.

– разработана технологическая схема снижения образования крада при экстракции меди из сернокислых растворов и универсальные рекомендации по снижению образования крада, направленные на пассивацию коллоидного кремния.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Разработанная технология может быть интегрирована в структуру Актогай Kaz Minerals без капитальных затрат, промышленное оборудование имеется в условиях завода. Внедрение технологии позволит существенно повысить технико-экономические показатели и получать дополнительно извлеченную медь, а также снизить существующие отходы.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Практическая значимость результатов исследований заключается в интенсификации процессов переработки растворов кучного выщелачивания меди на предприятиях SX-EW в Казахстане, а также за рубежом. Снижение себестоимости меди достигает до 40 % при использовании механизма крадоподавления. Проект направлен на достижение цели стратегического увеличения ежегодного объема производства меди на 15-20 % по схеме SX-EW в рамках социально-экономического и научно-технического развития Республики Казахстан.

Экономическая и промышленная ценность заключается в разработке технологии подавления третьей фазы путем пассивации кремния при экстракции меди. Данная технология будет востребована на предприятиях, таких как ТОО «Kaz Minerals Aktogay», ТОО «Sary Arka Copper Processing», ТОО «Kyzyl Aray

Copper», TOO «Arx Minerals», TOO «Fonet Er-Tai AK MINING», SYENSQO.

Экономическая эффективность разработанной технологии заключается в использовании оптимальной смеси экстрагента ACORGA5640 и крадоподавателя CR 60, которые на первой стадии позволяют максимально извлечь медь и снизить коллоидный кремний, а на второй стадии последующая добавка коагулянта 1 см³ 1 %-ного раствора POLYPACS-30 непосредственно в фазу крада и процесс центрифугирования при 5000 об/мин в течение 5-7 мин, позволяет суммарно снизить образование фазы крада до 60-70 %.

Эффективность технологии заключается в следующем: срок окупаемости предприятия при цене на медь LME9791,5 US\$ за тонну (октябрь 2024 г.) США составит примерно 1,3 года, рентабельность продукции свыше 90 %, производство дополнительной катодной меди вырастит на 30 %.

С учетом планов по увеличению производства меди методом SX-EW до 100 тыс. тонн в год к 2025 году в Казахстане, предлагаемая технология позволит повысить эффективность извлечения меди, снизить затраты на органические реагенты, увеличить заработную плату сотрудников и число рабочих мест, а также сократить экологическую нагрузку за счет уменьшения образования крадовой массы.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Установлено, что в отличие от существующих схем, использующих SX-EW, добавка поверхностно-активных вещества в виде коагулянтов 1 %-ного раствора POLYPACS-30 в сочетании с присадкой в виде крадоподавателя CR 60 и экстрагента ACORGA5640 непосредственно в крад с последующим центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5-7 мин, позволяет суммарно снизить образование фазы крада до 60-70 %. Выполнен расчет и моделирование материального баланса экстракционного цикла меди, получен материальный баланс потоков экстракции меди.

По теме диссертации опубликованы 7 научных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных КОКСОН МНВО РК, а также других международных изданиях, в том числе: в базе данных WoS – 2 статьи: Q1 и Q2, в базе данных Scopus – 1 статья; процентиль 41%, в журналах, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК – 3 статьи; в других научных журналах и изданиях – 1 статья (conference paper). Список опубликованных работ, ПРИЛОЖЕНИЕ К, Л.

Результаты работы апробированы на 2 международных научно-практических конференциях.

По теме диссертационной работы подана заявка на изобретение, получено положительное решение на патент на изобретения № 20524/0449.1 от 03.06.2024 г. авторов Чепуштанова Т.А., Есиркегенов М.И., Мамырбаева К.К., Меркибаев Е.С.

Опубликована монография. Чепуштанова Т.А., Есиркегенов М.И., Мамырбаева К.К., Меркибаев Е.С. Устойчивое развитие гидрометаллургии меди – принципы и технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди. Монография. – 2024.-136 с. ISBN 978-601-08-4140-6.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 International Copper Study Group (ICSG). Отчеты о производстве и потреблении меди за 2024 год. – Lisbon: ICSG, 2024. – 58 с.
- 2 Агентство по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан. Отчеты за 2024 год. – Астана: АСПиР РК, 2024. – 64 с.
- 3 Ritcey G.M. Crud in solvent extraction processing – a review of causes and treatment. *Hydrometallurgy*, 1980. - Vol. 5. - P. 97-107.
- 4 Ritcey G.M. Crud in Uranium Solvent Extraction. // *Proceedings of International Mineral Processing Congress*, Toronto, 1982. – Vol. 1. - P. 84 - 89.
- 5 Hausen D.M. Crud formation in a copper extraction circuit // *Can. Met. Quarterly*. – 1974.- Vol.13, №4. – P. 654-659.
- 6 Ritcey G.M. Principles and applications to process metallurgy (second edition). – 2006. – Vol. 1. – 563 p.
- 7 Liu J.-S., Lan Z.-Y., Qiu G.-Z., Wang D.-Z. Mechanism of crud formation in copper solvent extraction // *Journal of Central South University of Technology*. – 2002.- №9 (3). – P. 169–172. <https://doi.org/10.1007/s11771-002-0020-4>.
- 8 Sperline R. P., Song Y., Ma E., Freiser H. Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits. *Hydrometallurgy*.- 1998. - №50 (1). – P. 1–21. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(98\)00036-x](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(98)00036-x).
- 9 Wu J., Ahn J., Lee J. Kinetic and mechanism studies using shrinking core model for copper leaching from chalcopyrite in methanesulfonic acid with hydrogen peroxide // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2021.- №42(1).- P.38-45.
- 10 Autef A., E. Joussein G., Gasgnier S. Rl. Role of the silica source on the geopolymerization rate // *Journal of Non-Crystalline Solids*.- 2012.- Vol.358. - №21. – P. 2886-2893. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.07.015>.
- 11 Sundararajan R., Gupta V. Extraction of Copper from Complex Ore Matrices Using Solvent Techniques // *Separation Science and Technology*. – 2022. - №58(2). – P. 142-150. DOI: 10.1080/01496395.2022.2046319.
- 12 Kislik V.S. Examples of application of solvent extraction techniques in chemical, radiochemical, biochemical, pharmaceutical, analytical separations, and wastewater treatment // In Elsevier eBooks. – 2012. – P. 185–314. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53778-2.10005-6>.
- 13 Chepushtanova T., Yessirkegenov M., Bochevskaya Ye., Sharipova A., Baigenzhenov O., Merkibayev Y., Altmyshbayeva A. The Testing Results of ACORGA, LIX Extractants and CR60 Crud Mitigation Reagent Influence during SX-EW Copper Extraction // *MDPI Sustainability*. – 2024. – P. 1-17. <https://doi.org/10.3390/su16177815>.
- 14 Chepushtanova T.A., Yessirkegenov M.I., Mamyrbayeva K.K., Merkibayev Y. S., Nikolosky A. English Testing of the optimum extractant for solvent-extraction of Almaty deposit copper // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'â*. – 2022. - №1 (324). – P. 43–49. <https://doi.org/10.31643/2023/6445.06>.
- 15 Chepushtanova T.A., Yessirkegenov M.I., Nikoloski A., Merkibayev Y.S., Altmyshbayeva A.Zh. Development of an Enhanced Method for Copper Extraction

from Sulfuric Acid Solutions. – 2025. - Vol. 334, №3. - P. 99-109.
<https://doi.org/10.31643/2025/6445.32>.

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

17 Barnes T., Sole K.C., Hardwick T.J. Crud Formation and Control in Copper Solvent Extraction Plants // Hydrometallurgy. – 2009. - Vol. 98, № 1-2. - P.1-7.

18 Miller J.D., Wan R.Y., Agar G.E. The Nature and Control of Crud Formation in Copper Solvent Extraction Circuits. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC) / Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. // Canadian Institute of Mining and Metallurgy. - Toronto, 1983. - P.245-256.

19 Nguyen T.A., Lee J. Phase Separation Challenges in Copper Solvent Extraction: Mechanisms and Mitigation Strategies // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 144. – Article 106025. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106025>

20 Kordosky G.A. Copper Solvent Extraction: The State of the Art // Journal of Metals (JOM). – 2000. - Vol. 52, №8. - P.18-21.

21 Schlesinger M.E., Davenport W.G., King M.J., Sole K.C. Extractive Metallurgy of Copper // Elsevier. – 2011. - P.67-85.

22 Sole K.C., Hiskey J.B. Solvent Extraction in Copper Hydrometallurgy // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2005. - Vol. 23, №4. - P.343-375.

23 KAZ Minerals Aktogay Copper Project: Overview and Development KAZ Minerals Annual Report, 2021. - P.15-22.

24 Bekmukhametov A., Omarov B., Tulebekov S. Development of Heap Leaching Technology for Copper Extraction at Almalyk Deposit // Mining Journal of Kazakhstan, 2020. - Vol. 3, № 45. - P.75-82.

25 Central Asia Metals (CAML), Kounrad Copper Project: Sustainable Extraction from Historic Waste Dumps // Annual Report. – 2021. - P.30-37.

26 Wood Mackenzie. Global Copper Market Outlook: Supply, Demand, and Price Trends // Wood Mackenzie Metals & Mining Report. – 2024. – P. 45–62.

27 Northey S., Haque N., Mudd G.M. The Future of Copper Demand and Supply: Implications for Sustainability // Resources Policy. – 2021. – Vol. 72. – Article 102102. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102102>

28 Smith L., Taylor P. Advancements in SX-EW Technology for Copper Production in Kazakhstan // Hydrometallurgy Journal. – 2023. - Vol. 156. - P.85-97.

29 Schlesinger M.E., Sole K.C., Davenport W.G., Jergensen G.V. Solvent Extraction in Hydrometallurgy of Copper // Elsevier, 2017. - P.135-162.

30 Tinkler J., Sole K.C., Sole P.M. Advances and Future Trends in Copper Solvent Extraction-Electrowinning (SX-EW) Technology // Minerals Engineering, 2020. - Vol. 144. - P.106049.

31 Merritt R.R. Solvent Extraction in Hydrometallurgy // Elsevier. – 1988. - P.102-130.

- 32 Sharma R., Dreisinger D., Kirk D.W. Solvent Extraction in Hydrometallurgical Processes: A Review of Fundamentals and Applications // Hydrometallurgy. – 2016. - Vol. 164. - P.94-108.
- 33 Miller J.D., Kordosky G.A. Advancements in Mixer-Settler Design for Solvent Extraction Circuits // Hydrometallurgy. – 2007. - Vol. 85. - P.90-102.
- 34 Lo T.C., Baird M.H.I., Hanson C. Handbook of Solvent Extraction // John Wiley & Sons. – 1983. - P.241-275.
- 35 Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A., Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice // Wiley-Interscience, 2004. - P.745-780.
- 36 Menoyo B., Elizalde M.P., del Sol Rua, M., Ocio A. Copper Extraction from 0.1 M Hydrochloric Acid by Oxime Extractants – Effect of the Composition of the Extractants”, ISEC 2011, Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference, Santiago, Chile, Gecamin, 2011. - 180 p.
- 37 Bender, J.T., Virnig M. Stripping Equilibrium Modification Based on the Chemical Structure of Equilibrium Modifiers, Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications, Proceeding of ISEC 2008. - Canada, 2008. - Vol I. – P.101 – 106.
- 38 Virnig M., Eyzaguirre D., Jo M., Calderon J. Effects of Nitrate on Copper SX Circuits: A Case Study // Copper 2003 – Cobre 2003, Hydrometallurgy of Copper, Modeling, Impurity Control and Solvent Extraction // Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec. - Canada, 2003. - Vol II. – P. 795 – 810.
- 39 Virnig M.J., Olafson S.M., Kordosky G.A., Wolfe G.A. Crud Formation: Field Studies and Fundamental Studies // Fourth International Conference Copper 99 – Cobre 99, Hydrometallurgy of Copper. The Metallurgical Society of AIME. - Warrendale, PA, 1999. - Vol IV. – P.291 – 304.
- 40 Kordosky G., Virnig M. Equilibrium Modifiers in CoP.er Solvent Extraction Reagents – Friend or Foe? // Hydrometallurgy, 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. - Warrendale, PA. - 2003. - P. 905 – 916.
- 41 Nisbett A., Bender J. Kordosky G. The Effect of Modifier Properties on the Performance of CoP.er Solvent Extraction Reagents // HydroCoP Proceedings of the 6th International Seminar on CoP.er Hydrometallurgy, 6 – 8 July 2011, Vina Del Mar, Chile. - Santiago, Chile, 2011.
- 42 Flett D.S. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The Role of Organophosphorus Extractants // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2003. - Vol. 78, № 6. - P.603-617.
- 43 Kordosky G.A. CoP.er Solvent Extraction: A Look at When and Where // JOM (Journal of the Minerals, Metals & Materials Society).- 2000. - Vol. 52, №8. - P.12-17.
- 44 Preston J.S. Solvent Extraction of CoP.er: The Chemistry of Aldoxime-Ketoxime Extractants // Hydrometallurgy. – 1985. - Vol. 14, № 1. - P.1-18.
- 45 Sole K.C., Flett D.S. Modifications in CoP.er Solvent Extraction Reagents: Effects on Performance and Crud Formation // Hydrometallurgy. – 2004.- Vol. 73, № 1-2. - P.43-57.

- 46 Kordosky G.A., Virnig M.J. Selection and Optimization of CoP.er Solvent Extraction Reagents // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC), 2002. - P.235-248.
- 47 Flett D.S. The Chemistry of Solvent Extraction of CoP.er // Hydrometallurgy. – 2007. - Vol. 85. - P.61-74.
- 48 Sole K.C., Tinkler J. Advancements in CoP.er Solvent Extraction: Addressing Crud Formation with ACORGA CR60 // Minerals Engineering. – 2019. - Vol. 131. - P.245-257.
- 49 Taylor P.R., Sole, K.C. Interfacial Phenomena in Solvent Extraction: Mechanisms of Third-Phase Formation and Crud Generation // Hydrometallurgy. – 2018. - Vol. 175. - P.92-107.
- 50 Sole K.C. Advances in Crud Management in CoP.er Solvent Extraction Plants // Minerals Engineering. - 2011, Vol. 24, № 8. - P.784-793.
- 51 Tinkler J., Sole K.C. Mitigating Crud Formation in CoP.er Solvent Extraction Plants: Strategies and Innovations // Hydrometallurgy. – 2018. - Vol. 175. - P.215-228.
- 52 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер. с англ. –М.: Мир, 1966. – 412 с.
- 53 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- 54 Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А., Каплан З.Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. – Ленинградское отделение: Химия. - 1967.
- 55 Farmer V.C. The Infrared Spectra of minerals // Mineralogical Society, 41 QUEEN'S GATE. - London, 1974. - 539 p.
- 56 Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
- 57 Wang L.-P., Lin J.-Y., Chen, Y.-J., Tseng B.-C., Hsu C.-H., Kou M., Zhou H., Sreearunothai P. Separation and Recovery of CoP.er and Nickel in the Leachate of a Waste IC Lead Frame through Synergistic Solvent Extraction Using a Binary Extractant Containing LIX984N and Cyanex 302 Followed by Selective StriP.ing. Sustainability. – 2024. - №16. – 77 p. <https://doi.org/10.3390/su16010077>.
- 58 Виноградова М.А., Фоминых Е.Г., Гаврилова М.И. Экстракционное извлечение рения из промывной кислоты, получаемой на базе металлургических газов медеплавильного производства // Совещания по теории и практике: экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: материалы.- М. – 1971. - С. 71-77.
- 59 Bonthula S., Bonthula S.R., Pothu R., Srivastava R.K., Boddula R., Radwan A.B., Al-Qahtani N. Recent Advances in CoP.er-Based Materials for Sustainable Environmental AP.plications. Sustain // Chem. – 2023. - №4. – P. 246-271. <https://doi.org/10.3390/suschem4030019>
- 60 Отчет заключительный Инв.№ AP14871587-ОТ-24. Разработка комплексной технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди. ИРН № AP14871587.

53 Отчет Инв.№ 0323РК00002. Определение условий образования и подавления крадов в экстракционной технологии извлечения меди из растворов кучного выщелачивания. Промежуточный ИРП № AP14871587.

54 Hu Q., Gu Y. CoP.er Economic Dynamics: Navigating ResouCRe ScaCRity, Price Volatility, and Green Growth. Resour. – Policy. – 2024. - № 89 (104462). – 104462 p.

55 Bonthula S., Bonthula S.R., Pothu R., Srivastava R.K., Boddula R., Radwan A.B., Al-Qahtani N. Recent Advances in CoP.er-Based Materials for Sustainable Environmental AP.plications // Sustain. Chem. – 2023. - № 4. – P. 246-271. <https://doi.org/10.3390/suschem4030019>.

56 Teseletso L.S., Adachi T. Long-Term Sustainability of CoP.er and Iron Based on a System Dynamics Model. Resources. – 2022. - № 11. – 37 p. <https://doi.org/10.3390/resouCRes11040037>.

57 Rakishev B.R. Development of the Bozshakol and Aktogay coP.er ore deposits in Kazakhstan // Gornyj Zhurnal. – 2019. – P. 89–92. <https://doi.org/10.17580/gzh.2019.01.18>.

58 Rakishev B.R. New large open pit cop.er mines in Kazakhstan // Gornyj Informacionno-analitičeskij Bülleten' 2018. - №4. – P. 5–14. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2018-4-0-5-14>.

59 Rotuska K., Chmielewski T. Growing role of solvent extraction in coP.er ores processing // Physicochemical Problems of Mineral Processing.- 2008. - № 42 (1). – P. 29–36.

60 Zhu Z., Cheng C. Y. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review // Hydrometallurgy. - 2011. - №107 (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.015>.

61 Jha M. K., Kumar V., Jeong J., Lee J.-C. Review on solvent extraction of cadmium from various solutions // Hydrometallurgy. – 2012. - №11. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>.

62 Wilson A. M., Bailey P. J., Tasker P. A., Turkington J.R., Grant R. A., Love J.B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy // Chemical Society Reviews. – 2014. - № 43 (1). – P. 123–134. <https://doi.org/10.1039/c3cs60275c>.

63 Ruiz M. C., González I., Rodriguez V., Padilla R. Solvent Extraction of CoP.er from Sulfate–Chloride Solutions Using LIX 84-IC and LIX 860-IC // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2019. - № 42 (1). – P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1647839>

64 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V., Sharipova A.S. The characterisation and origins of interphase substances (cruds) in the

rhenum solvent extraction ciCRuit of a coP.er smelter // Hydrometallurgy. – 2010. - №104 (2). – P. 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.013>.

65 Panda S., Parhi P. K., Pradhan N., Mohapatra U.B., Sukla L.B., Park K. H. Extraction of coP.er from bacterial leach liquor of a low grade chalcopyrite test heap using LIX 984N-C // Hydrometallurgy. – 2012. – P. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.008>.

66 Nobahar A., Melka A. B., Pusta A., Lourenço J. P., Carlier J. D., Costa M. C. A New AP.lication of Solvent Extraction to Separate CoP.er from Extreme Acid Mine Drainage Producing Solutions for Electrochemical and Biological Recovery Processes // Mine Water and the Environment. – 2022. - № 41 (2). – P. 387–401. <https://doi.org/10.1007/s10230-022-00858-7>.

67 Shakibania S., Mahmoudi A., Mokmeli, M.; Rashchi, F. The effect of chloride ions on coP.er solvent extraction from sulfate-chloride medium using LIX 984N // Minerals Engineering. - 2020. - №156. – 106498 p. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106498>.

68 Kobe K. A. Chemical process principles. part I: material and energy balances // Journal of Chemical Education. – 1955. - № 32 (8). – 440 p. <https://doi.org/10.1021/ed032p440.3>.

69 Cole P. Understanding aqueous-in-organic entrainment in coP.er solvent extraction // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy 2016. - №116 (6). – P. 525–531. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a6>

70 Han G., Wang J., Sun H., Liu B., Huang Y. A Critical Review on the Removal and Recovery of Hazardous Cd from Cd-Containing Secondary ResouCRes in Cu-Pb-Zn Smelting Processes // Metals. – 2022. - №12. – 1846 p. <https://doi.org/10.3390/met12111846>.

71 Wang L.-P., Lin, J.-Y., Chen Y.-J., Tseng B.-C., Hsu C.-H., Kou M., Zhou H., Sreearunothai P. Separation and Recovery of CoP.er and Nickel in the Leachate of a Waste IC Lead Frame through Synergistic Solvent Extraction Using a Binary Extractant Containing LIX984N and Cyanex302 Followed by Selective StriP.ing. // Sustainability. – 2024. - №16. – 77 p. <https://doi.org/10.3390/su16010077>

72 Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harashseh, Rashchi F., Naazeri M. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores // Hydrometallurgy. – 2014. -№149. – P. 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>.

73 Chepushtanova T.A., Yessirkegenov M.I., Mamyrbayeva K.K., Merkibayev Y. S. Investigations of the extraction of coP.er and crud-formation from a pregnant leached solution of the Almaly deposit // Non-ferrous Metals. – 2023.- №1 (54).

- 74 Chepushtanova T.A., Yessirkegenov M., Mamyrbaeva K.K., Nikoloski A., Luganov V.A. Interphase formations in coP.er extraction systems 63 // Journal of Mining and Geological Sciences 2020, 25-31.
- 75 Chepushtanova T., Yessirkegenov M., Mamyrbayeva K., Akcil A., Gaipov T. Extraction of CoP.er from Pregnant Leach Solution (PLS) and Reduction of Crud Formation // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2024. - №1–13. <https://doi.org/10.1080/08827508.2024.2340545>
- 76 Agarwal S., Ferreira A. E., Santos S. M.C., Reis M. T.A., Ismael M. R.C., Correia M. J.N., Carvalho J.M.R. Separation and recovery of coP.er from zinc leach liquor by solvent extraction using ACCORGA M5640 // International Journal of Mineral Processing. - 2010.- №97(1–4). – P. 85–91. doi: 10.1016/j.minpro. 2010. 08.009.
- 77 Alguacil F.J., Cobo A., Alonso M. CoP.er separation from nitrate/nitric acid media using ACCORGA M5640 extractant: Part I: solvent extraction study // Chemical Engineering Journal, 2002. – Vol. 85, Iss. 2–3. – P. 259-263. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00166-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00166-8).
- 78 Tanaydın M.K., Demirkıran N. Investigation of selective leaching and kinetics of coP.er from malachite ore in aqueous peCRhloric acid solutions // Separation Science and Technology, 2019. - №54(5). – P. 815-827.
- 79 Roy S., Sarkar S., Datta A., Rehani S. Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of coP.er from coP.er smelter slag // Separation Science and Technology. - 2016. - №51(1). – P. 135-146.
- 80 Bednarski T. Behavior of Iron and Manganese in Electrowinning Solutions – a Hull Cell Study // Tucson SME, 2008. - Vol. 116. - P.527–530.
- 81 Arslan F., Olgaç Kangal M., Bulut G., Gül A. Leaching of massive rich coP.er ore with acidified ferric chloride // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2004. - №25(2). – P. 143-158.
- 82 Cole P. Understanding aqueous-in-organic entrainment in coP.er solvent extraction // J. S. African Institute of Mining and Metallurgy. - 2016.- №116(6). – P.525-531. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a6>.
- 83 Movahhedi H., Mohammad B., Keshavarz A.E., Moradkhani D. Developing of a Counter-Current CoP.er Leaching Process Using Response Surface Methodology // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2023. – P.1-11.
- 84 Golaghaei F., Mohadesi A., Ataei S.A., Karimi M. A., Torabi M. Optimizing the leaching conditions of chalcopyrite/pyrite concentrate in SaCRheshmeh CoP.er Complex using response surface methodology // Chemical Engineering Communications, 2023. – P. 1-8.

- 85 Wu J., Ahn J., Lee J. Kinetic and mechanism studies using shrinking core model for coP.er leaching from chalcopyrite in methanesulfonic acid with hydrogen peroxide // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021. - №42(1). – P. 38-45.
- 86 Cupertino D.C., Charlton M.H., Buttar D., Swart R.M.. A study of coP.er/iron separation in modern solvent extraction plants. CoP.er Dixon. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. – Phoenix; Arizona, 1999. - №10-13. – P. 263-276.
- 87 Derranji A.R., Salariz adeh P., Vahedi F., Seyedbagheri S. A., Kazemi A., Anary-Abbasinejad M. An efficient method for recovery of organic phase from crud in solvent extraction unit of SaCRheshme coP.er complex in Iran by guar gum // Hydrometallurgy. - 2023. – Vol. 222. –P. 106-157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106157>.
- 88 Littlejohn P., Dreisinger D. Technical review – copper solvent extraction in hydrometallurgy. Submitted to Dr. David Dreisinger. – 2007. – 13 p.
- 89 Ríos G., Ruiz I., Rius O., Cruells M., Roca A. Leaching of coP.er from a flash furnace dust using sulfuric acid // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022. - №43(4). – P. 411-421.
- 90 U.S. Patent 4,507,268; U.S. Patent 4,544,532.
- 91 Menoyo B., Elizalde M.P., del Sol Rua, Ocio M. A. “CoP.er Extraction from 0.1 M Hydrochloric Acid by Oxime Extractants – Effect of the Composition of the Extractants” // Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference, eds, Valenzuela, F. and Moyer, B.A., 3 – 7 October 2011, Santiago. - 2011. – 180 p.
- 92 Jha M. K., Kumar V., Jeong J., Lee J. Review on solvent extraction of cadmium from various solutions // Hydrometallurgy. - 2012. -Vol. 111–112. – P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>.
- 93 Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 352 с.
- 94 Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. – М.: Машиностроение, 1995. – Т. 2. – 368 с.
- 95 Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
- 96 Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: ЦНИИАТОМИНФОР, 2005. – 416 с.
- 97 Виноградова М.А., Фоминых Е.Г., Гаврилова М.И. Экстракционное извлечение рения из промывной кислоты, получаемой на базе металлургических газов медеплавильного производства // Совещания по теории и практике:

экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: материалы. – М., 1971 - С. 71-77.

98 Палант А.А., Трошкина И.Д. и др. Технология рения. – М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. – 304 с.

99 Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. – М.: Наука, 2000. – 240 с.

100 Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. – М.: Металлургия, 1985. – 312 с.

101 Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. – М.: Химия, 1982. – 456 с.

102 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 384 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Разработка математической модели извлечения меди из продуктивных растворов месторождения Актогай и программа оптимизации на языке программирования Python

На основании экспериментальных данных экстракции меди из сернокислых растворов месторождения Актогай разработана математическая модель и программа оптимизации на языке программирования Python. Выбранные факторы это: концентрация Cu ($1 - 1,25 \text{ г/дм}^3$) (X_1), pH среды (X_2), продолжительность экстракции, мин (X_3), концентрация серной кислоты в растворе (X_4) $2,22 \text{ г/дм}^3$.

Для построения математической модели извлечения меди использовали метод полнофакторного эксперимента. Постоянными значениями при планировании эксперимента и построении математической модели приняты скорость перемешивания, равная 320 об./мин.

Варьируемыми технологическими факторами при построении математической модели были следующие:

- концентрация меди в исходном растворе, г/л (x_1);
- pH исходной водной фазы (x_2);
- продолжительность экстракции, мин (x_3).
- концентрация серной кислоты, г/дм^3

За граничные условия извлечения меди принят экстрагент «Acorga 5640», показавший наилучшие показатели при экспериментах, данные представлены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Граничные условия извлечения меди экстрагентом «Acorga 5640»

Уровень варьирования переменных	X_1 (C , г/дм^3)	X_2 (pH среды)	X_3 (продолжительность экстракции, мин)
Нижний уровень	0.5	1.7	5
Верхний уровень	1.25	1.4	65

Определяем количество опытов N , согласно расчету, представленного в литературе [43, 44]:

$$N = n^k \quad (5)$$

где n – количество уровней;

k – число факторов.

Получается для 2 уровней и 3 факторов $N = 8$. Матрица планирования эксперимента для 8 опытов представлена в таблице А.2.

Таблица А.2 – Матрица планирования эксперимента при экстракции меди экстрагентом на основе экстрагента «Acorga 5640» для трех варьируемых факторов

Опыты	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
1	+	+	+	+	+	+	+
2	–	+	+	–	–	+	–
3	+	–	+	–	+	–	–
4	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	–	–	+	+
6	–	+	–	–	+	–	+
7	–	–	+	+	–	–	+
8	–	–	–	+	+	+	–

Запишем вид уравнение регрессии в соответствии с матрицей планирования:

$$Y = Y_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (6)$$

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

b_i – коэффициенты уравнения регрессии.

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

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N} \quad (7)$$

где N – количество опытов при экстракции;

$\bar{Y}_0$ – среднее значение степени извлечения меди в экстракт при экстракции экстрагентом «Acorga 5640».

Полученные в соответствии с планом эксперимента (таблица 12) данные по экстракции меди экстрагентом «Acorga 5640» представлены в таблице А.3.

Таблица А.3 – Результаты опытов по экстракции меди экстрагентом экстрагент «Acorga 5640», полученные в соответствии с планом эксперимента

Опыт	Y1	Y2	$\bar{Y}_{cp}$
1	2	3	4
1	88.0	88.2	88.1
2	82.4	82.6	82.5

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4
3	74.5	74.2	74.35
4	69.8	70.0	69.9
5	64.2	64.1	64.15
6	56.7	56.9	56.8
7	52.3	52.5	52.4
8	49.6	49.8	49.7
			$\bar{Y}=67.24$

Для расчета коэффициентов регрессии используем метод наименьших квадратов. Регрессионная модель для трех факторов с взаимодействиями запишется в виде:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Где:

Y — отклик (среднее значение Y_{cp}), X_1, X_2, X_3 — закодированные факторы, $b_0, b_1, \dots, b_{123}$ — искомые коэффициенты регрессии.

Формула для расчета коэффициентов регрессии:

$$b_i = (1/N) * \sum(Y_j * X_{ij})$$

где $N = 8$ — количество экспериментов.

Рассчитанные коэффициенты регрессии:

$$Y = 67.24 + 6.89X_1 + 7.09X_2 + 7.10X_3 - 2.21X_1X_2 + 0X_1X_3 + 3.88X_2X_3 - 1.88X_1X_2X_3$$

Где:

$b_0 = 67.24$ — свободный член, $b_1 = 6.89, b_2 = 7.09, b_3 = 7.10$ — линейные коэффициенты, $b_{12} = -2.21, b_{13} = 0, b_{23} = 3.88$ — коэффициенты парных взаимодействий, $b_{123} = -1.88$ — коэффициент тройного взаимодействия.

Таблица А.4 – Коэффициенты регрессии и единичные дисперсии для построения математической модели экстракции меди экстрагентом «Acorga 5640»

Коэффициент	Значение	Единичная дисперсия	Значение
b_1	6.89	S_1^2	0.020
b_2	7.09	S_2^2	0.020
b_3	7.10	S_3^2	0.045
b_{12}	-2.21	S_4^2	0.020
b_{13}	0.00	S_5^2	0.005
b_{23}	3.88	S_6^2	0.020
b_{123}	-1.88	S_7^2	0.020
b_{31}	6.89	S_8^2	0.020

Полное уравнение регрессии с рассчитанными коэффициентами:

$$Y = 67.24 + 6.89X_1 + 7.09X_2 + 7.10X_3 - 2.21X_1X_2 + 0X_1X_3 + 3.88X_2X_3 - 1.88X_1X_2X_3$$

Где:

Y — выходная переменная (извлечение меди),

X_1 — концентрация C (г/дм³),

X_2 — pH среды,

X_3 — продолжительность экстракции (мин),

X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 , $X_1X_2X_3$ — взаимодействия факторов.

Анализ значимости коэффициентов регрессии и проверка адекватности модели. Значимость рассчитанных коэффициентов регрессии определяли путем сравнения с табличным значением критерия Стьюдента. Коэффициент регрессии считается значимым, если критерий Стьюдента для коэффициента (t_j) больше табличного критерия Стьюдента ($t_{кр. табл.}$).

Рассчитаем критерий Стьюдента:

$$t_j = |b_j| / S_j$$

Где:

- b_j — коэффициент регрессии,
- S_j — среднеквадратичное отклонение коэффициента.

Таблица А.5 - Рассчитанные значения t-критерия

Коэффициент	Значение b_j	Среднеквадратичное отклонение S_j	t_j
b_0	67.24	0.020	3362
b_1	6.89	0.020	344.5
b_2	7.09	0.020	354.5
b_3	7.10	0.045	157.8
b_{12}	-2.21	0.020	110.5
b_{13}	0.00	0.005	0.0
b_{23}	3.88	0.020	194.0
b_{123}	-1.88	0.020	94.0

Табличное значение критерия Стьюдента ($t_{кр. табл.}$) при уровне значимости 0.05 и 7 степенях свободы равно 2.365.

Выделим значимые коэффициенты, для которых $t_j > t_{кр. табл.}$:

- $b_0 = 67.24$
- $b_1 = 6.89$
- $b_2 = 7.09$
- $b_3 = 7.10$
- $b_{12} = -2.21$
- $b_{23} = 3.88$
- $b_{123} = -1.88$

Коэффициент b_{13} незначим, поэтому его можно исключить из уравнения регрессии.

Остаточная дисперсия вычисляется по формуле:

$$S^2_{\text{ост}} = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (N - m)$$

Где:

- Y_i — экспериментальные значения,
- $\hat{Y}_i$ — значения, полученные по регрессионной модели,
- N — число экспериментов (8),
- m — число значимых коэффициентов (7).

После вычисления получаем остаточную дисперсию: $S^2_{\text{ост}} = 0.017$

Проверка адекватности модели с использованием критерия Фишера:

$$F_{\text{факт}} = S^2_{\text{ост}} / S^2_{\text{общ}}$$

Где $S^2_{\text{общ}}$ — общая дисперсия экспериментальных данных.

$$F_{\text{факт}} = 0.017 / 0.020 = 0.85$$

Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости 0.05 составляет $F_{\text{табл}} = 4.06$.

Так как $F_{\text{факт}} 0,85 < F_{\text{табл}} 4,06$ - модель считается адекватной.

Таким образом, методом полнофакторного эксперимента получена математическая модель, адекватно описывающая процесс экстракции меди экстрагентом «Acorga 5640».

На основании полученно математической модели разработана программа оптимизации и приведен листинг оптимизации модели извлечения меди, выполненный на языке программирования Python:

```
import numpy as np
from scipy.optimize import minimize
```

```

# Определяем уравнение регрессии
def extraction_y(x):
    X1, X2, X3 = x
    return -(67.24 + 6.89*X1 + 7.09*X2 + 7.10*X3 - 2.21*X1*X2 + 0*X1*X3 +
3.88*X2*X3 - 1.88*X1*X2*X3)
    # Минус, потому что метод minimize ищет минимум, а нам нужен максимум

# Граничные условия
bounds = [(0.5, 1.25), (1.7, 1.4), (5, 65)]

# Начальное приближение (средние значения)
x0 = [0.875, 1.55, 35]

# Оптимизация
result = minimize(extraction_y, x0, bounds=bounds, method='L-BFGS-B')

# Оптимальные параметры
optimal_x1, optimal_x2, optimal_x3 = result.x
optimal_y = -result.fun # Убираем минус, чтобы получить максимум

# Вывод результатов
print("Оптимальные параметры:")
print(f"X1 (концентрация C, г/дм³): {optimal_x1:.3f}")
print(f"X2 (pH среды): {optimal_x2:.3f}")
print(f"X3 (Продолжительность экстракции, мин): {optimal_x3:.3f}")
print(f"Максимальное извлечение меди Y: {optimal_y:.3f}")

```

Добавлен графический редактор, который строит контурный график зависимости извлечения меди от концентрации и времени экстракции.

Графическое представление зависимости Y от X1 и X3 при фиксированном X2

```

X1_vals = np.linspace(0.5, 1.25, 50)
X3_vals = np.linspace(5, 65, 50)
X1_grid, X3_grid = np.meshgrid(X1_vals, X3_vals)

Y_vals = np.zeros_like(X1_grid)
for i in range(X1_grid.shape[0]):
    for j in range(X1_grid.shape[1]):
        Y_vals[i, j] = -extraction_y([X1_grid[i, j], optimal_x2, X3_grid[i, j]])
plt.figure(figsize=(8, 6))
contour = plt.contourf(X1_grid, X3_grid, Y_vals, levels=20, cmap='viridis')
cbar = plt.colorbar(contour)
cbar.set_label('Извлечение меди Y (%)')
plt.scatter(optimal_x1, optimal_x3, color='red', marker='o', label='Оптимум')

```

```
plt.xlabel("X1 (концентрация С, г/дм³)")
plt.ylabel("X3 (Продолжительность экстракции, мин)")
plt.title("Оптимизация извлечения меди")
plt.legend()
plt.show()
```

На рисунке представлен рисунок оптимизации извлечения меди с указанием оптимума

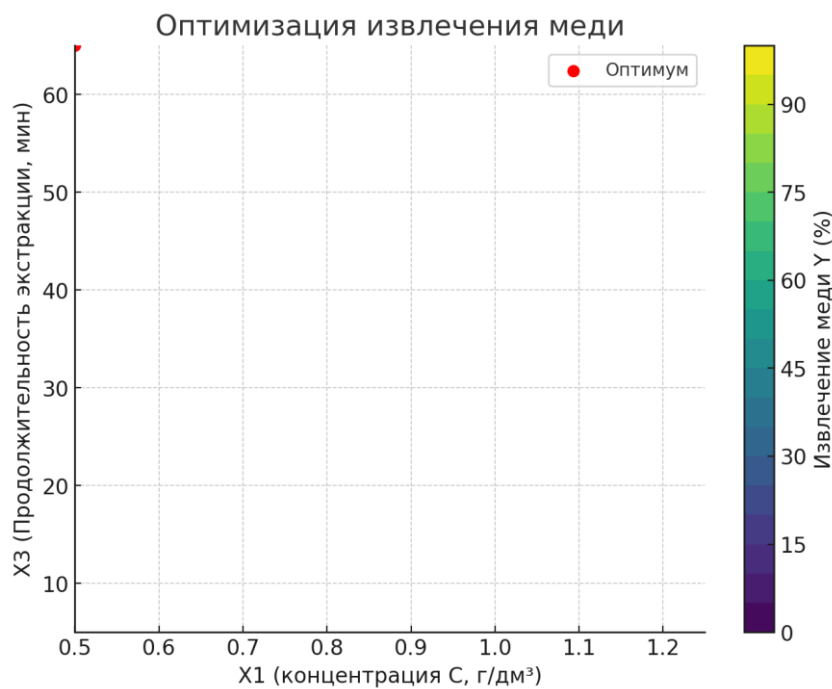


Рисунок А.1 - Графическое представление программы оптимизации извлечения меди, язык программирования Python

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Технико-экономические показатели технологии

Технико-экономические показатели разработаны для переработки продуктивных растворов кучного выщелачивания месторождения Актогай.

Объектом исследования был раствор кучного выщелачивания (PLS) месторождения Актогай, в котором функционирует металлургический комплекс по производству катодной меди мощностью 10 тыс. тонн катодной меди в год. Капитальные затраты рассчитаны на производство 1 т катодной меди. Принимаем для расчета, что для производства 1 тонны катодной меди требуется около 533,33 м³ PLS по технологической схеме SX-EW с извлечением 75% меди при концентрации равной 2,5 г/л, таблица 4. Принимаемое основное технологическое оборудование представлено в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Исходные данные

Содержани е Cu в PLS, г/л	Содержани е меди в 1 м ³ PLS, грамм	Извлечени е, %	Извлеченны й PLS для EW, грамм	Содержани е Cu катода, %	Объем PLS на 1 т катодной меди, м ³
2,5	2500	75	1875	99,997	533,33

Численность трудящихся и годовой фонд заработной платы. Численность трудящихся определена в соответствии с принятыми техническими нормами, а также с учетом опыта эксплуатации действующих производств. Расчет численности трудящихся и годового фонда заработной платы в тенге приведены в таблицах Б.2 и Б.3.

Таблица Б.2 – Принимаемое основное технологическое оборудование для расчета затрат на его приобретение

№	Наименование оборудования	Тип	Стоимость, ед., тенге	Кол- во. Шту к	Сумма, тенге
1	2	3	4	5	6
1	Организация площадки выщелачивания	-	55 000 000	1	25 000 000
2	Пруд продуктового раствора	-	20 000 000	1	20 000 000
3	Пруд рафината	-	27 350 000	1	27 350 000
4	Емкость - смеситель для кислоты	ЕСК3000 0	5 070 000	1	5 070 000
5	Бойлер	LMN 200	12 850 000	1	12 850 000

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6
6	Смеситель-отстойник	МКС/EW	15 000 000	4	60 000 000
7	Центрифуга	Z 366K	8 000 000	2	16 000 000
8	Емкость для перемешивания с импеллером	IMP 4000	9 500 000	2	19 000 000
9	Дисковый или кассетный пресс-фильтр	F-30CR	15 000 000	1	15 000 000
10	Электролизер предварительной очистки	LAN SHAN AEB 2000	34 890 000	1	94 890 000
11	Емкость циркуляционного электролита	V100MI	7 800 000	1	7 800 000
12	Электролизер товарного производства	LAN SHAN AEB 2000	34 890 000	1	34 890 000
13	Емкость отработанного электролита	V100MI	7 800 000	1	7 800 000
14	Катодосдирочная машина	CSM	64 000 000	1	64 000 000
15	Неучтенное оборудование	-	-	-	5 000 000
	СУММА:				175 800 000
	Прочие неучтенные затраты (1 %) от всех затрат	-	-	-	1 758 000
	СУММА:				175 558 000

Таблица Б.3 – Расчет численности трудящихся

Штатные единицы	Кол-во. Штатных единиц
Управление:	
Директор	1
Главный бухгалтер	1
Заведующий производством	1
Производство:	
Оператор участка выщелачивания	1
Оператор смесителя отстойника	2
Оператор экстракции SX-EW	1
Оператор электролиза	1
Разнорабочие	4
ИТОГО:	12

Таблица Б.4 – Расчет годового фонда заработной платы

Категория трудящихся	Кол-во. Работающих	Среднемесячная зарплата*12, тенге	Годовой фонд зарплаты, тенге
Управление	3	1 500 000	54 000 000
Производство	9	800 000	86 400 000
Всего	12		140 400 000

Эксплуатационные расходы. Производительность передела – 533,33 м³ PLS для получения 1 тонны катодной меди. Капитальные затраты – 317 958 000 тенге. Смета годовых расходов по эксплуатации приведена в таблице 8.

Таблица Б.5 – Смета годовых расходов по эксплуатации производства переработки промпродуктов

Статьи затрат	ЕИ	Годовая потребнос ть	Цена за единицу, тенге	Сумма тыс. тенге
1	2	3	4	5
Сырье и материалы:				
Продуктивный раствор PLS, с содержанием меди 2,5 г/л	м ³	533,33	1 м ³ = 7,26 тг 3871,9	2 065 000,4
Итого:				2 065 000,4
Энергозатраты:				
Энергозатраты, топливо	т	380	3300	1 254 000
Итого:				1 254 000
Заработная плата				140 400 000
Отчисления 30 %				42 120 000
Итого:				182 520 000
Статьи затрат	ЕИ	Годовая потребнос ть	Цена за ед-у. тенге	Сумма тыс. тенге
Амортизация оборудования и транспортных средств (14,2 %)	%		37 855 318	37 855 318
Содержание (2,2 %)	%		5 850 222, 5	5 850 222,5
Текущий ремонт оборудования и транспортных средств (5 %)	%		16 000 000	16 000 000
Прочие расходы (0,4 %)	%		1 450 200	1 450 200
ИТОГО:				61 155 740,5

Продолжение таблицы Б.5

1	2	3	4	5
Цеховые расходы				
Содержание зданий и сооружений (2 %)	%			1 300 000
Текущий ремонт зданий и сооружений (1 %)	%			1 250 000
Амортизация зданий и сооружений (3 %)	%			1 750 000
Продолжение таблтыцы №8				
Охрана труда	%			1 250 000
Всего	%			5 550 000
Прочие расходы (1,25 %)	%			66000
ИТОГО				5 616 000
Всего затрат по схеме экстракции SX-EW				252 610 740,5

Предварительная оценка экономической эффективности строительства технологического передела, работающего по схеме SX-EW, рассчитанной на получение 1 т катодной с учетом снижения крада в схеме экстракции и расчеты показателей экономической эффективности приведены в таблице 9.

Таблица Б.6 - Расчет показателей экономической эффективности (на год)

№	Наименование показателей	Ед.изм.	Показатели
1	Выпуск концентрата	м ³	533,33
2	Эксплуатационные расходы	тенге	252 610 740,5
3	Основное оборудование		175 558 000
4	Капитальные вложения	тенге	428 168 740,5
5	Полная себестоимость 1 м ³ раствора PLS, с содержанием меди 2,5 г/л	1 м ³ = 7,26 тг 3871,9. Всего - 533,33 м ³	2 065 000,4
6	Сумма первоначальных инвестиций	тенге	829 000 000
7	Ожидаемая среднегодовая прибыль	тенге	1 200 588
8	Срококупаемости	год	1,1 года
9	Рентабельность	%	45

Экономический эффект технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди достигается за счет снижения отходной массы с этапа экстракции и дополнительного производства меди, более чем на 525,6 т. В денежном выражении 525,6 тонн катодной меди будет составлять около 3 млн

700 тысяч долларов США. Приведенный расчет свидетельствует о том, что при получении 1 т катодной меди и переработке 533,33 м³ продуктивных растворов, срок окупаемости проекта составит 1,1 года по схеме экстракции со снижением крада.

ПРИЛОЖЕНИЕ В **Акт укрупненных испытаний**



УТВЕРЖДАЮ
Член Правления —
Проректор по науке
и корпоративному развитию
Кульдеев Е.И.

АКТ **о проведении укрупненных испытаний комплексной технологии снижения** **краснообразования при жидкостной экстракции меди**

Укрупненные испытания комплексной технологии снижения краснообразования при жидкостной экстракции меди проводились с 15.02.2024 г по 26.05.2024 на базе кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» в лаборатории специальных курсов 302 ГМК, на укрупненно-лабораторной пилотной экстракционной установке на шесть смесителей-отстойников компании «Ситек Индустри Б.В.», предоставленной на безвозмездной основе компанией «Ситек Индустри Б.В.» по договору № 92 от 17.04.2021 г.

Целью укрупненных испытаний являлось определение технологических показателей технологии снижения краснообразования при жидкостной экстракции меди продуктивных растворов месторождения Актогай проекта ИРН AP14871587 «Разработка комплексной технологии снижения краснообразования при жидкостной экстракции меди».

В качестве исходных материалов использовался продуктивный медьсодержащий сернокислый раствор PLS - Pregnant Leach Solution, который получен при переработке руды месторождения Актогай. Концентрация меди в растворе составляет, г/дм³: 1,25, а серной кислоты 2,22. Концентрация алюминия, магния, общего железа, кальция и фосфора - 29,1, 12,98, 4,23, 0,69 и 0,55 г/дм³, соответственно. Кроме этих элементов в растворе присутствует и кремний, его концентрация составляет 0,51 г/дм³. Остальные элементы имеют достаточно низкое содержание.

Были проведены следующие режимы:

Выбор оптимального экстрагента изучали на продуктивном сернокислом растворе, содержащем, г/дм³: 1,25 Cu и 2,22 H₂SO₄. Показатели экстракции меди разного класса экстрагентами и при различных соотношениях О:В из промышленного раствора представлены в таблице 1. Численный разброс значений является следствием погрешности методик определения и человеческого фактора.

Таблица 1 – Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по определению влияния различных классов экстрагентов и соотношений фаз О:В на образование краснов и извлечение меди из продуктивного раствора

№ пп	Вид экстрагента	О:В	Содержание Cu в рафинате, г/дм ³	Извлечение, %		Примечание
				рафинат	экстракт	
1	2	3	4	5	6	7
1	LIX 984N	1:2	0,645	51,6	48,40	Рафинат после фильтрации прозрачный, желтого цвета с коричневым оттенком. Время разделения фаз 5 мин.
2		1:4	1,250	100,0	-	Рафинат темно-коричневого цвета, мутный. В органической фазе наблюдается осадок

						(крат). Время разделения фаз 5 мин.
3		1:6	1,250	100,0	-	Разделение фаз не четкое. Рафинат мутный. После фильтрации цвет рафината коричневый и прозрачный. В органической фазе наблюдается осадок.
4		1:8	1,250	100,0	-	Разделение фаз занимает длительное время. Рафинат очень мутный. Фильтруется медленнее, чем предыдущая проба. В органической фазе наблюдается осадок. Осадок очень-очень мелко дисперсный: при фильтрации органической фазы проскакивает через фильтр.
5		1:10	1,083	86,64	13,36	Разделение фаз идет медленно. После фильтрации рафинат прозрачный, темно-коричневого цвета. В органической фазе присутствует осадок.
6		1:2	0,412	32,96	67,04	Рафинат прозрачный, коричневого цвета. В органике присутствует осадок болотного цвета. Время разделения фаз 5 мин.
7		1:4	1,032	82,56	17,44	“-“- После фильтрации цвет рафината темно-коричневый с зеленоватым оттенком.
8	ACORGA M5774	1:6	1,250	100,0	-	“-“- После фильтрации цвет рафината темно-коричневый с зеленоватым оттенком.
9		1:8	1,250	100,0	-	Разделение фаз происходит быстро. Рафинат отфильтровали, его цвет темно-зеленый. В этой пробе осадок не образовался.
10		1:10	1,250	100,0	-	Фазы хорошо делятся. Рафинат коричневато-зеленоватого цвета. В органической фазе наблюдается осадок.

1	2	3	4	5	6	7
11	ACORGA M5640	1:2	0,568	45,44	54,56	Время разделения фаз 1 сут. Фильтрация идет нормально. Рафинат прозрачный, коричневого цвета с

						зеленоватым оттенком. Осадок запутался в органике и размазался по стенке делительной воронки.
12		1:4	1,250	100,0	-	Разделение фаз идет долго. Рафинат мутный. После фильтрации цвет рафината темно-коричневый. Осадок запутался в органике, размазался по стенке делительной воронки
13		1:6	1,250	100,0	-	Разделение фаз идет долго. Рафинат мутный, отфильтровала. Цвет рафината темно-коричневый. Осадок запутался в органике, размазался по стенке делительной воронки
14		1:8	1,250	100,0	-	Рафинат после фильтрации темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком, чистый. В этой пробе осадка очень мало.
15		1:10	1,250	100,0	-	Рафинат после фильтрации темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком, чистый.

Таким образом, на основании полученных результатов, экстрагенты можно расположить в следующий ряд по их способности к снижению крадообразования:

ACORGA M5774 > LIX 984N > ACORGA M5640

Наилучшие показатели показал экстрагент ACORGA M5774, далее LIX 984N и затем ACORGA M5640.

Был определен фазовый состав крадов, таблица 2:

Таблица 2 – Фазовый состав крадов

Наименование	Формула	S-Q, %
Алуноген	$[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2O)_5$	28,3
Кварц, суп	SiO_2	28,1
Феррогексагидрит	$Fe(SO_4)(H_2O)_6$	19,8
Гидрат сульфата магния	$MgSO_4 \cdot H_2O$	12,4
Науякасит	$Na_6FeAl_4Si_8O_{26}$	7,6
Оксид кремния	$(SiO_2)_{32}$	3,9

В крадах присутствует: соединение науякасит 7,6 %, которое представляет сложный силикат железа и алюминия с натрием и оксид кремния переменного состава 3,9 %.

Тестирование режима добавление крадоподавляющей присадки ACORGA CR60. Для проведения экспериментов по экстракции меди использовали экстрагенты LIX 984 N, ACORGA M5774 и ACORGA M5640 – 10 об. % с добавлением в каждый присадки CR60 в количестве 5 см³. Полученные в ходе исследований результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Экстракция раствора PLS с добавлением присадки CR 60

Название экстрагента	О:В	Объем рафината, см ³	Объем экстракта, см ³	Концентрация Cu в рафинате, г/дм ³	Извлечение Cu, в экстракт, %
LIX 984 N	1:2	82	43	1,250	-
ACORGA M 5774	1:2	82	43	1,060	15
ACORGA M 5640	1:2	82	43	0,947	24

Как видно из таблицы 3, наилучший показатель по извлечению меди в экстракт соответствует экстрагенту ACORGA M5640 и составляет 24 %, далее идет ACORGA M5774 -15 %. Использование реагента для уменьшения образования крада ACORGA CR60 в количестве 5 см³ в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции, приводит к значительному уменьшению образования межфазного крада.

Таким образом, укрупненные испытания технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди на продуктивных растворах месторождения Актогай показали следующие результаты:

1. Изучен процесс экстракции меди разного класса экстрагентами: кетоксимом LIX 984N, производным от кетона и ACORGA M5774 и M5640: представителей, модифицированных альдоксимиов при различных соотношениях О:В = 1:2÷10 с шагом 2 из продуктивного сернокислого раствора, содержащего, г/дм³: 1,25 Cu и 2,22 H₂SO₄. Установлено, что с увеличением О:В от 1:1 до 1:10 цвет рафината имеет коричневый или темно-коричневый оттенок. Показано, что при более высоких значениях pH раствор желтеет из-за гидролиза, а если pH выше 2-3, происходит дальнейшая конденсация и начинается образование коллоидных гелей, и в конечном итоге образуется красновато-коричневый осадок гидратированного оксида железа (III). Кроме того, установлено, что поведение рассматриваемых экстрагентов при О:В=1:8 отличается и требует более детального изучения. В качестве наиболее эффективного экстрагента для подавления крадообразования выбран ACORGA M5774.

2. Исследовано влияние присадки CR 60 на подавление образования крадов при экстракции меди с использованием экстрагентов LIX 984N, ACORGA M5774 и M5640 10 об. % с добавлением в каждый присадки CR60 в количестве 5 см³. Наилучший показатель по извлечению меди в экстракт соответствует экстрагенту ACORGA M5640 и составляет 24 %, далее идет ACORGA M5774 -15 %. В то же время присадка снижает образование крадов. Использование реагента ACORGA CR60 в количестве 5 см³ в продуктивный сернокислый раствор перед его подачей на операцию жидкостной экстракции, приводит к значительному уменьшению образования межфазного крада.

3. Определены оптимальные технологические параметры процесса экстракции: соотношение О:В = 1:2, температура 20±5 °С, объем присадки CR60 - 5 см³, продолжительность процесса 5 мин, время отстаивания фаз 1 сутки. В качестве экстрагента применяется ACORGA M5774 (10 об. %, разбавитель – керосин). Рекомендуется проведение противоточной экстракции, количество ступеней 2 – 3.

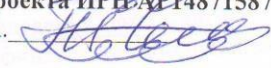
От «Ситек Индустрис Б.В.»

Консультант:

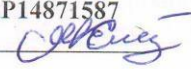
Аргын А. 

От КазНИТУ имени К.И. Сатпаева:

Руководитель проекта ИРН АР14871587

Чепуштанова Т.А. 

ГНС проекта ИРН АР14871587

Есиркегенов Е.И. 

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Список опубликованных работ

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, из них 4 статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящие 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**. <https://www.tandfonline.com/doi/figure/10.1080/08827508.2024.2340545?scroll=top&needAccess=true>.
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: date 08.09.2024. <https://www.mdpi.com/2071-1050/16/17/7815>, <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. C. 99-109, **Q4**, Vol. 334 № 3, 2025, Published: 2024-06-20, ISSN2224-5243 <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), **Procentile 46**. 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.; Nikolosky, 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**. <http://kims-imio.com/index.php/main/article/view/157/304>
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 <http://tu.kstu.kz/archive/issue/96>
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, К.К. 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, full-text paper Journal Mining and geological science. Volume 63. P. 31-37.

Патенты

Подана заявка на изобретение «Способ жидкостной экстракции меди из сернокислых 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. Монография. Устойчивое развитие гидрометаллургии меди – принципы и технологии снижения крадообразования при жидкостной экстракции меди. ISBN 978-601-08-4140-6. С. 136.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Положительное решение по экспертизе заявки на изобретение



КАЗАХСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ
"ҰЛТТЫҚ ЗИЯТКЕЕЛІК МЕНШІК
ИНСТИТУТЫ"
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСІПОРНЫ

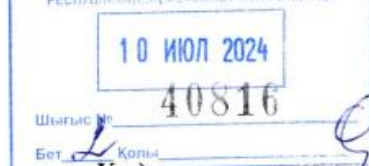


РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А, т.е.б. 8, Есіл ауданы,
Астана қаласы, Қазақстан Республикасы, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

Проспект Мангилик Ел, здание 57А, н.п. 8, район Есиль,
город Астана, Республика Казахстан, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

При переписке просим ссылаться на заявку
№ 2024/0449.1 от 03.06.2024



НАО "КазНИТУ им. К.И. Сатпаева"
ул. Сатпаева 22, город Алматы, 050013
Yusupov.56@mail.ru,
S.Yusupov@Satbayev.university,
nazim_03.91@mail.ru,
n.nazarbayeva@satbayev.university

Уведомление о положительном результате формальной экспертизы

Настоящим РГП «НИИС» уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по заявке на изобретение «Способ жидкостной экстракции меди из сернокислых растворов» завершена.

(21) 2024/0449.1

(22) 03.06.2024

(71) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева" (KZ)

(72) Чепуштанова Татьяна Александровна (KZ); Есиркегенов Меирбек Ибрагимович (KZ); Мамырбаева Кулзира Калдыбековна (KZ); Меркибаев Ерик Серикович (KZ)

Согласно пункту 7 статьи 22 Патентного закона Республики Казахстан (далее - Закон) экспертиза заявки по существу производится при условии предоставления в экспертную организацию документа, подтверждающего оплату экспертизы заявки по существу в течение трех месяцев с даты направления данного уведомления.

При неоплате экспертизы по существу в указанный срок заявка считается отозванной.

В соответствии с пунктом 13 статьи 22 Закона сроки, пропущенные заявителем, могут быть восстановлены экспертной организацией при представлении документа об оплате восстановления пропущенного срока. Ходатайство о восстановлении срока может быть подано заявителем не позднее двенадцати месяцев со дня истечения пропущенного срока.

Руководитель управления

Д. Алимжанова
Активация
чтобы активир

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Акт внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ
Член Правления — Проректор
по академическим вопросам
КазНУ имени К.И. Сатпаева
Р.К. Ускенбаева
(ФИО) _____ 2025 г.

АКТ № _____

**внедрения (материалов диссертационной работы PhD)
в учебный процесс**

Комиссия в составе:
Председатель Рысбеков К.Б., директор ГМИ, профессор,
к.т.н.
(ФИО, должность, уч. звание, уч. степень)

Члены комиссии: PhD, к.т.н., профессор Чепуштанова Т.А.; к.т.н.,
ассоциированный профессор Барменшинова М.Б.; к.т.н., ассоциированный
профессор Какимов У.К.; к.т.н., ассоциированный профессор Усольцева Г.А.;
к.т.н., старший преподаватель Коныратбекова С.С.; ассоциированный профессор,
PhD Мамырбаева К.К.
(ФИО, должность, уч. звание, уч. степень)

Авторы: Есиркегенов М.И. магистр, докторант PhD; PhD, к.т.н., профессор
Чепуштанова Т.А.
(ФИО, должность, уч. звание, уч. степень)

Члены комиссии рассмотрели материалы диссертационной работы
Есиркегенова М.И. по ОП 8D07204 – Металлургическая инженерия по теме:
«Переработка растворов кучного выщелачивания меди со снижением
крадообразования при жидкостной экстракции в условиях Актогайского ГОКа»/
«Актогай кен байыту комбинаты жағдайында сұйық экстракция кезінде крад
түзілуін төмендеті отырып, мыс үйіндіні шаймалау ерітінділерін өңдеу.» /
«Processing of Copper Heap Leach Solutions with Reducing of Crud Formation during
Solvent Extraction at the Aktogay Mining and Processing Plant» докторанта кафедры
МиОПИ, ГМИ.
(наименование публикации, наименование издания)

Научные руководители: PhD, профессор Чепуштанова Т.А. кафедра
МиОПИ, зарубежный научный руководитель: PhD, профессор А. Николоски –
Университет Мёрдока, Австралия.
(ФИО)

Ф КазНУ 601-34. Акт внедрения в учебный процесс

Апробация полученных результатов: осуществлена при преподавании дисциплин: ОП - 6B07203 - MET6192 Теория металлургических процессов 1; ОП - 7M07204 - MET7572 Теория процессов металлургической инженерии; MEI 2063 Extractive metallurgy – ОП 7M07229, MET 3413 SX-EW technology, problems and decisions – ОП 8D07213.

Актуальность и научная новизна: новизна диссертационной работы заключается в разработке технологии снижения образования третьей фазы-крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах, посредством воздействия экстрагентов группы модифицированных альдоксидов ACORGA M5774, M5640, поверхностно-активным комплексом алкилсульфонатанатрия, добавкой реагента CR 60, добавки коагулянтов в виде POLYPACS-30 и применением противоточной схемы экстракции с количеством ступеней не менее 2 – 3;

Также актуальность исследований связана с неизученностью свойств крада, влияния полимеризации кремния при экстракции, а также увеличения производства меди в Казахстане до 1 млн тонны к 2027 году.

В ходе исследований соискатель освоил широкий спектр научных методик, включая SX-EW технологию, экстракцию, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, инфракрасную ИК-Фурье спектроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ и другие физико-химические методы анализа, результаты новых исследований структур включены в дисциплины бакалавриата, магистратуры, докторантуры. Обработка анализов позволила выявить и предложить ряд новых в научном и технологическом плане решений, результаты которых включены в дисциплины бакалавриата, магистратуры, докторантуры.

В работе получены новые данные по разработке технологии снижения образования третьей фазы-крада за счет растворения полимеризованных кремниевых связей в крадах, посредством воздействия экстрагентов группы модифицированных альдоксидов ACORGA M5774, M5640, поверхностно-активным комплексом алкилсульфонатанатрия, добавкой реагента CR 60, добавки коагулянтов в виде POLYPACS-30 и применением противоточной схемы экстракции с количеством ступеней не менее 2 – 3, что отразилось в дисциплинах MET6192 - бакалавриат, MEI 2063 - магистратура, MET 3413 – докторантура;

и приняла решение о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы PhD в следующие дисциплины в качестве методического материала: ОП - 6B07203 - MET6192 Теория металлургических процессов 1 (р/о); ОП - 7M07204 - MET7572 Теория процессов металлургической инженерии; MEI 2063 Extractive metallurgy – ОП 7M07229, MET 3413 SX-EW Technology, problems and decisions – ОП 8D07213.

(краткое описание, содержащее название специальности (ей) видов учебных занятий, дисциплин)

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК ГФ № ИРН AP14871587, ГФ № ИРН AP19175411 и ПЦФ ИРН BR21881939 «Разработка ресурсосберегающих энергогенерирующих технологий для горно-металлургического комплекса и создание инновационного инжинирингового центра» в лаборатории 6 – «Лаборатория металлургических процессов, теплотехники и порошковой металлургии» Инновационного инжинирингового центра.

Председатель комиссии Рысбеков К.Б.

(ФИО, подпись)

Члены комиссии: Барменшинова М.Б.

(ФИО, подпись)

Чепуштанова Т.А.

(ФИО, подпись)

Какимов У.К.

(ФИО, подпись)

Усольцева Г.А.

(ФИО, подпись)

Коньратбекова С.С.

(ФИО, подпись)

Мамырбаева К.К.

(ФИО, подпись)

Есиркегенов М.И.

(ФИО, подпись)