

Б.Б. Бейсембаев, А.М. Кунаев, Б.К. Кенжалиев

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

МЕДИ

MINISTRY OF SCIENCE - ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

NATIONAL CENTRE FOR COMPLEX PROCESSING OF MINERAL
RESOURCES

INSTITUTE OF METALLURGY AND ORE BENEFICATION

B. B. Beisembaev, A. M. Kunaev, B. K. Kenzhaliev

THEORY AND PRACTICE OF HEAP ' LEACHING OF COPPER

ALMATY "GYLYM" 1998

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ - АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

Б. Б. Бейсембаев, А. М. Кунаев, Б. К. Кенжалиев

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

АЛМАТЫ «ГЫЛЫМ» 1998

УДК 669.334.3.

Теория и практика кучного выщелачивания меди /
Бейсембаев Б. Б., Кунаев А. М., Кенжалиев Б. К - Алматы: Гылым,
1998. - 348 с.

В монографии обобщены результаты физико-химических исследований процесса кучного выщелачивания меди из окисленных и сульфидных медных руд месторождений Актогай и Айдарлы в условиях, приближенных к геотехнологическим процессам. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний, предложенной авторами технологии кучного выщелачивания различных типов медных руд месторождений Актогай и Айдарлы.

Книга рассчитана на широкий круг научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области геотехнологических методов добычи полезных ископаемых.

Библиогр. 321 назв. Ил. 121. Табл. 64.

Ответственный редактор

академик АН РК Л. П. НИ

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор А. Н. КВЯТКОВСКИЙ, доктор
технических наук, профессор З. С. АБИШЕВА

UDK 669.334.3

Theory and practice of heap leaching of copper / Beisembaev B.B.,
Kunaev A.M., Kenzhaliev B.K.- Almaty: Gylyin 1998.-348 pp.

Results of chemical-physical studies of the process of heap leaching of copper from oxidized and sulfide copper ores of the ore deposits of Aktogai and Aidarly at the conditions close to the geotechnological processes are generalized in this monograph. Results of semi-industrial tests of the technology of heap leaching of various types of copper ores of the ore deposits of Aktogai and Aidarly suggested by the authors are given.

The book is intended for the wide circle of scientific and engineering- technical workers specializing in the field of geotechnological methods of the extraction of mineral resources.

Bibliography. 321 titles. Illustrations 121. Tables 64.

Editor -in- chief Academician of AN RK L. P. Ni

Readers:

Doctor of technical sciences , Professor A. N. Kvyatkovski Doctor of technical
sciences , Professor Z. S. Abisheva

ISBN 5-628-02396-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Постоянное снижение среднего содержания металлов в исходном сырье, наличие громадных запасов за балансовых руд, промышленных отходов, отвалов вскрышных пород, проблема их использования, а также охрана окружающей среды заставляют искать нетрадиционные пути для переработки этих продуктов.

В монографии обобщены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством и при непосредственном участии авторов в Институте металлургии и обогащения МН-АН РК, как в лабораторных, так и в полупромышленных и опытно-промышленных условиях на установке кучного выщелачивания "Балхашмедь", на перколяционной установке Текелийского свинцово-цинкового комбината и опытной перколяционной установке Института металлургии и обогащения по выщелачиванию меди из окисленных и сульфидных руд Актогайского и Айдарлинского месторождений.

Работа выполнялась под руководством академика АН РК А.М. Кунаева и члена-корреспондента АН РК Б.Б. Бейсембаева совместно с коллективом лаборатории спец методов обогащения и гидрометаллургии.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу лаборатории спец методов обогащения и гидрометаллургии, а также старшему научному сотруднику Галузо В Н. за помощь в подготовке к изданию книги.

PREFACE

Permanent lowering of mean contents of metals in original raw materials, presence of huge resources of lean ores, industrial wastes, tailings from stripping, the problem of their utilisation and also the nature protection cause to search nontraditional ways of processing of these products.

Results of many years of studies made under the leadership of and with direct participation of the authors at the Institute of metallurgy and ore beneficiation of MN-AN RK both in laboratory and also in semi-industrial and pilot conditions on the equipment of heap leaching of "Balkhashrned", on the percolation equipment of Tekeli lead-zinc enterprise and experimental percolation equipment of the Institute of metallurgy and ore beneficiation for copper leaching from oxide and sulfide ores of Aktogai and Aidariy deposits are given in the monograph.

The work was done under the leadership of the Academician of AN RK A. M. Kunaev and corresponding member of AN RK B. B. Beisembaev together with the members of the laboratory of special methods of ore beneficiation and hydrometallurgy.

The authors thank the members of the laboratory of special methods of ore beneficiation and hydrometallurgy and the senior scientific worker V. N. Galuzo for the help in preparation for the publishing of the book.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВЫХ МЕДНЫХ РУД

Гидрометаллургическое извлечение меди из руд и концентратов [89, 104, 133, 136, 170, 173] представляет собой сложный и гетерогенный процесс [126], скорость которого определяется химической природой растворителя, его составом [74, 184], а также структурой и химическими свойствами минералов меди [4].

В зависимости от содержания металлов в руде, физико-химических свойств минералов, мощности месторождения, горно-геологических и климатических условий гидрометаллургические способы переработки медных руд и концентратов осуществляют агитационным, автоклавным, перколяционным, подземным и кучным выщелачиванием [9, 18, 57, 61, 145, 161, 168, 192, 195, 196, 207, 225, 265, 299, 312, 313, 315].

Метод кучного выщелачивания наиболее перспективен для медного сырья, так как позволяет перерабатывать отвалы старых и новых карьеров месторождений, для которых метод обогащения нерентабелен [8, 105, 192, 194, 271, 277].

За рубежом известно 30 участков кучного и 17 участков подземного выщелачивания меди [159]. В 1965 году выпуск цементной меди [168], получаемой гидрометаллургическим путем, составил 10 % (150 тыс.т) от объема выпускаемого в США металла, а в 1967 г. - 15 %. В 1972 г. методом подземного и кучного выщелачивания в США получено более 13 % от общего объема. В настоящее время в США [159] кучным выщелачиванием производят 187, а подземным выщелачиванием - 28 тыс.т. меди [159]. В ближайшей перспективе предполагается дальнейшее увеличение добычи меди указанным способом [89].

Помимо химического, применяют бактериальное выщелачивание меди из низкосортных руд, содержащих 0,3-0,4 % Cu [37, 77, 167, 254,].

Большинство отвалов для кучного выщелачивания США расположено на естественных водонепроницаемых площадках с топографией [168], позволяющей легко собирать растворы от выщелачивания (рудник Бингем Каньон). Там, где подобных условий нет, такие площадки подготавливаются заранее [195, 277].

В каждом случае площадку готовят, учитывая особенности местности. В одних случаях [168] ее цементируют и покрывают слоем гудрона, в других [57, 277] - слоем мелкого песка, затем слоем полиэтилена и снова песка. Руды, идущие в отвал, не подвергают дроблению, так как они состоят чаще всего из материала не крупнее 600 мм. Массу большинства отвалов варьировать от млн до млрд тонн. Отвалы для кучного выщелачивания имеют, как правило, форму усеченной пирамиды. Раствор подают различными путями [168]: разбрызгиванием по поверхности отвала, наполнением фильтрующих бассейнов, дренажных канав.

Следует отметить, что кучное выщелачивание руд и отвалов в бывшем Советском Союзе не получило такого широкого распространения, как за рубежом [192]. В Казахстане имеется значительное количество объектов для его применения [104, 185, 186], содержащих сотни млн т медных, десятки млн т золотосодержащих забалансовых руд, пригодных для кучного выщелачивания.

Довоенные опытные работы по кучному выщелачиванию начинались еще в 30-е годы [192] на Белореченском и Пышминском рудниках, а затем в 50-х и 60-х г.г. были попытки организации выщелачивания руды Уральского и Коунрадского рудников [185, 186, 203]. Однако не изученность сырьевой базы и вопросов экономической целесообразности послужили причиной того, что ни кучное ни подземное выщелачивание не нашли широкого промышленного применения до начала 70-х годов.

Примером удачного применения кучного выщелачивания служило Николаевское месторождение с отвалами медно-колчеданных руд [186, 203]. Добавление серной кислоты на вы-

щелачивание здесь сведено к минимуму, благодаря образованию ее в ходе естественного окисления пирита. В наиболее благоприятном по климатическим условиям 1975 г. получено 818 тонн цементационной черновой меди, себестоимость которой в 2 раза ниже чем на Балхашском горно-металлургическом комбинате. Под орошением находились два отвала объемом примерно 2,7 млн тонн руды [186].

На Коунрадском и Николаевском месторождениях в связи с климатическими условиями в дневное время орошение производили методом заполнения дренирующих прудков [192], в ночное - боковые поверхности орошались разбрызгиванием. Преимуществом последнего по сравнению с наполнением фильтрующих бассейнов и дренажных канав является равномерное распределение раствора по поверхности отвала, недостатком - большие потери (до 60 % раствора) в результате испарения [159].

Значительное влияние на показатели извлечения металлов оказывают такие параметры кучного выщелачивания, как концентрация реагента, плотность орошения и пауза, между орошениями. Путем подачи больших объемов растворов на выщелачивания можно добиться значительного повышения извлечения металла [188, 189, 190, 191, 204]. Однако при этом увеличивается расход реагентов. Кроме того, с увеличением плотности орошения резко снижается концентрация меди в растворах после выщелачивания [204] и увеличивается расход электроэнергии из-за перекачки огромных объемов растворов.

Пауза в орошении особенно необходима при кучном выщелачивании сульфидных медных руд. При этом облегчается доступ кислорода к увлажненной руде, для окисления сульфидов меди в руде пауза составляет 1-5 сут [189]. Дальнейшее увеличение паузы [188] повышает удельный расход кислоты и снижает интенсивность выщелачивания меди из-за пересыхания руды и резкого падения при этом скорости окислительного процесса.

При выщелачивании руд повышение концентрации кислоты [188] в зависимости от химического и минералогического составов руд способствует увеличению извлечения меди и расхода кислоты. Так, для Коунрадского месторождения [188] она составляет 5,0, для Волховского - 10-12, для Кальмакырского - 25 г/дм³ [187, 188, 190, 204]. Однако с увеличением кислотности окисление сульфидов протекает с образованием элементарной серы, экранирующей реакционную поверхность сульфидов. С понижением концентрации кислоты в орошающем растворе процесс идет с образованием растворимых сульфатов [290]. При резком уменьшении кислотности раствора гидролизуются соли железа с образованием плотной корки на поверхности руд и медных минералов [126], что приводит в первом случае к выводу из строя трубопроводов, во втором - к снижению скорости выщелачивания меди.

Большой практический интерес при кучном выщелачивании руд месторождений, находящихся в засушливых и полупустынных районах, представляет возможность многократного оборота технологических хвостовых растворов. Кроме того, сброс их ведет к загрязнению окружающей среды, а очистка - требует дополнительных затрат.

Литературные данные по выщелачиванию руд оборотными и хвостовыми растворами весьма противоречивы, что объясняется различием фазового и химического составов руд различных месторождений, а также способами выделения меди из товарных растворов. Так, на руднике "Блюберд" (США) [168] оборот растворов составляет 14 тыс.м³/сут. Медь извлекают цементацией, а хвостовые растворы после подкисления их серной кислотой до 25 г/дм³ с содержанием Cu 0,3 г/дм³ направляют на орошение. Отрицательного влияния оборота хвостовых растворов не отмечается. На Кальмакырском месторождении [187, 204] при кучном выщелачивании оксидных и смешанных медных руд орошение проводилось оборотными растворами после цементации. Установлено,

что применение их в количестве от 40 до 85% не влияет на извлечение меди.

При проведении лабораторных, полупромышленных и опытно-промышленных испытаний кучного выщелачивания за балансовой оксидной руды Коунрадского месторождения с применением хвостовых растворов после цементации [185, 188, 191] показано, что интенсивность процесса снижается на 10 % уже в первый год эксплуатации. Поэтому для успешного извлечения меди необходимо выводить часть оборотных растворов (20 %). Такая же закономерность обнаружена для руд Волховского месторождения [190]. При проведении полупромышленных испытаний установлено, что оборот хвостовых растворов необходим только в начальных стадиях выщелачивания.

Таким образом, концентрация кислоты в орошающем растворе, плотность орошения, пауза в процессе выщелачивания и количество раствора, находящегося в обороте, определяются экспериментально в зависимости от химического и фазового составов руды.

При решении проблемы комплексной переработки как оксидных, так и сульфидных руд кучным выщелачиванием очень важен подбор растворителей. Прежде всего следует исходить из следующих требований к ним: максимально возможное избирательное выщелачивание полезных компонентов из руд; отсутствие вторичных реакций между вмещающими породами и растворами с образованием нерастворимых осадков или избыточных газов, которые могли бы закальматировать поры в рудном теле.

Наиболее распространенными растворителями для меди являются соляная [197, 263, 290], серная [3, 4, 31, 87, 106, 109, 110, 152, 160, 164, 193, 196, 286, 319] кислоты, щелочные [252, 253] и цианистые [86] растворы. Соляная кислота относится к агрессивным растворителям, поэтому она менее транспортабельна, довольно дорога и трудно регенерируется. Аммиачные растворы [136] селективно растворяют оксидную или элементную медь при

повышенном содержании основных породообразующих минералов в руде. Высокая упругость пара аммиачных растворов и жесткие требования к содержанию их в воздухе (ПДК - 20 мг/ м³) препятствуют широкому использованию их при кучном выщелачивании.

Цианистые растворы не нашли широкого применения в гидрометаллургии меди [167, 168] в связи с их высокой токсичностью (ПДК - 0,3 мг/м³) и большим расходом (на 1 вес. ед. меди в оксидной форме расходуется 3,5 вес. ед. NaCN).

При наличии в руде большого количества кислотоемких компонентов (карбонатов) метод кислотного выщелачивания чаще всего неприемлем [89, 147], поэтому предложен способ выщелачивания органическими растворителями [10]. В [274] описывается опыт применения аммиачных растворов для выщелачивания оксидных медных руд с большим содержанием основных породообразующих минералов.

Для интенсификации процессов выщелачивания сульфидных медных руд кислыми растворами предлагается вводить различные добавки: серно- и азотнокислые соли железа (III) и аммония, фторид-ионы, поверхностно-активные вещества, кислород, озон, хлорид натрия, нитраты и хлориды щелочных и щелочноземельных металлов [26, 30, 59, 152, 185, 189, 198, 226, 229, 238, 252, 262, 264, 280, 284, 293], ускоряющие процесс растворения и сокращающие расход серной кислоты..

Таким образом, кучное выщелачивание - эффективный процесс для переработки оксидных медных забалансовых руд месторождений Республики Казахстан, основные параметры которого определяются экспериментально в зависимости от химического и фазового составов руд.

Глава2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ МЕДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Изучение кинетики и механизма процесса растворения окисленных и сульфидных минералов Актогайского и Айдарлинского месторождений для разработки технологии кучного выщелачивания руд [35 - 38, 42, 93, 94, 98, 100, 115, 119] проводили в системах медный минерал - растворитель. Характер изменения равновесия в зависимости от температуры, концентрации растворителя, давления газообразного агента оценивался с использованием принципов термодинамического анализа на основе расчетов изобарного потенциала и константы равновесия в зависимости от температуры по развернутому уравнению Гиббса - Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT} = -\frac{\Delta G_T}{4,575T} \quad (2)$$

где ΔG_T^0 - изменение изобарного потенциала, кДж/моль; ΔH_T^0 - изменение энтальпии, кДж/моль; T - Температура, К; ΔS_T^0 - изменение энтропии, кДж/моль; ΔC_p^0 - теплоемкость при постоянном давлении кДж/(моль-К); K_p - константа равновесия; R - универсальная газовая постоянная [8, 314 кДж/(моль-К)]

Расчеты по уравнению (1) существенно упрощаются при использовании метода Шварцмана - Темкина.

В связи с отсутствием температурных зависимостей теплоемкости, теплоты растворения, энтропии для ряда соединений в водных растворах корректность выполняемых расчетов невысока. Однако, поскольку процессы кучного выщелачивания проводят при сравнительно небольших температурах (283-303 К), роль 3-го и 4-го членов в уравнении (1) не существенна и удовлетворительную точность при расчете величины изобарного потенциала можно получить по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_T^0 \quad (3)$$

Термодинамические характеристики основных соединений меди приведены в табл. 1 [136].

Расчеты величины ΔG_T для реакций выщелачивания меди и ее соединений в серно-кислых растворах свидетельствуют о большой вероятности протекания процессов растворения, особенно для сульфидов.

Из медных минералов, встречающихся в природе, практическое значение в основном имеют: халькопирит (CuFeS_2), борнит (Cu_5FeS_4), ковеллин (CuS), халькозин (Cu_2S), малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), хризоколла ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), азурит ($\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), куприт (Cu_2O), диоптаз ($\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Известны данные о взаимодействии куприта малахита и хризоколлы с раствором серной кислоты [3, 4, 98, 109, 110, 173, 193, 296, 303]. Скорость растворения снижается в ряду малахит > хризоколла > куприт, а в работах [3, 110] отмечается, что в области низких концентраций кислоты скорость растворения малахита и хризоколлы почти одинакова. Присутствие в хризоколле примесей в виде карбонатов резко увеличивает скорость ее растворения, приближая ее по своей абсолютной величине к скорости растворения малахита [10].

Таблица 1. Термодинамические характеристики основных соединений меди

Формула	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta G^0$, кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль
1	2	3	4
Cu_2O	166,0	143,0	96,2
CuO	155,0	129,5	43,6
Cu_2S	93,6	89,0	119,0
CuS	48,9	64,5	121,7
CuFeS_2	171,0	215,8	147,9
CuSO_4	770,0	663,0	113,5
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1690,0	1400,0	225,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2270,0	1880,0	305,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	1680,0	1420,0	225,8
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	2200,0	1813,0	302,4
$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1320,0	1180,0	128,3
$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1610,0	1410,0	167,5
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1064,0	905,0	174,0
$\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	1660,0	1434,0	323,0
CuCl	133,4	113,4	87,1
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	218,8	131,4	112,9
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	413,1	381,2	396,0
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	427,0	392,4	108,8

Следует отметить, что оксидные медные минералы обладают достаточно высокой растворимостью в растворах серной кислоты. Сульфиды же меди в ней разлагаются при наличии окисляющих агентов, например, в присутствии воздуха при 392 К сера плавится и покрывает поверхность сульфида непроницаемой пленкой [200, 228, 230, 243, 255, 263, 275, 288, 296, 303, 318, 321], которая мешает прохождению реакции. При температуре ниже

392 К образуется пористая пленка, незначительно снижающая скорость растворения. Энергия активации растворения халькопирита, по данным [275], составляет 72,31, а по [321] - 95,04 кДж/моль, для халькозина на первой стадии [243] - 27,23, на второй [230] - 7,44 кДж/моль, а по данным [200] - 41,32 и 82,64 кДж/моль, соответственно, на первой и второй стадиях процесса.

Концентрация серной кислоты [321, 243] слабо влияет на скорость растворения халькозина, однако, наличие сульфат-иона отрицательно сказывается на скорости его растворения. Отмечено [130], что с увеличением концентрации кислоты преимущественно будет образовываться элементарная сера, но в присутствии озона [262] с большой скоростью, зависящей от концентрации последнего образуется ступенчато ковеллин. Элементарная сера в присутствии озона окисляется до сульфат-иона и не мешает растворению, которое увеличивается также с ростом температур! Скорость растворения халькозина увеличивается с ростом температуры.

Окисление и растворение халькопирита в сульфатно-хлоридном растворе в присутствии кислорода [280] происходит стадийно с образованием элементарной серы и сульфатов. Скорость растворения лимитируется скоростью пленочной диффузии.

Проведенными ранее исследованиями кинетики и механизма азотно-кислотного окисления сульфидов меди и железа в гидротермальных условиях показано, что халькопирит растворяется через образование борнита, затем сульфата меди и железа. Концентрация кислоты для всех минералов (халькопирит, халькозин и борнит) существенного влияния не оказывает, а степень растворения зависит от концентрации трехвалентного железа и температуры [53, 130, 224, 235-237, 239, 303, 308]

Судя по энергии активации процессов растворения халькопирита (71,48 кДж/моль), халькозина (20,66 - 24,79 кДж/моль) борнита и ковеллина 19,83 и 9,09, для первого минерала харак-

терна кинетическая область, для второго, третьего и четвертого - диффузионная [235, 236, 307, 308]

Литературные данные по растворению сульфидных минералов меди [67, 235, 236, 303, 321] весьма ограничены и носят противоречивый характер.

Для исследования кинетики широко применяют методы, основанные на растворении компактных образцов определенной геометрической формы, рабочая поверхность которых может быть измерена [86, 106, 109, 110, 128, 183].

Наиболее простой вид уравнения гидродинамики имеют в том случае, когда поверхностью реакции служит поверхность вращающегося тела (диска), обладающего одной особенностью, отличающей его от других поверхностей реакции в движущейся жидкости: условия переноса реагирующих частиц в любой точке диска, независимо от расстояния ее до оси вращения, совершенно идентичны и могут моделировать [110, 193] процессы агитационного выщелачивания. Для изучения кучного выщелачивания наиболее приемлема система, не предусматривающая перемешивание раствора и образец в течение опыта остается неподвижным. В условиях подземного, кучного и перколяционного выщелачивания транспортирующим агентом является вода, которая рядом исследователей [136, 163, 213, 259, 270] делится на два типа: негравитационную и гравитационную. Движение негравитационной воды не подчиняется законам гидродинамики [136]. Гравитационная вода не поглощается рудой, она в основном находится между кусками руды, а также в трещинах и порах последних, движение ее описывается законом гидравлики.

При подземном, кучном и перколяционном выщелачивании руд процесс растворения минералов происходит в условиях, близких к естественной конвекции. Поэтому метод исследования кинетики растворения, предусматривающий перемешивание раствора, дает возможность определить для этих процессов только

параметры по выщелачивающему реагенту [87, 192] , не моделируя процессы в целом.

Поэтому для процесса кучного выщелачивания наиболее подходят методы изучения кинетики растворения минералов в условиях естественной конвекции. Однако они обладают рядом недостатков, которые отсутствуют в способе непрерывного взвешивания [90, 91].

Таким образом, для кучного выщелачивания медных руд общепринятым растворителем является серная кислота [31, 106, 152, 159, 160, 167, 168, 194, 271, 277], которая образуется в естественных условиях окисления крупных масс сульфидной руды на самом месторождении. Причем она самая дешевая из всех известных растворителей [192].

1. Методика проведения экспериментов

Определение скорости растворения минералов меди осуществлялось по методу непрерывного взвешивания образца при свободной конвекции раствора [90, 91].

Кристалл определенной геометрической формы в процессе растворения непрерывно взвешивался на аналитических весах типа АДВ-200. На переоборудованное плечо (одна чашка снята и весы сбалансированы) с помощью тонкой капроновой нити подвешивался изучаемый кристалл и опускался в растворитель. При этом растворялась горизонтальная грань кубика, вырезанного из минерала (остальные грани кристаллов покрывались тонким слоем водонепроницаемого вещества (клей БФ-2, лак)). Сосудом для растворения служил термостатированный стакан с двойными стенками. Уменьшение массы кристалла отмечалось по показаниям стрелки весов через определенные промежутки времени.

Величина скорости растворения (V) вычислялась по уравнению (121):

$$V = \frac{\rho_m \cdot (m_1 - m_2)}{(\rho_m - \rho_{ж}) \cdot S \cdot (\tau_2 - \tau_1)}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (4)$$

где ρ_m и $\rho_{ж}$ - плотность кристалла и растворителя, $\text{г}/\text{см}^3$, m_1 и m_2 г? и г?. - вес кристалла (г) в моменты времени растворения τ_1 и τ_2 S - растворяющаяся поверхность кристалла, см^2 .

Плотность выбранного образца минерала определялась по изменению веса кристалла в растворе H_2SO_4 по методике [91] из формулы:

$$\rho_m = P \cdot \rho_{ж} \cdot (P - m_0), \text{ г}/\text{см}^3, \quad (5)$$

где m_0 - вес кристалла в жидкости до момента растворения, г; P - вес кристалла в воздухе, г; $\rho_{ж}$ - плотность раствора, $\text{г}/\text{см}^3$.

Для каждого определения скорости растворения проводилось несколько параллельных опытов, строились графики зависимости изменения массы кристалла от времени растворения, а для расчетов по формуле выбирались координаты двух точек.

Коэффициент массопередачи определялся по уравнению:

$$\beta = V / C_n, \text{ см}/\text{с}, \quad (6)$$

где C_n - равновесная концентрация меди (растворимость), $\text{г}/\text{см}^3$.

Сумма количества меди ΔX , перешедшей в раствор за все время опыта $\Delta \tau$ при свободной конвекции, использовалась для вычисления скорости растворения:

$$V = \frac{\Delta X}{S \cdot \Delta \tau}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (7)$$

т.е. значение V вычислялось двумя способами из данных одного опыта.

Порядок реакции определялся графическим методом Ван- Гоффа [84]. Энергия активации рассчитывалась по интегральному уравнению Аррениуса [84, 221]:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,57} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right), \quad (8)$$

где K - константа скорости реакции, T - температура, E - эмпирическая постоянная, имеющая размерность энергии (энергия активации).

Растворимость минерала определялась в изотермических условиях при перемешивании. До установления в системе равновесия периодически отбирались пробы и анализировались атомно-абсорбционным методом на медь. Плотность раствора по достижении равновесия определялась пикнометрическим методом. Из равновесных концентраций меди и соответствующих плотностей растворов вычислялись количества меди, перешедшей в раствор из минералов.

В качестве растворителя использовались растворы серной кислоты (0,05-1,0 г-экв/дм³), для некоторых экспериментов в присутствии хлорида натрия. Температура опытов составляла 298 и 323 К и поддерживалась с помощью термостатированных сосудов с точностью до $\pm 0,8$.

Для успешной разработки технологии выщелачивания сульфидных руд необходимо изучение кинетики и механизма процесса растворения основных сульфидных минералов в различных растворителях. С целью получения более достоверных и полных данных создана лабораторная установка [98], позволяющая в определенной степени совместить известные методы изучения кинетики и механизма процесса растворения минералов.

Для исследования нами был выбран халькопирит Мессбауэровским методом определено его ионное состояние: $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{3+} 2\text{S}^{2-}$, что согласуется с данными по нейтронографии [256].

Нами для экспериментов из исследуемого минерала халькопирита выпиливался кусок определенной площади, к которому после осаждения меди электролизом на одной из граней припаивался электрический контакт. Затем минерал приклеивался к диску-держателю, выполненному из оргстекла [98], таким образом,

чтобы только одна его грань контактировала с раствором. Затем она шлифовалась, полировалась и в дальнейшем служила рабочей поверхностью. Подготовленный образец помещался в реакционную термостатированную ячейку, заполненную исследуемым растворителем. В ячейке, где с помощью термостата Н-4 поддерживалась, необходимая температура, вращение диска-держателя с прикрепленным минералом осуществлялось с помощью электродвигателя; частота вращения которого регулировалась электротрансформатором. Потенциостатом ПИ-50-1 контролировалось изменение потенциала на поверхности минерала в процессе растворения с одновременной записью на двухкоординатном самописце. Связь минерала с потенциометром осуществлялась через скользящий контакт на диске-держателе. Электродом сравнения служил стандартный хлор-серебряный электрод, вспомогательным - платиновый. Отбор проб осуществлялся через пробоотборник на ячейке.

На первом этапе исследований определялось влияние природы растворителя на процесс разложения халькопирита. Как показал проведенный обзор литературных данных, наиболее распространенной является слабая серная кислота с добавлением в качестве окислителя солей трехвалентного железа [180]. Вместе с тем, известно [27], что в процессе выщелачивания окисленных медных руд в раствор переходят легкорастворимые формы железа, алюминия и меди, которые обладают высокими окислительно-восстановительными свойствами. Однако в литературе отсутствуют данные о возможности применения их для выщелачивания сульфидных руд с целью экономии окисляющих реагентов, потребность в которых может оказаться весьма значительной из-за использования в кучном выщелачивании больших объемов растворов. Исходя из вышеизложенного, в данной работе исследована возможность применения в качестве растворителя для сульфидных медных руд слабой серной кислоты с добавлением солей железа, меди и алюминия, которые являются основными

компонентами в растворах после кучного выщелачивания оксидных медных руд [27, 96, 136].

Кинетические методы изучения процессов включают в себя измерения скоростей окисления и растворения сульфидных минералов в различных условиях. При этом устанавливается зависимость скорости растворения минералов от состава и природы растворителя, температуры, скорости перемешивания и других параметров.

В первой серии опытов определялась зависимость скорости растворения халькопирита от продолжительности выщелачивания. В качестве растворителя использовался раствор серной кислоты с концентрацией $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и сульфата железа (III) - $3,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe (III)}$. Отбор проб производился через каждые 30 мин. Скорость вращения диска с исследуемым минералом составляла 350 об/мин, температура во всех опытах была 298 К, объем раствора $0,5 \text{ дм}^3$. Площадь рабочей поверхности исследуемого халькопирита составляла $7,1 \text{ см}^2$.

Для уточнения данных об электрохимических процессах, протекающих на поверхности халькопирита при его растворении, проведена анодная поляризация минерала с получением зависимости анодного тока I от подаваемого потенциала E . Подачу заданного потенциала и измерение тока проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1, запись полученных результатов осуществлялась на двухкоординатном самописце ЛКД-4. Для ограничения окисления халькопирита кислородом воздуха все измерения в реакционной ячейке проводились под током аргона.

Значения подаваемого потенциала линейно увеличивались со скоростью 75 мВ/мин , позволяющей получать наиболее четко выраженные зависимости I от E . Температура, в ячейке поддерживалась постоянной - 298 К. Скорость вращения диска с закрепленным минералом - 350 об/мин.

На следующем этапе после установления зависимости между изменением потенциала на поверхности халькопирита и об-

разованием промежуточных соединений проводилось более полное изучение продуктов, образующихся в процессе его растворения. Причем, благодаря постоянному контролю за изменением потенциала, отбор проб производился непосредственно в момент образования промежуточных продуктов реакции.

Современные методы физики твердого тела позволяют при рассмотрении взаимодействия сульфидов с реагентами учитывать состав и структуру как исходных, так и модифицированных состояний, их электрические, магнитные и фазовые проявления в зависимости от условий проведения технологического процесса. Однако только комплексное изучение физико-химических свойств сульфидов на различных этапах выщелачивания в зависимости от условий проведения процесса позволяет понять природу и механизм взаимодействия, включая определение состава продуктов реакции на поверхности минерала и их переход в растворимое состояние. При этом для полной идентификации полученных в процессе соединений необходимо изучение электрических и магнитных составляющих.

Для изучения механизма протекания химических процессов исследовались растворы и твердые продукты разложения медных минералов. Модельные растворы готовились из сульфата меди, железа (III), алюминия (III) и хлорида натрия. Концентрация компонентов соответствовала содержанию их в технологических растворах. Исследования проводились с использованием комплекса физико-химических методов анализа: мессбауэровской, ЭПР-, ИК-, ОЖЕ- и электронной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, БЭТ и эффект Холла. Параметры во всех случаях измеряли при 298 К. Спектры снимались на серийном ядерном гамма-резонансном спектрометре ЯГРС-4М, ПК- спектры - на UR-20, ЭПР-спектры - на "Jeol-JESHE-3", электронные спектры - на спектрофотометре "DU-83", мессбауэровские спектры снимались на серийном ядерном гамма-резонансном спектрометре ЯГРС-4М с некоторыми изменениями системы

движения. В частности, использовался вибратор-электродинамического типа, аналогичный описанному в работе [219]. Расчеты мессбауэровских спектров проводились по известной методике [2, 60, 199, 287].

Измерение магнитной восприимчивости производилось методом неподвижно укрепленного образца. В используемой установке стержень мог свободно вращаться около горизонтальной оси, закручивая при этом металлическую нить.. Если поместить около железного стержня исследуемый образец, то он, оказавшись в неоднородном магнитном поле, будет испытывать на себе действие силы. В свою очередь, на стержень будет действовать такая же сила, но противоположного направления. Таким образом, если исследуемый образец закреплен, а стержень будет находиться в свободном состоянии, то последний под действием магнитной силы начнет перемещаться. По углу закручивания нити, на которой закреплен стержень, можно определить величину магнитной восприимчивости исследуемого образца.

Для объяснения скачка потенциала на поверхности халькопирита в начальный момент растворения использовался метод ОЖЕ-спектроскопии, позволяющий произвести количественную оценку элементов на поверхности минералов.

ОЖЕ-спектры снимались на спектрометре LAZ-2000 с энергией первичного пучка электронов 3 кэВ. Плотность электронного пучка тока составляла 10^{-7} А, развертка луча по электрону (сканирование) производилась по площади 200×200 мк².

Спектры ЭПР записывались на спектрофотометре "Joel- JESHE-3" в трехсантиметровом диапазоне при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77,2К). В качестве эталона j-фактора использовался образец, содержащий ионы θ_j . Эталон интенсивности служил исходный раствор в диоксиде известной концентрации. Количество спинов в образце определялось сравнением интегральных интенсивностей поглощения эталона и исследуемого образца.

ИК-спектры снимались на спектрометре UR-20 в области 400-4000 см⁻¹. Разрешающая способность прибора составляла ±2- 4 см⁻¹. Для измерений продуктов циклического выщелачивания применялись стандартные кюветы с окнами из КВг.

Электронные спектры поглощения исследуемых продуктов гидрометаллургического процесса записывались на спектрофотометре "DU-83" фирмы "Бекман" в области 190-900 нм. Определение концентрации меди и железа проводилось по методике многокомпонентного анализа с приготовлением фиксированных йодных растворов с определенной концентрацией меди и железа.

Термографические исследования проводили на дериватографе Q - 1000° системы Е. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Нагревание исследуемого вещества велось со скоростью 283 К в минуту. Измерение температуры (Т и ДТА) вели платино- платинородиевой термопарой с открытой записью на диаграммной ленте. Одновременно на этой же ленте фиксировались изменения массы навески (ТГ) по времени и температуре (ДТГ). Предельная температура нагревания составила 1273 К.

Для изучения рудных минералов и вмещающих пород под микроскопом отбирались наиболее характерные образцы проб, из которых затем готовились полированные и прозрачные шлифы, исследования полированных образцов проводились на микроскопе МИН-9, прозрачных МИН-8, при увеличении от 100^x до 1425^x.

В качестве объектов исследования взяты образцы медных минералов с месторождений Актогай и Айдарлы. Основной особенностью генезиса медных минералов на Айдарлинском месторождении является то, что они покрыты гелеобразной опаловидной пленкой кремневой кислоты. Этот момент затрудняет растворение и вносит свои коррективы в процесс извлечения из минералов меди при кучном выщелачивании.

2. Вещественный состав оксидных и сульфидных руд Актогайского и Айдарлинского медных месторож- дений

Для проведения исследования использованы средние представительные пробы руд оксидной и сульфидной зон Актогайского и оксидной зоны Айдарлинского месторождений, химический анализ которых приведен в таблице 2. Руда оксидной зоны Актогайского месторождения характеризуется как силикатная с незначительным количеством карбонатов [118].

Таблица 2. Химический состав медных руд, мас. %

Тип руды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu	S	SO ₄
Актогай								
Оксидная	68,4	13,33	3,71	1,28	1,23	0,54	0,38	1,04
Сульфидная	66,9	14,61	0,67	2,42	1,31	0,54	1,34	3,16
Айдарлы								
Оксидная	62,96	15,45	4,3	2,3	1,8	0,24	0,31	1,18

По вещественному составу руда оксидной зоны Актогайского месторождения представлена роговиками по мелкообломочным туфам андезито-даутовых порфиритов в различной степени гидротермально измененных с образованием серицито- кварцитовых метасоматитов [122]. В сульфидной руде встречаются халькопирит, пирит, молибденит, халькозин, борнит, хризоколла, малахит, азурит, броншантит, атакамит, сульфат меди, марганцевый силикат меди, куприт, тенорит, самородная медь,

аморфный силикат железа, оксиды, гидроксиды железа, а также | галлуазит, каолинит, псиломелан, медистый аллофан и гипс. Наибольшее распространение имеют хризоколла, малахит и халькопирит. В заметных меньших количествах встречаются халькозин, борнит, атакамит, азурит, куприт, редко - самородная медь. Вмещающие породы в своем составе содержат карбонаты, кварц и полевые шпаты. Спектральным анализом установлено, что в рудах присутствует серебро в количестве около 0,0001 %. Золото не обнаружено.

Из характерных образцов изготовлены полированные и прозрачные шлифы, по которым изучался вещественный состав минералов месторождения петрографическим методом. Установлено, что в верхней части наиболее распространенным минералом оксидной зоны является хризоколла. Она содержится в виде корочек по плоскостям трещин (корки мощностью 2-3 мм) и в пустотах выщелачивания в первичной сульфидной минерализации. В тесных сростках представлена мелкокристаллическими агрегатами, где ассоциирует с гидроксидами железа и марганца, а также с малахитом. По данным рационального анализа минералов силикатная медь составляет 40-55 % от общего ее содержания.

Малахит - один из наиболее распространенных медных минералов Актогайского месторождения. Он составляет 10-15 % от общего количества минералов меди оксидной зоны и встречается в виде прожилков, пленок, налетов, землистых масс; цвет зеленый или ярко-зеленый; размер зерен не более 2-3 мм; микротвердость 110-250 кг/мм²; удельный вес 3,94 г/см³; представлен в основном игольчатыми кристаллами неправильной формы, образованными в сростках с хризоколлой, реже в виде сплошных скоплений в пустотах выщелачивания халькопирита и халькозина.

Куприт встречается в виде мелких включений и каемок вокруг халькопирита совместно с аморфным силикатом железа, а также в виде пленочных налетов и порошкообразных масс с гид-

роксидами и оксидами железа, куприт распространяется по халькопириту, отчасти по вторичным сульфидам и малахиту. Цвет минерала коричневатокрасный и вишневокрасный с матовым блеском, микротвердость 180-220 кг/мм².

Халькопирит в актогайской и айдарлинской рудах составляет 15-20 % и встречается в виде мелкой вкрапленности (от 0,01 до 1,1 мм), равномерно рассеянной по массе породы, цвет яркожелтый, микротвердость 170,9 кг/мм². Он повсеместно распространен в виде реликтов в целом ряде медьсодержащих минералов.

Халькозин встречается в виде нитевидных прожилков серого и свинцово-серого цвета, составляющих каемки вокруг зерен халькопирита, который, в свою очередь, разъедается малахитом. Блеск металлический, отражательная способность - 28-30 %, микротвердость - 84-100 кг/мм², наблюдается в ассоциации с борнитом, купритом, халькопиритом, самородной медью. Последняя встречается в форме бедной мелкозернистой вкрапленности в тесной ассоциации с гидроксидами железа среди малахита.

Химический анализ пробы руды сульфидной зоны Актогайского месторождения (табл. 2) характеризуется довольно высоким содержанием кремнезема, глинозема, оксидов натрия и содержит незначительные количества редких и рассеянных элементов. Оруднение весьма бедное, что подтверждают химический анализ и результаты микроскопического изучения образцов месторождения. Рудные минералы рассеяны отдельными вкраплениями во вмещающих породах, реже образуют прожилки и крупные скопления, приуроченные к стенкам трещин, микроизломов и сколов окварцованных туфов, дацитов, состоящих из кварца, полевых шпатов и карбонатов.

Рудная минерализация сульфидной зоны представлена халькопиритом, молибденитом, пиритом. Халькопирит составляет 80-90 % медных минералов сульфидной зоны, встречается в

виде тонкодисперсной вкрапленности, прожилков. Молибденит отмечается в виде вкрапленности по плоскостям трещин, тонких пленок по кварцевым прожилкам. Пирит встречается в виде тонкокристаллической вкрапленности по всей массе породы, а также в виде прожилков и гнезд. В незначительном количестве присутствуют галенит, халькозин, борнит, и титанит, которые представлены разрозненными гнездовыми скоплениями во вмещающей породе. Халькозин встречается в виде нитевидных прожилков и ассоциируется с борнитом.

Рентгенографический анализ показал, что основной фазой в руде является α -кварц, встречаются ортоклаз $[\text{K}(\text{Al})\cdot\text{Si}_3\text{O}_8]$ и мусковит $[\text{KAl}_2(\text{OH})_2\cdot(\text{Al}\cdot\text{Si}_3\text{O}_{10})]$.

По химическому составу руда оксидной зоны Айдарлинского месторождения, аналогична Актогайской, SiO_2 (62,96 %) с небольшим количеством карбонатов.

На месторождении Айдарлы, в отличие от Актогайского месторождения, слабо представлена зона вторичного сульфидного обогащения, которая фиксируется только на отдельных участках и распространяется до глубины 40-60 м, сложена на 15 % сульфидными минералами, в основном халькопиритом.

Оксидные руды имеют корковую текстуру. Корки различной толщины состоят из окисленных минералов меди и железа, отлагаются по стенкам трещин и пустот, образуя либо петельчатую, либо ящичную структуру.

Основными рудовмещающими породами месторождения являются диорит и кварцевые диориты ранней интрузивной фазы, представленные фаціальными разновидностями, различающимися между собой зернистостью, цветом, характером и степенью вторичного метасоматического изменения. Средний количественный минералогический состав их, мас. %: плагиоклаз 43,4; темноцветные 22,1; кварц 14,6; калишпат 16,8; акцессорные 3,1.

Оксидные составляют 2-5 % руд месторождения и представлены малахитом, хризokolлой и частично халькопиритом.

Кроме минералов меди широко распространены гидроксиды железа.

По вещественному составу руда оксидной зоны месторождения Айдарлы аналогична руде месторождения Актогай. В ней встречаются халькопирит, халькозин, борнит, хризоколла, малахит, самородная медь, аморфный силикат железа, оксиды железа. Наибольшее распространение имеют хризоколла, малахит и халькопирит. Вмещающие породы представлены карбонатами, кварцем и полевым шпатом. Характерной особенностью Айдарлинского и некоего месторождения является присутствием между минералами тонкой опаловидной пленки, что защищает руду от выщелачивания растворами кислот.

Установлено, что хризоколла является наиболее распространенным минералом в поверхностной части зоны окисления. По данным рационального анализа она представлена двумя разновидностями. Первая, имеет голубовато-серый цвет и встречается в верхней части зоны окисления (на глубине 3-5 м) в виде пленок и налетов по стенкам трещин. Обычно ассоциируется с гидроксидами железа и марганца, с гипергенным кальцитом, реже с малахитом. Вторая, имеет синий или голубовато-синий цвет и встречается в зонах полуоксидных руд в виде плотных опаловидных пленок и корок мощностью 2-3 мм, тонкочешуйчатого строения (рис. 1), ассоциируют с малахитом. Распространена ниже зоны развития хризоколлы первой разновидности - в малахитовой зоне.

Малахит - наиболее распространен на западном и юго-западном фланге месторождения на глубинах от 2-х до 5-8 м и встречается в виде двух разновидностей. Первая - представлена радиально-лучистыми, и сферолитовыми агрегатами размером 2- 3 мм яркозеленого цвета со стеклянным и шелковистым блеском. Вторая - встречается в виде корок мощностью 1-2 мм, налетов; землистых масс и распространена гораздо шире первой. Цвет ее зеленый, без блеска. Химический состав обеих разновидностей

малахита и оптические свойства подтверждают наличие опаловидной пленки (2 рис.)

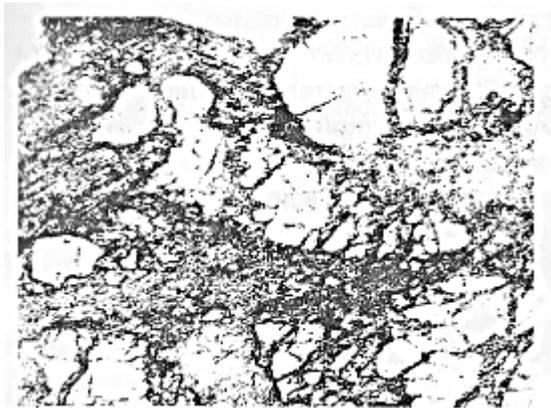


Рис. 1 Образец хризоколлы руд Айдарлинского месторождения, покрытый опаловидной пленкой. Свет отраженный, $\times 250$.

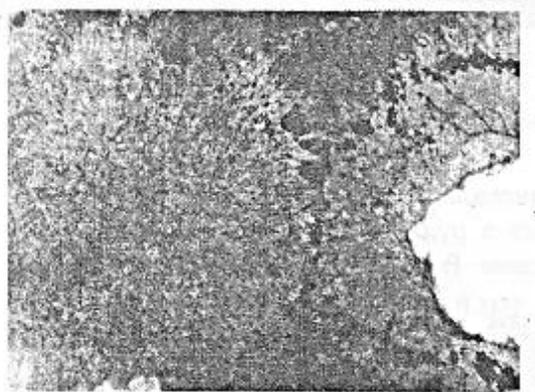


Рис. 2 Малахит руды Айдарлинского месторождения, покрытый опаловидной пленкой. Свет отраженный или проходящий, $\times 250$

Опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) наблюдается в виде почковидных образований, сталактитов, а также сплошных или землистых скоплений и плотных, похожих на стекло, масс.

Встречается гипс в виде корочек, налетов и прожилков, распространенных в зоне развития гетита и гидрогетита. Борат в виде столбчатых кристаллов и прожилков белого цвета встречается в зоне хризокolloвой минерализации в ассоциации с хризокolloй и малахитом, распространен в центральной части месторождения. Самородная медь отмечается в нижней части зоны окисления в виде тонких прожилков, налетов, пленок и дендритов развивается по халькозину и тесно ассоциирует с халькопиритом.

Следует отметить, что на месторождении Айдарлы в интервале 2-60 м зоны окисления во всех глубоких шурфах отмечаются тонкосросшие агрегаты голубовато-зеленого цвета - малахит с хризоколлой, в которых преобладает хризоколла (70-80 % от общего количества медной зелени), а также ящичное сплетение халькопирита, покрытого опаловидной пленкой (рис. 3).

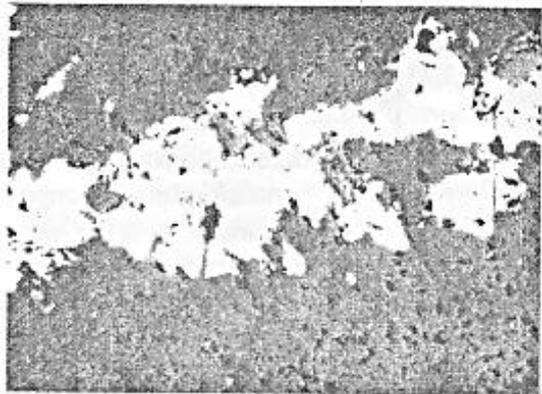


Рис. 3. Халькопирит руды Айдарлинского творения в виде силика-м (с го рождении, покрытый опаловидной тов и карбонатов, а также пленкой. Свет отраженный, ув. 250 рождения Айдарлы сви-детельствует о начальной стадии

По результатам минералогического, химического, фазового и спектрального анализов руды Айдарлинского месторождения аналогичны актогайским. Вместе с тем, содержание меди в айдарлинской руде ниже, чем в актогайской (соответственно 0,24 и 0,54 %). Характерной особенностью айдарлинской руды является наличие опаловидной силикатной пленки.

Химический состав и рентгенограммы исследуемых минералов представлены в табл. 3 и 4.

Анализ химического состава преобладающих оксидных минералов показал, что основными примесями являются карбо-

ее развития. Зоны вторичного обогащения, выражена слабо. По-видимому, это связано с молодостью зоны окисления и с наличием большого количества осадителей, выделяющих медь вблизи места растворения в виде силикатов и карбонатов, покрытого опаловидной пленкой.

Таблица 3. Химический состав основных минералов меди, мас. %

Ми-нерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CuO	S	CO ₂	H ₂ O
Месторождение Актогай									
Ма-лахит	2,96	0,33	0,76	-	0,16	65,14	-	16,96	13,5
Хризо-колла	40,36	5,26	1,12	0,6	-	33,60	-	-	16,8
Ку-прит	-	-	-	-	-	88,40 (Cu)	-	11,01 (O)	-
Халь-козин	-	-	-	-	-	79,64 (Cu)	19,88	-	-
Халь-копи-рит	0,08	-	30,39 (Fe)	-	-	34,60 (Cu)	34,60	-	-
Месторождение Айдарлы									
Ма-лахит	3,52	0,30	0,79	-	0,09	64,98	-	17,02	13,2
Хризо-колла	43,17	4,97	1,20	0,4	-	33,40	-	-	16,75
Халь-копи-рит	1,53	-	30,01 (Fe)	-	-	33,92 (Cu)	34,51	-	-

наты силикаты алюминия, железа, магния и кальция [134]. Микроскопические исследования форм нахождения медных минералов подтверждаются рентгено-структурными данными [136].

Таким образом, вещественный состав пробы окисленной руды Актогайского месторождения хоть и отличается от других руд, но свидетельствует, что она пригодна для сернокислотного выщелачивания. В связи с этим практический интерес представ-

ляет изучение скорости растворения и растворимости выделенных мономинералов меди данных месторождений.

Таблица 4. Данные рентгеноструктурного анализа медных минералов

Малахит		Хризоколла		Куприт		Халькозин		Халькопирит	
d/n, нм	I	d/n, нм	I	d/n, нм	I	d/n, нм	I	d/n, нм	I
4,99	(9)	7,32	(4)	3,31	(1)	5,58	(2)	3,051	(10)
4,03	(2)	6,96	(8)	2,29	(5)	4,99	(3)	1,855	(10)
3,69	(9)	4,47	(3)	2,47	(10)	4,15	(9)	1,585	(10)
3,17	(2)	4,29	(8)	2,33	(4)	2,29	(1)	-	-
2,99	(2)	4,06	(10)	2,13	(9)	3,04	(10)	-	-
2,86	(10)	3,86	(4)	1,73	(1)	2,79	(2)	-	-
2,79	(6)	3,53	(4)	1,66	(4)	2,69	(2)	-	-
2,52	(6)	2,54	(6)	1,50	(9)	2,55	(2)	-	-
2,48	(3)	2,33	(8)	1,14	(4)	2,41	(10)	-	-

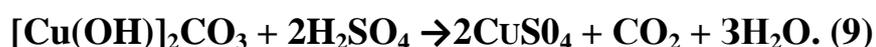
Примечание: d/n - межплоскостное расстояние линий, нм; I - интенсивность линий на дифрактограмме.

3. Кинетика и механизм растворения окисленных минералов меди

Скорость растворения малахита оксидной зоны Актогайского месторождения изучалась в условиях естественной конвекции [36] Полученные данные представлены в табл. 5.

Плотности жидкости в опытах ($\rho_{ж}$) 1,015 - минерала ($\rho_{тв}$) - 3,1226 г/см³, вес (P) минерала на воздухе 2,2596 г, в жидкости (m_0) - 1,5598 г, площадь (S) реагирующей поверхности - 0,72 см².

Известно [109], что малахит реагирует с серной кислотой по схеме:



Из табл. 5 видно, что скорость растворения малахита (V_1) с

Таблица 5. Скорость растворения и растворимость малахита в растворах серной кислоты

C H ₂ SO ₄ г/дм ³	Малахит актогайский				Малахит айдарлинский					
	V ₁ ·10 ³ , г/(см ² ·с)	V ₂ ·10 ³ , г/(см ² ·с)	β ₂ ·10 ⁴ , см/с	CH ₂ ·10 ³ , г/см ³	V ₃ ·10 ⁶ , г/(см ² ·с)	V ₄ ·10 ⁶ , г/(см ² ·с)	β ₃ ·10 ⁴ , см/с	β ₄ ·10 ⁴ , см/с	CH ₃ ·10 ³ , г/см ³	CH ₄ ·10 ³ , г/см ³
Температура 298 К										
0,05	0,9	0,15	6,6	2,26	0,50	1,10	4,16	6,90	1,20	1,60
0,10	1,2	0,73	16,6	4,38	1,15	2,54	8,21	13,37	1,40	1,90
0,50	6,8	1,14	4,2	27,10	5,16	14,52	5,32	11,08	9,79	13,1
1,00	23,0	2,29	6,2	36,91	7,1	19,1	6,12	7,64	11,6	25,0
Температура 323 К										
0,05	3,9	0,32	14,1	2,27	2,0	2,0	15,38	11,11	1,3	1,8
0,10	6,4	0,69	15,9	4,35	5,1	5,8	24,29	14,15	2,1	4,1
0,50	27,3	3,40	12,6	26,96	18,0	20,2	15,65	9,39	11,5	21,5
1,00	60,0	6,90	15,0	45,91	48,5	38,4	20,91	11,6	23,2	34,4
Хризокolla актогайская					Хризокolla айдарлинская					
Температура 298 К										
0,05	0,26	0,47	5,1	0,92	0,20	0,53	3,07	4,42	0,65	1,20
0,10	0,40	0,74	4,9	1,52	0,48	1,14	4,00	8,16	1,20	1,40
0,50	0,96	1,50	1,7	8,58	0,68	1,73	1,14	2,94	5,22	5,88
1,00	1,40	2,60	1,5	16,05	1,17	2,30	1,16	1,84	10,1	12,5
Температура 323 К										
0,05	3,20	1,50	16,3	0,92	0,64	1,3	9,41	9,29	0,68	1,4
0,10	3,40	2,10	14,0	1,50	0,91	1,9	7,00	10,0	1,3	1,9
0,50	4,30	5,30	5,8	9,01	2,3	3,7	3,65	5,14	6,3	7,2
1,00	5,20	5,00	2,9	16,90	2,5	3,9	2,98	3,20	8,4	12,2

изменением концентрации серной кислоты от 0,05 до 1,0 г- экв/дм³ возрастает в 15-20 раз. При этом наиболее заметно повышение в диапазоне концентраций растворов 0,1-0,5 г-экв/дм³ H₂SO₄. Рост температуры от 298 до 323 К также приводит к увеличению скорости растворения малахита в 3,3-5,3 раза.

Следует отметить, что скорость растворения малахита в H₂SO₄ (V₂) (табл. 5), определенная по количеству перешедшей в раствор меди за время растворения, рассчитанная из уравнения (7), несколько ниже скорости, определенной по изменению веса

минерала (V_1), хотя порядок их сохраняется. Исключение составляет 1 н раствор H_2SO_4 .

Растворимость малахита C_{H_2} (табл. 5) зависит от концентрации кислоты и незначительно изменяется с температурой. Равновесие в системе малахит - раствор H_2SO_4 устанавливается в течение первых 40 мин. В целом для малахита в растворах характерен высокий коэффициент массопередачи β_2 (табл. 5), который по величине приближается к коэффициенту массопередачи хорошо растворимых в воде солей $NaCl$, KCl и др. [92].

Растворение малахита подчиняется уравнению скорости реакции первого порядка, а величина кажущейся энергии активации указывает, что процесс растворения протекает в диффузионной области (табл. 6), что согласуется с данными [193].

Величина кажущейся энергии активации (табл. 6) позволяет считать, что процесс протекает в диффузионном режиме, а некоторое понижение численного значения коэффициента массо-обмена свидетельствует о влиянии углекислого газа, (уравнение 9), блокирующего часть реакционной поверхности.

Повышение температуры способствует удалению с плоскости пузырьков углекислого газа, в результате чего увеличивается поверхность взаимодействия и растет скорость растворения малахита.

Таким образом, полученные данные показывают, что растворение малахита подчиняется уравнению скорости первого порядка; характер реакции разложения малахита и область протекания процесса хорошо согласуются с литературными [109, 193]. Результаты исследования свидетельствуют, что выщелачивание оксидных руд необходимо проводить при концентрации серной кислоты 5 г/дм^3 ($0,1 \text{ г-экв/дм}^3$), обеспечивающей наиболее высокий массообмен ($16,6 \cdot 10^4 \text{ см/с}$). Повышение температуры с 298 до 323 К оказывает незначительный эффект.

Таблица 6. Константа скорости растворения и кажущаяся энергия активации процесса разложения минералов меди в растворе H_2SO_4 .

Минерал	Константа скорости растворения $K \cdot 10^6$, $дм^3/(см^2 \cdot с)$		Порядок реакции	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
	298 К	323 К		
Малахит	3,26	6,11	0,93	19,36
Хризокolla	3,96	12,06	0,67	35,12
Куприт	3,33	9,00	0,85	31,60
Халькозин	1,40	2,87	0,84	22,57
Халькопирит	0,0019	0,019	1,00	63,03-107,12

Малахит айдарлинской оксидной медной руды покрыт опаловидной пленкой. Процесс его растворения осуществляется при тех же условиях, что и в предыдущем эксперименте.

В табл. 5 представлены данные по растворению малахита в зависимости от концентрации серной кислоты. Как видно, с изменением концентрации кислоты от 0,05 до 0,5 г-экв/дм³ скорость растворения (V_3) увеличивается от 0,5 до 5,16 10^{-6} г·см⁻²·с⁻¹, а самый высокий коэффициент массопереноса (β_3) $8,21 \cdot 10^{-4}$ см/с получен при концентрации H_2SO_4 - 0,1 г-экв/дм³.

Данные (табл. 5) свидетельствуют о более высокой (в 2-6 раз выше) скорости растворения в сернокислых растворах актогайского малахита по сравнению с айдарлинским, который покрыт опаловидной пленкой, затрудняющей доступ реагента к поверхности минерала.

В связи с этим с целью увеличения скорости процесса было изучено влияние добавки хлорида натрия, обладающего декрепотирующими свойствами, на разрушение опаловидной пленки. Исследование проводилось при оптимальной концентрации серной кислоты - 5 г/дм³. Содержание хлорида натрия изменялась от 50 до 250 г/дм³. Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7. Влияние концентрации хлорида натрия на скорость растворения малахита и хризоколлы (H_2SO_4 - 5,0 г/дм³)

C_{NaCl} , г/дм ³	$C_{Cu^{2+}}$, мг/дм ³	$m \cdot 10^4$, г	$V \cdot 10^6$, г/(см ² ·с)	$C_H \cdot 10^3$, г/см ³	$\beta \cdot 10^4$, см/с
Малахит					
0	23,0	6,9	1,15	1,4	8,21
50	28,0	8,4	1,40	1,5	9,53
100	34,0	10,2	1,70	1,6	10,06
150	40,0	12,0	2,00	1,7	11,76
200	48,0	14,4	2,40	1,8	12,30
250	52,0	15,6	2,60	2,0	12,00
Хризоколлы					
0	4,80	1,440	0,480	1,20	4,00
50	5,70	1,710	0,570	1,25	4,56
100	6,50	1,950	0,650	1,30	5,00
150	8,89	2,667	0,889	1,32	6,73
200	10,78	3,237	1,079	1,37	7,84
250	11,43	3,429	1,143	1,40	8,16

При концентрации хлорида натрия, равной 50 г/дм³, скорость растворения малахита составляет $1,4 \cdot 10^{-6}$, а при 250 NaCl она возрастает до $2,6 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·с), т.е. почти в два раза. Отсюда следует, что более концентрированные растворы хлорида натрия обеспечивают и более высокую скорость растворения малахита.

На следующем этапе исследовалось влияние концентрации серной кислоты на показатели растворения малахита при концентрации хлорида натрия 250 г/дм³ (табл. 5). Как видно, при увеличении концентрации H_2SO_4 от 0,05 до 0,5 г-экв/дм³ показатели скорости V_4 процесса растворения малахита значительно возрастают, соответственно, от $1,1 \cdot 10^{-6}$ до $14,52 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·с).

Таким образом, при оптимальной концентрации хлорида натрия (250 г/дм³) увеличение концентрации серной кислоты до 0,5 г-экв/дм³ способствует максимальному извлечению меди.

Вычисленные по полученным экспериментальным данным значения энергии активации оказались равными 24,16 кДж/моль для сернокислого раствора и 20,18 - для раствора, содержащего H_2SO_4 и $250 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Хотя значение энергии активации растворения малахита в растворах серной кислоты незначительно выше, более высокая скорость растворения его в присутствии хлорида натрия подтверждает, что присутствие последнего улучшает доступ реагента к поверхности малахита.

С целью определения вероятного механизма влияния хлорида натрия на увеличение скорости растворения малахита, покрытого опаловидной пленкой, физико-химическими методами изучен состав продуктов разложения малахита в растворах серной кислоты в присутствии хлорида натрия.

Для ИК-спектроскопических исследований отобраны образцы малахита с характерными полосами поглощения ($575, 590, 720, 760, 1400, 1430, 1510, 3320, 3420 \text{ см}^{-1}$), эталонные карточки в картотеке Менке и кристаллический кварц с характерными полосами поглощения ($465, 510, 7.00, 802, 1100, 1170 \text{ см}^{-1}$), а также растворы после выщелачивания малахита в различных режимах.

Спектры твердофазных продуктов процесса выщелачивания аналогичны друг другу (рис. 4.).

Спектр раствора выщелачивания малахита серной кислотой $2,5 \text{ г/дм}^3$ в присутствии хлорида натрия 250 г/дм^3 при 323 К представлена на рис. 4 (кривая 3), а соответствующий дифференциальный спектр кривой, снятый относительно исходного минерала, - на рис. 4. (кривая 1). Как видно, в области $900\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ происходит размывание кривой с образованием широкой области поглощения, следовательно, при растворении малахита идет также разложение силикатных компонентов и образование коллоидной кремнекислоты.

Дифференциальные спектры растворов после выщелачивания и фрагменты интегральных спектров их снятых в режиме

повышенной чувствительности с введенной диафрагмой, представлены на рис. 5.

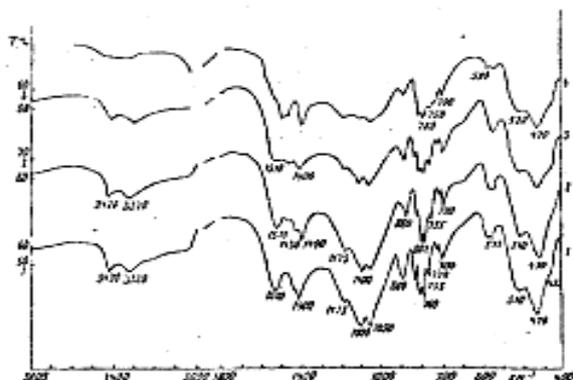


Рис. 4 Спектры поглощения исходного малахита (1) в кислой среде (2) и в растворе NaCl 250 г/дм³+ H₂SO₄ 2,5 г/дм³ (3) Кривая (4) - коллоид

ром серой кислоты 20 г/дм³ при 298 К спектр раствора имеет полосы значительно меньшей интенсивности (рис. 5, кривая 4). В этом же растворе при 323 К в спектре солевая компонента отсутствует (рис. 5, кривая 8). Выщелачивание раствором, содержащим 2,5 г/дм³ серной кислоты, при 298 и 323 К не дает значительных полос поглощения (рис. 5, кривые 5, 9).

Кристаллооптическими исследованиями установлено, что поверхность исходного образца имеет радиально-лучистое строение (рис. 2). После обработки растворами NaCl + H₂SO₄ появляются трещины. Однако после пяти циклов воздействия реагентами с последующей паузой радиально-лучистое строение исчезает (рис. 6), так как идет полное разрушение пленки, покрывающей поверхность образца.

Спектр раствора выщелачивания (NaCl - 250; H₂SO₄ - 20 г/дм³) в области 960-1200 см⁻¹ подтверждает образование солевой компоненты (рис. 5, кривая 2), серной кислоты 2,5 г/дм³ в присутствии хлорида натрия 250 г/дм³ при 298 К дает некоторое снижение содержания соли и кислоты в растворе (рис. 5, кривая 3). После выщелачивания минерала раство-

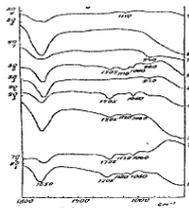


Рис. 5. ИК - спектры растворов после выщелачивания малахита растворами, г/дм³: 1 - синтетический эталонный раствор; 2 - 250 NaCl, 20 H₂SO₄, 298 К; 3 - 250 NaCl, 2,5 H₂SO₄, 298 К; 4 - 20 H₂SO₄, 298 К; 5 - 2,5 H₂SO₄, 298 К; 6 - 250 NaCl, 20 H₂SO₄; 7 - 250 NaCl, 2,5 H₂SO₄, 323 К; 8 - 20 H₂SO₄, 323К; 9-2,5 H₂SO₄, 323 К

С помощью ЭПР- спектроскопии исследованы растворы от выщелачивания образцов в растворе серной кислоты и хлорида натрия. Признаки радиально-лучистого строения частично исчезают. Появляются поры (черное) (рис. 6).

Установлено, что при растворении малахита реагентами NaCl + H₂SO₄ обнаружен аквакомплекс [Cu(H₂O)₄]²⁺, образование которого усиливается при воздействии на минерал насыщенных растворов хлорида натрия (250 г/дм³).

Данные ИК-, ЭПР- спектроскопии и кристаллооптические (рис. 5-7) исследования подтверждают, что хлорид натрия, ускоря-

ет разрушение опаловидной пленки и тем самым снижает диффузионное сопротивление реакции растворения малахита.

Таким образом, исследование скорости растворения малахита разных месторождений показывает, что скорость растворения зависит от концентрации кислоты и от температуры. Присутствие в растворах серной кислоты хлорида натрия увеличивает скорость растворения малахита, разрушая опаловидную пленку, что подтверждено физико-химическими методами исследования.

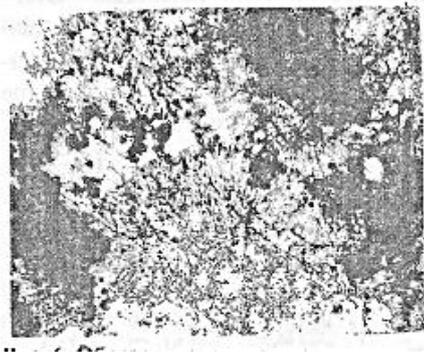


Рис.6. Образец малахита после одного цикла выщелачивания. Признаки радиально-лучистого строения частично исчезают. Появляются участки выбоев (черное). Свет отраженный, ув.250.

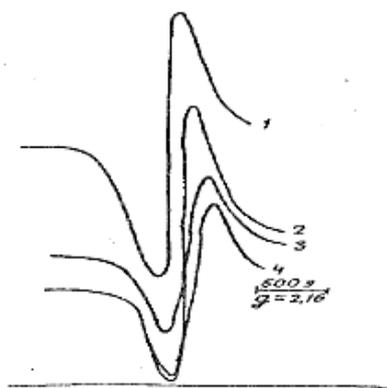
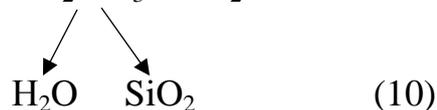
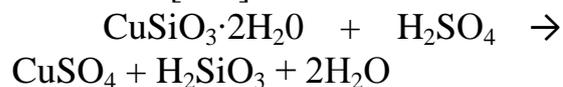


Рис. 7. Спектры ЭПР водных растворов от выщелачивания малахита H_2SO_4 , г/дм³: 1- 10,0; 2- 25,0; 3- 5,0; 4- 20,0, при постоянной концентрации $NaCl$ - 250 г/дм³

Растворимость и скорость растворения хризоколлы Актогайского и Айдарлинского месторождений определялась аналогично малахиту. Хризоколла реагирует с серной кислотой [173] по схеме:



Полученные данные [37, 100] представлены в табл. 5 из них следует, что скорость растворения хризоколлы в условиях естественной конвекции (V_1 V_2) в значительной степени зависит от концентрации кислоты и температуры раствора.

С увеличением концентрации кислоты от 0,05 до 1 г-экв/дм³ скорость растворения хризоколлы при температуре 298 К возрастает в 5 раз, а при 323 К - в три раза. По сравнению с малахитом изменение концентрации H_2SO_4 оказывает значительно меньшее влияние. Абсолютное значение скорости растворения хризоколлы в сред-

нем на порядок ниже, чем малахита. Равновесие в системе H_2SO_4 - хризоколла устанавливается в течение 20 ч.

Результаты опытов по определению скорости растворения и растворимости хризоколлы позволили рассчитать коэффициент массопередачи β_2 в растворе H_2SO_4 . При этом учтена предельная величина растворимости $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что в растворах H_2SO_4 с низкой концентрацией (0,05 и 0,1 г-экв/дм³) очень высокий коэффициент массопередачи. По-видимому, наряду с основными минералами идет растворение примесей. С повышением концентрации кислоты значение β_2 приближается к значению β_2 для минерала малахита (табл. 5) в аналогичных условиях. Это свидетельствует о высоком коэффициенте массопередачи хризоколлы в растворах H_2SO_4 .

Рассчитанная по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации (35,12 кДж/моль) дает возможность судить о протекании процесса в диффузионной области (табл.6).

Повышение температуры от 298 до 323 К увеличивает скорость растворения в 2-3 раза (табл. 5). Порядок реакции составляет 0,67 (табл. 6), что, очевидно, связано с протеканием нескольких параллельных реакций в процессе растворения, так как в составе минерала содержатся легкорастворимые примеси (табл. 3).

Процесс протекает в диффузионном режиме, а коэффициент массообмена уменьшается с ростом концентрации кислоты. Повышение значения кажущейся энергии активации свидетельствует об осложнении процесса под действием образовавшейся при разложении хризоколлы коллоидной кремнекислоты [173], которая покрывает реагирующую поверхность и создает диффузионные затруднения.

Полученные данные по влиянию температуры и концентрации кислоты на растворение хризоколлы согласуются с данными [173]. Однако в литературе отсутствуют значения удельной скорости, коэффициента массообмена, описание характера протекания процесса растворения и порядок реакции разложения

хризоколлы. Эти параметры получены нами впервые и свидетельствуют, что для кучного выщелачивания можно рекомендовать оптимальную концентрацию кислоты - 5 г/дм^3 , температуру - 298 К .

Изучение кинетики растворения хризоколлы Айдарлинского месторождения, покрытой опаловидной пленкой, проводилось в несколько этапов. На первом - с использованием растворов серной кислоты концентрации $0,05\text{-}1,0 \text{ г-экв/дм}^3$ при температурах 298 и 393 К . Установлено, что с повышением концентрации серной кислоты от $0,05$ до $0,5 \text{ г-экв/дм}^3$ скорость растворения хризоколлы V_3 возрастает в 2-3 раза. Коэффициент массопереноса ρ_3 при росте концентрации кислоты от $0,05$ до $0,1 \text{ г-экв/дм}^3$ увеличивается от $3,07 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, но при концентрации кислоты $0,5 \text{ г-экв/дм}^3$ снижается и становится равным $1,14 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$. Самые высокие значения коэффициента массопереноса соответствуют концентрации серной кислоты $0,1 \text{ г-эк.в/дм}^3$.

На втором этапе изучалось растворение хризоколлы в растворах хлорида натрия при постоянной концентрации серной кислоты 5 г/дм^3 , температуре 293 К . поверхности растворения $0,25 \text{ см}^2$, времени контакта 1200 с . Концентрация хлорида натрия изменялась в пределах от 50 до 250 г/дм^3 . Результаты, представленные в таблице 7, показывают, что с увеличением концентрации хлорида натрия от 50 до 250 г/дм^3 повышается скорость растворения минерала от $0,48 \cdot 10^{-6}$ до $1,143 \cdot 10^{-6} \text{ г/(см}^2\text{-с)}$. Почти в два раза увеличивается также коэффициент массопереноса. Самое высокое значение скорости растворения хризоколлы наблюдается при концентрации хлорида натрия 250 г/дм^3 .

При высоких концентрациях серной кислоты ($0,5 \text{ г- экв/дм}^3$) за счет высокой первоначальной скорости растворения минерала на его поверхности наблюдается быстрый рост слоя геля кремневой кислоты, образующегося в результате растворения хризоколлы.

Пленка геля дополнительно уплотняется за счет образовавшегося сульфата меди. Все это приводит к возникновению диффузионного сопротивления при растворении хризоколлы.

В табл. 8 показаны результаты опытов по влиянию температуры на скорость растворения хризоколлы $S=0,25 \text{ см}^2$, концентрация H_2SO_4 5 г/дм^3 . Вычисленные по этим данным значения кажущейся энергии активации (32,9 кДж/моль), а также температурные коэффициенты растворения позволяют сделать вывод, что растворение хризоколлы как в серно-кислых растворах, так и в присутствии хлорида натрия, происходит в диффузионной области.

Для выяснения влияния хлорида натрия на кинетику растворения хризоколлы, покрытой опаловидной пленкой, изучены растворы и твердые продукты от обработки минерала сернокислыми растворами различными физико-химическими методами исследования.

Таблица 8. Влияние температуры на процесс растворения хризоколлы.

$C_{\text{к.кис.}} \text{ г/дм}^3$	$T, \text{ К}$	$V \cdot 10^6, \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$	$E, \text{ кДж/ (моль} \cdot \text{К)}$
0	298	0,4800	
0	308	0,7570	36,570
0	323	1,5072	
250	298	1,1430	
250	308	1,7604	32,905
250	323	3,2004	

При исследовании состава раствора и твердых фаз после выщелачивания образцы хризоколлы погружались в перколяторы и последовательно по циклам обрабатывались растворами серной кислоты (2,5-25 г/дм³) или водными с концентрацией NaCl 250 г/дм³ и H₂SO₄ 2,5-20 г/дм³, с двухсуточной паузой в орошении, в течение 28 циклов.

С повышением концентрации серной кислоты наблюдается интенсивное растворение хризоколлы, при этом отмечается разрыхление опаловидной пленки в момент кристаллизации хлорида натрия на ее поверхности (рис. 8) и она становится пористой, а следовательно, проницаемой.

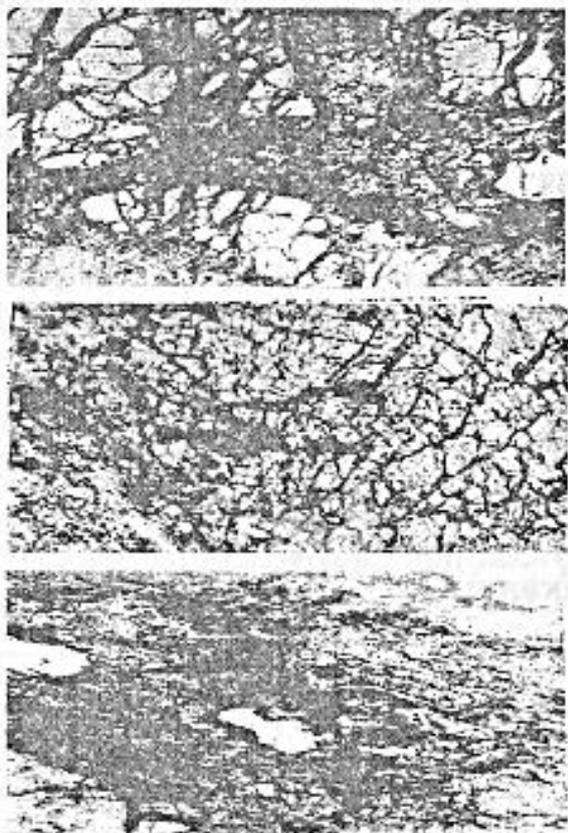


Рис. 8. Изменение поверхности хризоколлы под воздействием H_2SO_4 с добавкой $NaCl$. а - исходный образец; б - в момент кристаллизации $NaCl$; в - после обработки раствором $NaCl + H_2SO_4$. Свет отраженный, ув. 250.

На рис. 9. представлены типичные ЭПР-спектры растворов выщелачивания хризоколлы. Установлено, что наиболее ярко проявляется образование аквакомплекса меди при концентрации серной кислоты 10 г/дм^3 , (рис. 9, в).

Твердые продукты и растворы после выщелачивания изучались с помощью ИК-спектроскопии на приборе UR-20, а также получены компенсационные спектры поглощения бронзантита (рис. 10 и 11). Соединение типа сульфата гидроксида меди присутствует во всех осадках, а количество его меняется от стадии к стадии. Если новообразование принять за аналитическую полосу $610\text{-}615 \text{ см}^{-1}$, то изменение интенсивностей совпадает с изменением содержания со-

единение, так как поглощающие слои твердых проб стандартизи-

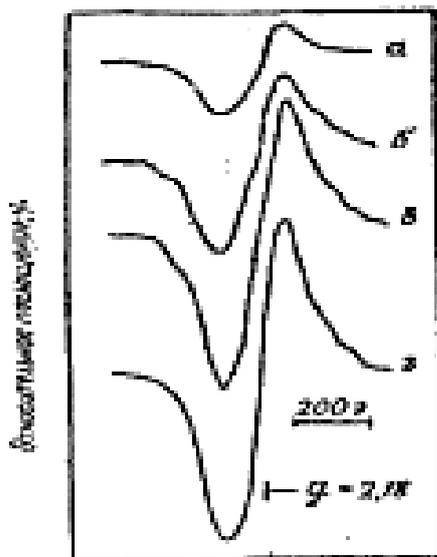


Рис. 9. Спектры ЭПР водных растворов концентрации NaCl -250 г/дм^3 от выщелачивания хризоколлы в зависимости от концентрации H_2SO_4 , г/дм^3 : а 2,5; б - 5,0; в - 10,0; г - 25,0

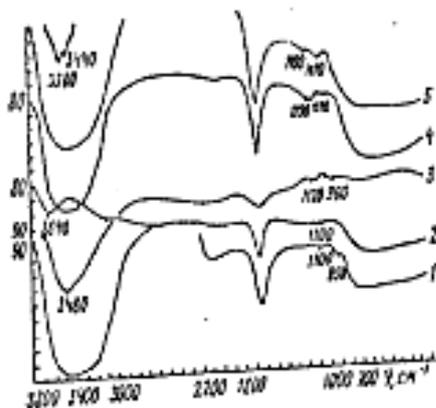


Рис. 10 ПК-спектры поглощения растворов $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ концентрации, г/дм^3 : 1-4 - 250+5; 5 - 250+25. Кривая 3 - проявление новообразованного сульфата

рованы по пропусканию в максимуме главной полосы поглощения хризоколлы при 1045 см^{-1} .

В спектре раствора при концентрации серной кислоты - 5 г/дм^3 присутствует полоса 1100 см^{-1} новообразованного сульфата, т.е. уже в первом цикле он частично перешел в раствор (рис. 10 кривая 1). В твердой фазе содержание его менялось, при этом в спектрах соответствующих растворах (рис, 10) интенсивность полосы $\nu 1100 \text{ см}^{-1}$ остается практически одинаковой с рядом слабых пиков, соответствующих силикатным частицам.

Установлено, что при выщелачивании хризоколлы раствором серной кислоты концентрации 5 г/дм^3 содержание меди в растворе примерно такое же, как при $\text{H}_2\text{SO}_4=25 \text{ г/дм}^3$ (рис. 10, кривая 5).

В твердых фазах после второго и четвертого циклов заметных количеств

сульфата гидроксида меди не обнаружено. Однако в спектрах растворов (рис. 10) выражены полосы 1140 и 1110 см^{-1} . В отличие от предыдущей серии, они содержат также полосы серной кислоты. Следовательно, выщелачивание происходило на стадии второго и четвертого циклов через образование сульфата гидроксида меди. Последний селективно перешел, в раствор, вместо того, чтобы распределиться между твердой и водной фазами, как в случае с 5 г/дм^3 серной кислоты.

Независимо от продолжительности выщелачивания инфракрасные спектры хризоколлы (твердых продуктов) (рис. 11)

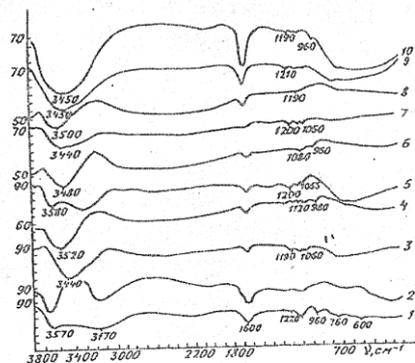


Рис. 11 Спектры поглощения твердых продуктов после 10 циклов выщелачивания растворами $\text{NaCl} - 250 \text{ г/дм}^3 + \text{H}_2\text{SO}_4 - 5 \text{ г/дм}^3$. 1 - 10 - номера циклов выщелачивания

претерпевают существенные изменения, свидетельствующие о химическом взаимодействии ее с выщелачивающими растворами и появлении в твердой фазе, наряду с хризоколлой, также продуктов ее превращения. Особенно много новообразований в твердых образцах после выщелачивания в содержащих растворах, 5 г/дм^3 H_2SO_4 , которые дают четкие узкие пики поглощения, т.е. они хорошо окристаллизованы.

Поэтому расшифровку спектров хризоколлы после взаимодействия с выщелачивающими растворами целесообразно проводить именно с этих образцов.

В интегральных спектрах (рис. 12) интенсивные полосы 615-610 см^{-1} в сочетании с резким усложнением формы полосы

хризоколлы у 1040 см^{-1} указывают на присутствие сульфатов меди [220].

На рис.13 приведены ИК-спектры исходных компонентов $\text{CuSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, опаловидной пленки и хризоколлы. Исход-

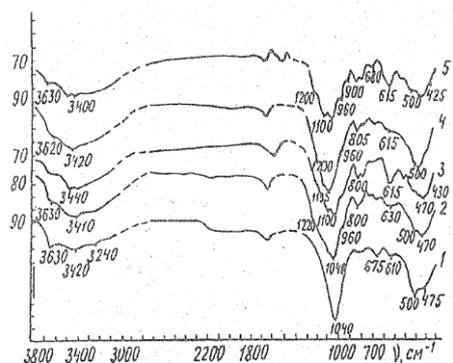


Рис. 12 ИК- спектры поглощения растворов $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ после выщелачивания хризоколлы концентрации, г/дм^3 : 1 - 250 NaCl , 5 H_2SO_4 2 - 250 NaCl , 10 H_2SO_4 ; 3 -250 NaCl , 5 H_2SO_4 ; 4 - 250 NaCl , 20 H_2SO_4 ; 5 -250 NaCl , 25 H_2SO_4

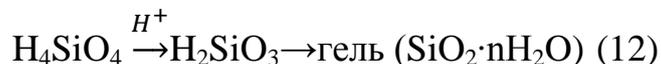
При обработке хризоколлы растворами хлорида натрия, содержащими серную кислоту, поверхность минерала претерпевает более сильные изменения, чем при обработке растворами только серной кислоты (рис. 14). Это выражается в резком увеличении количества трещин на поверхности опаловидной пленки и кристаллизации NaCl в трещинах (рис. 15).

Механизм действия хлорида натрия в процессе выщелачивания как хризоколлы, так и малахита Айдарлинского месторождения, растворами серной кислоты можно объяснить взаимодействием раствора серной кислоты с оксидом кремния по реакции:

ный кремнезем определен микроскопически как опал. Он слегка окрашен в желтоватый тон примесями железа. Данные ИК-спектроскопии содержат слабые широкие полосы 1640 и 3450 см^{-1} (рис. 11), подтверждающие присутствие опала. От спектра эталонного природного опала (рис. 13, кривая 2) отличается присутствием выраженного плеча 1200 см^{-1} .



с выделением в свободном состоянии ортокремневой кислоты. Известно [6], что в водном растворе при определенных условиях в очень малых количествах находится ортокремневая кислота - (мономолекулярная форма), но она неустойчива, поэтому очень быстро конденсируется в высокомолекулярные формы, нерастворимые в воде:



и переходит в H_2SiO_3 - метакремневую кислоту. Константа ее

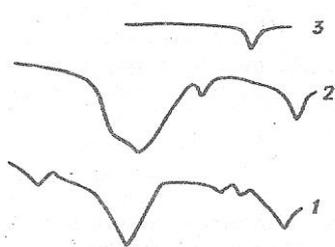


Рис. 13 ИК- спектр поглощения опаловидной пленки на поверхности хризоколлы. 1- хризоколла; 2- опаловидная пленка; 3- хризоколла в среде $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

электролитической диссоциации крайне мала, также мала и растворимость, поэтому уже при очень небольшой концентрации водородных ионов создаются условия для ее осаждения с образованием гелей, которые обладают высокой адсорбционной способностью. При продолжительном стоянии в период пауз они постепенно сморщиваются - высыхают, выделяя воду - (синерезис).
Высыхание

сопровождается сжатием геля, однако, начиная с определенного момента, сжатие внезапно прекращается, и прозрачный гель мутнеет, становится белым, как мел. Возможно, по этому механизму происходило образование опаловидной пленки на медных минералах Айдарлинского месторождения. Кроме того, надо учесть,

что опаловидная пленка образуется за счет метакремневой кисло-

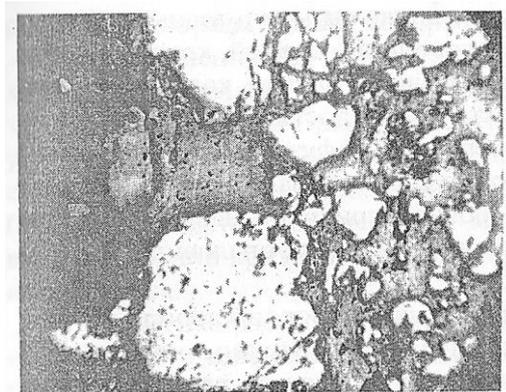


Рис. 14 Хризоколлa, (1) покрытая опаловидной пленкой после обработки серной кислотой. Свет отраженный, ув. 250.

может быть поглощена любая другая жидкость.

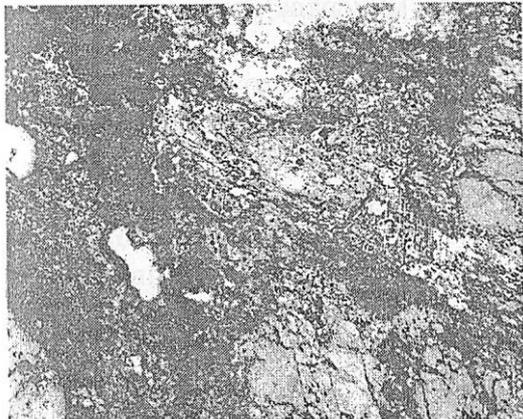


Рис. 15. Хризоколлa после обработки растворами хлорида натрия, содержащими серную кислоту, в микротрещинах опаловидной пленки. Свет отраженный, ув.250

ты, которая входит в состав хризоколлы.

Известно, что содержание воды, соответствующее точке перехода, может изменяться в довольно широких пределах. Вода здесь связана не химически, а механически, и весьма прочно удерживается в мельчайших пустотах геля, капиллярными силами (впитанная вода). После удаления воды, заполняющей эти пустоты, гелем

Вследствие этого опаловидная пленка постепенно набухает в растворе серной кислоты, превращаясь в гель метакремневой кислоты. При вступлении же серной кислоты во взаимодействие с хризоколлой образуется пленка продуктов реакции толщиной от 0,01 до 0,03 мм. В

отраженном свете она светло-серая с отражающей способностью 10-20 %. Анализ пленки показал,

что она состоит в основном из CuO и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, можно предположить, что взаимодействие раствора серной кислоты с опаловидной пленкой, хризоколлой и малахитом происходит с образованием пленки коллоидной метакремневой кислоты, препятствующей достижению растворителем свежей поверхности минерала. Диффузионное сопротивление еще больше увеличивается за счет забивания пор планки солями меди. Это и является основной причиной низкой скорости растворения хризоколлы, особенно покрытой опаловидной пленкой, в растворах серной кислоты.

При использовании же кислых растворов хлорида натрия, последние проникают в начале процесса в трещины опаловидной пленки. При ее набухании насыщенный раствор хлорида натрия переходит в пересыщенный, из которого кристаллизуется. Это, в свою очередь, приводит к интенсивному растрескиванию опаловидной пленки с освобождением поверхности минерала для доступа растворителя. Пересыщенный раствор далее проникает в трещины самого минерала хризоколлы. Кристаллизация NaCl в трещинах увеличивает измельчение минерала, повышая тем самым общую поверхность растворения. Кроме того, кислый раствор хлорида натрия - сильный электролит, который разрушает коллоидную кремневую кислоту, освобождая тем самым поверхность минерала для доступа свежего растворителя.

Все указанное в совокупности резко увеличивает скорость растворения хризоколлы, особенно покрытой опаловидной пленкой, в серно-кислых растворах хлорида натрия по сравнению с растворами серной кислоты.

Таким образом, проведенные физико-химические исследования процесса выщелачивания хризоколлы в растворах серной кислоты в присутствии хлорида натрия показали, что скорость растворения хризоколлы в растворах серной кислоты значительно ниже, чем в одной серной кислоте в присутствии хлорида натрия. Установлено, что высокие скорость растворения и коэффи-

циент массообмена соответствуют величине, характерной для растворов хлорида натрия, содержащих серную кислоту.

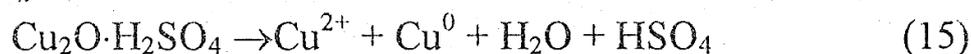
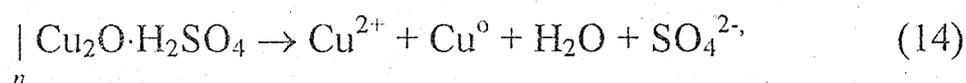
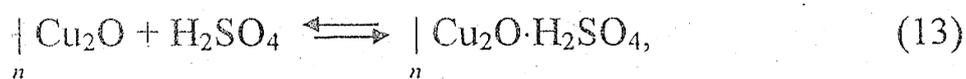
Применение ИК-спектроскопических исследований позволило установить, что при концентрации серной кислоты 5 г/дм^3 и хлорида натрия - 250 г/дм^3 растворение хризоколлы происходит в условиях кристаллизации хлорида натрия - в трещинах, поверхности опаловидной пленки и минерала. Физическими методами (ИК, ЭПР-спектроскопическими методами) показано, что при выщелачивании хризоколлы медь переходит в раствор в виде аквакомплекса.

Кинетика растворения куприта [94] определялась методом непрерывного взвешивания. Полученные результаты представлены в табл. 9 и 10.

Скорость растворения куприта в растворах H_2SO_4 растет с увеличением концентрации кислоты и повышением температуры.

Так, в $1,0 \text{ г-экв/см}^3$ растворе при 323 К скорость растворения минерала в 2-5 раз выше, чем при 298 К . Следует отметить, что в начальный момент растворения вес минерала несколько увеличивается, а затем начинает равномерно уменьшаться в соответствии с количеством перешедшего в раствор вещества.

По данным [87] процесс разложения куприта в серной кислоте протекает в три стадии и описывается следующими уравнениями:



Уравнение (13) описывает равновесную адсорбцию молекул H_2SO_4 на поверхности куприта, которая, по-видимому, обуславливает увеличение веса минерала в начальный период растворения. Результаты опытов по определению растворимости, а

Таблица 9. Скорость растворения куприта, определенная по содержанию меди, перешедшей в раствор серной кислоты

CH_2SO_4 , г-экв/дм ³	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/дм ³	$\Delta\tau$, с	$m \cdot 10^2$, г	$V \cdot 10^5$, г/(см ² ·с)	$\beta \cdot 10^4$, см/с
Температура 298 К					
0,05	31,5	1150	0,355	0,38	-
0,10	83,7	2700	0,943	0,43	15,3
0,20	135,0	2110	1,520	0,89	-
0,50	62,5	660	0,704	1,32	-
1,00	126,0	575	1,419	3,05	21,5
2,00	180,0	701	2,027	3,57	6,4
Температура 323 К					
0,05	17,5	770	0,394	0,60	13,3
0,10	12,5	760	0,282	0,51	8,3
0,20	37,5	360	0,845	2,92	26,3
0,50	95,0	390	2,139	6,81	26,1
1,00	135,0	304	3,040	12,40	28,8
2,00	195,0	290	4,391	18,70	-

Таблица 10. Скорость растворения, определенная по изменению веса, и растворимость куприта в растворах серной кислоты

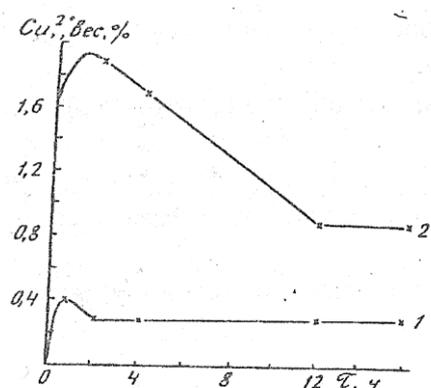
CH_2SO_4 , г-экв/дм ³	m_1 , г	m_2 , г	τ_2 , с	τ_1 , с	$V \cdot 10^5$, г/см ²	$\text{C}_{\text{H}} \%$ Cu	$\rho_{\text{ж}}$, г/см ³	$\text{C}_{\text{H}} \cdot 10^3$, г/см ³
Температура 298 К								
0,10	2,1212	2,1200	2580	1500	0,160	0,25	1,0077	2,83
0,20	2,0720	2,0700	1530	930	0,151	0,37	1,0159	1,80
1,00	2,0840	2,0800	250	250	0,150	1,19	1,0814	14,47
1,50	1,9605	1,9560	475	120	1,920	2,00	1,1050	24,86
2,00	2,0060	2,0010	295	275	2,420	4,30	1,1285	54,60
Температура 323 К								
0,05	1,9185	1,9150	650	375	1,9	0,40	1,0051	4,50
0,10	1,9205	1,9180	600	330	2,2	0,50	1,0086	5,70
0,20	1,9110	1,9085	330	170	2,4	0,70	1,0171	11,44
0,50	1,8960	1,8910	380	160	3,4	2,25	1,0402	26,33
1,00	1,8700	1,8600	290	80	5,3	3,59	1,0794	43,59

также скорости растворения куприта [94] позволили рассчитать коэффициенты массопередачи в серной кислоте. Согласно величине

кажущейся энергии активации и порядку реакции, процесс протекает в диффузионной области (табл. 6).

Таким образом, количество меди, переходящее в жидкую фазу при взаимодействии куприта с растворами серной кислоты, зависит от температуры, концентрации и времени контакта с жидкой фазой.

На рис.16 показаны кинетические кривые разложения куприта серной кислотой при 323 К, из которых видно, что в пер-



вые 0,5 ч взаимодействия куприта с кислотой содержание меди в растворе быстро увеличивается и достигает максимума, а затем, по мере уменьшения количества реагента в системе, падает и по истечении времени от 2 до 12 часов в каждой фазе практически не меняется (кривая 1).

Рис. 16. Кинетические кривые растворения куприта в растворах серной кислоты 0,05 н (1) и 0,5 н (2) при 323 К

Растворимость куприта увеличивается с ростом концентрации кислоты, а повышение температуры (табл. 10) существенного влияния не оказывает. Поэтому на практике кучное выщелачивание руды, содержащей куприт, должно проходить более эффективно при небольшом времени контакта с растворами серной кислоты.

4. Кинетика и механизм растворения сульфидных минералов меди

Опытные данные по скорости растворения халькозина Актогайского месторождения в серной кислоте приведены в табл. 11 и 12. [93]. Видно, что при 298 К с ростом концентрации кислоты скорость растворения увеличивается и достигает максимума при концентрации кислоты 2,0 г-экв/дм³. С дальнейшим увеличением концентрации H₂SO₄ скорость растворения резко падает, что при взаимодействии его с серной кислотой связано с образованием серы на поверхности халькозина. А при 323 К с увеличением концентрации кислоты скорость растворения минерала повышается, но максимума не наблюдается, так как в этом случае выщелачивание проводилось кислотой с концентрацией H₂SO₄ до 1 г-экв/дм³. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее. Повышение температуры (табл. 12) не вызывает существенного увеличения скорости процесса, тогда как, этот фактор существенно влияет на нее [230, 243]

Абсолютные значения скоростей растворения халькозина значительно ниже, чем малахита, куприта и хризоколлы (табл. 5, 9, 10).

Коэффициент массопередачи (З для халькозина при низких концентрациях кислоты высокий, что, вероятно, вызвано растворением посторонних примесей. На это также указывает порядок реакции (табл. 6).

Результаты экспериментов по растворимости халькозина в H₂SO₄ показали (табл. 11, 12), что при низкой температуре (298 К) она меньше зависит от концентрации последней. При 323 К равновесное содержание меди в растворе с изменением концентрации кислоты от 0,05 до 1,0 г-экв/дм³ возрастает в 25 раз.

В отличие от малахита и хризоколлы, равновесие в системе халькозин - H₂SO₄ при 323 К устанавливается за 40 ч, а при 298 К - через 10 сут.

Таким образом, механизм растворения халькозина очень сложен и несколько отличается от описанного в литературе [229, 243, 262, 321]. Рассчитанная по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия

активации процесса выщелачивания халькозина составляет 22,57 кДж/моль, что косвенно свидетельствует о протекании данного процесса в диффузионной области [73].

Таблица 11. Скорость растворения и растворимость халькозина в растворах серной кислоты

$C_{H_2SO_4}$ г-экв/дм ³	m_1 г	m_2 г	τ_2 с	τ_1 с	$V \cdot 10^6$ г/(см ² ·с)	C_H % Cu	$\rho_{ж} \cdot 10^3$ г/см ³	$C_H \cdot 10^3$ г/см ³
Температура 298 К								
1,00	1,0166	1,0152	3990	2160	3,4	0,30	1,033	3,87
2,00	1,0872	1,0861	1950	630	13,4	0,38	1,064	5,05
3,00	0,7373	0,7357	15000	3600	2,9	1,00	1,102	13,78
4,00	0,8300	0,8394	4560	755	2,5	0,86	1,116	19,97
Температура 323 К								
0,05	1,8245	1,8230	1770	210	1,0	0,05	0,993	0,62
0,10	1,8230	1,8200	700	480	2,0	0,15	1,001	1,87
0,50	1,8000	1,7960	735	555	3,4	0,90	1,028	11,50
1,00	1,8050	1,8030	600	525	4,0	1,32	1,053	17,20

Таблица 12. Скорость растворения халькозина, в растворе серной кислоты

$C_{H_2SO_4}$ г-экв/дм ³	$C_{Cu^{2+}}$ мг/дм ³	Δt с	$m \cdot 10^3$ г	$V \cdot 10^6$ г/(см ² ·с)	$\beta \cdot 10^4$ см/с
Температура 298 К					
0,1	4,4	2400	0,55	0,28	2,80
2,0	35,0	2160	4,40	2,50	4,50
4,0	45,0	4560	5,60	1,50	-
6,0	11,0	2100	19,10	1,10	0,76
Температура 323 К					
0,05	12,0	3720	1,50	0,49	7,90
0,10	2,8	745	0,35	0,38	2,00
0,50	9,5	760	1,19	1,90	-
1,0	10,0	810	1,25	1,90	1,10

Опыты по определению скорости растворения и растворимости халькопирита [119] в серной кислоте в зависимости от ее концентрации и температуры проводили в тех же условиях, что и для халькозина.

Полученные данные приведены в табл. 13. Видно, что при 298 К с увеличением концентрации кислоты в интервале 0,05-0,1 г-экв/дм³ скорость растворения возрастает в 1,2 раза, а в 0,1-1,0 г- экв/дм³ - замедляется. Увеличение скорости растворения халькопирита (табл. 13) с ростом кислотности раствора происходит вследствие повышения растворимости кислорода[217]. При температуре 323 К наблюдается аналогичная закономерность.

Полученные данные показывают, что, в целом, с увеличением концентрации кислоты возрастает тормозящее действие образующихся на поверхности минерала продуктов реакции.

Так, при петрографическом анализе твердых продуктов после растворения халькопирита на поверхности минерала обнаружены борнит, халькозин, ковеллин и элементная сера, образование которой снижает скорость растворения халькопирита.

При проведении экспериментов в течение 60-90 мин. при 298 К и 2-7 мин. при 323 К вес минерала не изменяется, а в некоторых случаях увеличивается. Это обусловлено взаимодействием поверхности халькопирита с кислотой с образованием борнита и халькозина. Дальнейшее растворение этих минералов, обладающих большей скоростью растворения, чем халькопирит, приводит к уменьшению веса образца. Образующаяся при этом элементная сера [164] в некоторой степени снижает скорость растворения халькопирита.

Кажущаяся энергия активации процесса рассчитывалась с использованием данных по скорости разложения, так как при изменении температуры влияние концентрации серной кислоты на скорость разложения различно. В целом величина кажущейся энергии активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, уменьшается по мере повышения концентрации серной кислоты

и для концентрации H₂SO₄ - 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 г-экв/дм³ составляет соответственно 107,12; 98,88; 63,03 и 71,44, кДж/моль, т.е. процесс растворения халькопирита происходит в кинетической области.

Результаты опытов (табл. 13) показывают, что растворимость зависит от температуры и в меньшей степени от кислотности раствора. При этом установлено, что при 298 К в сернокислых растворах равновесие достигается за 50 сут.

Таблица 13. Скорость растворения и растворимость халькопирита в растворах серной кислоты

С Н ₂ SO ₄ , г-экв/дм ³	Халькопирит актогайский				Халькопирит айдарлинский					
	V ₁ ·10 ⁵ , г/(см ² ·с)	V ₂ ·10 ⁸ , г/(см ² ·с)	β ₂ ·10 ⁶ , см/с	СН ₂ ·10 ³ , г/см ³	V ₃ ·10 ⁹ , г/(см ² ·с)	V ₄ ·10 ⁸ , г/(см ² ·с)	β ₃ ·10 ⁶ , см/с	β ₄ ·10 ⁶ , см/с	СН ₃ ·10 ³ , г/см ³	СН ₄ ·10 ³ , г/см ³
Температура 298 К										
0,05	0,16	0,54	4,21	1,28	0,42	0,34	0,6	2,61	0,7	1,3
0,10	0,17	0,64	2,13	3,00	0,53	0,45	0,25	1,55	2,1	2,9
0,50	0,17	0,85	0,73	11,60	0,74	0,68	0,087	0,53	8,5	12,6
1,00	0,17	0,93	0,31	30,00	0,81	0,77	0,032	0,25	24,7	30,4
Температура 323 К										
0,05	1,9	17,0	43,36	3,92	12,2	14,1	4,06	34,39	3,0	4,1
0,10	1,6	24,0	30,15	7,96	17,1	22,3	2,75	27,40	6,2	8,2
0,50	1,3	6,3	21,87	2,88	5,2	4,3	1,33	15,35	2,4	2,8
1,00	1,1	9,8	20,25	4,84	8,1	8,4	1,92	19,09	4,2	4,4

Судя по снижению величин коэффициента массообмена с увеличением концентрации кислоты, можно заключить, что в процессе растворения халькопирита усиливается образование труднорастворимых продуктов реакции, и дальнейшее растворение зависит от окислительных свойств среды. Повышение же температуры приводит к росту коэффициента массообмена в среднем на один порядок, что ускоряет окислительный процесс растворения халькопирита. Это указывает на необходимость введения в промышленных условиях кучного выщелачивания продолжительных пауз в орошении для создания благоприятных ус-

ловий (высокого массообмена) для окисления сульфидных минералов.

Обработка халькопирита месторождения Айдарлы раствором хлорида натрия проводилась циклично [35, 38]. В первом цикле она

сопровождалась образованием поверхностных соединений, при этом адсорбированные молекулы хлорида натрия сохраняли свои исходные свойства. По мессбауэровским данным спектр поглощения халькопирита после выщелачивания полностью идентичен спектру исходного халькопирита. Электронные спектры поглощения растворов после выщелачивания в видимой области (400-450 нм) не содержат полос поглощения, связанных с ионами меди и железа [115].

Повторное воздействие этих растворов выщелачивания приводит к выделению только ионов железа, наличие которых подтверждает электронный спектр поглощения и химический анализ растворов.

Полосы характерные для ионов железа, достаточно интенсивны в области около 400 нм и соответствуют октаэдрическому окружению. В качестве лигандов могут выступать как сульфат- ионы, так и молекулы воды, связанные с валентными колебаниями антисимметричных связей S=O в ионах SO_4^{2-} , HSO_4^- (рис. 17) ($1060, 1130 \text{ см}^{-1}$), по мессбауэровским данным это сульфат железа (III) [35].

Аналогичный вид спектров имеют растворы серной кислоты, полученные в пяти циклах выщелачивания, что свидетельствует об однотипности реакций, происходящих в рассматриваемых системах. Мессбауэровские параметры $\delta E = 1,63 \text{ мм/с}$, $\Delta E = 3,00 \text{ мм/с}$ спектров растворов, снятых при температуре жидкого азота, соответствуют соединению $Fe_2(SO_4)_3$. В растворах после пятого цикла выщелачивания присутствуют соединения: $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ [38].

Количество железа в растворе увеличивается по мере уменьшения содержания ионов железа в сульфиде при выщела-

чивании. Это сопровождается образованием различных железо-содержащих соединений, электронейтральность которых сохраняется за счет увеличения количества положения ядер железа, различающихся между собой только плотностью электронов, т.е. рассматриваемый

процесс выщелачивания идет в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов.

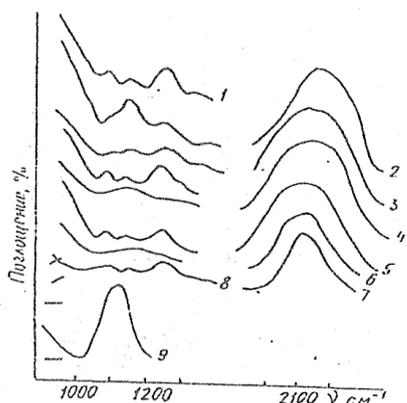


Рис. 17 ИК - спектры растворов после выщелачивания халькопирита раствором H_2SO_4 (10 г/дм^3): 1 - исходный, 2 - после I, 4 - после II, 6 - после III, 8 - после V циклов; 3 - раствор $NaCl$ после I, 5 - после II, 7 - после III циклов; 9 - водный раствор

исходит разрушение поверхностных соединений.

Хлорид натрия не только равномерно покрывает поверхность сульфида, но и проникает в разного рода трещины и тем самым способствует разрушению минерала, увеличивая дефектность и, соответственно, общую геометрическую поверхность халькопирита. Поверхность как в макроскопическом, так и в

Растворение халькопирита, протекающее с образованием промежуточных соединений, осложняется тем, что эти формирования на поверхности затрудняют доступ реагирующих агентов $NaCl$ и H_2SO_4 к основной массе минерала. Поэтому после каждой операции орошения необходима определенная пауза, во время которой усиливаются электрохимические процессы и про-

электронном смысле является одним из отражений внутренней структуры.

Мессбауэровские параметры исследуемого сульфида после выщелачивания соответствуют халькопириту с высокоразвитой

поверхностью. Дополнительно в спектрах фиксируется в незначительных количествах дисперсный оксид железа. При этом изменяются положения ионов железа и, соответственно, меди, устойчивость которых сохраняется за счет компенсации плотностей d-электронов на ядрах соответствующих ионов.

Образование новых, более богатых кислородом соединений и накопление сульфатных составляющих вызывает кристаллохимические превращения. Так, например, в последующих циклах обработки халькопирита появляются некоторые отличительные особенности. В частности, мессбауэровские спектры поглощения дают возможность обнаружить образование парамагнитной составляющей, соответствующей образованию борнита (Cu_5FeS_4). Количество этого новообразования линейно растет и к 15 циклу достигает значения 2,71 % (10 циклов - 1,06 %) [35, 115]. Это сопровождается непосредственную перестройку кристаллической решетки поверхности халькопирита с образованием фаз, экранирующих поверхность сульфида от растворителя. Для повышения миграционной способности указанных промежуточных соединений необходимо, чтобы процессы их превращения заканчивались переходом в наиболее растворимые формы – CuSO_4 , Fe_2Cl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а для этого требуется дополнительное количество окислителя, в качестве которого выступает кислород воздуха во время пауз. Микроскопические исследования (рис. 18- 19) и данные рентгеноструктурного анализа дополнительно фиксируют выделения новообразований, имеющих размеры 0,005- 0,008 мм.

При взаимодействии реагентов с поверхностью халькопирита изменяется химический состав пленки на границе раздела фаз "твердое тело - жидкость", она покрывается налетом, легко

устраняемым при повторной полировке. В отражённом свете минералы показывают отражательную способность значительно ниже, чем для сфалерита (рис. 18). Цвет темно-серый от синеватого до розоватого оттенка. Кристаллы анизотропны, внутренние рефлексии бесцветны,

твердость 2,0-2,5, легко растворимы водными растворами. Травятся азотной кислотой со вскипанием. После взаимодействия остаются пустоты выщелачивания (рис.19). В проходящем свете минерал оптически отрицательный,

$$2v = 530, N_g = 1,539-1,546; N_p = 1,530-1,539;$$

$$N_m = 1,511-1,516; N_g - N_p - 0,03-0,27.$$

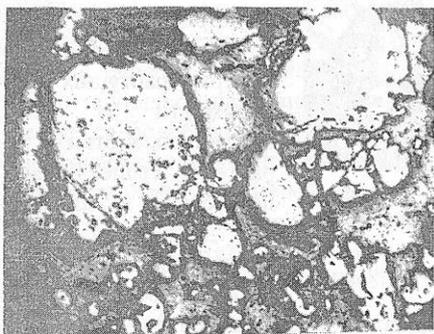


Рис. 18, Исходная проба. 1 - пирит; 2 - халькопирит; 3 - борнит; 4 - силикаты. Свет отраженный, увел.

100

По данным рентгеноструктурного анализа (5,47; 4,71; 4,86; 4,63; 3,74; 3,22; 2,73; 1,88; 1,22; 1,043 нм) в новообразованиях фиксируется смесь следующих составляющих: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; CuS на фоне исходного халькопирита, структура которого очень устойчива к реакционным воздействиям.

Циклическое выщелачивание в присутствии хлорида натрия и наличие пауз в орошении обуславливает большую делокализацию электронов атомов железа, активно участвующих в процессах взаимодействия с выщелачивающими агентами. Присутствие в халькопирите железа, находящегося в различных степенях окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}), и изменяющийся их статистический вес при выщелачивании служат подтверждением данного положения. Уменьшение эффек-

тивного магнитного поля на ядре Fe в халькопирите до 350 кЭ/в (в исходном халькопирите - 365 кЭ/в) вызвано релаксацией спинов в легко возбуждаемых малых объемах кристаллов, еще сохраняющих характерную для исходного халькопирита ориента-

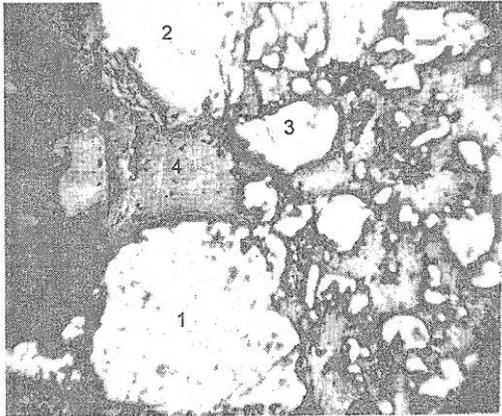


Рис. 19. Проба после травления $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$: 1 - пирит; 2 - халькопирит; 3 - борнит; 4 - силикаты.

Свет отраженный, увел. 100

цию. Таким образом, если халькопирит простого нерала, что, естественно, приводит к кристаллохимическим превращениям. Необходимым общим условием стабильного существования поверхности между двумя фазами является положительное значение свободной энергии образования раздела фаз: будь она отрицательной или нулевой, случайные флуктуации вызвали бы непрерывное расширение поверхности и в конечном итоге это привело бы к полному диспергированию одного материала в другом. В нашем случае поверхностную свободную энергию можно рассматривать как работу переноса молекул из объема выщелачивающей среды на поверхность сульфида. Начальный период выщелачивания характеризуется высоким отношением суммарной поверхности сульфидных частиц к объему выщелачивающе-

стехиометрического состава проходит при выщелачивании фазовые превращения, в нем должны возникнуть неупорядоченные составы во многих отдельных центрах, растущих в зависимости от числа циклов обработки и характера выщелачивающей среды в направлении друг-друга с медленным продвижением в глубь сульфидного ми-

го раствора и протекает в условиях ощутимого недостатка кислорода.

Данные анализа твердых продуктов растворения методом низкотемпературной адсорбции газов (БЭТ) показывают, что при использовании сернокислых растворов хлорида натрия удельная поверхность их возрастает более чем в 2 раза от 2,88 до 5,85 м²/г по сравнению с растворением в сернокислых растворах.

Действие насыщенных водных растворов хлорида натрия при кучном выщелачивании можно объяснить тем, что они обладают высокой электропроводностью и способствуют протеканию коррозионных процессов, имеющих электрохимический характер. Использование водных растворов хлорида натрия влияет на химические и электрохимические свойства халькопирита. Наибольшая перестройка поверхности сульфида происходит после декрепотирующего действия хлорида натрия, в результате чего, образуется более развитая поверхность. По оценке авторов [5] теоретический предел прочности на растяжение для хлорида натрия составляет 200 кг/мм². Однако силы действия распространяются только на расстояние, не превышающее нм. Если принять d=10 нм, то получается для хлорида натрия предел прочности на растяжение около 40 кг/мм². В зависимости от условий обработки реально предел прочности составляет сотую или тысячную часть теоретического значения. Что касается уменьшения удельной поверхности до 2,88 м²/г после действия серной кислоты, то, видимо, это приводит к возникновению отдельных зародышей новообразований, находящихся в квазиустойчивом равновесии с упорядоченной структурой халькопирита. Это равновесие будет сдвигаться соответственно от цикла к циклу, блокируя поверхностные поры в результате химического взаимодействия.

С помощью ОЖЕ-спектроскопии показано, что после обработки халькопирита хлоридом натрия с последующей оптимальной паузой в двое суток можно установить закономерность выхода на поверхность халькопирита элементов, в %: Cu 0; Fe

2,29; S 1,82. Элементный состав после ионной очистки был следующим, %: Cu 0; Fe 5,41; S 5,71; после аргонной - Cu 3,35; Fe 10,7; S 19,1; в

глубине слоя 200 нм, %: Cu 4,11; Fe 20,1; S 34,4 соответственно. Распределение элементов на поверхности халькопирита, обработанного насыщенным раствором хлорида натрия, показано в табл. 14.

Таким образом, полученные с помощью ОЖЕ-спектроскопии экспериментальные данные показывают, что использование хлорида натрия при выщелачивании увеличивает выход меди на поверхность халькопирита по сравнению с сернокислым выщелачиванием. После первых циклов выщелачивания наблюдается выход железа, что подтверждается мессбауэровской спектроскопией и ИК-спектроскопией водных растворов.

Таблица 14. Элементный состав халькопирита после обработки насыщенным раствором хлорида натрия по результатам ОЖЕ - спектроскопии, мас. %

Участки халькопирита	Медь	Железо	Сера
На поверхности без очистки	2,13	5,31	3,82
На поверхности после ионной очистки	3,49	4,81	6,82
На поверхности после аргонной очистки	3,51	18,40	25,60
В глубинном слое 200 нм	3,36	31,90	53,40

Накопление микро- и макротрещин способствует увеличению реакционной поверхности под действием хлорида натрия, что подтверждает процесс декрептации минерала при паузе.

Большинство исследователей [242, 256, 233, 305, 306] указывают на то, что процесс растворения халькопирита протекает

через окисление сульфидной серы до элементной или до кислородсодержащих анионов, вплоть до SO_4^{2-} .

Сопоставление результатов исследования, полученных при выщелачивании халькопирита серной кислотой и хлоридом натрия, показывает, что хлорид натрия как реагент не влияет непосредственно на механизм окисления халькопирита. Возможно, образовавшийся FeCl_3 , являющийся более сильным окислителем чем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и ускоряет процесс окисления халькопирита до сульфата железа (III). Окисление меди халькопирита в момент начала реакции в растворе не происходит.

Исследования влияния примесей на скорость растворения халькопирита проводились на природном образце халькопирита состава, мас. % : Cu 35,19; Fe 29,70; S 35,01; SiO_2 0,08, определенного химическим анализом и измерением на электроннозондовом рентгеновском анализаторе "Superprobe-733". Эти данные близки к стехиометрическому составу халькопирита и свидетельствуют о высокой чистоте образца. Об этом же говорят результаты термографического и петрографического анализа халькопирита, показавшие, что исследуемый минерал является практически монофазой с единичными вкраплениями кварца.

Полученные результаты показали, что удельная скорость растворения меди из халькопирита заметно снижается с увеличением продолжительности выщелачивания. [98]. Причем прирост концентрации меди в растворе пропорционален корню квадратному от продолжительности выщелачивания, что характерно для сложных стадийных процессов, идущих с образованием промежуточных продуктов реакции [99].

На следующем этапе определялось влияние присутствия различных ионов в серно-кислых растворах, используемых для выщелачивания халькопирита, на скорость его растворения. При этом концентрация серной кислоты изменялась от 2,5 до 20 г/дм³, а солей железа, меди и алюминия от 0,1 до 5,0 г/дм³, что соответ-

ствует их предельному содержанию в растворах после выщелачивания оксидной руды.

Так как предыдущие исследования показали, что скорость растворения халькопирита изменяется, с увеличением продолжительности выщелачивания, то для получения достоверных данных все расчеты производили для начальной стадии процесса, после первых четырех часов выщелачивания. В результате установлено, что изменение концентрации серной кислоты практически не оказывает влияния на скорость растворения халькопирита. Так, при изменении концентрации H_2SO_4 - с 2,5 до 20 г/дм³, удельная скорость процесса V_0 изменялась с $0,9710^{-8}$ до $1,0210^{-8}$ г/(см²·с) (табл. 15).

Таблица 15. Зависимость удельной скорости V_0 и константы скорости K растворения халькопирита от концентрации серной кислоты

$C H_2SO_4,$ г/дм ³	$V_0 \cdot 10^8,$ г/(см ² ·с)	$K \cdot 10^9$ дм ³ /(см ² ·с)
2,5	0,97	1,53
5,0	0,97	1,53
7,5	0,98	1,53
10,0	1,00	1,54
15,0	1,00	1,54
20,0	1,02	1,55

Наибольшее увеличение скорости растворения халькопирита происходит в присутствии сульфата трехвалентного железа (табл. 16), что связано с его высокой окислительной способностью.

Необходимо отметить, что увеличение концентрации ионов железа (III) выше 0,6 г/дм³, а - меди более 2,5 г/дм не повышает скорость растворения халькопирита. Очевидно, она начина-

ет при этих условиях лимитироваться скоростью диффузии продуктов реакции с поверхности минерала в раствор.

Значительно меньшее влияние оказывает изменение концентрации меди в выщелачивающем растворе (табл. 17).

Таблица 16. Зависимость удельной скорости V_0 и константы скорости K растворения халькопирита от концентрации ионов железа (III)

$C Fe^{3+}$, г/дм ³	$V_0 \cdot 10^8$, г/(см ² ·с)	$K \cdot 10^9$ дм ³ /(см ² ·с)
0,10	1,93	3,83
0,25	5,32	7,65
0,50	8,22	13,01
0,60	9,67	15,30
0,80	9,67	15,30
1,00	9,67	15,30
2,50	9,67	15,30
5,00	9,67	15,30

Таблица 17. Зависимость удельной скорости V_0 и константы скорости K растворения халькопирита от концентрации ионов меди

$C Cu^{2+}$, г/дм ³	$V_0 \cdot 10^8$, г/(см ² ·с)	$K \cdot 10^9$ дм ³ /(см ² ·с)
0,1	0,97	1,53
0,5	1,45	2,30
1,0	2,18	3,44
2,0	4,12	6,50
2,5	4,35	6,89
3,0	4,35	6,89
5,0	4,35	6,89

Увеличение концентрации алюминия до $5,0 \text{ г/дм}^3$ приводит к незначительному снижению удельной скорости растворения V_0 с $0,97 \cdot 10^{-8}$ до $0,93 \cdot 10^{-8} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ (табл. 18). Как указывается в работах [113, 234], это может быть связано с повышением вязкости растворов с увеличением концентрации алюминия.

Так как производственные растворы после выщелачивания оксидных медных руд содержат ионы меди, железа и алюминия в различных соотношениях, на следующем этапе исследований определялось взаимовлияние указанных ионов и их оптимальное соотношение в растворах, используемых для выщелачивания меди из халькопирита и сульфидных медных руд.

Таблица 18. Зависимость удельной скорости V_0 и константы скорости K растворения халькопирита от концентрации ионов алюминия

$C \text{ Al}^{3+},$ г/дм^3	$V_0 \cdot 10^8,$ $\text{г/(см}^2 \cdot \text{с)}$	$K \cdot 10^9$ $\text{дм}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с)}$
0,1	0,97	1,53
0,5	0,97	1,53
1,0	0,97	1,53
2,0	0,95	1,53
5,0	0,93	1,51

При определении оптимального соотношения концентраций солей меди, железа и алюминия в растворителе использовался математический метод планирования эксперимента, позволяющий при проведении сравнительно небольшого числа опытов получить математическую модель процесса в виде уравнения регрессии.

Найденное уравнение отражает зависимость между интересующей характеристикой y и переменными x_i . Причем, рассчитанные коэффициенты: 0,03; 0,5; 1,09; 3,07 перед переменными

могут служить мерой значимости данных переменных для интересующего показателя процесса. В нашем случае интересующей характеристикой у служила скорость растворения халькопирита, а переменными x_1, x_2, x_3, x_4 - соответственно концентрации серной кислоты и солей меди, железа, алюминия. После обработки полученных данных на ЭВМ СМ-4 составлены следующие уравнения регрессии:

$$y_1 = 1,209 - 0,03x_1 + 0,5x_2 + 1,09x_3 + 3,07x_4, \quad (16)$$

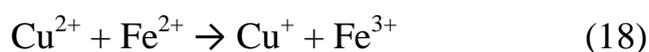
$$y_2 = 1,693 - 0,07x_1 + 1,11x_2 + 6,07x_3 + 13,41x_4. \quad (17)$$

Здесь значения y_1 и y_2 соответствуют максимальной скорости растворения меди из халькопирита через 10 и 20 ч при использовании в качестве растворителя сернокислых растворов, содержащих смесь солей меди, железа и алюминия. Анализ полученных уравнений показывает, что максимальная скорость растворения халькопирита достигается при соотношении концентрации солей меди, железа и алюминия в растворителе в пределах от 1:2:6 до 1:6:12 и практически не зависит от концентрации кислоты.

Полученные результаты показали, что при оптимальном соотношении солей меди, железа и алюминия, равном 1:(2-6):(6-12), скорость растворения халькопирита выше, чем при использовании в качестве окислителя только солей трехвалентного железа [97]. Удельная скорость растворения увеличивается с $9,67 \cdot 10^{-8}$ до $12,17 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·с), а константа скорости с $15,3 \cdot 10^{-9}$ до $19,0 \cdot 10^{-9}$ дм³/(см²·с). Такое увеличение скорости процесса, видимо, объясняется взаимовлиянием ионов меди, железа и алюминия, присутствующих в растворе. Так, присутствие только ионов алюминия в серно-кислых растворах, как было показано ранее, практически не влияет на скорость растворения меди из халькопирита. Однако известно [113], что ионы алюминия, образуя вокруг себя моногидраты и дигидраты молекул воды, способствуют более быст-

рому переносу частиц на границе раздела фаз твердое - жидкое. Поэтому в данном случае в присутствии в растворе ионов меди и железа (III), очевидно, ускоряется доставка ионов железа (III) к поверхности халькопирита и отвод продуктов реакции с поверхности минерала в раствор. Кроме того, известно, что присутствие ионов алюминия способствует увеличению электропроводности растворов, что, в свою очередь, ускоряет электрохимические процессы, происходящие при растворении халькопирита.

Присутствие ионов меди, кроме суммарного окислительного действия, которое они оказывают совместно с ионами железа (III) на процесс растворения халькопирита, может приводить к каталитическому воздействию путем образования ионов железа (III) по следующей реакции:



Для определения зависимости скорости растворения халькопирита от температуры и расчета энергии активации использовано уравнение Аррениуса.

Условия опыта принимались оптимальными по результатам проведенных ранее исследований: концентрация серной кислоты - 5,0 г/дм³, соотношение ионов меди, железа и алюминия в раствора - 1:2:6, концентрация - 0,5; 1,0 и 3,0 г/дм³ соответственно. Температура в реакционной ячейке изменялась в пределах от 298 до 338 К, что соответствует температуре на реакционной поверхности минералов при проведении процессов кучного выщелачивания.

Константы скорости (рис. 20) реакции вычислялись по приведенной ранее формуле. Рассчитанное значение энергии активации - 46,23 кДж·моль⁻¹ позволяет предположить, что растворение халькопирита протекает в кинетической области [88, 205].

На следующем этапе изучалась зависимость скорости растворения халькопирита от частоты вращения диска. Скорость

вращения диска изменялась в пределах от 100 до 900 об/мин. Температура в ячейке - 298 К. Остальные условия опыта соответствовали предыдущим.

В результате проведенных исследований установлено, что

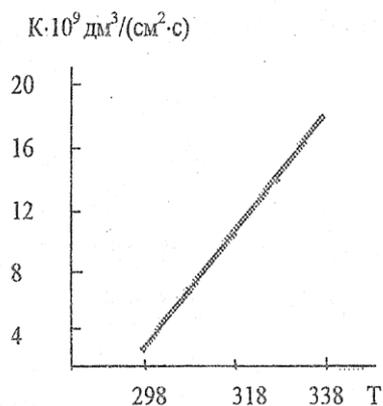


Рис. 20. Зависимость константы скорости растворения халькопирита от температуры в растворе, содержащем, г/дм³: H₂SO₄ - 5,0; Cu²⁺ - 0,5; Fe³⁺ - 1,0; Al³⁺ - 3,0.

скорость растворения халькопирита практически не зависит от этого фактора (рис. 21), что характерно для процессов, происходящих в кинетической области растворения.

Изучение кинетики растворения халькопирита позволяет сделать вывод о том, что данный процесс протекает стадийно с образованием промежуточных продуктов реакции, приводящим к

снижению его скорости. В начальный момент процесс, видимо, протекает в кинетической области, а затем, после образования промежуточных продуктов переходит в диффузионную область.

Скорость процесса практически не зависит от концентрации кислоты. Уровень ее необходимо поддерживать достаточным для предотвращения гидролиза солей железа. Как показано в работе [278], это условие выполнимо при pH < 3.

Основными факторами, влияющими на скорость растворения халькопирита, являются температура выщелачивающих растворов и эффективность растворителя. Так как повышение температуры в условиях кучного выщелачивания экономически не

оправдано ввиду больших объемов перерабатываемых руд, необходимо ориентироваться на подбор наиболее эффективного растворителя, который может быть успешно осуществлен в случае детального знания механизма растворения халькопирита.

Известно, что электрохимические факторы имеют существенное значение для управления скоростью растворения сульфидных

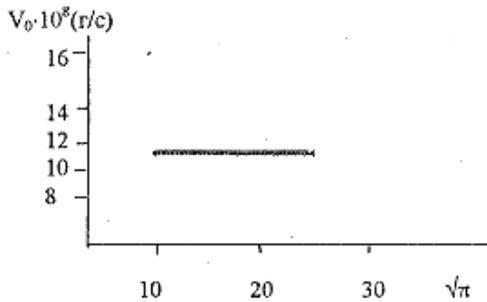


Рис. 21 Зависимость скорости растворения халькопирита от частоты оборотов диска (в степени 0,5) в растворе, содержащем, г/дм³: H₂SO₄ - 5,0; Cu²⁺ - 0,5; Fe³⁺ - 1,0; Al³⁺ - 3,0.

фидных минералов [166]. Многие исследователи [72, 128] измеряли потенциал на поверхности сульфидных минералов в различных средах. Однако наблюдаемые ими изменения потенциалов во время выщелачивания не связывались с механизмом и кинетикой растворения исследуемых минералов.

В настоящей работе была предпринята попытка определить зависимость между изменением потенциала на поверхности халькопирита и механизмом его растворения при различных условиях выщелачивания. Для этого проводилось непрерывное измерение потенциала на поверхности халькопирита в процессе его растворения относительно хлорсеребряного электрода (рис. 22). Измерения производились с помощью высокоомного вольтметра, входящего в комплект потенциостата ПИ-50-1. Полученные данные записывались на двухкоординатном самописце ЛКД-4. В качестве растворителя использовались серно-кислые растворы, со-

держание ионы меди, железа и алюминия в различных -концентрациях.

Характер кривых изменения потенциала халькопирита в

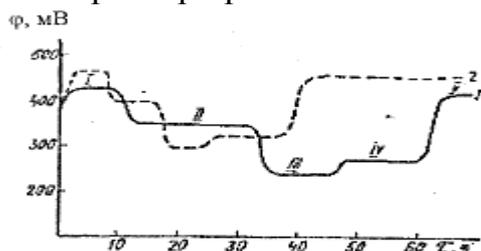


Рис. 22. Изменение потенциала на поверхности халькопирита при растворении в серной кислоте (1) и растворе, содержащем, г/дм³: H₂SO₄ - 5,0; Cu²⁺ - 0,5; Fe³⁺ - 1,0; Al³⁺ - 3,0 (2)

течение опыта показал, что его растворение проходит стадийно (рис. 22).

Следует отметить, что, независимо от природы растворителя и концентрации ионов меди, железа и алюминия, кривая изменения потенциала проходит через пять характерных площадок, каждая из которых имеет определенную продолжительность существования по времени.

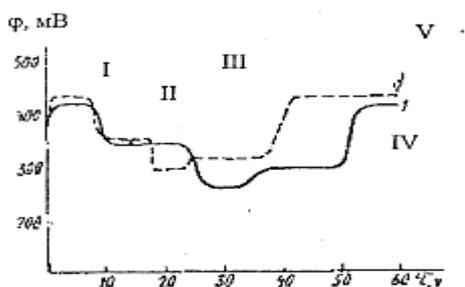


Рис. 23. Изменение потенциала на поверхности халькопирита при растворении в серной кислоте в зависимости от концентрации ионов Fe²⁺: 1 - 0,1 и 2 - 0,6 г/дм³.

Кроме того, наблюдается скачок потенциала в начальный период выщелачивания (рис. 22 - 24). Изменение значения потенциала на поверхности халькопирита связано с образованием промежуточных продуктов реакции.

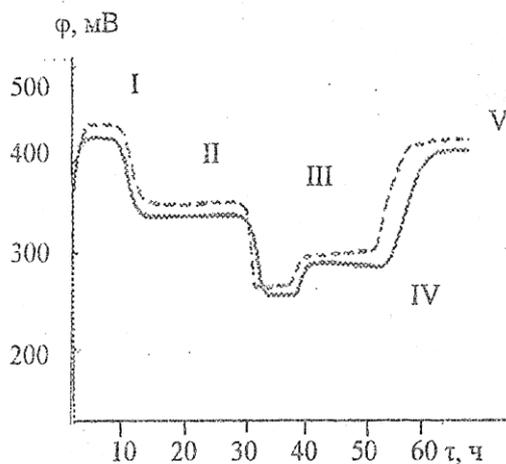
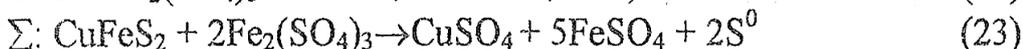
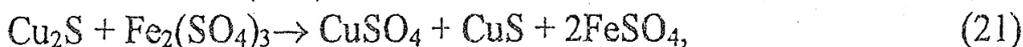
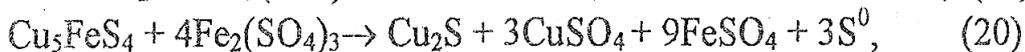
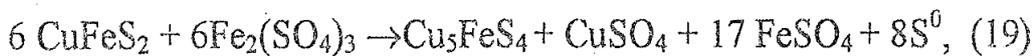


Рис. 24. Изменение потенциала на поверхности халькопирита при растворении в серной кислоте в зависимости от концентрации ионов Cu^{2+} : 1 - 0,1 и 2 - 2,5 г/дм³.

Так, минералогические анализы по ходу выщелачивания, показали, что появление первой площадки (1) на кривой изменения потенциала вызвано началом растворения исходного халькопирита и перестройкой его поверхности в борнитоподобную структуру. Появление второй, третьей и четвертой - связано, соответственно, с образованием соединений типа борнита (II), халькозина (III) и ковеллина (IV) (рис. 25 - 27). После появления последнего кривая изменения

потенциала выходит на пятую площадку (V), соответствующую по своим значениям потенциалу халькопирита в данной среде. Это, по-видимому, обусловлено образованием слоя вторичного халькопирита. Наибольшая величина второй площадки, соответствующей продолжительности перехода соединения типа борнита в халькозин, свидетельствует о наиболее значительном количественном образовании соединения типа борнита в процессе растворения халькопирита.

Стадиальность процессов можно представить следующим образом:



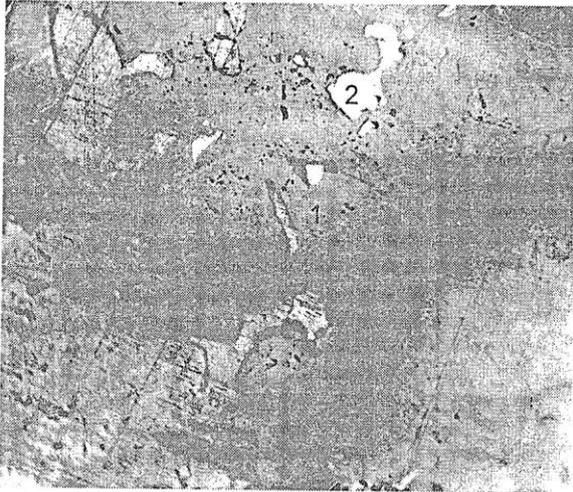


Рис. 25. Борнит (1), образовавшийся на поверхности халькопирита (2). Свет отраженный, увел. 250

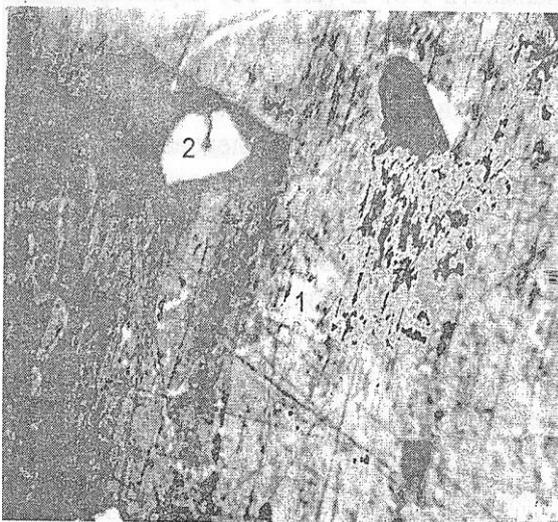


Рис. 26. Халькозин(1), образовавшийся по халькопириту (2). Свет отраженный, увел 250

Реакция (23) приводится многими авторами [106, 236, 278,

], исследовавшими кинетику и механизм растворения халькопирита. Однако как показали проведенные исследования, данная реакция является суммарной реакцией, складывающейся из ряда промежуточных процессов.

При проведении последующих исследований ставилась задача по определению зависимости продолжительности существования площадок на кривых изменения потенциала от концентрации серной кислоты и ионов железа, меди и алюминия. В результате показано, что скорость изменения потенциала на поверхности халькопирита также, как и его растворение, практически не зависит от концен-

трации серной кислоты и алюминия [98]. С увеличением концентрации ионов железа (Ш) от 0,1 до 0,6 г/дм³ происходит заметное изменение кривой зависимости потенциала от времени (рис. 23). Так, продолжительность существования площадки, соответствующей образованию борнита и его переходу в халькозин, сокращается с 12,5 ч (рис. 23, кривая 1) при концентрации Fe³⁺, равной 0,1 г/дм³, до 7,5 ч при 0,6 г/дм³. При изменении концентрации меди с 0,1 до 2,5 г/дм³ (рис. 24) также происходит сокращение площадки существования соединения типа борнита с 15,5 до 14,5 ч. Наибольшее сокращение времени перехода соединения типа борнита в халькозин наблюдалось при использовании в качестве растворителя раствора серной кислоты с добавлением солей меди, железа и алюминия в оптимальном соотношении, определенном в предыдущих исследованиях (рис. 22, кривая 2). При этом продолжительность существования второй площадки сократилась в два раза, что говорит об увеличении скорости процесса на этой стадии.

Полученная зависимость I от E (рис. 28) характерна для сложных электрохимических процессов, идущих с образованием промежуточных соединений [292, 297]. Присутствие двух пиков интенсивности тока при значениях потенциалов 350 и 525 мВ соответствует различным реакциям, которые последовательно происходят на рабочем электроде [289, 297].

Снижение интенсивности тока в период после появления пиков вызвано уменьшением активной поверхности электрода из-за образующегося слоя вторичного сульфида. Известно, что каждый сульфид может электроокисляться только в определенной области потенциалов [292]. Поэтому на следующей стадии исследований для определения промежуточных соединений, образующихся в процессе растворения халькопирита, провели электрорастворение минерала при значениях наложенного потенциала 350 и 525 мВ в различных растворах. После растворения поверх-



Рис. 27. Халькопирит (1), покрытый малахитом (2), и образовавшиеся пустоты (3). Свет отраженный, увел. 250

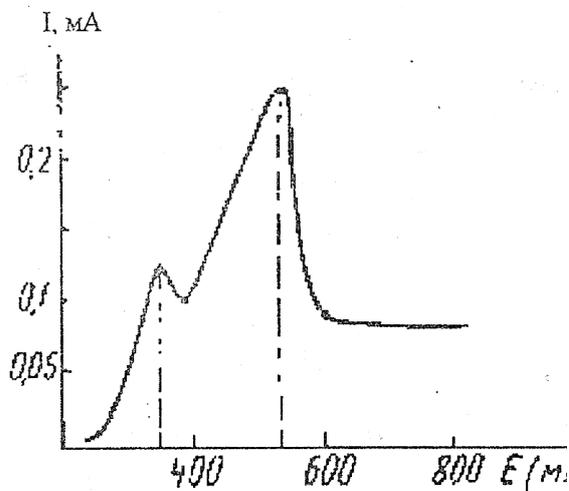


Рис. 28. Анодная поляризационная кривая растворения халькопирита в растворе, г/дм³: H₂SO₄ - 5,0; Cu²⁺ - 0,5; Fe³⁺ - 1,0; Al³⁺ - 3,0.

ность минерала исследовалась петрографическим и рентгенофазовым методами.

Установлено, что при потенциале 350 мВ поверхность халькопирита покрывается соединением типа борнита, а при 525 мВ - типа ковеллина. Это подтверждают полученные ранее результаты. Отсутствие на поверхности минерала образования типа халькозина, как и на кривой 1-Е (рис. 28), видимо, связано с высокой скоростью перехода халькозина в соединение типа ковеллина и близкими значениями потенциалов в области их электроокисления.

Как видно из кривых на рис. 29 и 30, значения величины плотности тока в начальный момент резко падают, а затем выходят на стационарный режим, что связано с образованием и ростом слоя

26). промежуточного соединения типа борнита (рис. 25) и халькозина (рис.

Величина плотности тока при стационарном режиме явля-

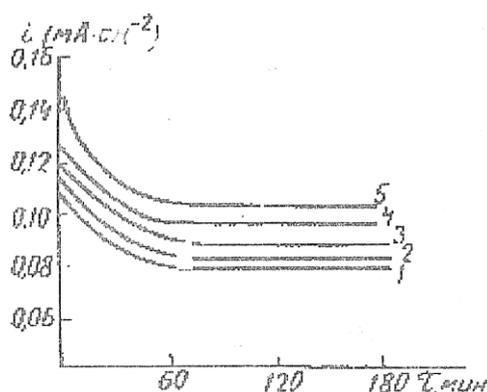


Рис. 29. Поляризационные кривые растворения халькопирита при $E = 350$ мВ в растворах, г/дм³: 1 - H_2SO_4 -5,0; 2 - H_2SO_4 -5,0; Al^{3+} -3,0; 3 - H_2SO_4 -5,0; Cu^{2+} -2,5; 4 - H_2SO_4 -5,0; Fe^{3+} -0,6; 5 - H_2SO_4 -5,0; Cu^{2+} -0,5; Fe^{3+} -1,0; Al^{3+} -3,0.

ется практически мерой скорости растворения халькопирита в данных условиях. Об этом свидетельствуют более высокие значения плотности тока в растворах, содержащих смесь солей меди, железа и алюминия (рис. 29 и 30), что согласуется с полученными в предыдущих исследованиях данными о скорости Растворения халькопирита. Причем влияние состава раствора

на величину тока более заметно при наложении потенциала 350 мВ (рис. 29). Поэтому можно предположить, что влияние состава раствора будет изменяться по мере увеличения продолжительности растворения халькопирита. Это дает возможность рекомендовать проведение выщелачивания сульфидных медных руд стадийно, с введением изменений в технологический режим в зависимости от продолжительности процесса.

Проведенные исследования с помощью электрохимического и минералогического методов изучения кинетики и механизма растворения минералов показали, что растворение халькопирита - сложный многостадийный процесс. Промежуточными продуктами являются соединения типа борнита, халькозина и ко-

веллина. Наиболее медленной стадией процесса является переход соединения типа борнита в халькозин. Увеличение скорости растворения халькопирита в присутствии солей меди, железа и алюминия происходит в основном за счет увеличения скорости наиболее медленной стадии процесса.

По данным электронно-зондового микроанализатора "Superprobe-733" распределение элементов на поверхности исходного халькопирита следующее, %: Cu 32,3; Fe 30,18; S 32,06;

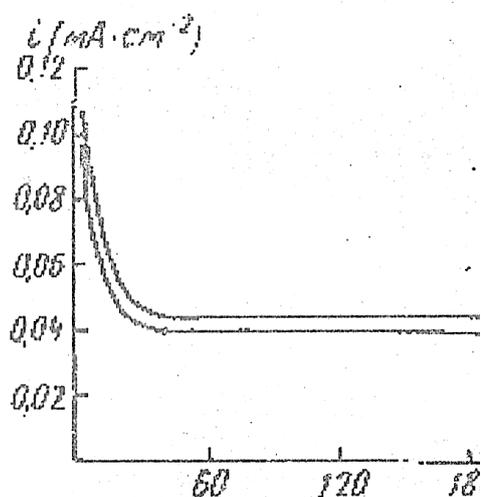


Рис. 30. Поляризационные кривые растворения халькопирита при $E = 525$ в растворе, г/дм³: 1 - H_2SO_4 -5,0; 2 - H_2SO_4 -5,0; Cu^{2+} -0,5; Fe^{3+} -1,0; Al^{3+} -3,0

При исследовании поверхности халькопирита во время скачка потенциала на ОЖЕ-спектр (рис. 31) заметен значительный рост количества кислорода [99].

Если на поверхности исходного халькопирита кислорода было 0,92 % (рис. 31, а), то в начальный момент растворения количество кислорода возросло до 2,88 % (рис. 31, б). Это может быть вызвано его адсорбцией из раствора, куда он, в свою очередь, адсорбируется из воздуха. Таким

образом, скачок потенциала на поверхности халькопирита в начальной стадии его растворения объясняется адсорбцией растворенного кислорода, что согласуется с данными, приведенными в работе [155].

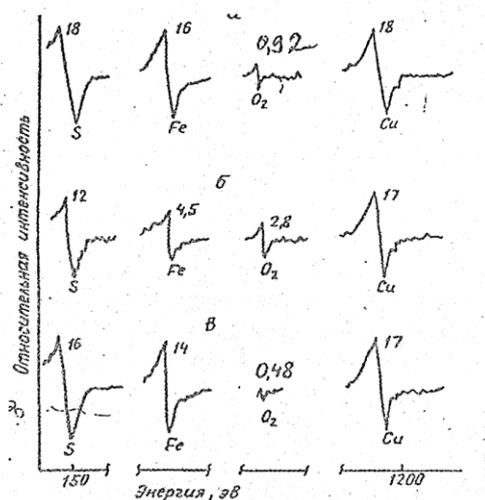


Рис. 31. ОЖЕ-спектры поверхности халькопирита в момент скачка потенциала в растворе, г/дм³: H₂SO₄ - 5,0, Cu²⁺ - 0,5, Fe³⁺ - 1,0, Al³⁺ - 3,0. а) исходный, б) в начальный момент растворения, в) на глубине 200 нм.

чистки показало, что происходит внедрение кислорода в глубь минерала. Например, на глубине 200 нм количество — внедренного кислорода составило 0,48 % (рис. 31, в). Поглощение кислорода, видимо, сопровождается его активацией в виде хемосорбции до сульфат-иона, что подтверждается отсутствием на этой стадии элементарной серы в растворах после выщелачивания. Сульфат — ион взаимодействует с ионом трехвалентного железа с образованием

Исследование поверхности халькопирита после ионной

сульфата железа (Ш), что сопровождается перестройкой части поверхности халькопирата в борнитоподобную структуру



На возможность протекания реакции (24) указывает анализ растворов после выщелачивания (H₂SO₄ 5.0, Cu²⁺ 0,5, Fe³⁺ 1,0,

Al³⁺ 3,0), проведенный атомно-абсорбционным методом. Из табл. 19 видно, что в начальный момент выщелачивания медь и железо практически не переходят в раствор. Образовавшийся сульфат железа (III), по-видимому, на этой стадии накапливается на поверхности халькопирита. Дальнейшее образование борнита, а также появление железа и меди в растворе связано с началом реакции (25). Как показывает анализ данных табл. 19, в начале процесса идет преимущественное растворение железа из халькопирита и соотношение растворенного железа к меди достигает 5:1. Это объясняется перестройкой халькопирита в соединение типа борнита, где соотношение железа к меди составляет 1:5.

Таблица 19. Количество меди и железа, перешедших в раствор при выщелачивании халькопирита серно-кислым раствором.

τ выщелачивания, ч	0,5	1,5	5,0	10	20	30	40
Медь, мг/дм ³	0	0	25	45	80	100	120
Железо, мг/дм ³	0	0,087	120	125	125	125	125

На следующих стадиях растворения халькопирита переход железа в раствор заметно снижается и к последней стадии соотношение железа и меди в растворе приближается к единице, что соответствует суммарной реакции процесса:



В дальнейших исследованиях уточнялся механизм процесса растворения халькопирита с применением современных физических методов анализа, например, мессбауэровской спектроскопией на изотопе железа [5, 58, 68, 132].

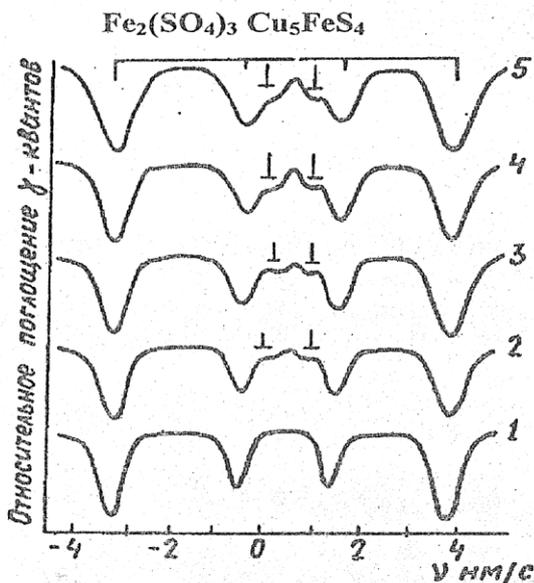


Рис. 32. Мессбауэровские спектры исходного халькопирита (1) и после его выщелачивания в растворах, г/дм³: 2- H₂SO₄-5,0, Al³⁺-3,0, 3 - H₂SO₄-5,0, Cu²⁺-2,5, 4 - H₂SO₄-5,0, Fe³⁺-0,6, 5 - H₂SO₄-5,0, Cu²⁺-0,5, Fe³⁺-1,0, Al³⁺-3,0.

Наши исследования подтвердили, что на первой стадии растворения халькопирита образуется соединение типа борнита (рис. 32). Образование борнита сопровождается накоплением на поверхности минерала сульфата трехвалентного железа - Fe₂(SO₄)₃. Причем, в зависимости от используемого для растворения халькопирита реагента, количество образовавшегося борнита и сульфата трехвалентного железа изменяется. Так, при использовании раствора серной кислоты доля борнита на поверхности минерала составляет 2,19 %, а сер-

но-кислых растворов с оптимальным соотношением солей железа, меди и алюминия доля борнита увеличивается до 8,01 % (табл. 20).

Аналогичная картина наблюдается и для сульфата железа (III). Его доля на поверхности минерала увеличивается с 3,81 % в первом случае, до 6,42 % - во втором. Это хорошо согласуется с данными об увеличении скорости процесса в присутствии солей железа, меди и алюминия, полученными при изучении кинетики растворения халькопирита.

Таблица 20. Влияние состава выщелачивающего раствора на скорость образования борнита и сульфата железа (III) на поверхности халькопирита

Состав раствора, г/дм ³	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , %	Cu ₅ FeS ₄ , %
1. H ₂ SO ₄ -5,0	3,81	2,19
2. H ₂ SO ₄ -5,0, Fe ³⁺ -1,0	5,31	5,04
3. H ₂ SO ₄ -5,0, Cu ²⁺ -2,5	6,11	4,17
4. H ₂ SO ₄ -5,0, Al ³⁺ -5,0	3,84	2,21
5. H ₂ SO ₄ -5,0, Cu ²⁺ -0,5, Fe ³⁺ -1,0, Al ³⁺ -3,0	6,42	8,01

На этом этапе помимо метода мессбауэровской спектроскопии измерялась магнитная восприимчивость исходного халькопирита и после его обработки в различных растворителях. Установлено, что на первой стадии процесса из нее интенсивно растворяется железо. Это заметно по уменьшению парамагнитной составляющей – χ (табл. 21), которая определяется, в основном, наличием ионов железа в халькопирите и накоплением продуктов с диамагнитными свойствами, таких как борнит, халькозин, ковеллин.

Наибольшее изменение магнитной восприимчивости халькопирита заметно при использовании в качестве растворителя серной кислоты с добавлением солей меди, железа и алюминия (табл. 21). При этом парамагнитная составляющая % изменяется с $1,35 \cdot 10^{-5}$ см³/(г атом) у исходного халькопирита до $0,892 \cdot 10^{-5}$ см³/(г атом) у халькопирита, прореагировавшего с растворителем.

ИК-спектры растворов получены от слоев, помещенных между окнами из KRS - 5. и стандартизировались по величине пропускания на максимуме полосы воды $\gamma = 1650$ см⁻¹ для области 400-3800 см⁻¹. Для лучшего выявления собственных полос поглощения растворенных соединений получены компенсационные

ИК-спектры исследуемых растворов с исключением или ослаблением полос водной среды - растворителя [113, 123, 144].

Таблица 21. Влияние состава выщелачивающего раствора на изменение парамагнитной составляющей (%) халькопирита

Состав раствора, г/дм ³	$\chi \cdot 10^{-5}$, см ³ /(г-атом)
1. Исходный халькопирит	1,350
2. H ₂ SO ₄ -5,0	1,303
3. H ₂ SO ₄ -5,0, Al ³⁺ -5,0	1,298
4. H ₂ SO ₄ -5,0, Cu ²⁺ -2,5	1,972
5. H ₂ SO ₄ -5,0, Fe ³⁺ -1,0	1,959
6. H ₂ SO ₄ -5,0, Cu ²⁺ -0,5, Fe ³⁺ -1,0; Al ³⁺ -3,0	0,892

При таких условиях регистрации спектров наблюдалось изменение в растворах содержания кислоты и соли по интенсивностям полос сульфат-иона (1120 см⁻¹) и гидросульфат-иона HSO₄⁻ - 1200 см⁻¹ (рис. 33). В процессе выщелачивания часть кислоты раствора расходовалась, при этом интенсивность полосы HSO₄⁻ - 1200 см⁻¹ должна была уменьшаться. Известно, что серно-кислотное выщелачивание приводит к накоплению в растворах выщелачиваемых металлов, в данном случае меди и железа, в виде сульфатов, что должно привести к возрастанию интенсивности полосы SO₄²⁻ - 1120 см⁻¹. Таким образом, если выщелачивание происходит, то должно возрастать отношение I(SO₄²⁻)/I(HSO₄⁻), и чем оно интенсивней, тем это отношение больше.

Анализ растворов после выщелачивания халькопирита (табл. 22) показывает, что наибольшее значение соотношения

$I(\text{SO}_4^{2-})/I(\text{HSO}_4^-)$ достигается при использовании растворов серной кислоты, содержащих смесь солей меди, железа и алюминия.

На рис. 33 приведены ИК-спектры исходного раствора, содержащего, г/дм³: H_2SO_4 -5,0; Cu^{2+} -0,5; Fe^{3+} -1,0; Al^{3+} -3,0 и раствора после выщелачивания халькопирита. Интегральный ИК-спектр исходного раствора (рис. 33, кривая 1) содержит полосу 1650 см⁻¹ - полосу деформационных колебаний воды ($I_{\delta_{\text{ион}}}$ - 24). В процессе выщелачивания увеличивается интенсивность деформационной полосы воды и интегральных ИК-спектров ($I_{\delta_{\text{ион}}} = 32$, рис. 33, кривая 3), что соответствует снижению концентрации кислоты в растворе и увеличению количества сульфата.

Таблица 22. Влияние состава растворителя на изменение соотношения $I(\text{SO}_4^{2-})/I(\text{HSO}_4^-)$ после выщелачивания халькопирита

Состав раствора, г/дм ³	$I(\text{SO}_4^{2-})/I(\text{HSO}_4^-)$
1. H_2SO_4 -5,0	1,37
2. H_2SO_4 -5,0, Al^{3+} -5,0	1,44
3. H_2SO_4 -5,0, Cu^{2+} -2,5	2,00
4. H_2SO_4 -5,0, Fe^{3+} -1,0	2,10
5. H_2SO_4 -5,0, Cu^{2+} -0,5, Fe^{3+} -1,0, Al^{3+} -3,0	2,75

Исследования, проведенные методом инфракрасной спектрофотометрии, подтвердили, что использование в качестве растворителя серно-кислых растворов, содержащих ионы меди, железа и алюминия в оптимальном соотношении, значительно ускоряет процесс растворения халькопирита.

Для сопоставления данных, полученных при растворении компактного образца, с результатами выщелачивания измельченного халькопирита было проведено термографическое исследо-

вание исходного халькопирита и кеков после агитационного выщелачивания.

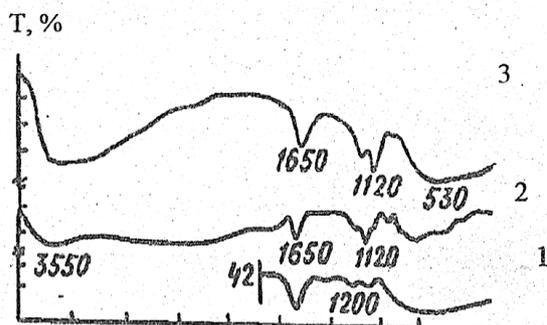


Рис. 33. ИК-спектры растворов: 1 - исходный; 2 - водная среда; 3 - после выщелачивания.

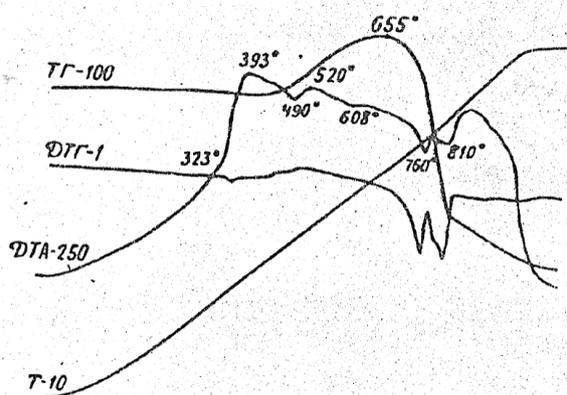


Рис. 34 Кривые нагревания исходного халькопирита.

При нагревании исходного минерала на кривой ДТА (рис. 34) зафиксированы следующие эффекты, К: 596, 666, 763, 793, 891, 1033, 1071, 1083, что практически полностью совпадает со справочными данными [79, 124, 157] и говорит о высокой чистоте минерала.

На кривых нагревания кеков после выщелачивания раствором, содержащим, г/дм³: H₂SO₄ 5,0, Cu²⁺ 0,5, Fe³⁺ 1,0, Al³⁺ 3,0, (рис. 35), появляются новые эффекты, свидетельствующие о присутствии новообразованных фаз. Так, на кривой ДТГ при температуре около 623 К заметен пик, свидетельствующий о прохождении

реакции, сопровождающейся уменьшением массы вещества, характерной для борнита [79, 157]. Появление экзотермических эффектов на кривой ДТА при температурах 373, 448, 1013 и 543, 673 и 833 К показывает на присутствие в пробе халькозина и ко-

величина. Несмотря на то, что кривая ДТА для этих минералов очень схожа, характер дифференциальной кривой ДТГ - изменения

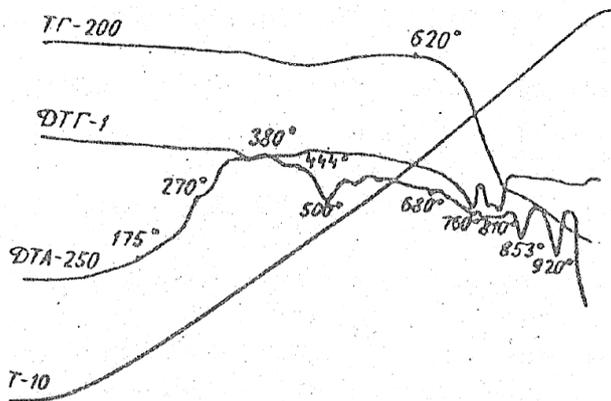


Рис. 35. Термограмма халькопирита после выщелачивания.

скорости реакции под-тверждает присутствие этих минералов в кеках после выщелачивания.

Термический анализ кеков после выщелачивания халькопирита подтвердил многостадийность процесса. Присутствие всех промежуточных соединений в кеках, видимо, объясняется значительно большей величиной поверхности измельченного ми-

нерала по сравнению с компактным образцом, что ускоряет процесс образования и взаимного перехода образующихся соединений.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании кинетики и механизма растворения халькопирита в серно-кислых растворах, показали, что процесс многостадийный и проходит с образованием промежуточных соединений. Причем, комплексное использование современных методов исследования позволило установить, что промежуточные соединения образуются в следующем порядке: борнит, халькозин и затем ковеллин.

Установлено, что началу растворения халькопирита предшествует адсорбция растворенного кислорода, которая характеризуется заметным ростом потенциала на поверхности минерала и вызывает окисление серы до сульфат-иона.

На первой стадии процесса растворение железа из халькопирита значительно опережает растворение меди. После образования на поверхности борнитоподобного соединения вынос железа практически прекращается, и к завершающей стадии растворения соотношение меди и железа в растворе приближается к единице. Процесс протекает в кинетической области. В начальный момент скорость процесса лимитируется взаимодействием халькопирита с растворителем, а после образования борнитоподобного соединения - диффузией растворителя через слой промежуточных продуктов. Скорость процесса снижается с увеличением продолжительности выщелачивания, что требует внесения изменений в режим выщелачивания в зависимости от образующихся промежуточных соединений.

Скорость растворения халькопирита практически не зависит от концентрации серной кислоты, которая должна поддерживаться достаточной для предотвращения выпадения осадка гидроксида железа, но увеличивается с повышением температуры. Учитывая технологические особенности кучного выщелачивания, более целесообразным, с точки зрения экономики, выглядит интенсификация процесса за счет подбора эффективного растворителя. Оптимальными приняты серно-кислые растворы, содержащие смесь солей меди, железа и алюминия в соотношении 1:(2-6):(6-12).

Аналогичные исследования изменения потенциала на поверхности халькопирита в растворах H_2SO_4 , содержащих хлорид натрия, показали, что окисление халькопирита происходит через те же стадии, что и в серно-кислых растворах.

Значительное увеличение скорости окисления и растворения халькопирита в насыщенных растворах $NaCl$ по сравнению с серно-кислотными происходит, в основном, за счет сокращения продолжительности стадии окисления и растворения борнита, халькозина и ковеллина.

Борнит (Cu_2FeS_4) является весьма распространенным сульфидным минералом меди. На месторождениях обычно он ассоциируется с халькопиритом и халькозином [157]. На самом большом медном месторождении в США - "Бингем" борнит уступает по своему экономическому значению только халькопириту. Несмотря на это, процесс растворения борнита относительно мало изучен.

Как было показано ранее, растворение халькопирита проходит с образованием промежуточных соединений типа борнита, халькозина, ковеллина. Причем наблюдалось наиболее интенсивное накопление соединения типа борнита. Исходя из этого, были проведены исследования в целях изучить механизм и кинетику растворения борнита.

Работы проводились на описанной ранее установке с монофазным природным образцом борнита (рис. 36). Его химиче-

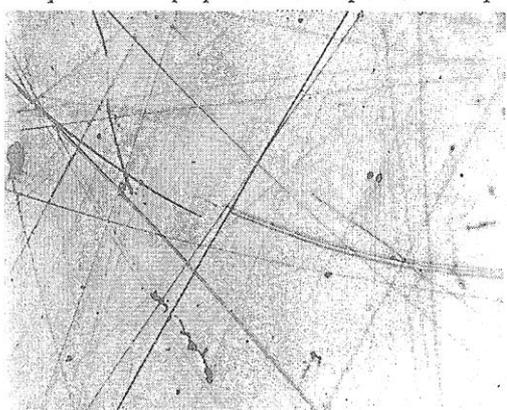


Рис. 36. Борнит исходный. Свет отраженный, увел. 250

ский состав практически соответствовал стехиометрическим значениям, мас. %: Cu 62,33; Fe 12,21; S 24,5; SiO_2 0,2. В качестве растворителя использовались серно-кислые растворы, содержащие соли меди, железа и алюминия в оптимальном соотношении 1 : (2- 6) : (6-12) (H_2SO_4 5,0, Cu^{2+} 0,5, Fe^{3+} 1,0, Al^{3+} 3,0, г/дм³) (табл. 23).

Температура растворов поддерживалась постоянной 298 К. Скорость вращения диска – 350 об/мин. Площадь рабочей поверхности минерала со-

ставляла 5,6 см². Все расчеты проводились аналогично расчетам для халькопирита.

Установлено, что удельная скорость растворения меди из борнита значительно выше, чем из халькопирита, и составляет 23,07 10⁻⁷ г/(см²·с) после 4 ч растворения (табл. 23).

Таблица 23. Зависимость удельной скорости V_0 и константы скорости K растворения борнита от продолжительности выщелачивания

τ выщелачивания, ч	$V_0 \cdot 10^7$, г/(см ² ·с)	$K \cdot 10^9$, дм ³ /(см ² ·с)
0,5	71,18	13,11
1,0	23,97	6,12
2,0	22,85	6,03
3,0	22,78	6,09
4,0	23,07	6,11
5,0	23,00	6,10

Наиболее высокое значение скорости достигается в первые 30-40 мин выщелачивания борнита, а затем оно резко падает и в дальнейшем находится практически на одном уровне. Это объясняется особенностями механизма его растворения. Так, на кривой изменения потенциала на поверхности борнита в процессе растворения (рис. 37) четко выделяются две площадки, что свидетельствует о стадийном характере процесса. Причем, появление второй площадки соответствует по времени резкому снижению скорости растворения меди из борнита. Данные микроскопического анализа (рис. 38) показали, что появление второй площадки (II) на кривой изменения потенциала и снижение скорости растворения борнита связаны с образованием на поверхности исследуемого минерала пленки вторичного халькопирита. Об этом же свидетельствуют данные, полученные при исследовании

борнита методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 39). Исходный образец представляет на мессбауэровских спектрах монопик с параметрами, характерными для высокосимметричного соединения с шириной линий поглощения $\Gamma = 0,36$ мм/с. Отсутствие квадрупольного расщепления свидетельствует об октаэдри-

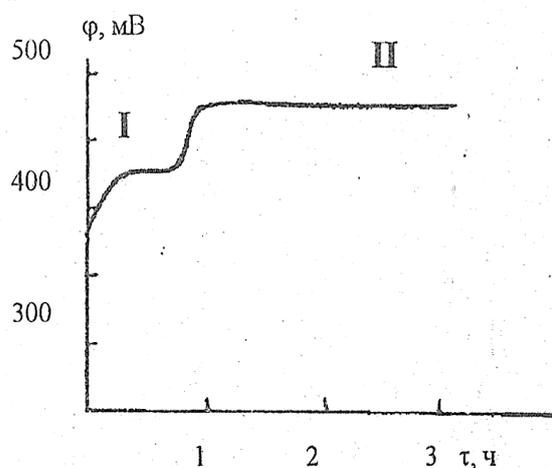
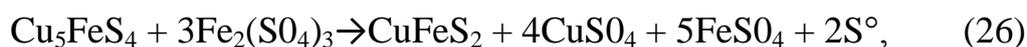


Рис. 37. Изменение потенциала на поверхности борнита в процессе выщелачивания в растворе, содержащем, г/дм³: H₂SO₄-5,0, Cu²⁺-0,5; Fe³⁺-1,0; Al³⁺-3,0.

ческом расположении электрических зарядов. Спектр после первого цикла выщелачивания (цикл 15 минут) почти идентичен исходному спектру борнита с небольшим расширением линии поглощения $\Gamma = 0,37$ мм/с.

Но уже после второго цикла на скоростном спектре появляются линии антиферромагнитного халькопирита, точнее соединения структурно-подобного халькопириту с эффектив-

ным магнитным полем 362 кЭ. Количество его растет от цикла к циклу, увеличиваясь с 1,07 % после второго до 2,82 % после пятого (рис. 39). Неизменность центрального монопика, соответствующего борниту, говорит о незначительном переходе железа в раствор. По всей видимости, в начальный момент преобладает процесс перехода меди из борнита в раствор, сопровождающийся преобразованием борнита в халькопиритоподобную структуру. Механизм процесса, на этой стадии представляется следующим образом:



В этот момент процесс, видимо, лимитируется скоростью окисления неустойчивых ионов Cu^+ , освобождающихся из кристаллической решетки борнита, до Cu^{2+} ионами трехвалентного железа:



Рис. 38. Борнит после выщелачивания, покрытый слоем халькопирита. Свет отраженный, увел. 250

После снижения концентрации неустойчивых ионов Cu^+ в решетке борнита и образования халькопиритоподобного соединения на поверхности минерала процесс начинает лимитироваться скоростью диффузии ионов трехвалентного железа через образовавшуюся пленку халькопирита. На этой стадии выщелачивания в растворе появляется элементарная сера



При изучении влияния концентрации Fe^{3+} на скорость растворения борнита определено, что она увеличивается с $23,07 \cdot 10^{-7}$ до $40,28 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·с) при повышении концентрации Fe^{3+} с 1,0 до 10,0 г/дм³. Дальнейшее повышение концентрации ионов железа (III) не оказывало столь существенного влияния на скорость процесса.

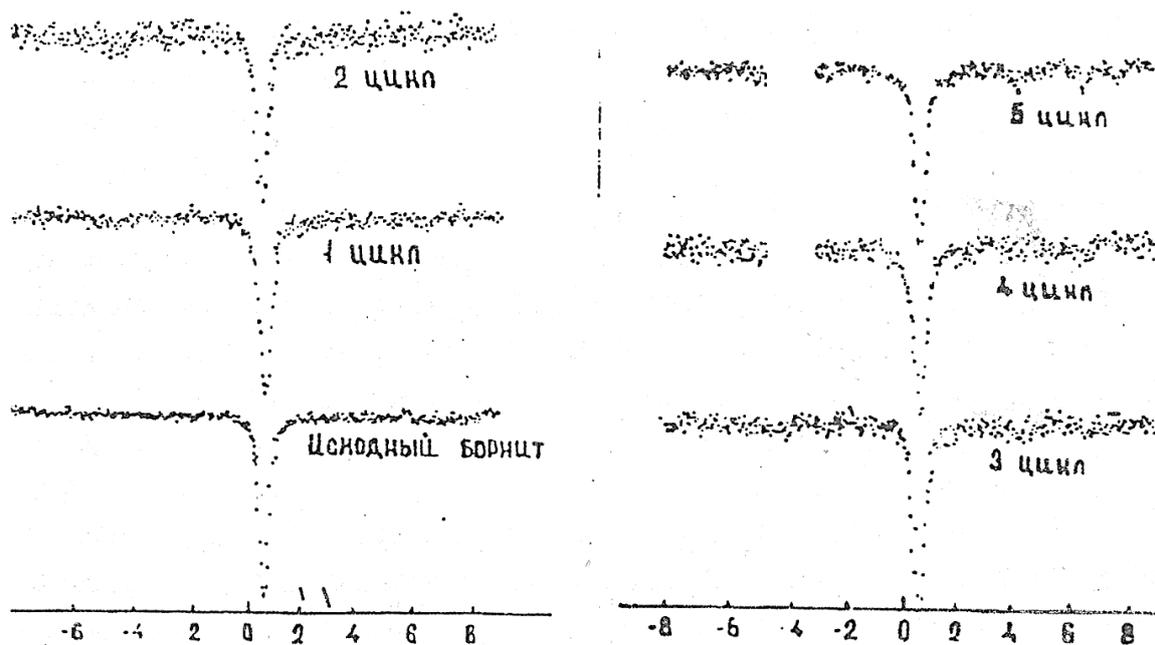


Рис.39. Мессбауэровские спектры растворения борнита

В целом можно отметить, что механизм растворения природного борнита значительно отличается от борнитоподобного соединения, образующегося при растворении халькопирита. Это, видимо, связано с его нестехиометрическим составом и дефектами кристаллической решетки, на что указывает ряд авторов [256, 132].

Процесс стадийный и лимитируется диффузией растворителя через слой продуктов реакции. Основным интенсифицирующим фактором для повышения скорости растворения борнита является увеличение концентрации ионов железа (III) в растворителе. На основании проведенных теоретических исследований выданы рекомендации, необходимые для успешной разработки технологии перколяционного выщелачивания сульфидных медных руд.

Учитывая, что скорость растворения халькопирита и борнита зависит от концентрации ионов железа (III), необходимо

поддерживать в выщелачивающих растворах достаточную для их окисления концентрацию сульфата железа (III), источником которого могут служить растворы, полученные от выщелачивания оксидной руды того же месторождения. Концентрация железа (III) в этих растворах по литературным данным находится в пределах от 1,0 до 5,0 г/дм³, что вполне достаточно для окисления халькопирита и борнита. Кроме того, эти растворы, благодаря присутствию солей меди, железа и алюминия, являются более активными растворителями, чем серно-кислые растворы сульфата железа (III) [41]. Процесс выщелачивания необходимо вести интенсивно, с минимальными паузами между орошениями для снятия диффузионного сопротивления на поверхности сульфидных минералов, вызванного образованием промежуточных соединений.

Таким образом, исследованы кинетика и механизм растворения медных минералов в растворах серной кислоты. Установлено, что растворение малахита, хризоколлы, куприта, халькозина и борнита протекает в диффузионной области, а халькопирита - в кинетической. Скорость растворения малахита и хризоколлы, покрытых опаловидной пленкой, на порядок ниже, чем соответствующих минералов, свободных от последней. Присутствие в растворах серной кислоты хлорида натрия, обладающего декрепентирующими свойствами, позволяет повысить скорость растворения в 2-3 раза за счет разрушения опаловидной пленки. Скорость растворения окисленных минералов меди зависит от концентрации кислоты и незначительно от температуры.

Изучены процессы растворения в серной кислоте сульфидных минералов меди. С использованием комплекса современных методов исследования: ИК-, ОЖЕ-, мессбауэровской спектроскопии, кристаллооптического, термографического, электрохимического, измерения магнитной восприимчивости установлена стадийность процесса растворения халькопирита и по-

следовательность образования промежуточных фаз: борнит, халькозин, ковеллин.

Этот механизм сохраняется при растворении халькопирита в серно-кислых растворах, содержащих хлорид натрия или примеси: медь, железо, алюминий. Скорость растворения халькопирита, покрытого опаловидной пленкой, возрастает в присутствии хлорида натрия. Она практически не зависит от концентрации кислоты, но растет с повышением температуры.

Определены закономерности растворения халькопирита в растворах серной кислоты, содержащих медь, железо и алюминий и их оптимальное соотношение 1:(2-6):(6-12).

Показано, что увеличение скорости растворения халькопирита в присутствии солей меди, железа и алюминия происходит, в основном за счет увеличения скорости самой медленной стадии процесса - перехода соединения типа борнита в халькозин.

На основании проведенных физико-химических исследований и сопоставления скоростей растворения и растворимости медных минералов определена последовательность их растворения при выщелачивании медных руд растворами серной кислоты. В первую очередь будет преимущественно растворяться малахит, затем хризоколла и куприт, в последнюю очередь - сульфидные минералы халькозин, борнит, халькопирит.

В зависимости от стадии кучного выщелачивания медных руд основные параметры процесса должны меняться с учетом соотношения количеств этих минералов в руде: концентрация серной кислоты 2,5-10 г/дм³, последовательное снижение плотности орошения руды, введение паузы в орошении; такая же схема обработки может быть применена к низкосортным золотосодержащим рудам, так как золото в них находится в ассоциации с медными и железосодержащими минералами. Скорость растворения золота при этом зависит от скорости вскрытия этих минералов.

Глава 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД

1, Методика проведения исследований

Перед исследованиями от общей пробы окисленных медных руд отбирали представительную пробу для проведения химического рационального и ситового анализов, затем макроскопически отбирали характерные образцы для изготовления полированных шлифов и мономинеральных фракций.

Отбор проб проводился в соответствии с эмпирической формулой Ричардса:

$$q = 0,06 d^2, \quad (29)$$

где q - вес пробы, кг; d - диаметр наибольшего куска, мм.

В целях получения ситовой характеристики руды вначале производили гранулометрический анализ. Пробу руды измельчали и сокращали в соответствии с формулой Ричардса, для проведения химического и рационального анализов, затем делили на две части (весом по 150 - 200 г). Одну из параллельных проб направляли на анализ, другая контрольная, находилась в лаборатории. Рациональный анализ производили на соединения меди, химический - на элементы: Cu, Al, Mg, K, Na, As, Ca, SiO₂, Fe, Ss, S_{so4} и C по общепринятым методикам [180], которые здесь не приводятся.

Медные руды выщелачивали перколяционным методом (аналоги кучного) [19, 32, 44, 159, 173, 188, 190, 203] в перколяторах. Перколяторы были снабжены ложными днищами и полиэтиленовыми сосудами для сбора растворов после орошения. В лабораторных экспериментах навеска руды определенной крупности в каждом перколяторе составляла от 5 до 15 кг.

Перед началом выщелачивания производили влагонасыщение руды в течение 4-10 сут. Выщелачивающий раствор подавали в перколятор сверху. Он, проходя через массу руды, собирался в сборную емкость. При достижении определенной концентрации меди в растворе, последний подавали на цементацию железом. Хвостовые растворы, полностью или частично подкрепленные кислотой и восполненные водой до требуемого объема, направляли на повторное орошение. Корректировку кислотности осуществляли с помощью рН-метра.

Содержание меди определяли фотометрическим методом на приборе типа ФЭК-56М, железа - бихроматным, а магния, кальция, алюминия - атомно-абсорбционными методами. Анализ кислотности до и после выщелачивания проводили кондуктометрическим титрованием на приборе типа ОК-102/1.

В начальной стадии процесса изучали влияние концентрации кислоты в орошающем растворе при постоянной плотности орошения и паузе между орошениями на показатели процесса. Затем выгружали руду из перколяторов и заполняли их свежей рудой с целью исследования влияния плотности и паузы в орошении на извлечение меди при постоянной концентрации раствора серной кислоты.

После установления оптимальных параметров выщелачивания процесс продолжали до тех пор, пока показатели извлечения меди и золота из руды не ухудшались. Начиная с этого момента, исследования повторяли вновь для определения оптимального режима следующей стадии выщелачивания.

После выщелачивания руды макроскопически отбирали характерные образцы для изготовления полированных шлифов с целью петрографического изучения изменения фазового состава руды.

2. Перколяционное выщелачивание оксидных руд Актогайского месторождения

Проведенными теоретическими исследованиями (глава 2) установлено, что в зависимости от (фазового), минералогического состава руды оптимальные параметры выщелачивания для каждого месторождения определяются экспериментальным путем.

Перед загрузкой в перколятор руду дробили, при этом выход по фракциям составлял, %: -50+30 мм - 42,6; -30+20 мм - 32,67; -20+10 мм - 15,4; -10+5 мм - 6,13; -5+0,5 мм - 2,53; -0,5+0 мм - 0,67. Перколяционное выщелачивание руды проводили в перколяторах, изготовленных из оргстекла (рис. 40), рассчитанных на загрузку до 15 кг руды. В этой серии опытов изучались следующие параметры выщелачивания: концентрация серной кислоты от 2,5 до 15 г/дм², плотность орошения от 20 до 80 дм³/т руды, пауза в орошении от 0 до 2 сут [19, 32, 44, 49, 50].

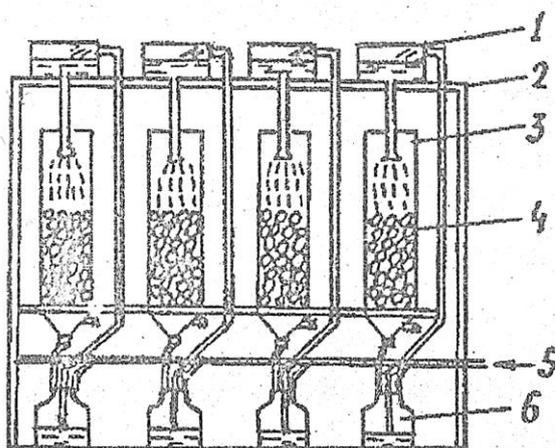


Рис. 40. Установка для перколяционного выщелачивания руды. 1 - емкость орошающих растворов; 2 - рама; 3 - перколяторы; 4 - руда; 5 - воздухопровод; 6 - сборная емкость

Концентрацию серной кислоты в растворе изменяли в соответствии с результатами исследования скорости растворения медных минералов, присутствующих в руде Актогайского месторождения. Плотность орошения составляла 40 дм³/т руды. Выщелачивание проводили без паузы в орошении. Анализ результатов исследований,

представленных на рис. 41, показывает, что для каждой концентрации кислоты прирост извлечения меди в раствор и концентрация металла в последнем растут с увеличением числа орошений до достижения общего извлечения меди из руды 30-35 %, а затем резко снижаются.

Расход кислоты по достижении указанного извлечения меди резко возрастает. Это объясняется тем, что в начальной стадии, наряду с растворением меди, идет интенсивное выщелачивание легкорастворимых соединений пустой породы (оксиды, гидроксиды железа, карбонаты кальция, магния и др.). С уменьшением содержания их в руде результаты процесса улучшаются. Так, при концентрации кислоты в растворе 10-15 г/дм³ расход ее на извлечение одного грамма меди почти в 1,5 раза выше, чем при 2,5-5 г/дм³. Однако в последнем случае очень низки скорость извлечения меди и концентрация ее в растворе. Для растворения одного и того же количества меди требуется вдвое больше орошений, чем при концентрации кислоты 5 г/дм³.

С учетом всего сказанного оптимальной в начальной стадии выщелачивания нами выбрана концентрация кислоты в растворе 5 г/дм³, при которой достигаются вполне удовлетворительные результаты по всем показателям кучного выщелачивания по сравнению с действующими производствами [191, 203, 204].

Влияние плотности орошения изучали без паузы в орошении при концентрации кислоты в орошающем растворе 5 г/дм³ в соответствии с данными предыдущих экспериментов.

Результаты исследований, приведенные на рис. 42, показывают, что для каждой плотности орошения все показатели по выщелачиванию руды улучшаются с увеличением количества орошений до извлечения из руды 30-35 % меди. После этого показатели ухудшаются, что объясняется факторами, приведенными при изучении влияния концентрации кислоты на процесс выщелачивания.

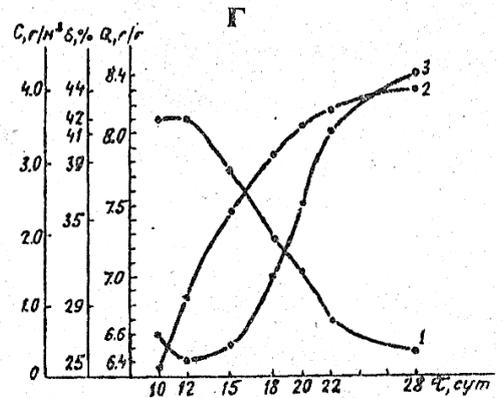
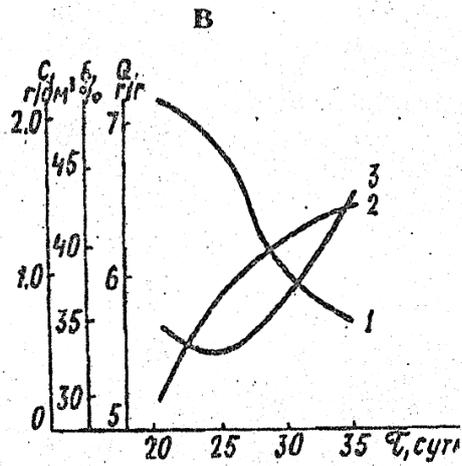
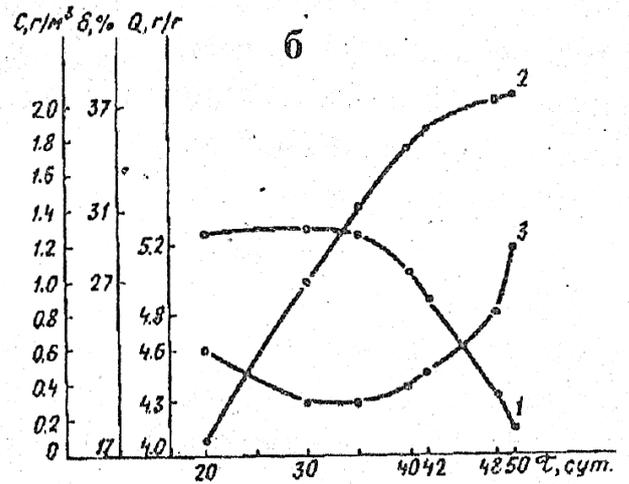
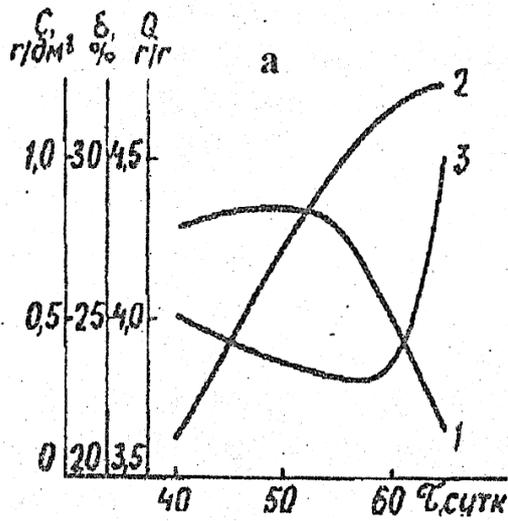


Рис. 41. Зависимость концентрации (1) и извлечения (2) меди, и расхода H_2SO_4 (3) от τ выщелачивания. $C_{H_2SO_4}$, г/дм³: а - 2,5; б - 5,0; в - 10; г - 15

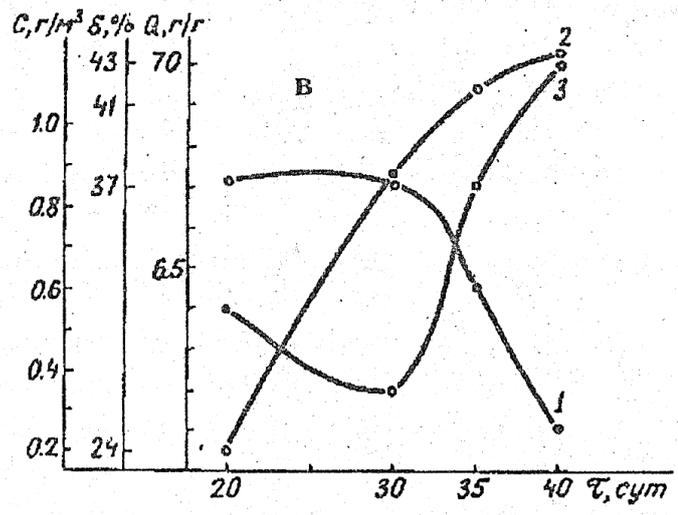
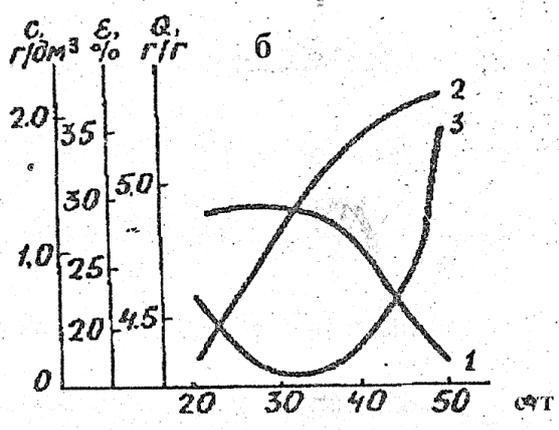
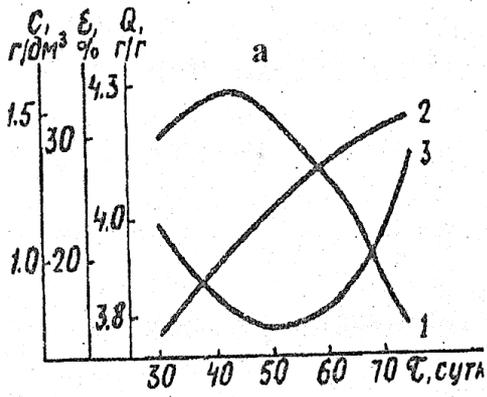


Рис. 42. Зависимость концентрации (1) и извлечения (2) меди; расхода H_2SO_4 (3) от τ выщелачивания. Плотность орошения, $дм^3/т$: а - 20; б - 40; в - 80

Следует отметить, что с увеличением плотности орошения (рис. 42) увеличивается степень извлечения меди и ее общее извлечение при одинаковом числе орошений. Концентрация же меди в растворе после выщелачивания, наоборот, снижается. Так, при плотности орошения $80 \text{ дм}^3/\text{т}$ извлечение меди за один цикл больше примерно в два раза, чем при $20 \text{ дм}^3/\text{т}$ руды. Концентрация меди в полученном растворе, наоборот, в два раза ниже. Выщелачивание руды при высоких плотностях орошения и, следовательно, при низких концентрациях меди и примесей снижает диффузионное сопротивление на границе фаз "твердое - жидкое" и способствует увеличению скорости растворения не только меди, но и элементов пустой породы.

С ростом плотности орошения от 20 до $80 \text{ дм}^3/\text{т}$ почти в два раза увеличивается расход серной кислоты.

Таким образом, повышая плотность орошения, можно добиться значительного валового выхода металла в единицу времени при соответствующем высоком извлечении меди из руды. Однако это не всегда целесообразно по следующим причинам: большой расход кислоты, воды, значительные затраты электроэнергии на перекачку орошающего раствора. В технологическом отношении растворы, полученные при высокой плотности орошения, характеризуются сравнительно низкой концентрацией металла, что резко снижает показатели его извлечения из растворов.

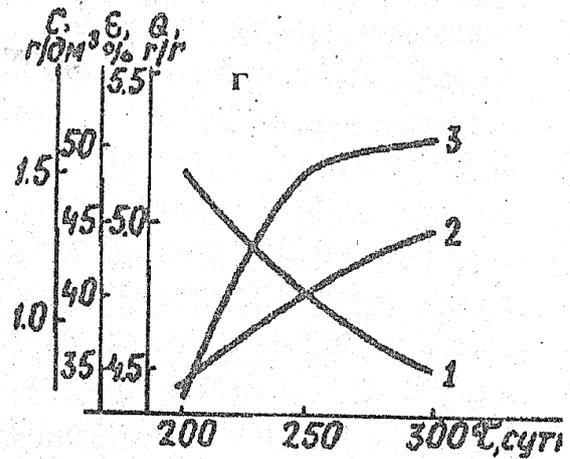
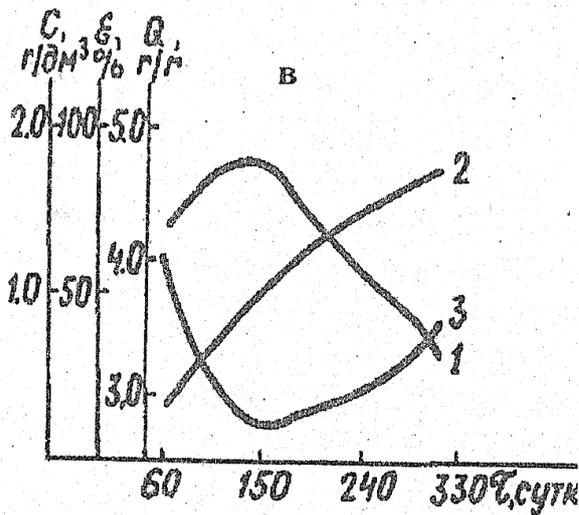
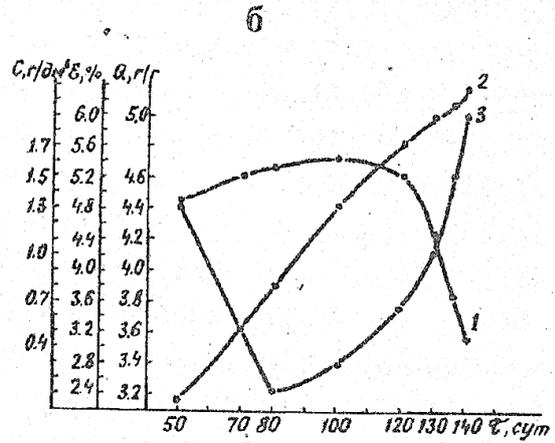
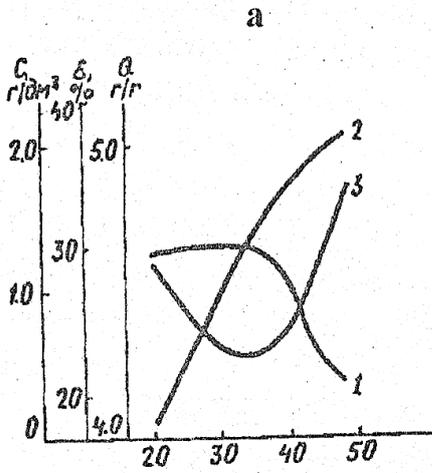
Учитывая вышеизложенное, а также данные действующих производств [159, 192], в качестве оптимальной в начальной стадии выщелачивания принята плотность орошения, равная $40 \text{ дм}^3/\text{т}$ руды. При этом достигаются сравнительно высокое среднее извлечение меди за орошение ($0,8-1,0 \%$) и удовлетворительная концентрация металла в растворе (около $1,2 \text{ г/дм}^3$) при относительно низком расходе серной кислоты ($4,39 \text{ т/т}$ меди). При изучении влияния паузы в орошении выщелачивание проводили растворами, содержащими 5 г/дм^3 серной кислоты, и плотности орошения - $40 \text{ дм}^3/\text{т}$ руды. Микроскопический анализ проб руды после выщелачивания

показывает, что в полном соответствии с результатами исследований кинетики растворения медных минералов актогайской руды извлечение металла в начальной стадии процесса ее выщелачивания происходит в основном за счет растворения оксидной части меди, находящейся на поверхности кусков руды. Дальнейшего улучшения показателей процесса выщелачивания последней (после извлечения 30-35 % Cu) можно достигнуть за счет растворения сульфидной меди и ее оксидных минералов, находящихся в массе кусков руды. С этой целью необходимо, как будет показано ниже, ввести паузу в орошении. При этом создаются благоприятные условия для окисления кислородом воздуха сульфидов меди и их растворения, а также диффузии растворителя вглубь кусков руды к минералам меди и транспортировки растворенного металла в раствор.

Пауза (рис. 43 а, б, в, г, д) в орошении продолжительностью до двух сут и извлечение примерно 30 % меди из руды не оказывает заметного влияния на показатели процесса перколяционного выщелачивания. Дальнейшее же увеличение паузы в орошении значительно снижает степень извлечения меди и повышает расход кислоты. Это объясняется тем, что при длительной паузе в результате взаимодействия оставшейся кислоты с минералами повышается рН раствора, а также вследствие испарения влаги увеличивается концентрация солей железа, что создает благоприятные условия для их гидролиза. Выпавшие соли железа экранируют поры рудных кусков и пассивируют реагирующую поверхность минералов меди. Вследствие этого снижается степень извлечения меди и повышается расход кислоты, что, очевидно, вызвано вторичным растворением солей.

При ежедневном орошении руды растворами серной кислоты после извлечения 30-35 % меди степень извлечения последней за одно орошение снижается до 0,4 %, расход кислоты увеличивается до 5,2 т/т меди, а концентрация меди в растворе не превышает 0,38 г/дм³ (рис. 41). Пауза в орошении в этих услови-

ях длительностью 1-2 суток (рис, 43 б, в) благоприятно влияет результаты выщелачивания.



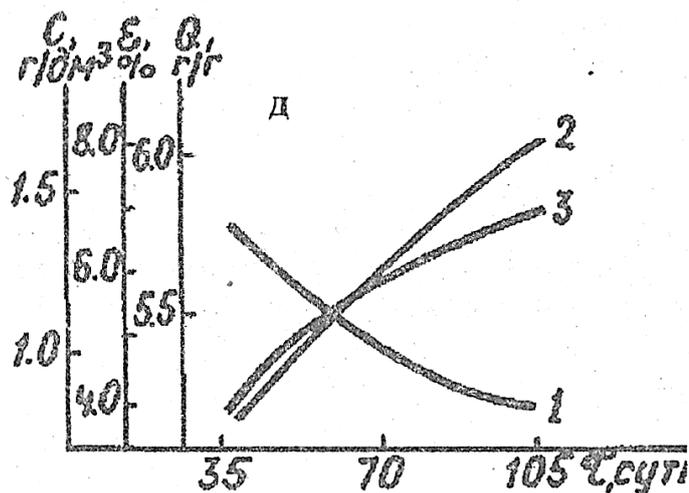


Рис. 43. Зависимость концентрации (1) и извлечения (2) меди; расхода H_2SO_4 (3) от продолжительности выщелачивания. Пауза в орошении, сут: а-0; б-1; в-2; г-4; д-6

Из данных рис. 43, б видно, что уже при односуточной паузе в орошении показатели выщелачивания меди становятся сравнимыми с результатами, достигнутыми в начальной стадии процесса.

При этом выщелачивание руды в указанных выше условиях проводится растворами, содержащими 5 г/дм^3 серной кислоты, что позволяет извлечь в раствор в среднем за орошение $0,92 \%$ меди с получением растворов, содержащих около $1,2 \text{ г/дм}^3$ меди. Расход же серной кислоты снижается до $3,86 \text{ т/т}$ меди. Результаты микроскопического анализа проб (в разд. 3.6.2.) показывают, что после извлечения из руды примерно 60% меди в руде остаются в основном упорные, труднорастворимые сульфиды меди и продукты их окисления. Вследствие этого при выщелачивании резко снижается извлечение меди, за одно орошение и, особенно, концентрация ее в растворе. С учетом вышесказанного, а также значительного снижения общего содержания меди в руде, основ-

ной задачей завершающего периода выщелачивания является повышение содержания меди в растворе до оптимальных концентраций.

Из рис. 43, в видно, что-увеличение паузы в орошении до двух суток после достижения общего извлечения меди из руды около 60 % позволяет повысить степень извлечения меди за орошение и снизить расход кислоты по сравнению с выщелачиванием при односуточной паузе.

Однако вследствие значительного снижения общего содержания меди в руде концентрация металла в растворах не превышает $0,8 \text{ г/дм}^3$. С целью ее повышения проведены исследования по снижению плотности орошения (табл. 24) до 20 - 25 $\text{дм}^3/\text{т}$ руды, что позволяет вновь поднять концентрацию меди в растворе выше $1,35 \text{ г/дм}^3$. Кроме того, установлено, что на завершающей стадии выщелачивания концентрацию серной кислоты можно снизить до $2,5-3,0 \text{ г/дм}^3$ без ухудшения основных показателей процесса (табл. 24). Это еще раз подтверждает, что на данном этапе медь в раствор извлекается в основном за счет растворения продуктов окисления сульфидных минералов меди с образованием серной кислоты.

Оптимальные условия процесса выщелачивания на завершающей стадии следующие: концентрация серной кислоты - $2,5 \text{ г/дм}^3$, плотность орошения - 20-25 $\text{дм}^3 /\text{т}$ руды, пауза в орошении - двое сут. При этом за одно орошение в раствор извлекается 0,39 % меди, при расходе кислоты 2,1 т/т металла и концентрации меди в растворе около $1,2 \text{ г/дм}^3$.

Таким образом, полученные данные подтверждают предположение о том, что процесс перколяционного выщелачивания актогайской руды необходимо проводить тремя основными стадиями. Вначале его проводят растворами, содержащими 5 г/дм^3 серной кислоты, без пауз в орошении и плотности орошения 40 $\text{дм}^3 /\text{т}$ руды. После извлечения 30 % меди вводится односуточная пауза в орошении, при которой процесс идет до извлечения 60 %

Таблица 24. Влияние различных факторов на показатели перколяционного выщелачивания меди на заключительном этапе

Показатель	Степень извлечения меди в раствор за 1 орошение, %	Средняя концентрация меди в растворе, г/дм ³	Удельный расход кислоты, г/г _{Cu}
Плотность орошения, дм ³ /т			
20	0,45	1,50	3,5
30	0,50	1,37	4,0
40	0,55	1,20	4,8
50	0,60	1,10	5,5
СН ₂ SO ₄ , г/дм ³			
20	0,40	1,20	1,9
25	0,38	1,20	2,0
30	0,38	1,20	2,5
40	0,40	1,25	3,0
50	0,50	1,30	3,5

меди из руды. Наконец, завершающая стадия проводится растворами с концентрацией серной кислоты 2,5 г/дм³, при плотности орошения 20 дм³/т руды и двухсуточной паузе в орошении.

Установление возможности многократного использования в процессе кучного выщелачивания меди головных (после выщелачивания) и хвостовых (после цементации) растворов является актуальной проблемой, так как при этом расходуется большой объем технической воды. Выщелачивание руды головными и хвостовыми растворами производилось в оптимальных условиях, установленных ранее. Изучалось влияние количества выводимых

из процесса головного и хвостового растворов на степень извлечения меди, концентрацию последней в растворе после каждой из трех стадий.

Использование головных растворов при выщелачивании позволяет повысить содержание меди в растворе. Так, при полном обороте головных растворов в зависимости от стадии выщелачивания концентрация меди в растворе составляет от 3 до 30 г/дм³. Однако при этом расход кислоты увеличивается в 1,5 раза, а среднее извлечение меди за одно орошение снижается в 2-3 раза по сравнению с выщелачиванием без оборота головных растворов.

Лучшие результаты получаются при выщелачивании руды с оборотом растворов после цементации меди. Так, при полном использовании хвостовых растворов степень извлечения меди снижается в 1,5 раза, а расход кислоты увеличивается в 1,3-2,0 раза по сравнению с выщелачиванием постоянно свежими растворами. С выводом части растворов на регенерацию и заменой их свежими растворами показатели процесса выщелачивания значительно улучшаются и при выводе около 30-40 % хвостовых растворов они близки на всех стадиях выщелачивания к результатам, достигаемым при полной замене хвостовых растворов.

Выщелачивание руды в указанных выше оптимальных условиях с оборотом 60-70 % хвостовых растворов позволяет извлечь из руды 80 % меди за 250-260 сут. Это только на 20-30 сут. больше, чем при постоянном выщелачивании свежими растворами. Расход же кислоты на извлечение одной тонны меди увеличивается незначительно, в среднем на 5-10 % и составляет 4-5 т кислоты на т меди. Содержание меди в растворах на всех стадиях выщелачивания около 0,9-1,2 г/дм³. Эти данные находятся на уровне показателей действующих производств кучного выщелачивания меди [194].

Удовлетворительные данные, полученные при выщелачивании с оборотом хвостовых растворов, можно объяснить более низкой, чем в головных растворах, концентрацией в них меди.

3. Перколяционное выщелачивание сульфидной медной руды Актогайского месторождения

Исследования приводились по методике и на установке, описанных в разделе 1 данной главы.

При переработке сульфидных медных руд способами подземного или кучного, выбор растворителя играет важнейшую роль [23, 25, 28, 45, 120].

Для этих целей наиболее пригодна серная кислота. Преимуществами ее являются дешевизна, легкость регенерации, возможность получения на месторождении при окислении сульфидов. Однако при выщелачивании сульфидных медных руд растворы серной кислоты оказываются малоэффективными, что вызывает необходимость использования окисляющих реагентов. Изменяя электрохимический потенциал раствора, окислители способствуют более эффективному выщелачиванию меди.

У основного сульфидного минерала меди Актогайского месторождения - халькопирита - один из самых высоких потенциалов среди сульфидных минералов. Это позволяет предположить, что успешное выщелачивание сульфидных медных руд этого месторождения возможно с применением в качестве активаторов процесса таких добавок, которые бы значительно увеличили электрохимический потенциал растворителя.

Теоретические исследования, проведенные с мономинеральными халькопиритом и борнитом, показали положительную роль активаторов процессов: солей железа, алюминия и меди. Работы на сульфидной руде Актогайского месторождения [98]. проводились с использованием в качестве растворителя растворов серной кислоты с добавлением в различных концентрациях

солей алюминия, железа (III), меди, приготовленных из химически чистых реагентов и подтвердили правильность экспериментов.

Приготовленные растворы подавались в перколяторы, загруженные сульфидной рудой. Каждый растворитель использовался при орошении определенного перколятора. Контрольный перколятор орошался раствором серной кислоты без добавления окислителей. Концентрация солей меди, железа и алюминия изменялась в пределах от 0,05 до 5,0 г/дм³, серной кислоты, плотность орошения и пауза во всех опытах поддерживались одинаковыми - 5 г/дм³, 50 дм³/т, 2 сут. Результаты, приведенные в табл. 25, показывают, что добавки повышают извлечение меди и сокращают расход кислоты. При этом более высокие результаты достигаются при использовании серной кислоты с добавлением сульфата железа (III).

Определив положительное влияние солей меди, железа и алюминия на процесс выщелачивания сульфидной руды, дальнейшее исследование проводили с использованием растворов, содержащих смесь указанных ионов. При этом необходимо было определить их оптимальное соотношение в выщелачивающих растворах. Проведенные исследования показали, что наиболее высокие результаты достигаются также как и при выщелачивании халькопирита при соотношении концентрации ионов меди, железа и алюминия в пределах от 1:2:6 до 1:6:12 (табл. 26).

При соотношении ионов $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ больше, чем 1:2:6, ощущается нехватка сульфата железа (III) для окисления сульфидных минералов и алюминия для увеличения электропроводности и ускорения переноса продуктов реакции с поверхности минералов в раствор.

При соотношении ионов $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ меньше, чем 1:6:12, увеличивается растворение элементов пустой породы из-за избыточной концентрации ионов железа (III), происходит образование гидроксидных пленок на поверхности минералов, а

Таблица 25. Показатели выщелачивания сульфидной медной руды синтетическими серно кислыми растворами

Количество орошений	Содержание элементов, г/дм ³		
	0,05	0,5	5,0
Cu²⁺			
10	0,64/16,31	0,85/13,60	1,08/10,35
25	1,83/16,22	2,64/13,14	2,67/10,11
50	3,89/16,17	4,94/13,10	5,64/10,10
100	7,75/16,20	9,47/13,15	11,37/10,10
Al³⁺			
10	0,59/17,96	0,71/16,41	0,86/15,53
25	1,76/17,64	1,91/16,34	2,54/15,21
50	3,61/17,27	4,18/16,25	5,02/15,11
100	7,43/17,31	8,84/16,16	10,15/15,00
Fe³⁺			
10	0,77/15,74	1,18/12,00	1,78/9,85
25	1,94/15,66	3,14/11,75	3,95/9,71
50	4,13/15,42	7,43/11,61	8,41/9,43
100	8,54/15,31	14,91/11,50	16,94/9,37
H₂SO₄			
10	-	-	0,58/18,54
25	-	-	1,61/18,27
50	-	-	3,27/18,20
100	-	-	6,49/8,20

Примечание. Числитель - извлечение Cu, %; знаменатель - расход H₂SO₄, т/Т_{Cu}.

Таблица 26. Показатели выщелачивания сульфидной руды синтетическими растворами при различных соотношениях ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}

Количество орошений	1 : 2 : 6	1 : 4 : 8	1 : 6 : 12
5	0,97/7,1	0,84/7,3	1,10/7,0
10	2,15/6,7	1,98/7,0	2,34/6,6
25	5,23/6,5	4,98/6,7	5,77/6,4
50	10,57/6,6	9,76/6,5	11,12/6,4
100	20,64/6,4	19,34/6,5	21,54/6,4

Примечание. Числитель - извлечение Cu , %; знаменатель - расход H_2SO_4 , т/т $_{\text{Cu}}$.

также увеличивается вязкость растворов из-за высокой концентрации ионов алюминия [41], что, в свою очередь, снижает скорость диффузионных процессов.

Таким образом, полученные результаты подтверждают данные теоретических исследований, что оптимальными для сульфидных медных руд являются серно-кислые растворы, содержащие ионы меди, железа, алюминия в количественном соотношении 1: (2-6) : (6-12). Вместе с тем, необходимо отметить, что использование таких растворов в промышленных условиях потребует подготовки их в больших объемах и приведет к дополнительному расходу дорогостоящих реагентов. Наряду с этим, разработанная нами технология выщелачивания оксидных медных руд [27], заключающаяся в том, что выщелачивание ведут в три стадии при соотношении их продолжительности 1: (2-4) : (4-8), концентрации серной кислоты 1: (0,5-0,25) : (0,2-0,1) и паузе 0-4 дня, позволяет получать растворы после выщелачивания с постоянной концентрацией меди, железа и алюминия. Причем их соотношение соответствует оптимальному пределу.

Исходя из этого, дальнейшие исследования проводились с целью определения возможности совместной переработки оксидной и сульфидной медных руд способом перколяционного выщелачивания. При этом растворы от выщелачивания оксидной руды служили в качестве растворителя для сульфидной части руды.

При кучном выщелачивании орошение, как правило, проводится по участкам, причем площадь которых зависит от количества одновременно подаваемого раствора. В связи с тем, что практически невозможно обеспечить подачу растворов сразу на всю поверхность отвалов, орошение участков предусматривается в определенной последовательности, т.е. создается так называемая пауза в орошении. Кроме того, медь из сульфидных минералов при кучном выщелачивании достаточно полно извлекается только тогда, когда в растворах в необходимом количестве присутствуют окислители. Процессы окисления сульфидной руды кислородом воздуха значительно ускоряются, если руда предварительно увлажнялась, поэтому на практике периоды интенсивного выщелачивания чередуют с паузами в орошении [189, 192].

Изложенное выше предопределило интерес к изучению влияния продолжительности паузы в орошении на процесс выщелачивания сульфидной медной руды Актогайского месторождения. Орошение вели в трех перколяторах, с паузами от 0 до 4 сут. Плотность орошения во всех емкостях принималась $50 \text{ дм}^3/\text{т}$, а концентрация серной кислоты $3,4 \text{ г/дм}^3$. Из данных табл. 27 видно, что увеличение пауз в орошении с 0 до 2 сут вначале заметно улучшает показатели выщелачивания, а затем до - 4 сут приводит к ухудшению основных показателей процесса выщелачивания, т.е. снижается извлечение меди и растет расход кислоты.

Полученные результаты показали положительную роль пауз в орошении, в пределах 1 - 3 сут, когда ускоряются процессы окисления сульфидных минералов. Однако чрезмерное увеличение паузы, как указывалось в разделе 2, данной главы, оказы-

Таблица 27. Показатели выщелачивания сульфидной руды при различных паузах в орошении

Кол-во орошений	Объем раствора, см ³	Среднее содержание компонентов, г/дм ³		Извлечение меди, %	Расход кислоты, т/т _{cu}
		H ₂ SO ₄	Cu		
Пауза 0 суток					
10	300/200	3,4/2,1	0,20/0,30	0,97	12,1
20	300/290	3,4/2,2	0,35/0,50	1,93	11,6
30	300/290	3,4/2,0	0,35/0,50	2,98	11,7
40	300/290	3,4/2,0	0,40/0,55	4,07	11,8
Пауза 2 суток					
10	300/280	3,4/2,3	0,20/0,35	1,14	9,40
20	300/290	3,4/2,3	0,35/0,55	2,85	7,14
30	300/290	3,4/1,6	0,35/0,55	4,75	7,50
40	300/290	3,4/1,6	0,40/0,70	7,21	7,08
Пауза 4 суток					
10	300/280	3,4/1,8	0,20/0,30	0,95	15,1
20	300/285	3,4/1,7	0,35/0,50	1,97	14,9
30	300/285	3,4/1,7	0,35/0,50	3,00	14,9
40	300/285	3,4/1,6	0,40/0,55	4,11	14,9

Примечание. Числитель - объем раствора до выщелачивания, см³; знаменатель - после.

вает негативное воздействие на процесс выщелачивания, приводит к созданию в микротрещинах, порах и на поверхности минералов высокой концентрации солей, особенно железа, выпадающих в осадок, а это ведет к закупорке пор и пассивации поверхности [278, 290].

Низкое извлечение меди при нулевой паузе, по-видимому, связано с механизмом растворения сульфидных минералов. Как было показано, на границе раздела двух фаз, жидкой и твердой,

образуются промежуточные соединения в виде сульфидов и элементарной серы, которые покрывают поверхность минералов. Поэтому, когда орошение ведется без паузы, реагенты растворителя не успевают проникнуть вглубь минерала, а, в основном, расходуются на растворение пустой породы. Введение паузы увеличивает доступ реагента в рудное тело, что ускоряет окислительные процессы на поверхности минералов.

В результате растворитель проникает на поверхность и вглубь минерала и вступает с ним во взаимодействие.

Извлечение меди при различных паузах в орошении заметно снижается с увеличением продолжительности выщелачивания (рис. 44). Для условно нулевой паузы это происходит после

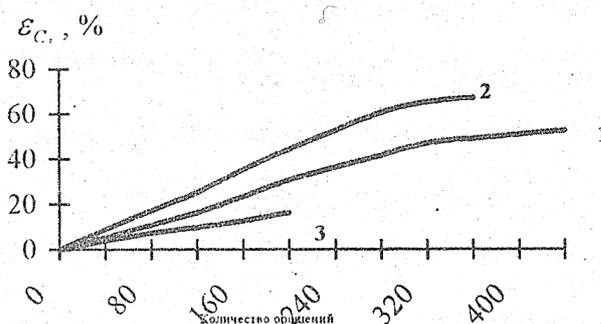


Рис. 44. Зависимость извлечения меди от продолжительности выщелачивания при различной продолжительности паузы в орошении, сут: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 4

300 сут выщелачивания, а при двухсуточной - после 900. При четырехсуточной паузе снижение скорости извлечения меди не наблюдалось, так как продолжительность выщелачивания ограничивалась 1000 сут, что соответствовало 200 орошениям при такой паузе. Полученные данные (рис. 44, кри-

вые 1 и 2) показывают, что в начальный период выщелачивание в основном происходит на поверхности минералов и скорость окисления сульфидных минералов обеспечивает переход меди в раствор. С уменьшением легкодоступной для растворителя поверхности минералов степень выщелачивания ϵ_c меди начинает

преимущественно контролироваться диффузией растворенной меди и промежуточных соединений из глубины куска руды.

Вышесказанное свидетельствует, что для ускорения процесса растворения меди из сульфидной руды после снижения скорости ее извлечения необходимо создавать условия для ускорения окисления сульфидных минералов и более полного их вскрытия, изменяя технологические параметры и режим выщелачивания.

Исходя из полученных результатов, за оптимальную продолжительность следует принять паузу 2-3 сут. При этом достигается довольно высокое извлечение меди при незначительном расходе кислоты.

Плотность орошения является одним из важнейших факторов кучного и подземного выщелачивания. Подавая большие объемы растворов на выщелачивание руды, можно обеспечить высокую плотность орошения и соответствующий валовый выход металла в единицу времени и, в конечном итоге, высокое извлечение. Поэтому создание высокой плотности орошения в общем случае желательно, но не всегда осуществимо по ряду причин. Основным препятствием при этом служат факторы экономического порядка: большой расход воды и значительные затраты электроэнергии для перекачки больших объемов орошающих растворов. В техническом отношении растворы, полученные при высокой плотности орошения, характеризуются сравнительно низкой концентрацией извлекаемых металлов, что затрудняет в дальнейшем их извлечение. Поддержание высокой плотности орошения более целесообразно при выщелачивании сравнительно богатых руд.

При изучении влияния плотности орошения на процесс выщелачивания сульфидных руд использовалось три перколятора, загруженных сульфидной рудой по 6 кг каждый, выщелачивание в которых велось при плотности орошения 25, 50, 100 $\text{дм}^3/\text{т}$. Как показывает опыт зарубежных предприятий, применяющих

геотехнологические методы извлечения меди, в таком диапазоне значений плотности орошения достигаются наиболее высокие экономические показатели процесса [192, 278]. Пауза в орошении для всех перколяторов составила 2 суток, концентрация серной кислоты - $3,4 \text{ г/дм}^3$.

Результаты этой серии исследований приведены в табл. 28. Как видно, с ростом плотности орошения увеличивается валовый выход меди и ее извлечение, но при этом одновременно повышается расход серной кислоты. Так, например, при плотности орошения $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ извлечение меди в раствор составило за 100 орошений 14,7 % при удельном расходе кислоты $5,6 \text{ т/т}$ меди. С увеличением плотности орошения до $100 \text{ дм}^3/\text{т}$ извлечение меди увеличивается до 24,61 %, при этом удельный расход кислоты повышается до $12,4 \text{ т/т}$ меди.

Увеличение степени извлечения меди с ростом плотности орошения связано с тем, что использование больших объемов снижает вязкость растворов и, в свою очередь, приводит к снижению диффузионного сопротивления на границе раздела фаз. Однако это приводит и к увеличению скорости растворения элементов пустой породы, о чем свидетельствует повышение расхода кислоты с ростом плотности орошения. Следует отметить, что средняя концентрация меди в растворах после выщелачивания уменьшается с ростом плотности орошения с $0,8$ при $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ до $0,45 \text{ г/дм}^3$ при -100 .

Низкая концентрация меди в продуктивном растворе не позволяет использовать для выщелачивания сульфидных медных руд Актогайского месторождения большие объемы растворов. Оптимальную плотность орошения необходимо поддерживать в пределах $25-50 \text{ дм}^3/\text{т}$, чтобы иметь в растворах после выщелачивания достаточную концентрацию меди, низкий расход кислоты и удовлетворительное извлечение при выщелачивании. Кроме того, очевидно, надо учитывать климатические условия и запасы

Таблица 28. Показатели выщелачивания сульфидной руды при различной плотности орошения

Количество орошений	Объем раствора, см ³	Среднее содержание компонентов, г/дм ³		Извлечение меди, %	Расход кислоты, т/т _{су}
		H ₂ SO ₄	Cu		
1	2	3	4	5	6
Плотность 25 дм ³ /т					
10	150/140	3,4/1,4	0,20/0,50	1,3	6,8
20	150/140	3,4/1,5	0,35/0,75	2,8	6,1
30	150/140	3,4/1,5	0,35/0,75	4,3	5,9
40	150/140	3,4/1,7	0,40/0,80	5,6	5,9
50	150/140	3,4/1,8	0,40/0,75	6,9	5,8
60	150/140	3,4/1,8	0,40/0,80	8,4	5,8
70	150/140	3,4/1,2	0,40/0,80	9,9	5,8
80	150/140	3,4/1,4	0,45/0,85	11,5	5,8
90	150/140	3,4/1,7	0,50/0,90	13,1	5,6
100	150/140	3,4/1,5	0,40/0,80	14,7	5,6
Плотность 50 дм ³ /т					
10	300/280	3,4/2,3	0,20/0,35	1,14	9,4
20	300/290	3,4/2,3	0,35/0,55	2,85	7,1
30	300/290	3,4/1,6	0,35/0,55	4,75	7,5
40	300/290	3,4/1,6	0,40/0,70	7,21	7,1
50	300/290	3,4/1,3	0,40/0,70	9,70	7,2
60	300/290	3,4/1,3	0,40/0,70	11,95	7,4
70	300/290	3,4/2,0	0,40/0,65	14,17	7,1
80	300/290	3,4/1,6	0,45/0,70	16,39	7,1
90	300/290	3,4/2,3	0,50/0,70	18,27	6,9
100	300/290	3,4/1,6	0,40/0,65	20,41	6,95
Плотность 100 дм ³ /т					
10	600/570	3,4/1,7	0,20/0,30	1,91	16,3
20	600/580	3,4/2,0	0,35/0,45	4,23	13,5
30	600/580	3,4/1,7	0,35/0,50	7,00	12,7
40	600/580	3,4/1,6	0,40/0,60	9,64	12,6
50	600/580	3,4/1,2	0,40/0,60	12,86	12,8

Продолжение табл. 28

1	2	3	4	5	6
60	600/580	3,4/2,0	0,40/0,55	15,23	12,8
70	600/580	3,4/2,0	0,40/0,55	17,55	12,5
80	600/580	3,4/1,7	0,45/0,60	19,84	12,6
90	600/580	3,4/2,0	0,50/0,65	22,27	12,4
100	600/580	3,4/2,0	0,40/0,55	24,61	12,4

Примечание. Числитель - объем раствора до выщелачивания, см³; знаменатель - после.

водных ресурсов на месторождении Актогай, расположенном в Центральном Казахстане.

Для изучения зависимости степени извлечения меди и расхода кислоты от концентрации серной кислоты в орошающем растворе сульфидную руду загружали в 4 перколятора по 6 кг в каждый. Орошающий раствор поступал после прохождения через оксидную часть руды. Концентрация H₂SO₄ в нем составила 3,4 г/дм³, меди - 0,4, железа - 0,8, алюминия - 1,2.

В первый перколятор выщелачивающий раствор поступал сразу после прохождения через оксидную часть руды, а перед подачей его на второй, третий и четвертый перколяторы - подкислялся до 6, 10,0; 15,0 г/дм³ H₂SO₄, соответственно. Плотность орошения для всех перколяторов составляла 50 дм³/т, пауза - 2 суток, что соответствовало оптимальным параметрам для окисленной части руды, взятым из опытных данных [46, 192].

Результаты исследований по изучению влияния концентрации серной кислоты представлены в табл. 29.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением концентрации кислоты в орошающем растворе, извлечение меди в раствор возрастает и при этом соответственно повышается концентрация меди в растворах после выщелачивания, но заметно увеличивается ее расход. Так, повышение кислотности растворов с 3,4 до 15,0 г/дм³ расход серной кислоты увеличивается.

Таблица 29. Показатели выщелачивания сульфидной руды при различной концентрации серной кислоты

Количество орошений	Объем раствора, см ³	Среднее содержание компонентов, г/дм ³		Извлечение меди, %	Расход к-ты, т/т _{сн}
		H ₂ SO ₄	Cu		
1	2	3	4	5	6
$C_{H_2SO_4} = 3,4 \text{ г/дм}^3$					
10	300/280	3,4/2,3	0,20/0,35	1,14	9,4
20	300/290	3,4/2,3	0,35/0,55	2,85	7,1
30	300/290	3,4/1,6	0,35/0,55	4,75	7,5
40	300/290	3,4/1,6	0,40/0,70	7,21	7,1
50	300/290	3,4/1,3	0,40/0,70	9,70	7,2
60	300/290	3,4/1,3	0,40/0,70	11,95	7,4
70	300/290	3,4/2,0	0,40/0,65	14,17	7,1
80	300/290	3,4/1,6	0,45/0,70	16,39	7,1
90	300/290	3,4/2,3	0,50/0,70	18,27	6,9
100	300/290	3,4/1,6	0,40/0,65	20,41	6,95
$C_{H_2SO_4} = 5,0 \text{ г/дм}^3$					
10	300/280	5,0/2,8	0,20/0,40	1,71	11,30
20	300/290	5,0/3,0	0,35/0,55	3,44	10,85
30	300/290	5,0/4,1	0,35/0,60	6,11	7,35
40	300/290	5,0/2,3	0,40/0,70	8,85	7,80
50	300/290	5,0/2,4	0,40/0,70	11,40	8,10
60	300/290	5,0/3,3	0,40/0,65	13,73	7,70
70	300/290	5,0/3,5	0,40/0,65	15,97	7,40
80	300/290	5,0/3,1	0,45/0,70	18,32	7,40
90	300/290	5,0/3,1	0,50/0,75	20,64	7,50
100	300/290	5,0/3,3	0,40/0,65	23,13	7,40
$C_{H_2SO_4} = 10,0 \text{ г/дм}^3$					
10	300/280	10,0/6,8	0,20/0,40	1,71	17,50
20	300/290	10,0/6,2	0,35/0,60	3,94	16,25
30	300/290	10,0/6,4	0,35/0,60	6,72	14,40
40	300/290	10,0/8,0	0,40/0,70	9,46	12,10
50	300/290	10,0/7,1	0,40/0,70	12,31	11,50
60	300/290	10,0/6,1	0,40/0,75	15,44	11,50

Продолжение табл. 29

1	2	3	4	5	6
70	300/290	10,0/6,8	0,40/0,70	18,23	11,30
80	300/290	10,0/7,1	0,45/0,75	21,09	11,36
90	300/290	10,0/6,6	0,50/0,85	24,19	11,10
100	300/290	10,0/5,7	0,40/0,75	27,31	11,20
$C_{H_2SO_4} = 15,0 \text{ г/дм}^3$					
10		15,0/7,6	0,20/0,48	2,60	27,5
20	300/290	15,0/9,1	0,35/0,60	5,10	24,3
30	300/290	15,0/8,3	0,35/0,65	7,67	24,6
40	300/290	15,0/12,3	0,40/0,65	9,84	21,1
50	300/290	15,0/10,1	0,40/0,70	12,71	20,2
60	300/290	15,0/12,2	0,40/0,75	15,83	17,6
70	300/290	15,0/9,3	0,40/0,75	18,95	17,4
80	300/290	15,0/8,0	0,45/0,80	22,13	18,0
90	300/290	15,0/9,7	0,50/0,90	25,68	17,4
100	300/290	15,0/8,6	0,40/0,80	29,14	17,4

Примечание. Числитель - объем раствора до выщелачивания, см^3 ; знаменатель - после.

соответственно, с 6,95 до 17,4 т/т извлеченной меди.

Таким образом, при повышении концентрации серной кислоты в орошающих растворах расход ее увеличивается значительно быстрее, чем достигаемый при этом рост извлечения меди. Это объясняется тем, что с повышением концентрации кислоты скорость растворения элементов пустой породы становится выше, чем скорость растворения меди. Очевидно значительная часть серной кислоты расходуется на растворение минералов пустой породы, в частности, карбонатов кальция, магния и силикатов железа, алюминия. Причем расход кислоты резко увеличивается при повышении ее концентрации больше $5,0 \text{ г/дм}^3$ (табл. 29).

Таким образом, показана нерентабельность увеличения кислотности более $2,5 - 5,0 \text{ г/дм}^3$ в связи с большим расходом серной кислоты и введением дополнительной операции по под-

кислению растворов после их прохождения через оксидную часть руды.

При определении оптимальных параметров процесса выщелачивания сульфидной руды использовались растворы, предварительно пропускавшиеся через оксидную руду. Было установлено положительное влияние ионов железа, алюминия и меди, переходящих в раствор из оксидной руды, высокие окислительные и электрохимические свойства которых интенсифицируют выщелачивание сульфидной руды. Тем не менее, учитывая, что содержание отдельных отвалов оксидной и сульфидной руды связано со значительными трудностями, затратой средств на формирование отвалов и энергоресурсов на прокачку больших объемов растворов, более перспективным выглядит совместное их выщелачивание в объединенном отвале. При этом необходимо установить оптимальное соотношение между их массами.

Для решения этой задачи в перколяторы загружались медные руды Актогайского месторождения в весовом соотношении оксидной части руды к сульфидной, равном 1:1, 1:2, 1:5, 1:10. Таким образом, чтобы выщелачивающий раствор сначала проходил через слой оксидной руды, а затем поступал на сульфидную. Выщелачивание вели раствором серной кислоты концентрацией 5,0 г/дм³, плотность орошения составляла 50 дм³/т, пауза между орошениями продолжалась двое сут.

Из результатов, приведенных на рис. 45 и в табл. 30, видно, что при изменении соотношения оксидной части руды к сульфидной от 1:1 до 1:5 показатели выщелачивания за 100 орошений снижаются незначительно. При этом, извлечение меди составляет 21,54 % при соотношении 1:5.

При дальнейшем увеличении сульфидной части до 1:10 извлечение меди заметно падает и составляет 15,88 %, что связано с нехваткой активаторов, переходящих из оксидной части руды. Учитывая полученные результаты, оптимальным принято соотношение 1:5. При практическом осуществлении процесса необ-

ходимо создать горно-технические условия, отвечающие найденным условиям.

После того, как на первом этапе исследований были получены данные по влиянию концентрации кислоты, плотности орошения, соотношения оксидной части руды к сульфидной, продолжительности паузы в орошении на процесс выщелачивания сульфидной руды, поставлены длительные опыты при оптимальных условиях выщелачивания.



Рис. 45. Извлечение меди (1) и расход серной кислоты (2) в зависимости от соотношения оксидной и сульфидной частей руды

На этом этапе также проводили выщелачивание в контрольном перколяторе, который загружался только сульфидной рудой. Режим выщелачивания на этом перколяторе соответствовал оптимальным данным, полученным на первом этапе исследований: раствор серной кислоты 5,0 г/дм³.

Результаты табл. 31, показали не-

обходимость использования окислителей для успешного ведения процесса. Так, при совместном выщелачивании оксидной и сульфидной руды Актогайского месторождения раствора, содержащим, г/дм³: H₂SO₄ 3,5; Cu²⁺ 0,8 - ,1,0; Fe³⁺ 1,6 - 2,5; Al₂O₃ 2,5 - 6,0 извлечение меди за 300 орошений составило почти 65 %, а при выщелачивании сульфидной руды в контрольном перколяторе за это же количество орошений - 20,4 %. Величина расхода серной

Таблица 30. Показатели выщелачивания сульфидной руды в зависимости от соотношения оксидной и сульфидной частей

Количество орошений	Соотношение оксидной руды к сульфидной, масс. %			
	1:1	1:2	1:5	1:10
10	1,94/9,10	1,87/9,20	1,14/9,40	1,03/10,30
20	4,27/7,40	4,16/7,40	2,85/7,15	2,71/9,45
30	6,44/7,30	6,27/7,30	4,75/7,50	4,18/9,40
40	8,59/6,60	8,43/6,95	7,20/7,10	5,97/9,30
50	10,65/6,55	10,51/6,90	9,70/7,20	8,00/9,30
60	12,81/6,65	12,73/6,75	11,95/7,40	9,57/9,45
70	15,22/6,40	14,87/6,65	14,17/7,10	11,04/9,50
80	17,37/6,45	16,96/6,75	16,39/7,10	12,64/9,50
90	19,42/6,40	19,00/6,65	18,25/6,90	14,22/9,40
100	21,54/6,40	21,11/6,70	20,41/6,95	15,88/9,40

Примечание. Числитель - извлечение меди, %; знаменатель - расход кислоты, т/т меди.

кислоты в контрольном перколяторе составила 18,61 т/т меди, что значительно превышает показатели совместного выщелачивания оксидной и сульфидной руд - 7,41 т/т меди.

Необходимо отметить, что после извлечения из сульфидной руды 60-65 % меди скорость выщелачивания заметно снизилась. Это объясняется тем, что медь практически полностью выщелачивается к этому периоду с поверхности трещин, пор сульфидных минералов, и процесс начинает контролироваться выщелачиванием меди из глубины минералов. Поэтому после извлечения 65 % меди продолжительность паузы между орошениями увеличивалась до 4 сут (табл. 31), что позволило создать условия для более полного вскрытия сульфидных минералов меди и их окисления. Увеличение паузы на заключительном этапе выщела-

Таблица 31. Показатели выщелачивания сульфидной руды в зависимости от длительности опытов

Количество орошений	Извлечение меди, %	Расход кислоты, т/т _{сд}	Извлечение меди, %	Расход кислоты, т/т _{сд}
	Контрольный перколятор		Опытный перколятор	
1	2	3	4	5
Пауза 2 суток				
10	0,59	19,10	1,88	7,50
20	1,21	18,80	4,17	7,15
30	1,87	18,75	6,31	7,45
40	2,54	18,60	8,54	7,20
50	3,12	18,60	10,70	7,20
60	3,75	18,55	12,90	6,90
70	4,38	18,60	15,14	7,20
80	4,99	18,50	17,25	7,10
90	5,62	18,45	19,41	7,40
100	6,35	18,35	21,63	7,35
110	6,94	18,40	23,85	7,35
120	7,63	18,45	25,94	7,30
130	8,05	18,60	27,97	7,50
140	8,69	18,60	30,19	7,20
150	9,41	18,40	32,64	7,45
160	10,22	18,40	34,80	7,50
170	10,93	18,45	36,97	7,45
180	11,64	18,50	39,40	7,45
190	12,34	18,60	41,24	7,60
200	13,06	18,50	43,56	7,40
210	13,81	18,45	45,61	7,40
220	14,54	18,55	47,92	7,50
230	15,21	18,50	50,10	7,35
240	15,98	18,50	52,16	7,45
250	16,73	18,50	54,34	7,40
260	16,42	18,60	56,47	7,45
270	18,13	18,60	58,74	7,45
280	19,04	18,60	61,12	7,45
300	20,46	18,61	65,18	7,41

Продолжение табл. 31

1	2	3	4	5
Пауза 4 суток				
310	21,23	18,62	65,13	8,10
320	22,12	18,24	66,94	7,65
330	23,85	17,91	67,85	7,50
340	24,61	18,16	69,56	7,35
350	26,19	18,47	71,28	7,41
360	28,00	18,23	73,10	7,61
370	29,16	18,06	75,06	7,48
380	30,85	18,14	76,94	7,59
390	32,19	18,19	78,19	7,93
400	33,64	18,11	79,56	7,42

чивания повысило извлечение меди за одно орошение практически до того же уровня, как и в начальный период.

Таким образом, установлено, что выщелачивание сульфидной медной руды Актогайского месторождения может быть успешно осуществлено с использованием раствора после выщелачивания руды оксидной зоны того же месторождения, содержащего ионы меди, железа (III), алюминия. Плотность орошения предложено поддерживать на уровне 25-50 $\text{дм}^3/\text{г}$, концентрацию кислоты - 2,5-5,0 $\text{г}/\text{дм}^3$, а паузу в орошении в интервале от 2 до 4 сут.

Полученные результаты по оптимальному режиму выщелачивания выданы в качестве исходных данных для проведения опытно-промышленных испытаний.

Основным методом извлечения Од из раствора после кучного (перколяционного) выщелачивания на действующих предприятиях является цементация меди железом [7, 167, 227]. При проведении исследований в замкнутом цикле принята схема выщелачивание - цементация с возвратом растворов после цементации в голову процесса. Опыты проводились на одном из перколяторов, где испытывался установленный оптимальный режим выщелачивания: концентрация H_2SO_4 3,4 $\text{г}/\text{дм}^3$, плотность орошения

50 дм³/т, пауза 2 сут, соотношение оксидной части руды к сульфидной- 1:5.

Выщелачивающий раствор подавали в перколятор и после прохождения его через массу руды собирали в сборную емкость, а затем направляли на цементацию. Растворы после выщелачивания содержали, г/дм³: H₂SO₄ 1,8-2,5; Cu 0,7-1,2; Fe 1,5-3,0; Al 3,0- 5,0. Обезмеженный после цементации раствор корректировался по кислотности и возвращался на выщелачивание.

Необходимо отметить, что в растворах происходит определенное накопление трехвалентного железа. Причиной этого процесса, вероятно, является естественное окисление железа (II), переходящего при цементации в раствор в виде Fe(III).

Так извлечение меди при использовании для выщелачивания оборотных растворов за 100 орошений заметно снижается и составляет 19,6, цементация 76,4 %, расход H₂SO₄ т/т меди - 10,4, железа - 2,1, тогда как за такое же количество орошений свежими растворами извлечение меди составило 23,85 % (табл. 31), что, очевидно, связано с накоплением примесей, которое приводит к нарушению оптимального соотношения окислителей.

После цементации остаточная концентрация меди составила от 0,1 до 0,25 г/дм³ при ее исходной концентрации 0,7-1,2 г/дм³.

Несколько повышенный расход железа 2,1 т на 1 тонну извлеченной меди (обычно 1,6-1,8 т/т) и невысокое извлечение при цементации объясняется незначительным содержанием меди в растворах после выщелачивания и присутствием трехвалентного железа, являющегося активным растворителем для цементной меди и металлического железа. Несмотря на указанные недостатки, показана принципиальная возможность применения схемы выщелачивание - цементация для переработки сульфидных руд Актогайского месторождения, но при этом необходим контроль за составом оборотных растворов и своевременный их вывод.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показали целесообразность совместной переработки оксидных и сульфидных медных руд. При этом растворы от выщелачивания оксидной части руды могут быть использованы в качестве растворителя для сульфидной. Оптимальное соотношение оксидной части руды к сульфидной - 1:5.

Определен технологический режим выщелачивания, при котором достигается высокое извлечение меди и незначительный расход кислоты: плотность орошения - 25-50 дм³/т, концентрация серной кислоты- 2,5-5,0 г/дм³, пауза - 2-4 сут.

Установлено, что медь из растворов после выщелачивания может быть достаточно полно извлечена методом цементации.

Полученные данные использованы в качестве исходных для проведения опытно-промышленных испытаний и выдачи технологического регламента на проектирование участка кучного выщелачивания руды Актогайского месторождения.

4. Перколяционное выщелачивание медных руд Айдарлинского месторождения

Проведенные физико-химические исследования растворения медных минералов, покрытых опаловидной пленкой, показали, что скорость их растворения в серно-кислых растворах низка и повышается в 2-3 раза в присутствии хлорида натрия [19, 47].

Перколяционное выщелачивание руд Айдарлинского месторождения проводилось в два этапа по методике, аналогичной для руд Актогайского месторождения. На первом - изучалось влияние концентрации серной кислоты на скорость извлечения меди из руды без вывода головных растворов при плотности орошения 50 дм³/т руды.

За 40 дней орошения без пауз извлечение меди составило: при концентрации серной кислоты 5,0 г/дм³- 0,5 %; 10,0- 1,38 %; 15,0- 3,5 %. При этом расход ее растет значительно быстрее, че

извлечение меди, составляя соответственно 30, 20 и 25 т на тонну извлеченной меди.

Таким образом, в данных условиях выщелачивание вести нерентабельно вследствие высокого расхода серной кислоты. Микроскопический анализ руды показал наличие в ней ассоциации кальцита с малахитом и хризокolloй, а также плотной силикатной плёнки на оксидных минералах меди. Это приводит к повышенному расходу кислоты на растворение кальцита, а также образованию коллоидной пленки кремнекислоты. Последняя, ограничивая доступ кислоты к медным минералам, снижает скорость их растворения.

Для изучения влияния хлорида натрия на процесс перколяционного выщелачивания руда предварительно насыщалась раствором хлорида натрия. После этого проводилось выщелачивание меди из руды раствором хлорида натрия, содержащим серную кислоту, при тех же условиях, как и в случае отсутствия хлорида натрия. Данные, характеризующие второй этап перколяционного выщелачивания, следующие: извлечение меди в раствор составило при содержании кислоты соответственно г/дм³: 5,0 - 4,79 %; 10,0 - 11,0 %; 15,0 - 38,8 %. Расход кислоты составил, соответственно: 29, 25,4 и 24 т на тонну меди.

Отсюда видно, что и в случае применения хлорида натрия расход кислоты еще достаточно высок, но при этом извлечение меди, в раствор, по сравнению с выщелачиванием серно-кислотными растворами, возрастает в 8-10 раз.

В следующем этапе опытов изучено влияние паузы в орошении на процесс выщелачивания руды. При проведении их замечено, что кристаллизация хлорида натрия при высыхании минерала протекает на поверхности куска неравномерно. Микроскопическим анализом определено, что при высыхании раствора в процессе паузы кристаллизация хлорида натрия происходит и на пустой породе (рис. 46).

Таким образом, введение паузы в орошении после насыщения руды хлоридом натрия должно способствовать созданию условий для кристаллизации NaCl на элементах пустой породы, что, в свою очередь, позволяет создать своеобразный экран, препятствующий взаимодействию серной кислоты с минералами пустой породы.

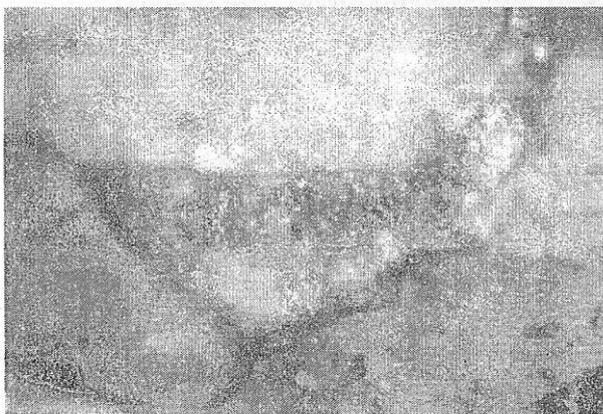


Рис. 46. Рудные минералы, покрытые кристаллами хлорида натрия; после обработки NaCl+H₂SO₄. Свет отраженный, увел.200^x.

При изучении влияния паузы на процесс выщелачивания приняты следующие условия: концентрация H₂SO₄ - 10 г/дм³, плотность орошения - 50 дм³/т. Пауза в орошении изменялась в интервале 1-6 сут.

Анализируя результаты исследований (рис. 47), можно видеть, что при паузе в орошении одни сут-

ки извлечение меди наиболее высокое и составляет 1,45 - 1,48 %. Далее с увеличением продолжительности пауз от 2 до 4 суток извлечение меди снижается до 1,1- 0,97 %. При росте паузы до 6 сут извлечение за одно орошение повышается незначительно - до 1,09. Расход кислоты при паузе в одни сут - 12,5 т на тонну меди, далее он снижается до 9,9 т и при паузе в шесть суток снова возрастает до 13,5 т на тонну меди. Исходя из полученных результатов, следует принять оптимальную паузу в двое суток. В этом случае сохраняется достаточно высокое извлечение меди 1,1 % по сравнению с односуточной односуточной паузой, и расход

серной кислоты падает в 1,3 раза. Все показатели при паузе в двое сут также, в целом, лучше, чем при четырех- и шестисуточных паузах.

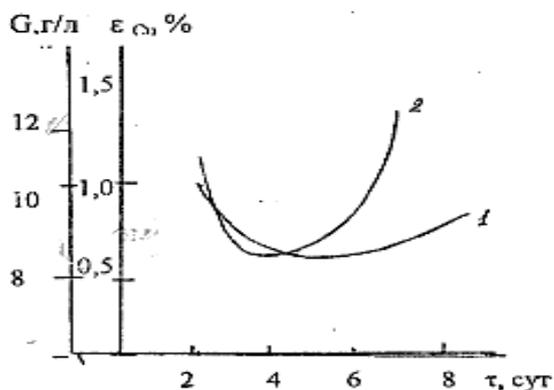


Рис. 47. Влияние паузы в орошении на извлечение меди (1) и расход кислоты (2) за одно орошение при выщелачивании руды.

При изучении влияния кислотности раствора (рис. 48) концентрация кислоты изменялась в пределах от 2,5 до 15 г/дм³ при паузе в орошении двое сут. При выщелачивании без оборота головных растворов было замечено, что концентрация меди в растворе повышается 1 г/дм³, поэтому в дальнейшем проводились опыты с вы-

водом головных растворов.

При изучении влияния концентрации кислоты на процесс выщелачивания получены результаты, показывающие, что с увеличением концентрации серной кислоты в растворе от 2,5 до 15 г/дм³ извлечение меди возрастает. В пределах изменения концентрации H₂SO₄ от 2,5 до 5 г/дм³ извлечение меди в раствор повышается от 0,15 до 0,8 % за цикл орошения.

Из данных рис. 48 видно, что при возрастании концентрации кислоты в орошающем растворе от 2,5 до 15 г/дм³ наблюдается закономерное увеличение извлечения меди в раствор. При этом одновременно возрастает расход серной кислоты на тонну извлеченной меди. Так, например, при концентрации в растворе серной кислоты, г/дм³: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0, извлечение меди в рас-

твор составляет, соответственно, %: 0,22; 0,8; 1,8 и 2,8. Расход серной кислоты составляет, соответственно, т/т меди: 2,2; 5,3; 11,5; 19,8.

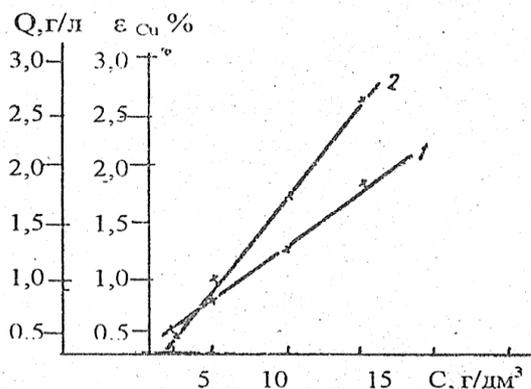


Рис. 48: Влияние концентрации кислоты на извлечение меди за одно орошение (1) и расход серной кислоты (2)

На основании этих данных нельзя сделать однозначного вывода о том, что экономически более приемлемо - выщелачивание при пониженной концентрации H_2SO_4 (2,5 г/дм³) и при низком расходе (2,2 т/т извлекаемой меди), или при высокой концентрации H_2SO_4 (15 г/дм³) и высоком расходе H_2SO_4

(19,8 т/т меди).

Результаты исследования по влиянию плотности орошения на процесс выщелачивания меди из руды (рис. 49) раствором серной кислоты с концентрацией 10 г/дм³, при плотности орошения 25 дм³/т показали, что извлечение меди в раствор составляет до 1,35 % за цикл орошения. При повышении плотности орошения от 50 до 100 дм³/т извлечение составляет соответственно, 1,57 и 2,11 %. Расход кислоты для данных плотностей орошения составляет соответственно, т/т меди: 10,1; 12,5 и 18,0 т/т извлеченной меди. По данным проведенных экспериментов можно отметить, что лучшие результаты получены при плотности орошения 25 дм³/т

Таким образом, проведенные укрупненно – лабораторные

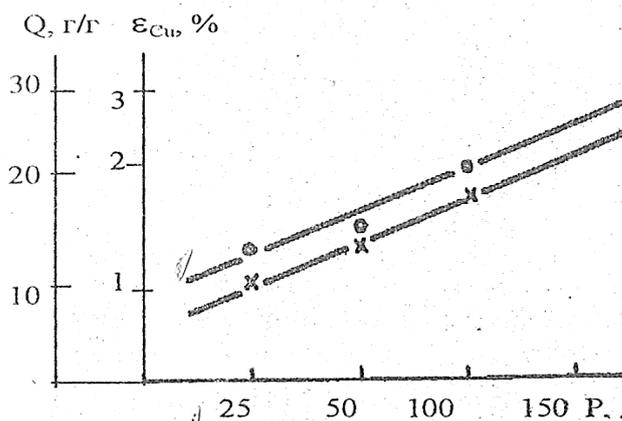


Рис. 49. Влияние плотности орошения влечение меди (1) и расход кислоты (2) выщелачивании руды

исследования показывают, что кучное выщелачивание оксидной айдарлинской руды следует проводить раствором серной кислоты в присутствии хлорида натрия, при плотности орошения 20-30 дм³/т руды, концентрации кислоты 2,5-10 г/дм³ и паузе в орошении двое сут. Цементация меди из сульфатно-хлоридных растворов с высо-

кой концентрацией хлорида натрия затруднена. Поэтому для извлечения меди из растворов после выщелачивания айдарлинской руды, в отличие от актогайской, разработана экстракционная технология извлечения меди экстрагентом АБФ, описанная более подробно в главе 4.

5. Физико-химические исследования продуктов перколяционного выщелачивания руды

В процессах кучного выщелачивания медных и золотосодержащих руд в раствор, наряду с медью и золотом, переходят и другие составляющие компоненты руды в виде различных ионов. Часто сила межмолекулярного взаимодействия, наряду с другими факторами, оказывает значительное влияние на степень выщелачивания меди, поскольку наличие ионов в растворе определяет поверхностную активность и скорость диффузии растворенных частиц. В процессе цементации меди вышеприведенные факторы

имеют важное значение. Для оценки межмолекулярного взаимодействия и структуры растворенных и твердых частиц проведены ИК- спектроскопические исследования модельных и технологических растворов и изучены их электропроводность, вязкость, плотность [41].

Полученные результаты свидетельствуют, что по мере добавления примесей в раствор серной кислоты существенно изменяется электропроводность, а плотность и вязкость - незначительно (табл. 32).

Анализ полученных данных показывает, что удельная электропроводность наиболее высокая у серно-кислых растворов, содержащих алюминий, а самая низкая - магний. Вследствие этого, наличие алюминия в растворе, содержащем медь и железо, значительно повышает, а - магний, наоборот, снижает удельную электропроводность. Самую высокую удельную электропроводность имеет раствор после выщелачивания руды с оборотом головных и немного ниже электропроводность растворов выщелачивания с оборотом хвостовых растворов. Самую низкую электропроводность имеют растворы после выщелачивания с постоянным их выводом, где содержание примесей очень низкое.

Таблица 32. Вязкость, плотность и удельная электропроводность растворов

Состав и концентрация компонентов, г/дм ³					ρ, г/см ³	η, г/(см·с)	λ, Ом/см
Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺			
1	2	3	4	5	6	7	8
Модельные							
2,5	-	-	-	-	1,0000	1,2109	0,3033
-	1,5	-	-	-	1,0050	0,9736	0,3809
-	-	1,5	-	-	1,0050	0,9646	0,4092
-	-	-	1,0	-	1,0020	1,1325	0,6349
-	-	-	-	3,5	1,0200	1,0522	0,9877
2,5	-	1,5	-	-	1,0400	1,0040	0,6700
2,5	-	-	1,0	-	1,0050	0,9375	0,4585

Продолжение таблицы 32

1	2	3	4	5	6	7	8
-	-	1,5	1,0	-	1,0070	0,9484	0,5644
2,5	-	-	-	3,5	1,0180	0,9600	0,8800
-	-	1,5	-	3,5	1,0260	0,9800	1,2000
-	-	-	1,0	3,5	1,0230	0,9727	0,8462
2,5	-	1,5	1,0	-	1,0030	1,0680	0,5926
2,5	-	-	1,0	3,5	1,0027	1,0686	1,4110
-	-	1,5	1,0	3,5	1,0026	1,0767	1,4815
2,5	-	1,5	1,0	3,5	1,0027	1,0778	1,6379
2,5	1,5	-	-	3,5	1,0250	1,0665	1,3000
2,5	1,5	1,5	-	3,5	1,0350	1,1050	1,4000
Технологические							
Оборотные							
2,5	0,2	1,5	1,0	3,5	1,1150	1,1100	2,0300
Хвостовые							
2,5	0,2	1,5	1,2	3,5	1,1130	1,1080	1,9000
С постоянным выводом из оборота							
0,9	0,1	0,3	1,3	0,1	1,0100	1,0400	0,6600

На основании полученных данных можно предположить, что увеличению удельной электропроводности в значительной степени способствует присутствие ионов алюминия. Поэтому при цементации меди железом присутствие алюминия способствует улучшению показателей процесса.

ИК-спектры исходной руды и твердых остатков после перколяционного выщелачивания

На рис. 50 приведены спектры твердых остатков после выщелачивания (кривые 6 и 7) и исходной руды (кривая 5). Общий вид их аналогичен спектру природной яшмы (кривая 4), состоящей в основном из халцедона и кварца. Сопоставление ИК- спектров этих пород (кривые 1 и 2) со спектром яшмы показывает, что у нее имеется набор полос 430, 535, 595 и 652 между 700,

800, 1010 и 1055 cm^{-1} , которые по положению, относительной интенсивности и форме наиболее близко соответствуют спектру олигоклаза (кривая 3). Олигоклаз относится к каркасным безводным алюмосиликатам - полевым шпатам группы плагиоклаза,

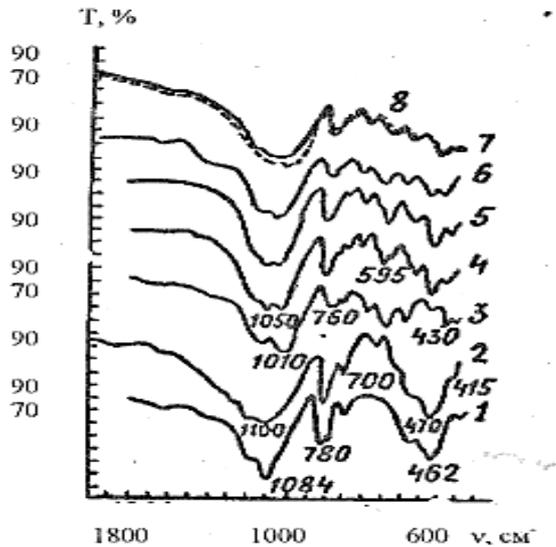


Рис. 50. ИК-спектры твердых фаз: 1 - кварца; 2 - природного халцедона; 3 - олигоклаза; 4 - яшмы; руды: 5 - исходной, 6 - после выщелачивания свежим раствором, 7 - хвостовыми, 8 - оборотными

изоморфной смеси альбита и анорита. Возможно, в состав

Установлено, что в процессе выщелачивания заметно уменьшается содержание кристаллического кварца. Так как кремнезем в оборотных растворах существенно не накапливается, то в твердой фазе можно ожидать одновременно с убылью кварца также прибавления новообразованных силикатных фаз. Для выявления последних были получены компенсационные спектры

рассматриваемого образу яшмы, а так же в руд входят и другие шпатов, Однако по ИК-спектрам анализ смесей полевых шпатов, особенно одной группы, из-за наложения полос весьма затруднен или вообще невозможен. Таким образом спектрокопически яшма, а так же исходная руда воспринимаются как смесь трех минералов: кварца, олигоклаза, халцедона. Спектры исходной руды и остатков после выщелачивания аналогичны.

выщелоченных руд относительно исходных (кривая 8), характеризующие совокупность полевошпатовой и кремнеземовой фаз. Они подобны приведенной здесь кривой 5 исходной руды в области ниже 900 см^{-1} . У кривых 8 имеются новые максимумы 970 и 990 см^{-1} , которые могут принадлежать новообразованным силикатам или алюмосиликатам. Вполне возможно перекрытие их с полосами полевошпатовой и кремнеземовой фаз.

В спектрах руд после выщелачивания интенсивность всех полос поглощения существенно ниже, чем у исходных, то есть выщелачивание приводит к сглаживанию кривой поглощения, что является признаком аморфизации структуры, которая у минералов пустой породы руды происходит в большей степени при ее выщелачивании с оборотом хвостовых растворов, чем при проведении процесса постоянно свежими растворами. Таким образом хвостовые растворы более активно взаимодействуют с пустой породой, чем свежие. Этим и объясняется увеличение расхода серной кислоты при выщелачивании руды хвостовыми растворами, а также необходимость вывода части последних на регенерацию.

ИК-спектроскопическое изучение растворов

ИК-спектры растворов (интегральные и дифференциальные) измерены на основе методики унифицированных по стандартному пропусканию капиллярных слоев, разработанной и широко используемой в Институте металлургии и обогащения МН- АН РК [111, 112]. Впервые способ применен для исследования указанных синтетических растворов на корректность закону Ламберта-Бугера-Беера [137]. Оптическая плотность поглощения вещества в растворе пропорциональна его концентрации "с" и толщине кюветы "l":

$$D_v = -\lg T = E_m \cdot c \cdot l \quad (30)$$

где D_v - оптическая плотность поглощения, l - толщина кюветы, E_m - коэффициент молярной экстинкции (константа поглощающей атомной группировки); T - пропускание.

Для многокомпонентных растворов оптическая плотность раствора D_v аддитивно складывается из оптических плотностей его компонентов:

$$D_v = \sum_i D_{vi} \quad (31)$$

Отклонения от соотношений (30) и (31) могут вызываться межмолекулярными или межмолекулярными взаимодействиями в растворе и позволяют судить о характере взаимодействий, что и входило в нашу задачу.

На рис. 51 (кривые 1 и 2) представлены ИК-спектры технологических растворов с высокой и низкой проводимостью вместе с синтетическим аналогом первого по содержанию Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и Al^{3+} (кривая 3).

Кривые 1 и 3 несколько отличаются по уровню компенсации полос водной среды, у кривой 1 не отмечено, у кривой 3 это полосы 1660 и 3450 см^{-1} . В остальном спектры 1 и 3 аналогичны. В области $2200-3800 \text{ см}^{-1}$ валентных частот гидроксила ν (ОН) у обеих кривых 1 и 3 имеется три широких максимума поглощения 2500 , 3000 , 3430 см^{-1} , таких как в спектре чистого раствора сульфата алюминия (кривая 4).

Таким образом, характер спектра в указанной области у раствора с высокой проводимостью и его синтетического аналога определяется присутствием в растворе ионов алюминия. Это еще раз подтверждает сделанный нами ранее вывод, что ионы алюминия повышают электропроводность растворов после выщелачивания руды.

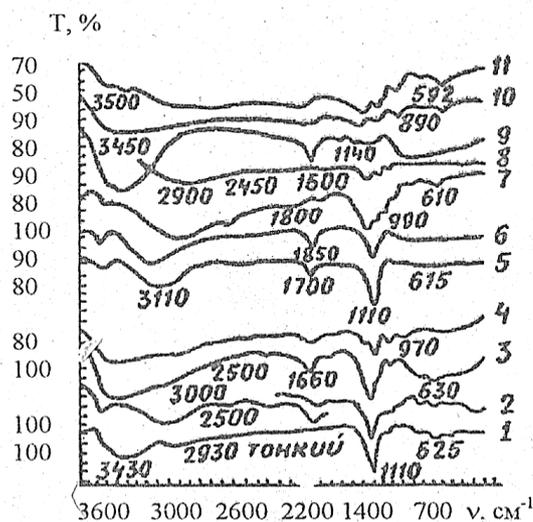


Рис. 51. ИК-спектры растворов: 1-хвостовы (оборотных); 2-после одного орошения; 3-мгдельных; 4 -сульфата алюминия; 5-сульфат магния; 6- сульфата меди; 7-9-сульфатов железа; 10,11-серной кислоты

Полосы у 3000, 2500 cm^{-1} в работе [127] считаются признаком локализованных ионов гидроксония H_3O^+ , которые образуются в растворах солей многозарядных катионов, таких, как Al^{3+} , Fe^{3+} , обладающих высокой протолитической способностью. В спектрах 7 и 8 растворов чистого сульфата Fe^{3+} к гидроксонию можно отнести близкие полосы

2900 и 2450 cm^{-1} . У кислотных растворов, в отличие от упомянутых солевых, протон гидроксония не локализуется, а мигрирует от молекулы к молекуле воды. Гидроксоний обуславливает в спектре раствора серной кислоты полосы 2900 и 1790 cm^{-1} (рис. 51, кривая 1).

Полученные данные позволяют сделать вывод: повидимому, вышеуказанное увеличение электропроводности растворов связано с локализацией иона гидроксония, который является переносчиком заряда. Качественно иной характер спектра в этой области у раствора с низкой проводимостью - кривая 2 близка по форме кривой 5 раствора чистого сульфата меди, а также сульфата магния (кривая 6). Интенсивность полосы сульфат-иона у 1110 cm^{-1} совпадает в пределах 5 % отклонения у рас-

творя с высокой проводимостью и его синтетического аналога (кривые 1 и 3) и на 40 % выше, чем у раствора с низкой проводимостью (кривая 2). Таким образом, ИК-спектр является показателем состояния раствора и может использоваться при проведении исследований и для контроля процесса выщелачивания. Различия состава, приводящее к неодинаковой электропроводности и активности технологических растворов, находит вполне определенное выражение в ИК-спектрах. А именно, в сглаживании кривой поглощения в спектрах руды после выщелачивания при активном взаимодействии растворов с пустой породой, появлении при этом в спектрах растворов трех широких максимумов поглощения у 2500, 3000 и 3430 см⁻¹ таких, как в спектре чистого раствора сульфата алюминия, а также в значительном увеличении полосы у сульфат-иона при повышении содержания последних ионов в растворе.

Проявление природы катионов в спектре растворов изучено по их влиянию на спектр (частоты и интенсивности) сульфат-иона. Рассмотрим вначале частотную характеристику спектра сульфат-иона в растворах с различными катионами. При этом ограничимся областью валентных частот 900-1300 см⁻¹ [137]. У сульфат-иона правильной тетраэдрической симметрии в ИК-спектре правилами отбора [137] разрешена одна валентная частота трижды вырожденного колебания $V_3 (F_2)$, обычно проявляющаяся вблизи 1110 см⁻¹.

При понижении симметрии иона максимальное число ожидаемых валентных полос равно четырем, три из которых образуются в результате расщепления колебания V_3 и одна - вследствие активизации запрещенного в ИК-поглощения при правильной тетраэдрической симметрии полносимметричного колебания $V_1 (A_1)$. Если учесть, что полоса 965-975 см⁻¹ обусловлена аквакомплексами алюминия (полоса $\delta AlOH$) в спектрах растворов, содержащих алюминий, то в области валентных частот сульфатогруппы в спектрах растворов магния, алюминия, меди отмечает-

ся одна интенсивная полоса у 1110 см^{-1} (рис. 52), соответствующая $\nu_3(\text{F}_2)$ колебанию свободных сульфатогрупп, образующихся при полной диссоциации соли в растворе. У растворов сульфата железа (III) во всем диапазоне исследованных концентраций от насыщения до предела чувствительности поглощение сульфато- группы представлено 5-3 пиками (рис. 51, кривые 7-9), что свидетельствует о сохранении между анионом и катионом сильной связи координационного типа, которая и вызывает понижение симметрии аниона, проявляющееся в его спектре.

Таким образом, сульфат железа (III) находится в растворах в ассоциированном состоянии в отличие от сульфатов магния, алюминия и меди. Это состояние сохраняется и в многокомпонентных растворах, что установлено съемками дифференциальных спектров растворов с железом относительно соответствующих по составу растворов без него.

Концентрационная зависимость интенсивности аналитической полосы сульфатогруппы (рис. 52.) представляет собой кривую, определяемую законом Ламберта-Беера. Растворы резко подразделяются на две группы высоких и низких значений I SO_4^{2-} . Наиболее низкие значения имеют растворы с Fe, MgFe, FeCu и FeCuMg без алюминия (кривые 1' и 2'). Несколько выше идут кривые 1 и 2 растворов без Fe и Al с Cu и Mg. Наиболее высоко- лежащие кривые 3 и 4 образуют растворы с алюминием. Присутствие в них также железа приводит к некоторому опусканию точек (рис. 52, кривая 5), например, для растворов AlMgFe и AlFeCu. Таким образом, для исследованных растворов, помимо концентрационной зависимости I SO_4^{2-} , наблюдается также связь данной величины с природой катионов.

Молярный коэффициент экстинкции $E_m \text{SO}_4^{2-}$ не является константой сульфатогруппы, как положено по закону Ламберта- Бера. На рис. 53 виден общий спад этой величины с ростом концентрации сульфат-ионов в растворе. Концентрационной зависи-

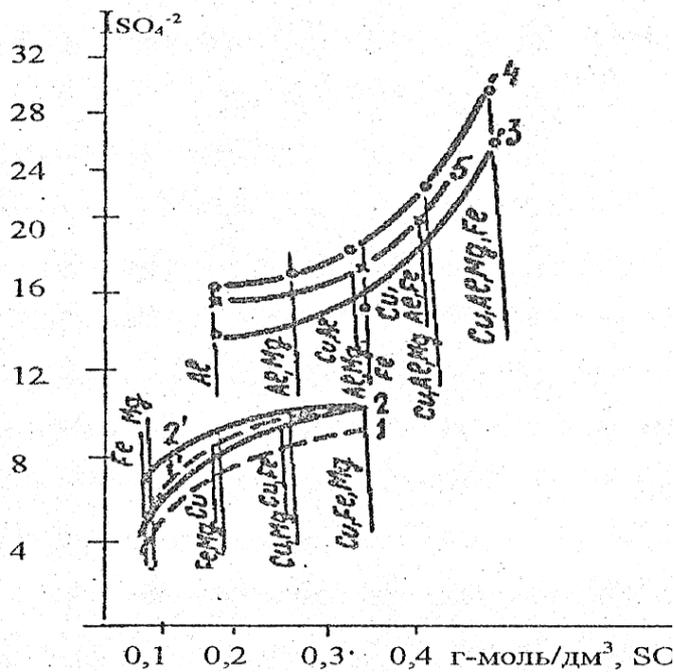


Рис. 52. Зависимость интенсивности максимума полосы сульфат-иона 1110 см^{-1} от концентрации SO_4^{2-} в интегральных (кривые 1, 1'), комбинационных спектрах (кривые 2, 2' и 5) синтетических сульфатных растворов

фата железа в растворе.

Анализ интенсивностей $I \text{SO}_4^{2-}$ свидетельствует о наличии катионно-анионных взаимодействий. Поскольку последние проявляются через электрооптику колебаний, можно заключить, что за них ответственны межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы, определяемые теми же свойствами молекул (дипольный момент, поляризуемость, потенциал ионизации), которые фигурируют в их электрооптическом поведении [56].

мостью объясняется также расхождение экспериментальных (1,2) и расчетных (3,4) кривых. Очевидны зависимость $E_m \text{SO}_4^{2-}$ от природы катионов: высокие значения $E_m \text{SO}_4^{2-}$ - у растворов, содержащих ионы алюминия (кривые 2,4), низкие - без них (кривые 1,3). Значение $E_m \text{SO}_4^{2-}$ для раствора сульфата железа сильно отклоняется вниз от кривой . Низкие величины $s_{\text{O}_4^{2-}}$ и $E_m \text{SO}_4^{2-}$ растворов сульфата железа находятся в полном соответствии с выводом, сделанным из анализа частот сульфатогруппы об ассоциированном состоянии сульф-

Следует отметить нелинейный характер кривой 4 (рис. 53) растворов с алюминием. Его можно объяснить взаимодействиями катионных аквакомплексов алюминия с другими катионами. Та-

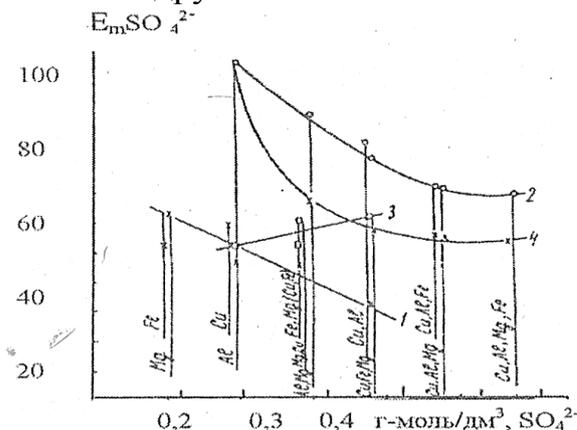


Рис. 53. Зависимость молярного коэффициента экстинкции растворов от концентрации сульфат-ионов в максимуме полосы 1110 см^{-1} для компенсационного спектра: 1, 4 – экспериментальные; 2, 3 – расчетные

кой вывод согласуется с известными фактами [121] использования гидратированного оксида алюминия в качестве коллектора ионов многовалентных металлов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} и др.

Не исключено, что ту же роль коллектора и носителя ионов выполняют аквакомплексы Al^{3+} в исследуемом процессе выщелачивания руды, т.е. увеличивают растворение элементов пустой породы при использовании хвостовых растворов. Следует под-

черкнуть, что эти межкатионные взаимодействия осуществляются за счет межмолекулярных сил, заметно не влияющих на частотную характеристику спектров растворов сульфатов меди и алюминия. Межкатионные взаимодействия меди и алюминия определяют влияние алюминия на процессы извлечения меди из растворов выщелачивания.

Таким образом, ИК-спектроскопическое изучение показало, что межмолекулярные и межкатионные взаимодействия в растворах после выщелачивания руды находятся под воздействием значительных поляризующих факторов. Это особенно ярко вы-

ражено в хвостовых растворах, вследствие чего последние активно взаимодействуют с минералами пустой породы актогайской руды, увеличивая расход серной кислоты при ее выщелачивании.

Микроскопические исследования минералов меди в процессе перколяционного выщелачивания руды

При изучении скорости растворения и растворимости мономинералов меди обнаружено, что из них медь растворяется с разной скоростью, причем оксидные формы имеют более высокую, чем сульфидные, скорость растворения.

В связи с этим практический интерес представляет изучение микроскопическими методами изменения фазового состава минералов меди при взаимодействии их с реагентом (растворителем) и определение очередности перехода меди из минералов в раствор в условиях кучного выщелачивания в перколяторах. С этой целью в перколятор было загружено 15 кг оксидной руды Актогайского месторождения. Из образцов отобранных для исследования, готовились полированные шлифы, которые, затем помещались в верхнюю часть столба руды в перколяторе таким образом, чтобы орошающий раствор поступал на их поверхность (рис. 54 - 56).

Выщелачивание руды проводилось в установленном оптимальном режиме. Через определенные промежутки времени образцы подробно исследовались. Микроскопическое изучение минералов руды в отраженном свете в процессе выщелачивания показало, что после извлечения из руды 10 % меди халькопирит претерпел явные изменения: на его поверхности (рис. 54, б) появилась очень тонкая пленка новообразования розового, светло-коричневого цвета, медно-красного цвета. По диагностическим признакам, по всей вероятности, оно соответствует борниту. При дальнейшем продолжении выщелачивания до извлечени 30 % меди поверхность минерала почти полностью покрывается яркой

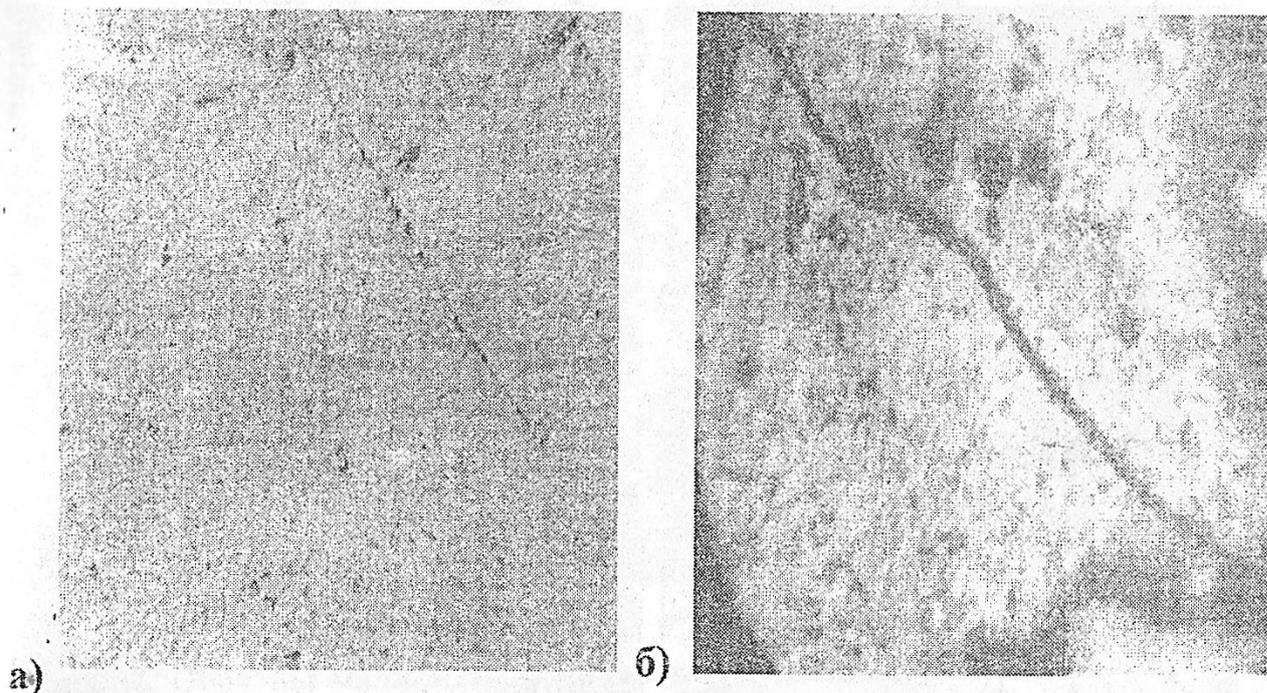


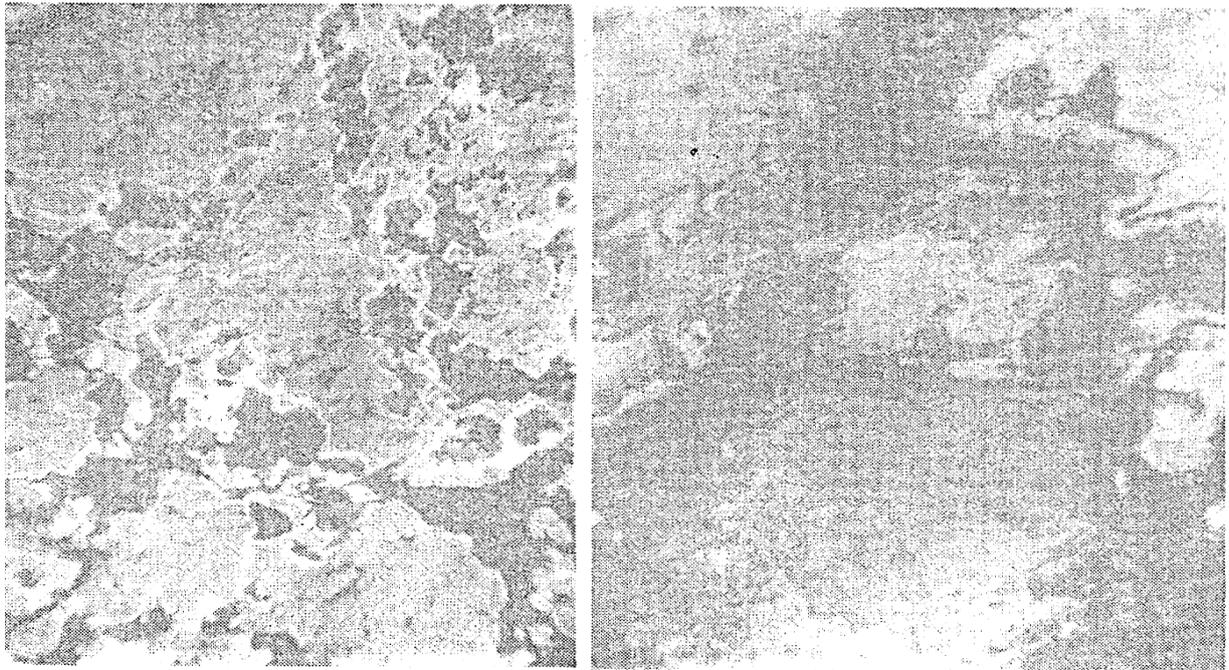
Рис. 54 Образцы халькопирита: а) исходный б) после извлечения из руды 10% меди. Свет отраженный, ув. 250

индиго-синей пленкой (рис.55, а). Это новообразование соответствует ковеллину. После извлечения из руды 60 % меди на шлифе появилось значительное количество трещин, на поверхности которых возникли новообразования, соответствующие соединениям, образовавшимся после извлечения из руды 10 и 30 % меди, т.е. ковеллину, борниту (рис. 55, б).

Это согласуется с литературными данными по изучению кинетики растворения халькопирита в сернокислых растворах [67, 104, 285].

В случае извлечения из руды до 80 % меди образец руды полностью изменялся, вследствие чего стало совершенно невозможно исследовать поверхность шлифа в отраженном свете (рис. 58).

При извлечении меди из руды на уровне 10 % на поверхности хризоколлы (рис. 56, б) наблюдается образование беловатой тонкой пленки. Беловатая пленка похожа на продукт растворения хризоколлы - кремневую кислоту, после 20 % извлечения



а)

б)

Рис. 55. Образцы халькопирита после извлечения из руды: а) 30% меди; б) 60 % меди. Свет отраженный, ув.250

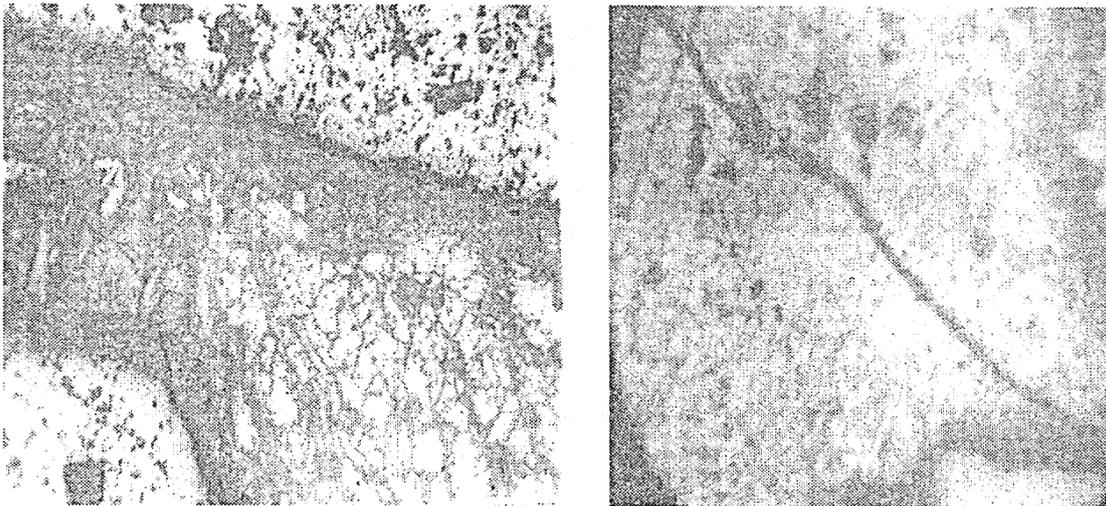


Рис. 56. Образцы хризоколлы: а) исходный; б) после извлечения из руды 10 % меди. Свет отраженный, ув. 250

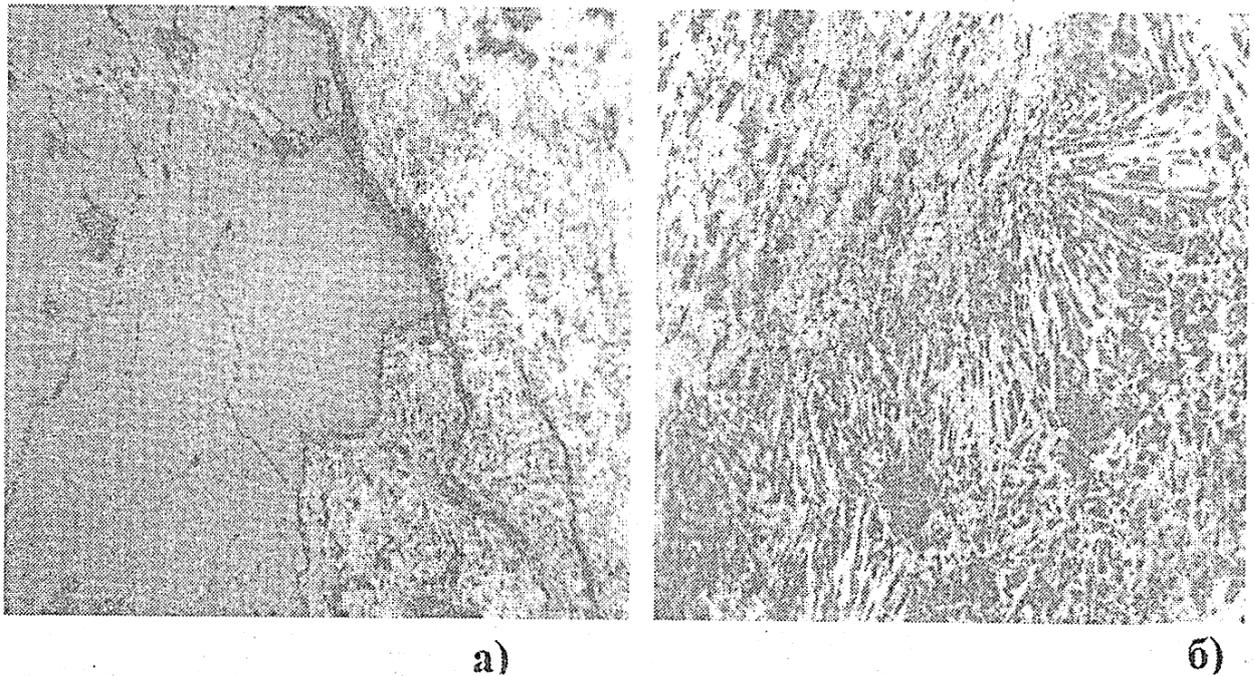


Рис. 57. Образцы малахита: а) прожилки и землистые образования малахита во вмещающих роговинах; б) прожилок малахита радиально-волокнистого строения. Свет отраженный, ув.250

меди толщина пленки увеличивается, что не дает возможности просматривать структуру хризоколлы в отраженном свете.

Малахит (рис. 57), в отличие от хризоколлы (рис. 56), сразу взаимодействует с сернокислыми растворами. Участки после извлечения 30 % меди из руды поверхность шлифа становится шероховатой, следы этих минералов отсутствуют. После извлечения 60 % меди эти минералы исчезают и с поверхности трещин образца руды.

Результаты микроскопического анализа состояния образцов руды в зависимости от продолжительности ее выщелачивания в растворителях показывают, что преимущественно, в полном соответствии с данными экспериментов по кинетике растворения медных минералов, растворяется малахит и хризоколла вначале с поверхности руды, а затем и с трещин в ее кусках.

Халькопирит же к этому времени в основном окисляется до ковеллина, через стадию образования борнита. Поэтому после извлечения из руды 20-30 % металла необходимо ввести односуточную паузу в орошении руды в целях улучшения условий окисления халькопирита и растворения медных минералов в объеме кусков руды. После извлечения 20-40 % металла паузу в орошении следует увеличить до двух сут для ускорения окисления и растворения оставшейся части сульфидных минералов.

Таким образом, проведенные укрупненно-лабораторные исследования показали высокую эффективность процессов перколяционного модели (кучного) выщелачивания оксидных и сульфидных медных и оксидных золотосодержащих руд.

Установлены оптимальные параметры процесса сернокислотного выщелачивания оксидной медной руды месторождения Актогай.

Оксидная медная руда месторождения Айдарлы, минералы которой покрыты опаловидной пленкой, требует предварительной обработки насыщенным раствором хлорида натрия, после чего выщелачивание производится растворами серной кислоты. Выщелачивание ее должно проводиться стадийно, с изменением основных технологических параметров в зависимости от их минералогического и фазового состава, а также превращения в процессе выщелачивания.

Г л а в я 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

1. Исследование кинетики цементации меди из растворов после кучного выщелачивания

Содержание меди в растворах, кучного выщелачивания обычно небольшое и колеблется от десятых долей грамма до 4-5 г/дм³. Обычно ее выделяют цементацией или экстракцией органическими растворителями. Изучению процесса цементации посвящен целый ряд работ, в которых кинетика процесса рассматривается с точки зрения двух теорий - диффузионной [70, 154, 158] и электрохимической [69, 84, 153, 156].

При цементации одним из важнейших факторов является состав электролита (раствора), изучению которого посвящены многочисленные работы [153, 154, 156]. Высокая кислотность раствора отрицательно влияет на этот процесс, так как повышается роль контролирующей диффузию ионов водорода в зоне реакции, а также возрастает скорость растворения железа, что приводит к увеличению расхода последнего. С ростом содержания меди в растворе скорость цементации возрастает [70]. Кинетика процесса подчиняется уравнению первого порядка. Как отмечают авторы [69], на процессе цементации отрицательно сказывается присутствие в растворе хлоридов трехвалентного железа и нитратов. а содержание в растворе до 2,6 г/дм³ сульфата трехвалентного железа улучшает показатели цементации. Это объясняется тем, что трехвалентное железо активирует поверхность осадителя [154]. Рост концентрации серной кислоты от 0,5 до 5,0 г/дм³ увеличивает скорость цементации.

В присутствии ионов алюминия и магния [136] скорость процесса цементации повышается, так как последние способствуют получению более крупных и плотных частиц меди. Таким образом, на этот процесс большое влияние оказывает потенциал, возникающий между осадителями и осаждаемыми металлами, содержание примесей, состав и свойства растворов: электропроводность, вязкость, плотность и др. физико-химические факторы.

Для исследований процесса цементации меди готовились синтетические и технологические растворы различных составов объемом 0,4 дм³ и методом вращающегося диска, [70, 84, 192] изучались в термостатированном сосуде. Пробы для анализа отбирали через 3-10 мин. Диски были изготовлены из стали 3, d=34 мм. Обороты диска варьировали в пределах 100-1440 об/мин при различных концентрациях кислоты и температурах раствора. Одновременно контролировали окислительно-восстановительный потенциал системы.

При изучении влияния примесей на процесс цементации меди изменяли концентрацию только исследуемой примеси, а состав же остальных компонентов оставался постоянными и соответствовал их среднему содержанию в растворах кучного выщелачивания а к 10 га иск их руд.

Для определения кинетических параметров реакции осаждения меди из растворов после кучного выщелачивания были поставлены опыты на модельных растворах, аналогичных производственным с концентрацией, г/дм³: меди 0,5-0,6; Mg²⁺ 2,5; Fe³⁺ 1,5; Al³⁺ 3,5; H₂SO₄-1,0.

Температура опытов - 293 К. Скорость перемешивания раствора 440 об/мин. Результаты опытов показали (рис 59), что во всех случаях зависимость IgC (C - остаточная концентрация меди) от времени выражается прямой линией, т.е. цементация меди в изучаемых растворах является реакцией первого порядка. Поэтому для процесса цементации меди железом из растворов перколяционного

выщелачивания справедливо уравнение [70]:

$$K = \frac{2,303V}{S \cdot n^{0,5} \cdot \tau} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (32)$$

где K - константа скорости реакции цементации; V - объем рас-

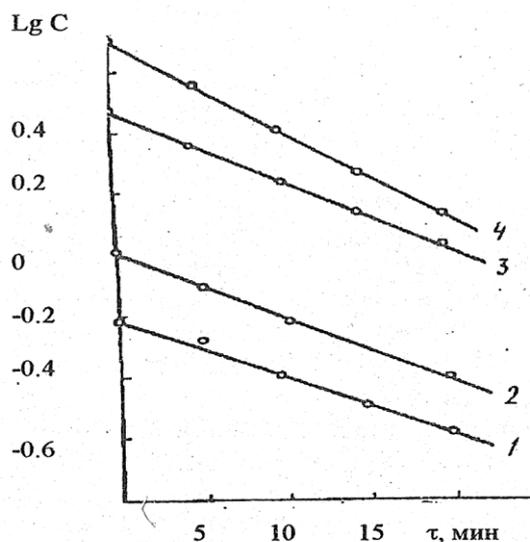


Рис. 59. Зависимость логарифма остаточной концентрации меди после цементации от продолжительности процесса и содержания меди в исходном растворе, г/дм³: 1-0,57; 2-1,0; 3-3,0; 4-5,0

твора, см³; τ - время от начала реакции, мин; S - поверхность диска см²; C_1 , C_2 - исходная и конечная в момент времени τ концентрация меди, г/дм³.

Для уточнения влияния интенсивности перемешивания на процесс цементации поставлены опыты при 293 К и скоростях перемешивания раствора - 100, 440 и 1410 об/мин. Установлено, что удельная скорость осаждения меди прямо пропорциональна числу оборотов дис-

ка в степени $\frac{1}{2}$ (рис.60), т.е. полностью согласуется с гидродинамической теорией вращающегося диска [128, 213].

Влияние температуры на процесс осаждения меди из растворов, содержащих г/дм³: Mg²⁺ 2,5; Al³⁺ 3,5; Fe³⁺ 1,5 Cu²⁺ 1,0; H₂SO₄ 1,0 изучалось при 440 об/мин и изменении температуры от 293 до 323 К. Результаты опытов (рис. 61) показывают, что скорость осаждения меди при увеличении температуры от 293 до 323 К возрастает в 1,1 и 1,4 раза. Соответственно повышается расход осадителя - железа от 1,4 (при 293 К) до 2,2 (при 323 К)

Таким образом, результаты опытов позволили вывести температурную зависимость величины константы скорости осаждения меди из модельных растворов. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет 14,17 кДж/моль. Следовательно, цементация меди протекает в диффузионной области [73]. Математическую зависимость константы скорости цементации от температуры можно представить уравнением:

Исследовано также влияние концентрации серной кислоты, трехвалентного железа и алюминия на скорость осаждения и

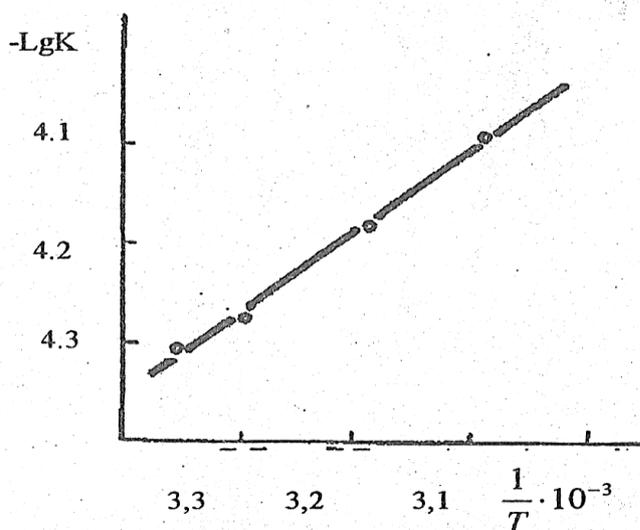


Рис. 61. Зависимость логарифма константы скорости реакции осаждения меди от обратной температуры

расход осадителя, остальные параметры процесса оставались неизменными.

Как отмечено в литературе, в определенных пределах концентрация кислоты положительно влияет на скорость цементации меди. Для уточнения этого фактора были проведены опыты при 293 К и скорости вращения диска 440 об/мин с

растворами, содержащими 3,5 алюминия и 1,5 г/дм³ трехвалентного железа. При этом концентрация кислоты изменялась в пределах 1,0-5,0 г/дм³, что наиболее характерно для растворов кучного выщелачивания.

Из полученных данных видно (табл. 33), что с увеличением концентрации кислоты от 0,5 до 5 г/дм³ в первые 15-20 мин. скорость процесса увеличивается в 1,5 раза. При этом одновременно растет расход осадителя.

Кроме того, увеличение концентрации кислоты в растворе, как будет показано ниже, повышает величину тока при цементации (рис. 62, кривая 4), что связано с увеличением электропро-

Таблица 33. Влияние концентрации кислоты на процесс цементации меди

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	τ , мин.	$C_{Cu^{2+}}$, г/дм ³	ϵ_{Cu} , %	$\dot{V} \cdot 10^6$, г/(см ² ·с)	P_{Fe} , г/г _{Cu}
1	2	3	4	5	6
1,0	1	0,970	3,0	8,00	
	3	0,875	12,5	13,00	
	5	0,760	24,0	15,80	
	10	0,570	43,0	10,45	
	15	0,450	55,0	6,60	
	20	0,360	64,0	6,00	
	30	0,230	77,0	3,50	
2,0	60	0,060	94,0	1,50	1,4
	1	0,960	4,0	11,00	
	3	0,863	13,6	13,20	
	5	0,746	25,4	16,20	
	10	0,554	44,6	10,56	
	15	0,430	57,0	6,80	
	20	0,340	66,0	4,90	1,5
4,0	40	0,200	81,0	1,90	
	1	0,955	4,5	12,3	
	3	0,850	15,0	14,4	
	5	0,720	28,0	17,8	
	10	0,510	50,0	11,5	
	15	0,380	62,0	7,1	
	20	0,274	70,0	5,8	
6,0	40	0,130	87,0	2,0	2,2
	1	0,95	3,5	13,7	
	3	0,84	12,0	15,1	
	5	0,70	30,0	19,2	
	10	0,43	67,0	14,8	

Продолжение таблицы 33

1	2	3	4	5	6
	15	0,26	74,0	9,3	
	20	0,15	8,5	6,0	
	30	0,06	94,0	2,4	3,4

водности раствора. По расходу железа и скорости цементации оптимальная концентрация кислоты составляет 1,0-2,0 г/дм³.

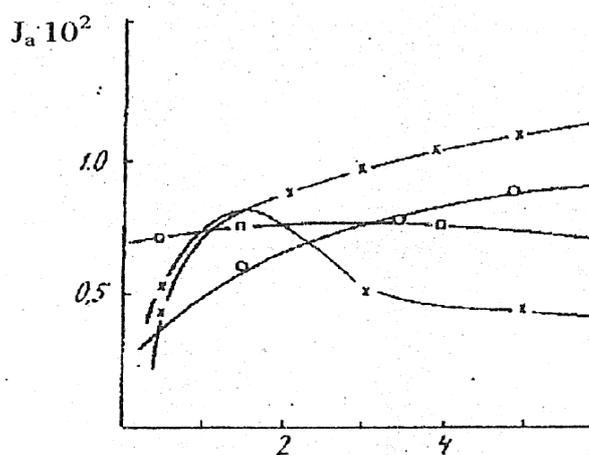


Рис. 62. Зависимость возникающего т цементации от содержания компонентов 1 - Cu^{2+} ; 2 - Al^{3+} ; 3 - Fe^{3+} ; 4 - H_2SO_4

При изучении влияния отрехвалентного железа на степень извлечения, скорость цементации меди из сульфатных растворов и расход осадителя из сульфатных растворов, содержание железа (III) составляло 0,6- 7,0 г/дм³. Результаты опытов показали (табл. 34), что скорость

осаждения меди с увеличением содержания трехвалентного железа от 0,5 до 3, 0 г/дм³ растет до извлечения 80 - 86 % меди, а далее процесс замедляется.

В данной серии опытов концентрацию алюминия изменили от 0,5 до 9,0 г/дм³, по остальным компонентам раствор соответствовал оптимальному содержанию их в растворе. Результаты опытов по влиянию содержания алюминия в растворе на процесс це-

Таблица 34. Влияние содержания трехвалентного железа в растворе на процесс цементации меди

$C_{Fe(III)}$, г/дм ³	τ , мин.	$C_{Cu^{2+}}$, г/дм ³	ϵ_{Cu} , %	$V \cdot 10^6$, г/(см ² ·с)	P_{Fe} , г/г _{Cu}
0,5	1	0,990	1,0	2,7	
	3	0,935	6,5	7,5	
	5	0,830	17,0	14,4	
	10	0,680	32,0	8,2	
	15	0,570	43,0	6,0	
	20	0,490	51,0	4,4	
	30	0,370	63,0	3,3	
	60	0,200	80,0	1,5	
1,5	1	0,970	3,0	8,00	
	3	0,875	12,5	13,00	
	5	0,760	24,0	15,80	
	10	0,570	43,0	10,45	
	15	0,450	55,0	6,60	
	20	0,360	64,0	6,00	
	30	0,230	77,0	3,50	
	60	0,060	94,0	1,50	
3,0	1	0,96	4,0	11,0	
	3	0,86	14,0	13,7	
	5	0,74	26,0	16,5	
	10	0,54	46,0	11,0	
	15	0,42	52,0	6,6	
	20	0,34	66,0	4,4	
	30	0,19	81,0	4,1	
	60	0,04	96,0	1,3	
7,0	1	0,995	0,5	1,30	
	3	0,960	4,0	5,50	
	5	0,870	13,0	12,37	
	10	0,740	26,0	7,10	
	15	0,630	37,0	6,00	
	20	0,550	45,0	4,40	
	30	0,440	56,0	3,00	
	60	0,280	72,0	1,00	

ментации показывают, что с ростом концентрации ионов алюминия от 1,5 до 5 г/дм³ показатели цементации улучшаются (табл.35).

Таблица 35. Влияние содержания алюминия в растворе на процесс цементации меди

$C_{Al(III)}$, г/дм ³	τ , мин.	$C_{Cu^{2+}}$, г/дм ³	ϵ_{Cu} , %	$V \cdot 10^6$, г/(см ² ·с)	P_{Fe} , г/г _{Cu}
1	2	3	4	5	6
0,5	1	0,990	1,0	2,7	
	3	0,965	3,5	3,4	
	5	0,920	8,0	6,1	
	10	0,850	15,0	3,8	
	20	0,710	29,0	3,8	
	30	0,600	40,0	3,0	
	60	0,400	60,0	1,8	2,2
1,5	1	0,985	1,5	4,1	
	3	0,940	6,0	6,1	
	5	0,880	12,0	8,2	
	10	0,770	23,0	6,0	
	20	0,580	42,0	5,2	
	30	0,420	58,0	4,4	
	60	0,250	75,0	1,5	1,6
3,5	1	0,970	3,0	8,00	
	3	0,875	12,5	13,0	
	5	0,760	24,0	15,8	
	10	0,570	43,0	10,45	
	20	0,360	64,0	5,70	
	30	0,230	77,0	3,50	
	60	0,060	94,0	1,50	1,4
6,0	1	0,965	3,5	9,6	
	3	0,860	14,0	14,4	
	5	0,740	26,0	16,5	
	10	0,480	52,0	14,3	
	20	0,270	73,0	5,7	
	30	0,210	79,0	1,6	
	60	0,050	95,0	1,4	1,3

Продолжение табл. 35

1	2	3	4	5	6
9,0	1	0,95	5,0	13,7	
	3	0,85	15,0	13,7	
	5	0,73	27,0	16,5	
	10	0,47	53,0	5,7	
	20	0,26	74,0	14,3	
	30	0,20	80,0	1,6	
	60	0,03	97,0	1,5	1,3

При дальнейшем увеличении концентрации алюминия в растворе до 9,0 г/дм³ скорость цементации остается неизменной. В такой же последовательности изменяется величина тока при цементации (рис. 62, кривая 2). При концентрации алюминия в растворе 3,5-5,0 г/дм³ степень извлечения меди достигает 90-95 %, и при этом скорость осаждения остается высокой. Рост скорости цементации в присутствии алюминия связан с тем, что в слабокислой среде образуются ионы гидроксония (H₃O⁺), которые, по всей вероятности, способствуют повышению электропроводности, вследствие чего увеличивается плотность тока. Все это, очевидно, и приводит к увеличению степени извлечения меди. Присутствие ионов алюминия положительно влияет на скорость осаждения меди и тормозит вторичные процессы, т.е. растворение меди и железа трехвалентным железом. На рис. 63 показано, что в первые 5-10 мин цементация меди для модельного и технологического растворов проходит с большой скоростью, затем скорость замедляется по экспоненциальному закону. Полученные значения остаточной концентрации меди в технологических растворах (рис. 63, кривая 2) во время цементации, в целом согласуются с данными для модельных растворов (рис. 63, кривая 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что на процесс цементации оказывают влияние содержание и состав

примесей, температура процесса, скорость перемешивания раствора, продолжительность контакта раствора с осадителями. В

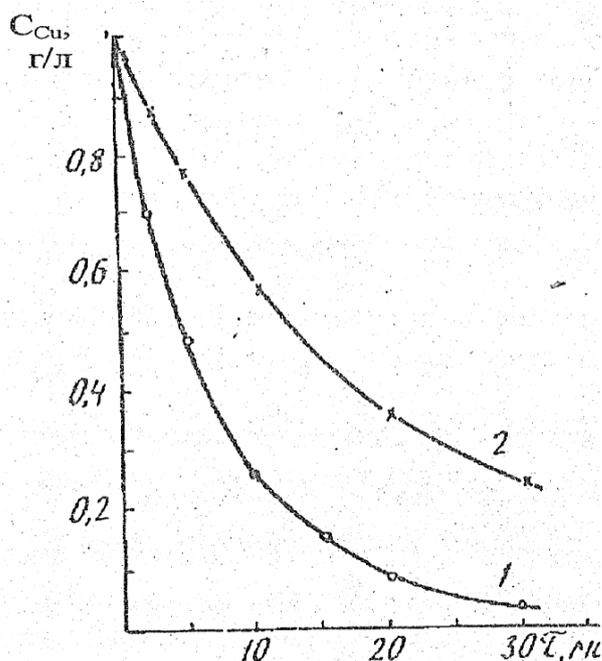


Рис. 63 Изменение содержания меди в зависимости от времени цементации. Растворы: 1 - модельные; 2 - технологические

изучаемых условиях кинетика процесса подчиняется уравнениям первого порядка, а сам процесс осаждения протекает в диффузионной области.

С увеличением содержания алюминия до 5,0 и трехвалентного железа до 3,0, серной кислоты до 5,0 г/дм³ скорость процесса растет, при этом повышение содержания трехвалентного железа и концентрации кислоты способствуют увеличению расхода осадителя. Установлено также, что скорость цементации меди в начальный пе-

риод (до 3-5 мин) растет, далее снижается, это связано, во-первых, со снижением содержания меди в растворе, во-вторых, с уменьшением активности поверхности металлического железа вследствие экранизации ее цементным слоем меди.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что процесс цементации из растворов перколяционного выщелачивания актогайских руд следует проводить при 293-303 К из растворов, содержащих, г/дм³: Cu²⁺ 1,0; Al³⁺ 1,0-5,0; Fe³⁺ 1,5-3,0; H₂SO₄ 1,0-2,0. Этот состав по содержанию примесей почти соответству-

ет растворам перколяционного выщелачивания актогайских руд. При этом степень извлечения меди при цементации является сравнительно высокой (85-95 %), а расход железа удовлетворительным (1,2-1,5 от теоретически необходимого количества).

Следует отметить, что все работы по теории и практике цементации меди проводились в интервале достаточно высоких температур (293 К и выше). Климатические условия регионов Республики Казахстан, где расположены месторождения меди, препятствуют круглогодичной гидрометаллургической эксплуатации отвалов с оксидной и смешанной рудой. Так, например, время технологической работы участка кучного выщелачивания (УКВ) месторождения Коунрад составляет не более 6 месяцев в году с извлечением от 60 до 90 % в зависимости от температуры растворов, состояния скрапа и ритмичности загрузки им цементаторов [191]. Отмечено, что с понижением температуры растворов выщелачивания ниже 283 К извлечение меди заметно уменьшается и ухудшается отделение цементного осадка от жидкой фазы за счет увеличения ее плотности.

В связи с этим проведены исследования в целях поиска технологических решений, которые могли бы нейтрализовать негативное влияние низкой температуры на процесс цементации и позволили бы пролонгировать эксплуатацию установки в холодное время года без заметного снижения извлечения меди.

Эксперименты и опытно-промышленные испытания проводились с октября по декабрь 1990 г. и в апреле-мае 1991г. на УКВ ПО "Балхашмедь" на промышленных растворах, полученных после кучного выщелачивания медной руды месторождения Коунрад [102].

С понижением температуры отмечался сдвиг рН растворов выщелачивания в кислую область [102], в то время как вязкость и плотность раствора возрастает (1,07 при 293 К и 1,1 г/см³ при 277 К).

Менее заметное влияние оказывало понижение температуры на изменение потенциала раствора (рис. 64).

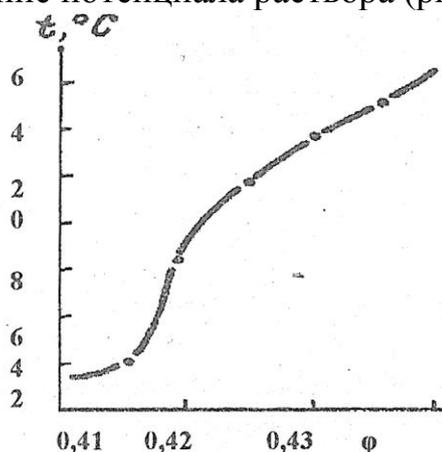


Рис. 64. Зависимость изменения потенциала от температуры раствора выщелачивания

Однако необходимо отметить, что сдвиг потенциала в отрицательную сторону (с 0,44 до 0,43 В) уменьшает э.д.с. пары Fe-Cu и может вызвать замедление процесса цементации меди.

Контроль за процессом цементации во времени проводился по изменению потенциала и аналитически. В качестве осадителя

использовался порошок восстановленного железа, необез- луженная жечь, применяющаяся на УКВ, магнитная фракция клинкера комбината "Ачполиметалл" состава, %: Fe_{общ} 55,00; SiO₂ 16,00; CaO 8,17; MgO 5,70; Al₂O₃ 3,30; Pb 0,80; Zn 3,45; Cu 0,85; C 1,8; S 3,0; Fe_{Me} 46,0; Zn_{Me} 0,23 и др. Клинкер металлургических заводов Восточно-Казахстанской области крупностью +0,5-2 мм, состава, % : Cu 2,66; Pb 1,08; Zn 1,03; As 0,26; SiO₂ 11,83; Fe 19,28; CaO 0,92; S 4,68; C 29,77; Au 1,50 г/т; Ag 207,30 г/т.

Снижение температуры раствора в холодное время года до 283 К и меньше вызывает, как указывалось ранее, изменение его физических, электрохимических и структурных свойств. Это отрицательно влияет на скорость цементации и разделение твердой и жидкой фаз. В то же время необходимо отметить, что при температуре ниже 283 К цементация меди продолжает подчиняться законам диффузионной кинетики (рис 65) и влиянию тех же фак-

торов, которые действуют на процесс при более высоких температурах. В этом случае $K_0 = D/\delta$, где D - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; δ - толщина диффузионного слоя, м.

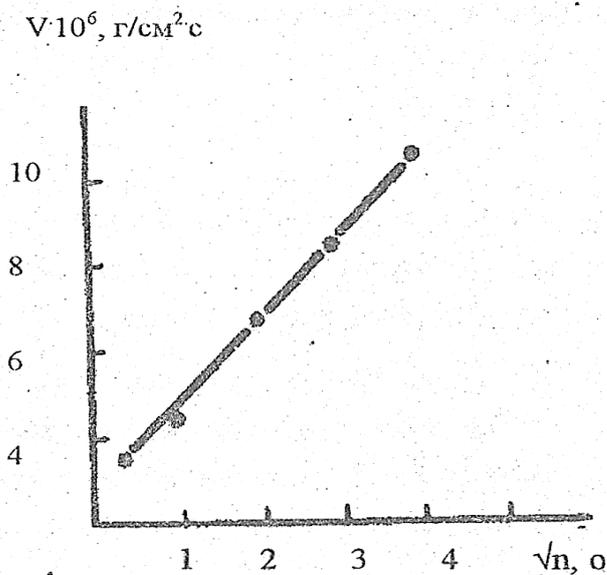


Рис. 65. Влияние числа оборотов на скорость цементации меди

Учитывая, что на существующих установках

в качестве осадителя на УКВ ПО "Балхашмедь", в основном представляет обрезь консервной необезлуженной жести (частично пакетированной). При загрузке ее в цементатор необходимо определенное время для нарушения защитного слоя олова и последующего контакта раствора с железом. Для обезлуживания жести был применен нагрев ее до 673, 773 и 873 К с выдержкой в зоне этих температур в течение 1 часа. На рис. 66 и 67 представлены зависимости степени цементации меди консервной жестью от времени контакта и температуры раствора.

При использовании необезлуженной жести увеличивается время до начала цементации и расход железа в 1,2 раза. Это можно

экономически нецелесообразно вводить подогрев огромных объемов перерабатываемого раствора, изменять его состав (кроме рН) или гидродинамику цементаторов, нами был проведен поиск технологических приемов, которые в той или иной степени могли бы ослабить негативное влияние пониженной температуры.

Скрап, применяемый

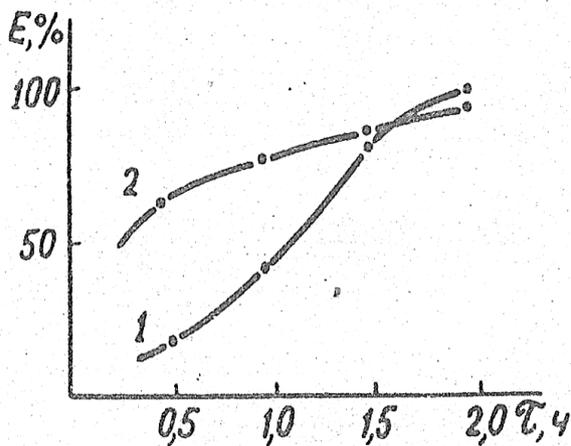


Рис. 66. Зависимость извлечения меди от времени контакта. Исходный раствор с $pH=2,1$ и концентрацией $Cu-2,3$ г/дм³, $t=293$ К. 1-необезлуженная жесть; 2- сталь N 3. Перемешивание принудительное

объяснить тем, что в луженом железе при повреждении защитного слоя электроны в первую очередь переходят от железа к олову: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$. Железо начинает переходить в раствор, в то время как защитный слой олова сохраняется и препятствует непосредственному контакту медьсодержащего раствора с осадителем. Со временем, благодаря абразивному действию скрапа, поверхность жести освобождается от олова и становится доступно: для процесса цементации (рис. 66, кривая 1).

Осадитель, свободный

от какого-либо покрытия, вступает в контакт практически сразу (рис. 66, кривая 2). Такая закономерность наблюдается и в рис. 67.

Следовательно, подготовленный заранее скрап, освобожденный от антикоррозионного покрытия, грязи и технических масел, предпочтительнее для использования при цементации меди, т.к. повышает скорость процесса при любой температуре.

В литературе [107, 172, 206] известны способы интенсификации процесса цементации меди в 4-5 раз магнитной фракцией клинкеров. При магнитном обогащении в концентрат вместе медью и железом переходит до 90 % Au и до 80 - Ag. Углерод ос

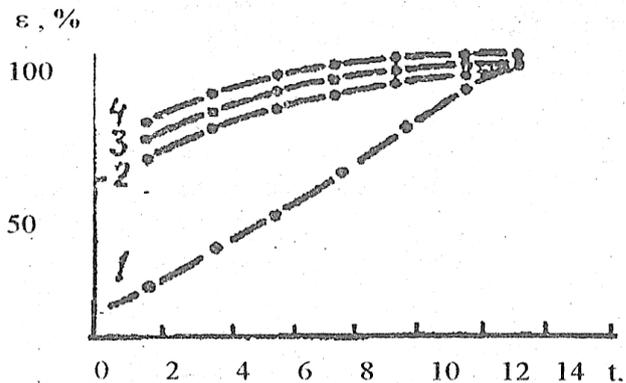


Рис . 67. Зависимость извлечения меди цементацией от температуры раствора. Исходный раствор с $pH=2,1$ и концентрацией $Cu-2,3$ г/дм³, $\tau=1,5$ часа. 1 - необезлуженная жесьть; 2 - жесьть, обработанная при 673 К; 3 - жесьть, обработанная при 773 К; 4 - жесьть, обработанная при 873 К. Перемешивание принудительное

тается в немагнитной части клинкера. В качестве возможного осадителя для меди в лабораторных условиях использовалась магнитная фракция клинкера Ачисайского полиметаллического комбината. После дробления, отсева и магнитной сепарации получен материал крупностью $+0,5-2$ мм, содержащий 55 % железа общего. Клинкер загружался в термостатированную колонку, через

которую снизу вверх подавался раствор выщелачивания. На рис. 68 показана зависимость извлечения меди клинкером от времени контакта при 283 К, а на рис. 69- зависимость извлечения меди магнитной фракцией клинкера от температуры. Состав исходного раствора, г/дм³: Cu 2,13, $Fe_{общ}$ 13,68, Fe^{2+} 8,6, pH 1,95 при 283 К. Цементация на 90 % проходила за 5 мин (рис. 68). При этом получен цементный осадок с содержанием 44 % меди. Высокое содержание в магнитной фракции CaO , MgO и Al_2O_3 способствует нейтрализации раствора до $pH=4,5$. В клинкерах заводов Восточно-Казахстанской области содержится значительно меньше элементов щелочноземельной группы, больше меди, и поэтому они предпочтительнее для использования в процессе цементации.

В производственных условиях для эффективного использования магнитной фракции клинкера крупностью $\pm 0,5-2$ мм

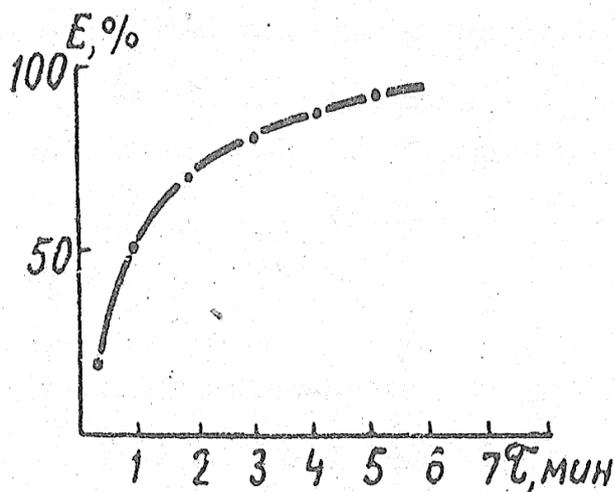


Рис. 68. Зависимость цементации меди клинкером от времени.

необходимы агитационные аппараты с интенсивным гидродинамическим режимом. При пониженных температурах после осаждения цементной меди в таких аппаратах возникает проблема разделения твердой и жидкой фаз. К сожалению, на УКВ они отсутствуют. Поэтому, пропуская раствор через слой магнитной

фракции клинкера, нами преследовалась цель достичь не только высокого извлечения меди из раствора, но также очистить с

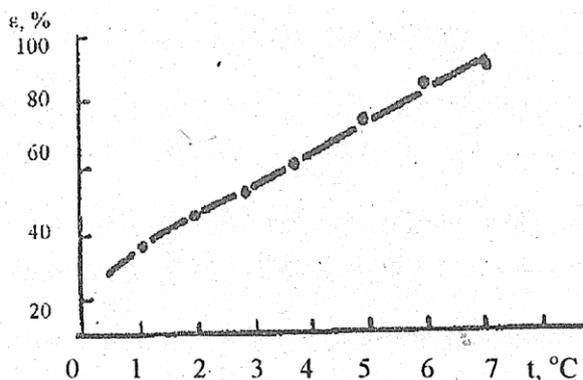


Рис. 69. Зависимость извлечения меди магнитной фракцией клинкера от температуры

бросной раствор от взвеси мелкодисперсного цементного порошка.

При пропускании маточного раствора с концентрацией, г/дм³: Cu 0,53; Fe_{общ} 17,5; Fe²⁺ 15,3; pH 3,6; твердого 0,08 % с содержанием 60 % меди, через слой клинкера,

анализ раствора на выходе колонки показал, г/дм³: Cu 0,09; Fe_{общ} 15,8; Fe²⁺ 15,7; pH=3,9, твердого практически не обнаружено.

Таким образом, клинкер может выполнять одновременно функции осадителя меди и фильтрующей насадки. Если колонку с магнитной фракцией клинкера ввести в схему после отстойника-сгустителя и выполнять рекомендации Института "Унипроед" по применению полиакриламида для коагуляции мелко-дисперсного цементного порошка, то можно значительно повысить извлечение меди при работе установки в условиях пониженных температур.

В условиях, когда на цементационном элементе Fe-Cu образуются плотные малопористые осадки разряжаемого металла, и скорость процесса невелика (режим допредельного тока) [71], то для его интенсификации на практике используют в большинстве случаев абразивный эффект тяжелого скрапа, шлака [151] и т.п., способствующих обновлению поверхности осадителя. При пониженных температурах для получения крупнозернистого осадка, легко отделяющегося от жидкой фазы, процесс цементации рекомендуется проводить в кислых растворах (pH=1,5-2,0). При этом присутствие железа в степени окисления (III) нежелательно, т.к. оно способствует перерастворению меди. Для устранения этого отрицательного явления раствор перед цементацией обрабатывался пирротинсодержащим материалом, в частности, медным штейном, анализировался, а его потенциал замерялся на цифровом вольтметре (табл. 36). Обработка проводилась при температурах 283 и 275 К.

Время контакта варьировалось от 0,5 до 5 мин. Изменение потенциала раствора составило в среднем 0,100-0,11 В. Для сравнения в таблице показано его изменение при 291 К. Независимо от температуры раствора, изменение потенциала сохраняет свою закономерность.

Состав раствора по основным компонентам до контакта со штейном, г/дм³: Cu 4,82; Fe_{общ} 9,84; Fe²⁺ 3,08; pH 2,15. В табл. 37

Таблица 36. Изменение потенциала от времени контакта со штейном, В

Время контакта, мин	291 К	283 К	275 К
0	0,44	0,42	0,41
0,5	0,36	0,36	0,38
1	0,34	0,33	0,36
2	0,33	0,32	0,30
3	0,33	0,32	0,31
4	0,32	0,32	0,30
5	0,32	0,31	0,30

приведен состав раствора выщелачивания по основным компонентам после контакта со штейном.

Таблица 37. Изменение состава раствора после контакта со штейном

Время контакта, мин	Т раст., К	Cu	Fe _{общ.}	Fe ²⁺	pH
0	283	4,82	9,84	3,08	2,10
	275	4,82	9,84	3,08	2,05
0,5	283	6,40	9,90	7,30	2,15
	275	6,00	9,90	7,10	2,12
1	283	6,80	9,96	7,40	2,20
	275	6,80	10,00	7,20	2,15
2	283	6,90	10,00	7,40	2,25
	275	6,90	10,00	7,00	2,20
3	283	7,00	9,98	7,55	2,25
	275	7,00	9,90	7,40	2,00
4	283	7,00	10,00	7,60	2,30
	275	7,04	10,00	7,50	2,30
5	283	7,08	10,20	7,65	2,30
	275	7,06	10,00	7,50	2,30

Изменения состава раствора наблюдались для всех температур практически до 2 мин. контакта. Дальнейшее увеличение времени контакта существенно не влияло.

После контакта со штейном медь цементировалась порошком восстановленного железа со следующим временным интервалом: непосредственно после обработки раствора, через 0,5 часа, через 1 ч и спустя сут. Цементацию также проводили при фиксированных температурах раствора: 291; 283 и 275 К.

На рис. 70 и 71 представлена зависимость времени цементации меди от времени выдержки раствора после контакта со штейном. При 291 К без обработки раствора цементация меди заканчивалась за 7 мин, расход железа составил 1,26 г/г меди; при

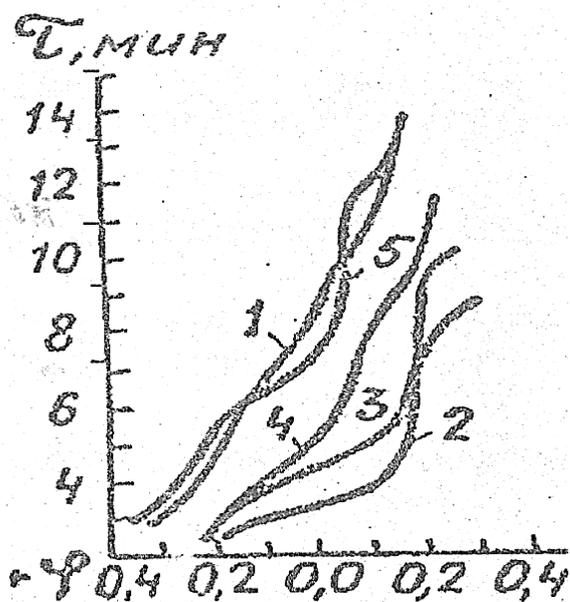


Рис. 70. Цементация меди в растворе выщелачивания при температуре 283 К. Растворы: 1 - обработки штейна; 2 - после среднего контакта; 3 - 0,5 часа после контакта; 4 - через сут после контакт

283 К - за 8 мин, расход железа - тот же; при 275 К - за 12 мин, расход железа - 1,56 г/г меди.

После обработки раствора выщелачивания штейном и цементации из него меди спустя 0,5 ч при 283 К процесс завершался в течение ~3,5 мин. Расход железа увеличился до 8,14 г/г меди; при 275 К - соответственно, 5 мин и 8,4 г/г меди.

Цементация меди после выдержки в течение 1 часа обработанного раствора при 283 К заканчивалась за 7,5 мин, расход железа составил 1,15 г/г меди; при 275 К цементация завершалась за 9 мин при расходе железа 1,3 г/г меди. Спустя сутки после обработки цементация меди из раствора завершалась примерно за 8 мин и расход железа составлял 1,3 г/г меди, а при 275 К время цементации составило 11,5 мин с расходом железа 1,5 г/г меди. Таким образом, можно предположить, что в процессе обработки раствора выщелачивания пирротинсодержащим материалом (медным штейном) происходит частичное восстановление не только

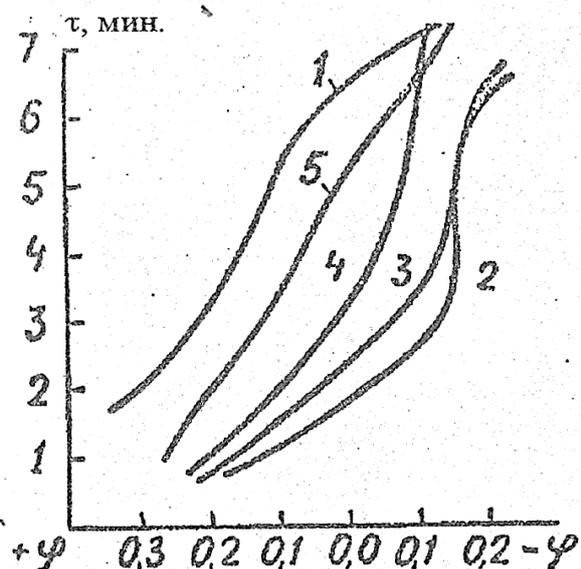


Рис. 71. Цементация меди из раствора выщелачивания при температуре 275 К. Растворы: 1 - без обработки штейна; 2 - после непосредственного контакта; 3 - через 0,5 ч после контакта; 4 - через 1 ч после контакта; 5 - через сут после контакта

Fe^{3+} до Fe^{2+} , но также и Cu^{2+} до Cu^+ , что может сократить расход железа на цементацию меди.

Известно [273], что в водных растворах могут существовать низкие равновесные концентрации Cu^+ (до 10^{-2}M), время жизни иона Cu^+ в воде исчисляется секундами, но в восстановленных разбавленных растворах Cu^+ может сохраняться часами.

Введение предварительной обработки раствора выщелачивания пирротинсодержащими материалами может интенсифицировать процесс цементации меди и на существующем оборудовании за тот же период работы производить большее количество меди.

Учитывая результаты проведенных экспериментов, можно рекомендовать введение в существующую схему цементации меди узлы подготовки осадителя, предварительной обработки растворов и дополнительного фильтра отстойника после сгустителя для отделения тонкодисперсной меди от жидкой фазы. Принципиальная схема цементации меди с учетом рекомендуемых преобразований представлена на рис. 72.

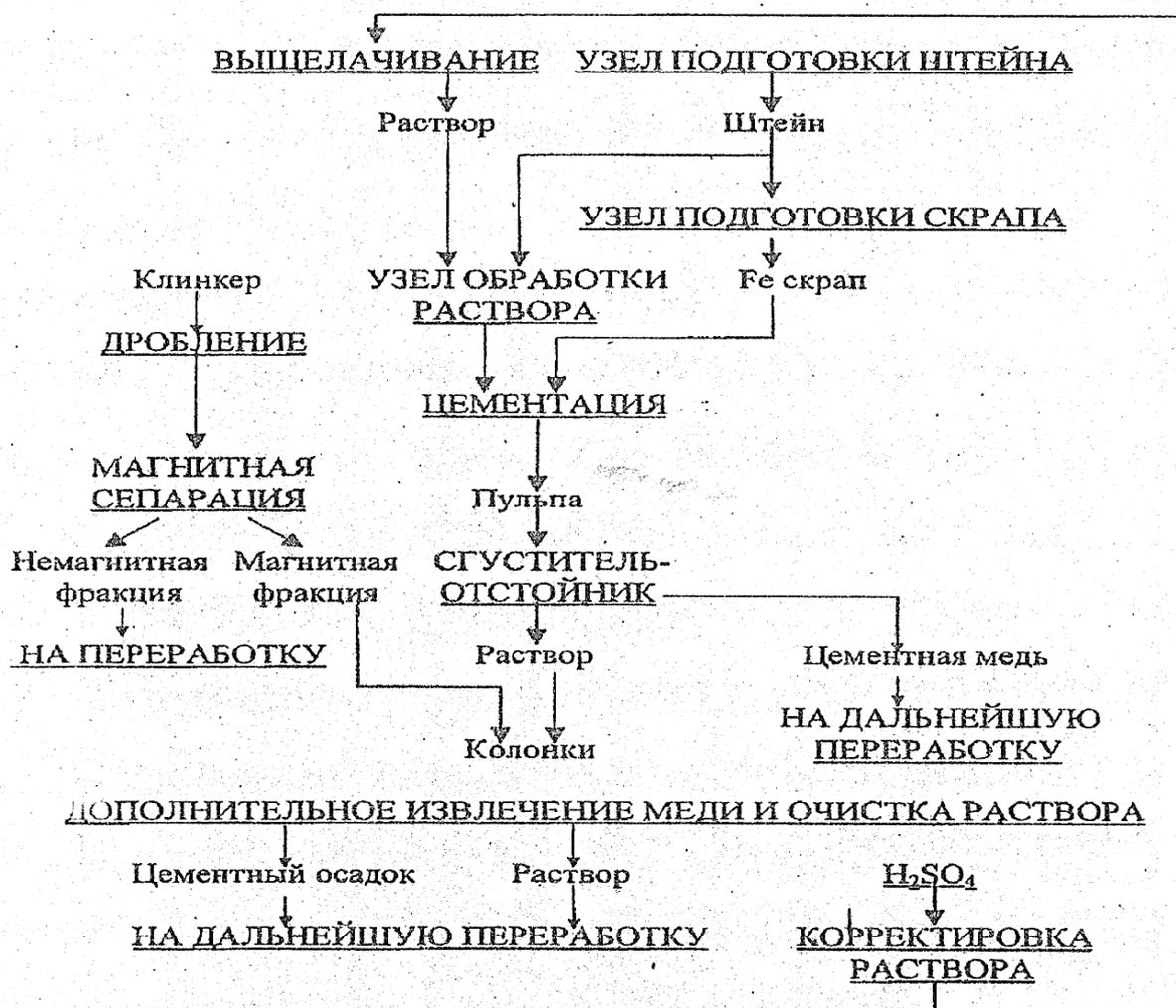


Рис. 72. Рекомендуемая принципиальная схема цементации меди в условиях пониженных температур

2. Исследование экстракции меди оксиоксимами

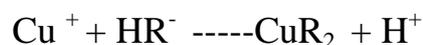
Разработка и широкое внедрение экстрационных методов извлечения, разделения и концентрирования металлов позволяет повысить экономическую эффективность гидрометаллургических процессов [65, 76, 116, 131, 142, 143, 162, 208]. Исследования в области экстракции меди проводились в целях разработки высокоэффективных и селективных экстрагентов, применение которых в промышленности позволило бы создать замкнутые технологические схемы, не имеющие сбросов. Учитывая, что при выщелачивании руд медь переходит в раствор в виде гидратированных катионных комплексов, для ее извлечения следует применять катионнообменные экстрагенты. Используемые на начальном этапе разработок достаточно доступные и дешевые катионнообменные органические реагенты различного химического состава и строения, первичные, вторичные и третичные карбоновые кислоты, нафтеновые алкилфосфорные, серосодержащие недостатки: низкую селективность по отношению к меди, высокую растворимость органических реагентов в водной фазе [22, 63, 64, 108, 139, 148, 149, 150, 171, 201, 202, 218, 222, 223, 232, 240, 241, 244, 246, 247, 251, 257, 269, 282, 298, 301, 302, 309, 310, 314].

В связи с этим внимание исследователей было вновь обращено на хелатообразующие экстрагенты, применяющиеся в аналитической химии [135, 171]. В 1965 году фирмой "General Mills" (США) запатентован *α*- оксиоксим [311]. Под фирменным названием Lix-63. Его соединения с медью характеризуется высокой устойчивостью вследствие образования пятичленного хелатного комплекса, хорошо растворимы в керосине и практически нерастворимы в воде. В дальнейшем компанией "General Mills" были разработаны селективные экстрагенты Lix-64, Lix-64N [211, 266], Lix-70, Lix-71, Lix-73 [162], способные экстрагировать медь из серно-кислых и аммиачных растворов.

Экстракция меди и отделение ее от железа экстрагентами “Kelex-120” основаны на кинетическом принципе образования экстрагируемого комплекса [4, 62, 248, 260, 294, 295].

Необходимо отметить, что одной из характерных черт оксиоксимов является медленное установление равновесия при экстракции меди и других элементов. Поэтому с целью повышения производительности при использовании замещенных 2- оксибензофеноноксимов большое внимание уделялось изучению механизма массопереноса меди при экстракции.

На основании исследований экстракции меди оксиоксимами рядом авторов [177, 178, 249] предложена гипотеза о стадильности процесса образования экстрагируемого комплекса и лимитирующей стадии реакции присоединения к нему второго органического аниона по реакции (34):



Однако вопрос о строении экстрагируемого комплекса, механизме его образования и лимитирующей стадии экстракции меди до сих пор не решен.

Экстрагент “SME-529” объединяет в одной молекуле алифатическую и ароматическую группы, что устраняет до некоторой степени стерические препятствия для образования экстрагируемого комплекса меди [141, 212, 250, 267, 281, 317, 320].

Реагенты серии “Acorda-P” представляют собой модифицированный ароматический альдоксим [169, 216, 283, 316], который может влиять на форму положение изомеров экстрагента, эффективность переноса и извлечение меди, кинетику реакции, селективность разделения фаз, гидродинамическую стабильность системы. Для извлечения меди из холоридных растворов той же фирмой выпущен экстрагент CLX – 20, представляющий собой эфир пиридинкарбоновой кислоты [220, 231], обладающий высо-

кой емкостью по меди, действующий в широких пределах рН водного раствора.

Фирма " Henkel" (США) [258, 300] разработала новые экстрагенты для меди, представляющие собой смеси кетоксимных и альдоксимных экстрагентов, вместо смесей альдоксимов со спиртами и фенолами, например, Lix-622, Lix-864, Lix-984, при использовании которых не наблюдается образование межфазного шлама.

В области гидрометаллургии меди экстракционная технология за рубежом достигла значительных успехов благодаря синтезу большого количества высокоселективных экстрагентов, позволяющих успешно внедрять данные процессы с ощутимым экономическим эффектом [143, 162] взамен цементации железным скрапом.

В странах СНГ также синтезирован ряд экстрагентов, способных селективно извлекать медь из растворов выщелачивания с высокими коэффициентами распределения [11-16]. Опытно-промышленные испытания показали высокую эффективность экстрагента АБФ (5-трет-октил-2-оксибензофеноксим) для селективного извлечения меди из растворов выщелачивания [17, 20, 24, 34, 80, 81, 125, 179, 209, 210]. Сопутствующие же ей элементы из раствора практически не экстрагировались.

Таким образом, для извлечения меди из водных растворов могут быть использованы многие органические соединения, однако число селективных реагентов ограничено в связи с тем, что:

- селективность и степень экстракции в значительной степени зависят от структуры экстрагента и состава водного раствора;

- экстрагенты, содержащие в своей структуре гидроксильную (-ОН) и оксимную (-НОН) группы, более других селективны по отношению к меди в широком интервале рН водного раствора выщелачивания, это исключает расход реагентов на нейтрализа-

цию водных растворов и положительно влияет на экономику процесса.

При разработке экстракционного технологического процесса получения меди из продуктивных растворов выщелачивания руд конкретного месторождения/учитывая "ноу-хау" в области синтеза и применения экстрагентов, необходимо проведение тщательных исследований и проверки в промышленных условиях всех узлов схемы от выбора экстрагента и разбавителя до получения товарного продукта.

Несмотря на имеющиеся разработки в области синтеза селективных экстрагентов для меди, и то, что экстракционная технология является перспективным направлением в освоении труднообогатимых медных руд, она до сих пор не получила должного развития в СНГ и Республике Казахстан. Поэтому исследования экстрагентов отечественного производства и разработка на их основе экстракционной технологии получения меди из растворов выщелачивания руд месторождений Казахстана в настоящее время - актуальная задача.

Сравнительная оценка экономической эффективности извлечения меди из растворов выщелачивания методами экстракции и цементации [131, 162] показала, что оба процесса экономически оправданы, но способ экстракции имеет некоторые преимущества: он более экономичен, позволяет получить катодную медь высокой чистоты, пригоден для получения ее солей непосредственно из растворов.

В связи с высокой стоимостью экстрагентов, отсутствием их производства в промышленных масштабах на территории СНГ и Республики Казахстан выбор метода извлечения меди из растворов кучного выщелачивания зависит от технико-экономических показателей каждого действующего производства.

Методика проведения экспериментов и характеристика используемых материалов и реагентов

Исследования проводились на синтетических и промышленных растворах кучного выщелачивания медных, оксидных и смешанных руд различных месторождений. Основным объектом служили продуктивные растворы выщелачивания медных руд оксидной зоны, составляющей значительную часть актогайского месторождения. Ока представлена силикатными рудами с незначительным содержанием карбонатов. Основной минерал - хризоколла в тесных сростках с малахитом, располагающимся по плоскостям трещин и в пустотах выщелачивания первичной сульфидной минерализации, а также халькопиритом, который присутствует в виде мелкой вкрапленности, равномерно по массе породы. В зоне окисления присутствуют куприт, сульфатные формы меди и железа в тесной ассоциации, а также лимонит [83]. Химический состав оксидной руды месторождения Актогай, мас. %: SiO_2 66,3; Al_2O_3 14,2; Fe_2O_3 4,47; FeO 1,56; CaO 2,0; MgO 1,45; K_2O 2,95; Na_2O 3,75; Cu 0,39; S 0,13; Mo 0,0009 и следы As , Pb , Zn , Mn . Формы нахождения меди распределены следующим образом (числитель- абс, знаменатель-отн. %): сульфатная - 0,004/1,4; окисленная - 0,326/83,7; сульфидная - 0,058/14,9; сумма - 0,39/100.

Растворы для исследований в лабораторных условиях получали выщелачиванием оксидной медной руды в перколяторах; в качестве растворяющего агента использовалась 0,05 М серная кислота. Опытные испытания в производственных условиях по проверке и уточнению данных лабораторных экспериментов проводились на продуктивных растворах кучного выщелачивания представительной пробы руды, доставленной из оксидной зоны месторождения Актогай на опытно-промышленную площадку Балхашского горно-металлургического комбината.

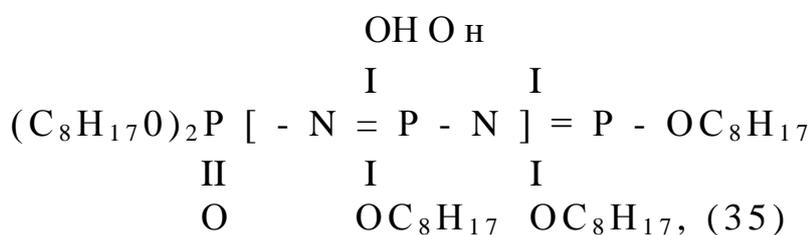
Для приготовления модельных водных растворов использовалась металлическая медь (МО) и кристаллогидраты меди, железа, натрия и других элементов. Корректировка значений рН проводилась растворами серной кислоты или гидроксида натрия. Все реагенты, используемые для приготовления модельных растворов,

имели квалификацию "ч.д.а." или "х.ч."! Состав водных растворов моделировался с учетом практических данных по концентрации элементов, получаемых при выщелачивании руд. В большинстве экспериментов модельные водные растворы имели состав, М: медь 0,0156-0,0312; железо 0,018-0,036; SO_4^{2-} , 0,5; рН = 2,0-3,5.

Для решения поставленной задачи проводилась сравнительная оценка экстракционных и технологических свойств некоторых катионообменных и хелатообразующих реагентов различной структуры и химического состава, способных извлекать медь из растворов выщелачивания:

1.Каприловая кислота и ее галоидпроизводные, при комнатной температуре представляющие собой твердые вещества, хорошо растворимые в керосине, бензоле, толуоле и т.п. разбавителях.

2.Поли-2-этилгексилфосфонитрильная кислота (ПАФНК). - продукт алкоголиза промышленных фосфонитрилхлоридов этилгексанолом [140]. Строение получаемых в процессе синтеза соединений можно представить в виде 2-этилгексильных эфиров полифосфонитрильных кислот общей формулы:

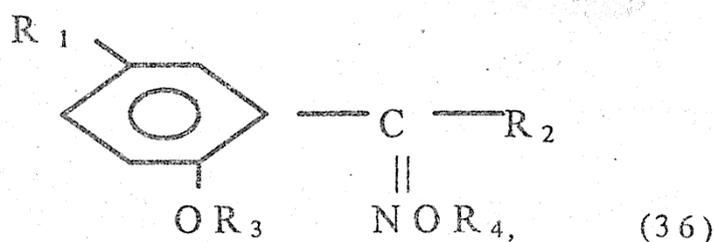


где n= 1,2 т. д.

В зависимости от метода этерификации молекулярный вес ПАФНК может меняться от 700 до 5000, а техническая кроме основного вещества может содержать примесь n-2-этилгексил- циклофосфонитрилов, остатка катализаторов ($AlCl_3$ или $FeCl_3$) и другие побочные продукты синтеза. В экспериментах использовалась трехосновная ПАФНК с молекулярным весом 1006 и плотно-

ство (90 %) - 1,05 г/см³. Растворимость ПАФНК в растворе КОН 20 мг/дм³

- ОН НОН
- | |
- | |
3. Алифатические оксиоксимины $R-\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{NOH}}{\text{C}}-R$, содержащие в структуре две активные группы: гидроксильную - ОН и оксимную = NOH. R - алифатический радикал C₇ - C₉ или C₁₀ - C₁₃
4. Замещенные 5-алкил-2-оксибензофеноноксимины (табл.4.8) структурной формулы:



где R₁ и R₂ могут быть CH₃, C₆H₅, C₈-H₁₇ и другие, а R₃ и R₄ или СН₃.

5-алкил-2-оксибензофеноноксимины (табл.38), были получены оксимированием 5-алкил-2-оксибензофенонов [210] произведенных на основе 5-алкил-2-оксидифенилметанов:

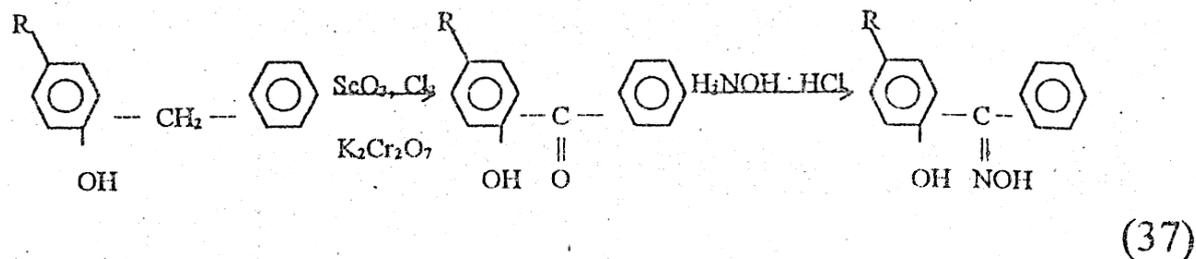


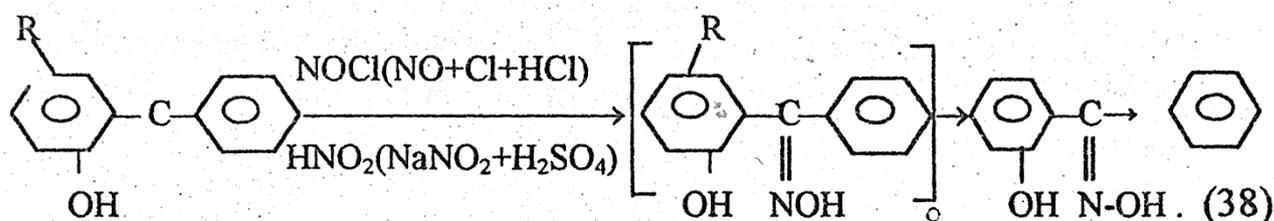
Таблица 38. Характеристика 5-алкил-2-оксибензофеноноКСИМОВ

5-алкил-2-оксибензофеноноКСИМ (36)				Тпл. °С	Элементный состав, %			Молекулярный вес	Формула
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		С	Н	Н		
-	CH ₃	H	H	-	63,86	6,08	9,87	151,166	C ₈ H ₉ NO ₂
CH ₃	C ₈ H ₁₇	H	H	65	72,67	9,46	5,24	263,383	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂
трет-С ₄ H ₉	CH ₃	H	H	45	69,21	8,43	6,67	207,275	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂
трет-С ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	55	70,34	8,35	6,53	221,302	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂
трет-С ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	+	70,76	8,72	6,46	221,302	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂
трет-С ₆ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	+	71,23	8,67	5,63	235,329	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂
трет-С ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	77	75,63	7,34	5,43	269,346	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂
трет-С ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	H	+	76,43	7,65	4,66	283,373	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	+	72,65	9,74	5,49	263,383	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	87	73,88	9,63	5,23	277,410	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H	+	77,42	8,67	4,67	325,455	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	CH ₃	H	+	77,63	8,34	4,51	339,482	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	CH ₃	+	77,99	8,81	4,26	339,482	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₉ H ₁₉	H	H	+	76,53	11,34	3,49	375,600	C ₂₄ H ₄₁ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	+	77,64	11,56	3,76	389,627	C ₂₅ H ₄₃ NO ₂
трет-С ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H+NO ₂	+	68,34	7,47	7,89	370,452	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
трет-С ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H+3Cl	+	58,34	5,38	3,41	428,791	C ₂₁ H ₂₄ NO ₂ Cl ₃

Таблица 39 Разбавители для приготовления органического раствора [140]

Разбавитель	Плотность кг/м ³	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	T _{всп.} , °C	Растворимость в воде кг/м ³	Вязкость Пс ·10 ⁻²	ПДК, г/м ³
Керосин КО - 30 ГОСТ 4753-68	0,79	-	180-280	48	0,01	0,3-0,5	0,3
1,2,3-трихлорбензол	1,574	52	219	н.в.	н.р.	-	-
Тетрахлоруглерод ГОСТ 5.834-71	1,595	-28,6	76,8	н.в.	0,8	0,965	0,01
Тетрахлорэтилен МРТУ 6-09 № 6590 - 70	1,631	-22,35	121,2	н.в.	0,15	0,932	0,01
Гексахлорбутадиен -1,3 МРТУ-68 01-267-68	1,68	-	216	н.в.	0,005	2,45	0,0002
Бензол	0,879	5,533	80,09-	-	0,55	0,7	-
Толуол ТУ 6 - 09 - 4305 -76	0,8716	-95	110,6	-	0,5	0,05	-

Кроме того, минуя стадию образования соответствующих кетонов, 5-алкил-2-оксибензофеноксимы получались непосредственно из дифенилметановых производных путем взаимодействия последних с нитрозирующими агентами в жидкой или газообразной фазе [209, 210]:



Качество полученных экстрагентов в большей степени зависит от условия синтеза и чистоты исходных реагентов. Замещенные оксибензофеноноксими содержали частично примеси непрореагировавших при синтезе исходных веществ, которые в процессе подготовки реагентов к исследованиям удалялись.

5. Смеси экстрагентов (например, эквимолярная смесь алифатического а-оксиоксима с поли-2-алкилфосфонитрильной кислотой) [17].

Кроме вышеназванных экстрагентов в работе использовались ди-2-этилгексил-фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и трибутил- фосфат (ТБФ). В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) применялись разнообразные высокомолекулярные спирты.

Органические растворы экстрагентов различной концентрации готовились с применением разбавителей, характеристика которых приведена в табл. 39 [75].

Предварительная обработка экстрагентов

Наличие примесей в органических реагентах может отрицательно сказаться на результатах испытаний и явиться причиной ложных представлений о тех или иных свойствах экстрагентов. Перед проведением исследований с целью удаления примесей экстрагенты Д2ЭГФК и ПАФНК кондиционировались и отмывались от остатков исходных веществ и побочных продуктов синтеза неоднократной попеременной обработкой 10-15 %-ными растворами карбоната натрия и 5 % серной кислотой с последующей отмывкой водой до рН = 3,85.

Оксиоксими при кондиционировании неоднократно обрабатывались 5-20 % растворами серной кислоты и водой для удаления водорастворимых примесей. Это позволило в дальнейшем исключить образование межфазной эмульсии при проведении исследований по экстракции меди.

Органическая фаза представляла собой растворы экстрагентов в разбавителях (табл. 39) концентрации от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-1}$ М, что зависело от цели эксперимента, при этом учитывался состав исходного продуктивного раствора.

Исследования проводились при 20 ± 2 °С. В отдельных экспериментах температура варьировалась от +10 до +60 °С, т.к. в весенний или осенний периоды предполагается пониженная температура продуктивного раствора выщелачивания, а процесс ре-экстракции меди из органического раствора (экстракта) может осуществляться отработанным электролитом с температурой $+50 \div 60$ °С. В каждом конкретном случае процесс экстракции или реэкстракции в проводимых экспериментах термостатировался.

Экстракционная способность органического соединения количественно характеризуется величиной коэффициента распределения (38):

$$K_p = C_o / C_v, \quad (39)$$

где C_o и C_v - аналитическая концентрация компонента в органической и водной фазах, соответственно, в условиях равновесия.

Селективность экстрагентов по меди по отношению к другим металлам характеризуется величиной коэффициента разделения (40):

$$\beta = K_{pCu} / K_{pMe}, \quad (40)$$

где K_{pCu} и K_{pMe} - коэффициенты распределения соответственно меди и определяемого металла.

Экстракционная способность экстрагентов по ионам металлов осуществлялась методом насыщения. Определение концентрации катионообменных экстрагентов проводилось титрованием спиртовой щелочью в присутствии фенолфталеина.

Концентрация основного вещества в оксиоксимах определялась по методике [83]: брали навеску оксиоксима в мерной колбе на 25 мл в CCl_4 , один миллилитр полученного раствора переносился в мерную колбу на 25 мл и вновь растерялся в CCl_4 . Разбавленный раствор спектрофотометрировался в кварцевом кювете с $l = 1$ см в интервале длин волн 300-320 нм. Содержание основного вещества определялось по формуле:

$$C = \frac{0.058 D}{A} \cdot 100\% \quad (41)$$

где C - концентрация основного вещества; D - оптическая плотность раствора; A - навеска оксиоксима, г.

На рисунке 73 представлены электронные спектры АБФ и его экстрагируемого комплекса с медью. Характерной особенностью спектра чистого АБФ является наличие двух пиков при длинах волн 262 и 320 нм, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходам. При образовании комплекса АБФ с медью в процессе экстракции в УФ-области спектра максимум при длине волны 355 нм, при концентрации соединения CuR_2 в пределах $1,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,5 \cdot 10^{-3}$ М. При более высоком содержании комплекса ($2 \cdot 10^{-1}$ - 110^{-1} М) в видимой области спектра отмечается появление максимального пика при длине волн 665 нм.

Эта особенность электронных спектров АБФ и экстрагируемого комплекса меди при соответствующей калибровке была использована практически для количественного анализа.

Для определения состава экстрагируемого комплекса меди и идентификации экстрагента также применялась ИК-спектроскопия (рис. 74).

При определении состава экстрагируемого комплекса применялись методы: молярных отношений, сдвига равновесия, изомолярных смесей [66], с привлечением УФ- и ИК-спектроскопии.

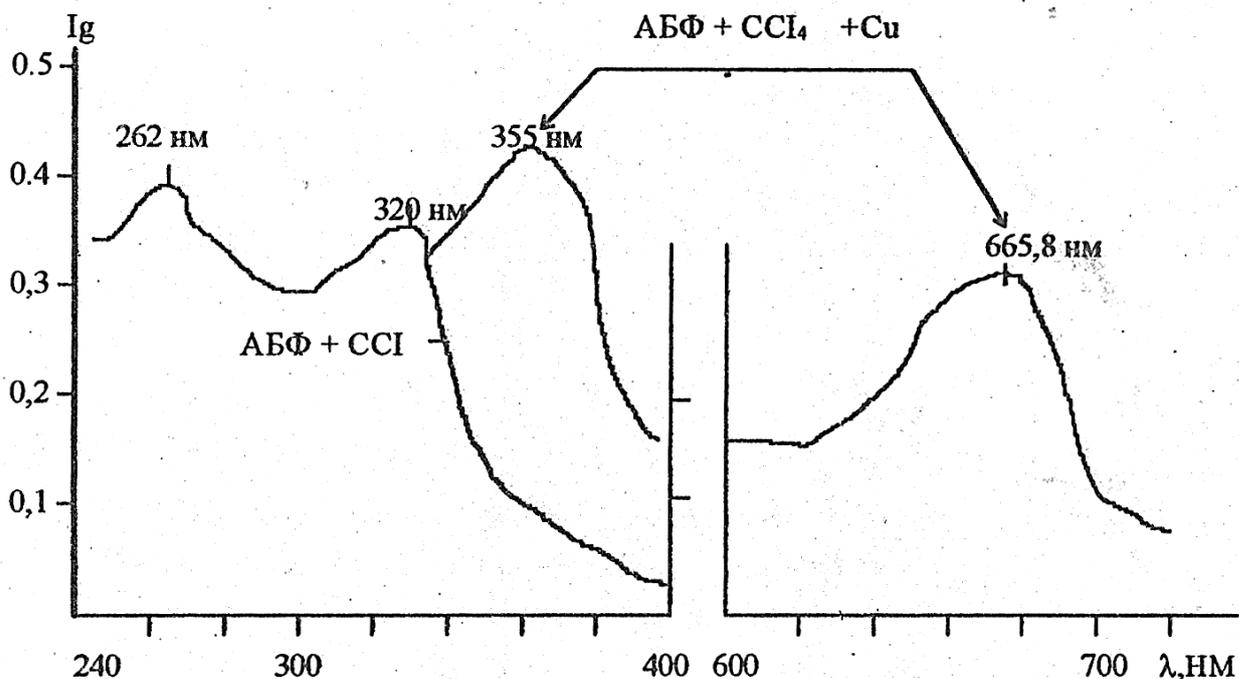


Рис. 73. Электронные спектры 5- трет - октил - 2 - оксibenзо - феноксима (АБФ) и его комплекса с медью в CCl_4

При определении состава экстрагируемого комплекса применялись методы: молярных отношений, сдвига равновесия, изомолярных смесей [66], с привлечением УФ- и ИК-спектроскопии.

Плотность растворов измерялась с помощью денсиметров, вязкость - вискозиметром ВПЖ-3 с диаметром капилляра 1,63 мм «по формуле:

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \rho \quad (42)$$

где η - вязкость жидкости, $\text{мПа} \cdot \text{с}$; K - константа вискозиметра, $\text{мм}/\text{с}^2 = 0,9098$; τ - время истечения жидкости, с; ρ - плотность жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$.

Межфазное натяжение определялось сталагмометрическим способом [176]. Для определения режима экстрагирования проводились эксперименты в диффузионных ячейках без перемешивания и с перемешиванием фаз. При этом устанавливалась зави-

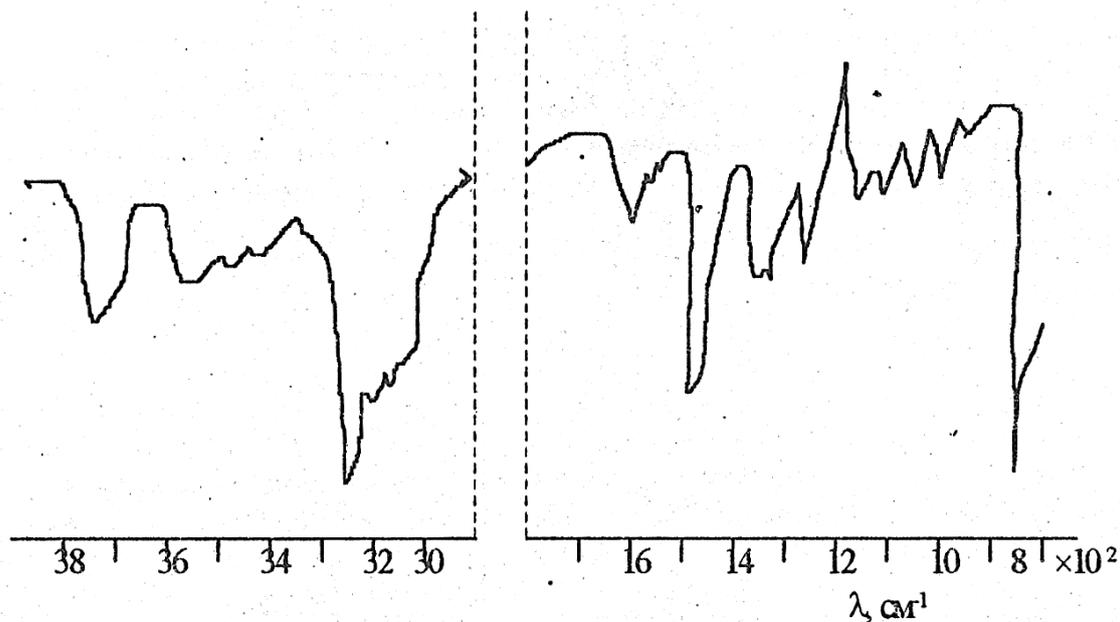


Рис. 74. ИК спектр 5 - трет - октил - 2 - оксibenзофенокcимa (АБФ) в CCl_4

симось коэффициентов массопередачи от интенсивности перемешивания, pH водной фазы, концентрации экстрагента, температуры.

При проведении экспериментов в диффузионной ячейке с независимым перемешиванием (ячейка Льюиса с площадью кольцевого зазора $F = 0,0552 \text{ м}^2$, радиусом мешалок $0,025 \text{ м}$) установлено, что при окружной скорости более $0,8 \text{ м/с}$ возникает межфазная турбулентность, нарушается фиксированная граница раздела фаз и не представляется возможным точное установление площади контакта. Поэтому все дальнейшие эксперименты по определению скорости экстракции проводились в эмульсионном режиме с реакцией в объеме фаз [175].

Коэффициенты массопередачи в диффузионном режиме массопереноса определялись экспериментально по уравнению [174, 175, 182]:

$$\lg(1 - Z_n) = -\frac{1}{2.3} \cdot K_n A \cdot r, \quad (43)$$

где K_n - коэффициент массопередачи; Z_n - степень извлечения вещества ко времени t ; A - удельная поверхность фазового контакта, m^{-1} .

В кинетическом режиме экстракции коэффициенты массопередачи устанавливались [181]:

$$K_n^{-1} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_0 - C_P}{C_0} \cdot \lg \frac{C_0 - C_P}{C_r - C_P}, \quad (44)$$

где концентрации меди в водной фазе: C_0 - при $t = 0$, C_P - при равновесии, C - после времени t ; r - время контакта, с (при расчете времени контакта фаз во внимание принимается продолжительность расслаивания - хвостовой эффект, т.к. в этот период экстракция меди продолжается).

Порядок реакции определялся с использованием данных об изменении концентрации реагирующих веществ во времени. При графическом методе определения порядка реакции строилась зависимость $\lg C$, $1/C$, $1/C^2$ как функция времени, которая выражалась прямой линией, соответствующей порядку реакции. Энергия активации E определялась по уравнению [151]:

$$E = \frac{R \ln K_2 / K_1}{(1/T_1 - 1/T_2)}, \quad (45)$$

где K_1 и K_2 - константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 . Кроме того, энергия активации E определялась графически в аррениусовских координатах из зависимости $\lg K = f(1/T)$ с использованием уравнения $E = 4,57 \cdot \text{tg} \alpha \cdot \zeta$, где α - угол наклона

прямой к оси абсцисс; ζ - отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

По известным значениям константы скорости реакции при температуре T и энергии активации E предэкспоненциальный множитель K_0 определялся по уравнению:

$$K_0 = K \cdot e^{E/RT} \quad (46)$$

Анализы на содержание компонентов проводились по общепринятым методикам. Концентрация металла в водной фазе определялась непосредственно, а в органической - после реэкстракции в водный раствор. Реэкстракция проводилась 5-10 %- ными растворами серной кислоты, а отмывка органической фазы от примеси кислоты - водой.

При проведении экспериментов для записи электронных спектров поглощения использовался спектрофотометр "Du-8В Вектап". ИК-спектры записывались на приборах "UR-20", "ИКС-22". Определение и корректировка pH водных растворов проводилась на универсальном иономере ЭВ-74 и pH-метре "pH- 340"

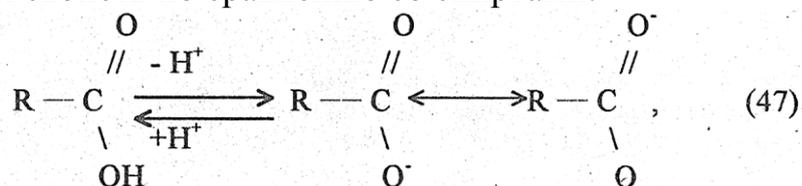
Влияние структуры экстрагентов на их экстракционную способность

Определение экстракционных свойств различных экстрагентов и их сравнительная оценка вызвано необходимостью однозначного выбора реагента (или класса экстрагентов) для разработки экстракционной технологии получения меди из растворов выщелачивания руд месторождения Актогай.

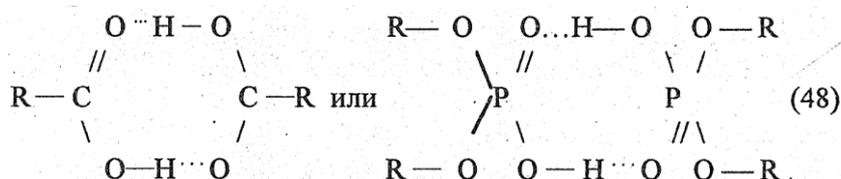
Особенностью катионообменных экстрагентов независимо от типа является то, что они содержат в своей структуре гидроксильную группу (-ОН), способную диссоциировать. На степень диссоциации, определяющей силу органической кислоты (рКд),

большое влияние оказывает кислород, обладающий повышенной электронодонорной способностью и связанный с центральным атомом функциональной группы двойной связью (C = O, P = O или =O).

Кислотные свойства катионообменных экстрагентов обусловлены структурными факторами. Например, структура карбоновых кислот благоприятствует образованию резонансостабилизированных гибридных карбоксильных ионов и активации гидроксильного водорода двойной связью карбонильной группы [138]. Следствием резонансной стабилизации является отделение гидроксильного водорода в виде протона и появление повышенных кислотных свойств по сравнению со спиртами:



Одновременно с процессами диссоциации кислот в органической фазе протекают процессы димеризации (полимеризации) молекул экстрагента за счет образования межмолекулярных водородных связей:



В результате происходящих процессов экстрагенты в объеме органического раствора должны находиться в димеризованно-диссоциированной форме, степень которой может характеризоваться структурой экстрагента и его концентрацией. Так, например, при рассмотрении ИК-спектров полихлоркаприловой кисло-

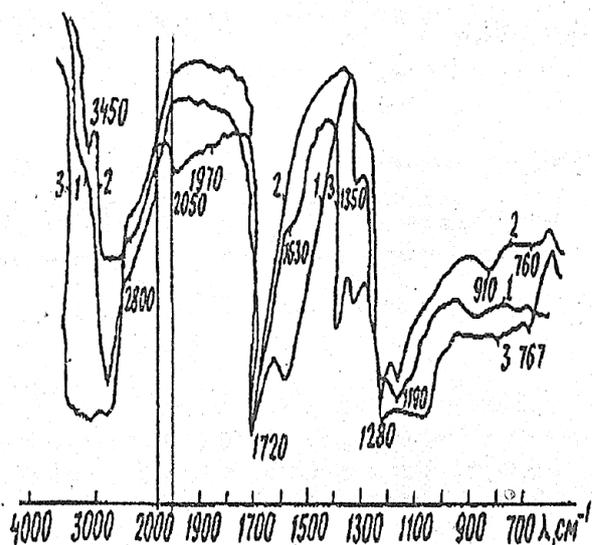


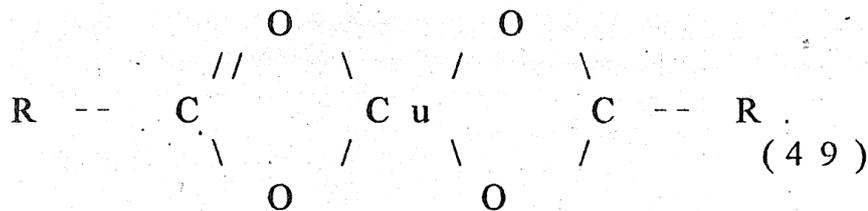
Рис. 75 ИКС полихлоркаприловой кислоты и ее комплекса с медью. 1-конденсированная $C_7H_9Cl_6COOH$; 2-0,2 М раствор кислоты в толуоле; 3-то же с медью в толуоле при экстракции из водного раствора

ты ($C_7H_9Cl_6COOH$) и экстрагируемого комплекса меди (рис.75) можно предположить нахождение ее в органической фазе в виде димера, о чем говорит следующее [85]: полоса 1720 см^{-1} соответствует двойной связи $C=O$; -1430 см^{-1} и полосы в области $1300-1200\text{ см}^{-1}$ обязаны взаимодействию между плоскими деформационными колебаниями OH и валентными колебаниями $C-O$ димеров; -1180 см^{-1} относится к колебаниям

простой связи $C-O$; -2700 см^{-1} соответствует колебанию иона гидроксила, связанного в димере; -900 см^{-1} неплоское деформационное колебание OH в димере.

Образование комплекса меди с полихлоркаприловой кислотой приводит к понижению частот антисимметричных колебаний связи $C=O$ до 1640 см^{-1} . Известно [1], что соли карбоновых кислот, имеющие ионное строение, характеризуются наличием полосы в области $1680-1610\text{ см}^{-1}$, отвечающей антисимметричному колебанию двух равноценных связей $C=O$.

Таким образом, можно предположить, что ион меди образует комплекс с полихлоркаприловой кислотой следующего строения:



При контакте органической и водной фаз возникает межфазная поверхность, которую следует рассматривать не как геометрическую плоскость (Гиббс), а как поверхностный слой конечной толщины - третью фазу. Образование межфазного слоя можно объяснить тем, что гидрофильная часть экстрагента с поверхности органической фазы ориентируется в водный слой, где возникает водородная связь с молекулами воды. Происходит образование тонкого (в несколько НМ) пограничного слоя, состоящего из молекул воды и гидрофильной части экстрагента. Если принять ряд допущений о том, что толщина слоя есть функция межмолекулярных сил, радиус действия которых постоянен и мало зависит от температуры [55], давления и других факторов, то можно представить модель межфазного слоя (рис. 76), согласно которой при экстракции гидрофильная часть экстрагента может активно участвовать в обмене гидроксильного водорода на катион металла, находящегося в виде гидратированного комплекса в водной фазе. Переход последнего катиона из водной фазы в органическую энергетически невыгоден. Для этого необходимо образование электронейтрального гидрофобного комплекса присоединением к экстрагируемому катиону крупного органического аниона, не имеющего гидрофильных полярных групп. Если органический анион является бидентатным (полидентатным), то он одновременно осуществляет и дегидратацию экстрагируемого катиона.

Количественной характеристикой процесса катионообменной экстракции:



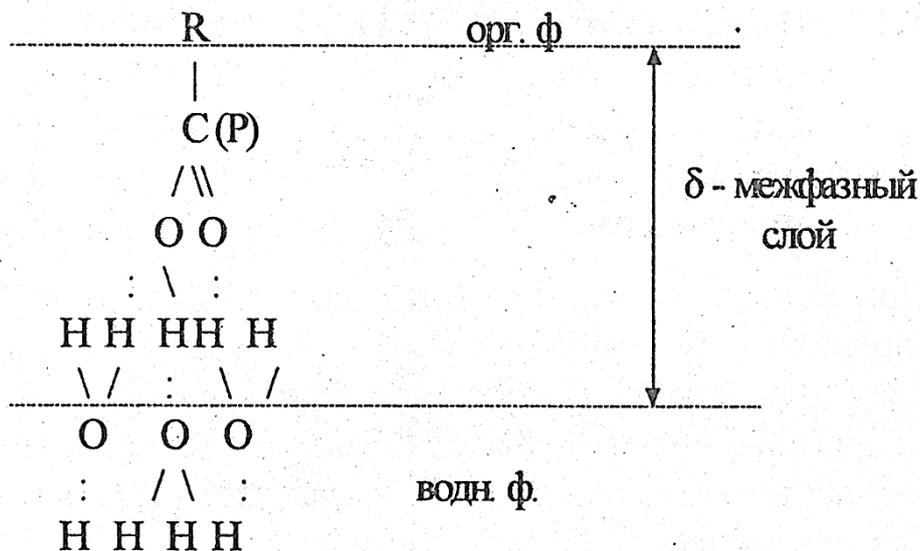


Рис. 76. Модель межфазного слоя в системе органическая кислота - вода

с константой равновесия

$$K = \frac{[Me(HR_2)]_{(0)}^{n_{(0)}} \cdot [H^+]}{[Me^{n+}]_{(в)} \cdot [H_2R_2]_{(0)}^n} \quad (51)$$

являе
тся
коэф

фициент распределения

$$K_p = \frac{[Me(HR_2)]_{(0)}^{n_{(0)}}}{[Me^{n+}]_{(в)}} \quad (52)$$

После преобразования и логарифмирования уравнение (51) принимает вид:

$$\lg K_p = K + n \lg [H_2R_2]_{(0)} + n pH \quad (53)$$

Ура
внение
(53)
показывае

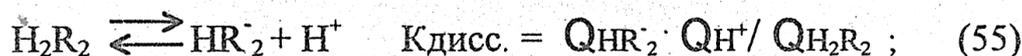
т, что коэффициент распределения катиона в значительной степени зависит от концентрации

экстрагента и pH водной фазы, и, кроме того, отражает разность энергий межмолекулярного взаимодействия веществ в фазах [55]:

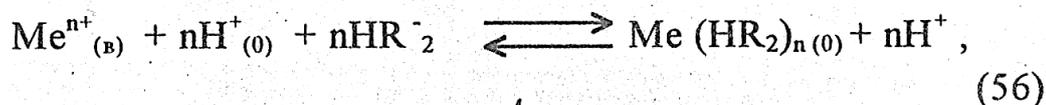
$$K_p = \frac{N_{(0)}}{N_{(B)}} = \exp \left(\frac{\Delta G_{(0-B)}}{RT} \right), \quad (54)$$

где $N_{(0)}$ и $N_{(B)}$ - мольные доли компонента в органической и водной фазах, ΔG (о - в) - свободная энергия перехода веществ из одной фазы в другую.

Уравнение (52) обычно представляется [54] как суммарный процесс, состоящий из двух стадий: диссоциации молекулы димера в органической фазе:



межфазного ионного обмена и образования соли в органической фазе:



$$K_{\text{обм}} = \frac{Q_{Me(HR_2)_n} \cdot Q_{H^+}^n}{(Q_{Me^{n+}} \cdot Q_{H^+}^n \cdot Q_{HR_2^-}^n)}$$

Константа равновесия процесса экстракции - экстракционная способность - выражается через константы равновесия этих стадий:

$$K = K_{\text{дисс.}} \cdot K_{\text{обм.}}, \quad (57)$$

где $K_{\text{дисс.}}$ - константа диссоциации, характеризующая силу кислоты (pK_A); $K_{\text{обм.}}$ - константа обмена, описывающая энергетические

составляющие - разность энергий гидратации ионов водорода и катиона Me^{n+} , а также энергию образования $Me(HR_2)$, в котором связи $Me - HR_2$ могут носить ионный или ковалентный характер.

Уравнение (56) при известных $K_{дисс}$ и $K_{омб}$ позволяет провести сравнительную оценку экстракционных свойств органических кислот различных типов, например, карбоновых и алкил- фосфорных.

Константу диссоциации органической кислоты можно увеличить введением в структуру экстрагента индукционных заместителей (Cl, Br, I, C_6H_5 и др.), которые обладают значительной электронофильностью и вызывают смещение типа $C1 C(O) \leftarrow O \leftarrow H$. Увеличение плотности электронного облака вблизи атомов кислорода группы $-OH$ и атома $= O$, участвующего в образовании координационной связи, облегчает диссоциацию $-OH$ с отделением протона (увеличивает $K_{дисс}$) с одновременным упрочнением связей аниона HR_2^- с катионом металла ($K_{омб}$ возрастает).

Использование смесей экстрагентов иногда приводит к резкому возрастанию или снижению коэффициентов распределения целевого компонента между двумя фазами. В этом случае принято говорить о синергетном эффекте, для расчета которого используют формулу [272]:

$$ЭС = K_p / (K_{p1} + K_{p2}) \quad (58)$$

где K_p - общий коэффициент распределения; K_{p1} и K_{p2} - коэффициенты распределения целевого компонента при использовании индивидуальных экстрагентов.

Если $ЭС > 1$, то имеет место положительный синергетный эффект; если $ЭС < 1$ - отрицательный, а при $ЭС = 1$ синергетный эффект отсутствует.

Экстракция меди органическими кислотами

При рассмотрении полученной нами экспериментально логарифмической зависимости коэффициентов распределения меди от равновесного значения рН водной фазы органическая фаза - 0,2 М растворы в керосине, водная фаза: 0,0156 М; 0,5 М; 0:В=1:1 наблюдается смещение изотерм экстракции в зависимости от структуры используемых реагентов (рис. 77).

Введение хлора вместо атомов водорода в структуру каприловой кислоты существенно изменяет ее экстракционные свойства, сдвигая рН $i/2$ в более кислую область. Для каприловой кислоты $pH_{i/2} = 4,56$; 1 - хлоркаприловой - 4,24; для полихлоркаприловой - 3,5. Алкилфосфорные кислоты более сильные по сравнению с карбоновыми (даже по сравнению с полихлоркаприловой), и по этой причине они экстрагируют медь в более кислой области. Заметная экстракция меди 0,2 М растворами Д 2ЭГФК наблюдается при рН = 3,2; ПАФНК - при рН = 2,4 (рис. 77).

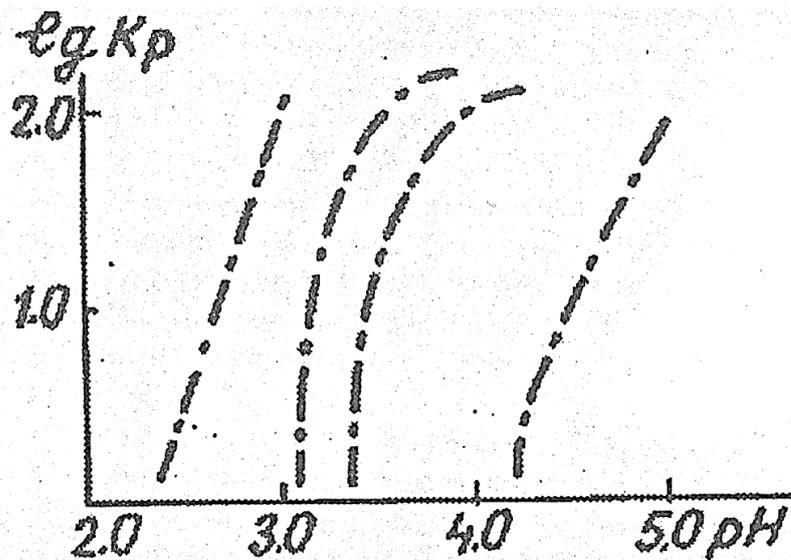


Рис. 77. Влияние значения равновесного рН сульфатного водного раствора на экстракцию меди органическими кислотами: 1 – каприловой; 2 - 1-хлоркаприловой; 3 - полихлоркаприловой; 4 - Д2ЭГФК; 5 – ПАФНК

При экстракции как карбоновыми, так и алкилфосфорными кислотами рН водной фазы понижается, что свидетельствует о протекании реакции обмена ионов водорода гидроксильной группы экстрагентов на ионы металла по реакции (51). При высоких значениях рН водной фазы (рН = 4 и выше) и строгом регулировании кислотности растворов алкилфосфорные кислоты можно применять в качестве экстрагентов для меди. Однако нейтрализация больших объемов растворов выщелачивания в процессе переработки отвальных руд не всегда экономически приемлема. Кроме того, алкилфосфорные кислоты, наряду с медью, также хорошо экстрагируют железо в степени окисления (III) (рис. 78) и другие элементы, что требует введения в технологический процесс

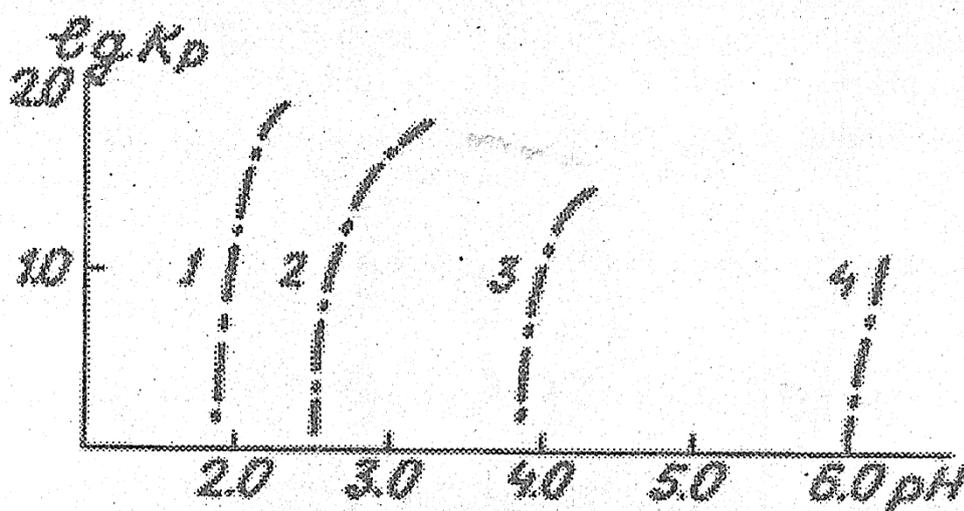
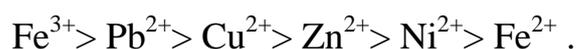


Рис. 78. Зависимость K_p металлов от рН равновесной водной фазы при экстракции из сульфатных растворов ПАФНК (0,2 М в керосине, О:В = 1:1). 1- Fe³⁺; 2 - Cu²⁺; 3 - Co²⁺; 4 - Ni²⁺

дополнительной операции регенерации органичес-

кой фазы. Это говорит о том, что изменение рК органических кислот может привести к изменению степени извлечения металла при определении рН водной фазы, но не повлияет на закономерность экстрагируемости катионов:



Золотов Ю.А. [66] предлагал подходить к решению проблемы селективности экстрагентов с двух сторон - с точки зрения координационной химии (свойств извлекаемого элемента) и конструирования реагента при синтезе с учетом достижений органической химии.

Принимая во внимание, что при исследовании экстракционных свойств различных органических реагентов состав исходного водного раствора от выщелачивания руд обычно остается неизменным, ответственная задача для данных условий - выбор наиболее селективного экстрагента, обладающего соответствующей структурой.

По отношению к меди наиболее селективными считаются экстрагенты, содержащие в своей структуре оксимную группировку (=NOH) в сочетании с гидроксильной (-OH). Величины коэффициентов распределения при этом в значительной степени зависят от рН водной фазы (рис. 79).

На рис. 79 представлены результаты экстракции меди из водной фазы 0,0156 М - 0,031 М Cu^{2+} ; 0,05 М SO_4^{2-} ; рН = 2,0.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, все три образца алифатических оксимонов по экстракционным свойствам близки между собой. Тангенс угла наклона прямых в координатах $\lg K_{р-ф}(\text{рН})$ близок к двум, т.е. на один ион выделяется два иона H^+ . Железо в степени окисления (III) экстрагирует-

ся из сульфатных растворов незначительно. При $pH=3,0$ коэффициент распределения железа не превышал 0,2, в то время как для

меди $K_p=18$. На рис. 80 представлены УФ-спектры раствора α -оксиоксима и комплексов меди с α -оксиоксимом.

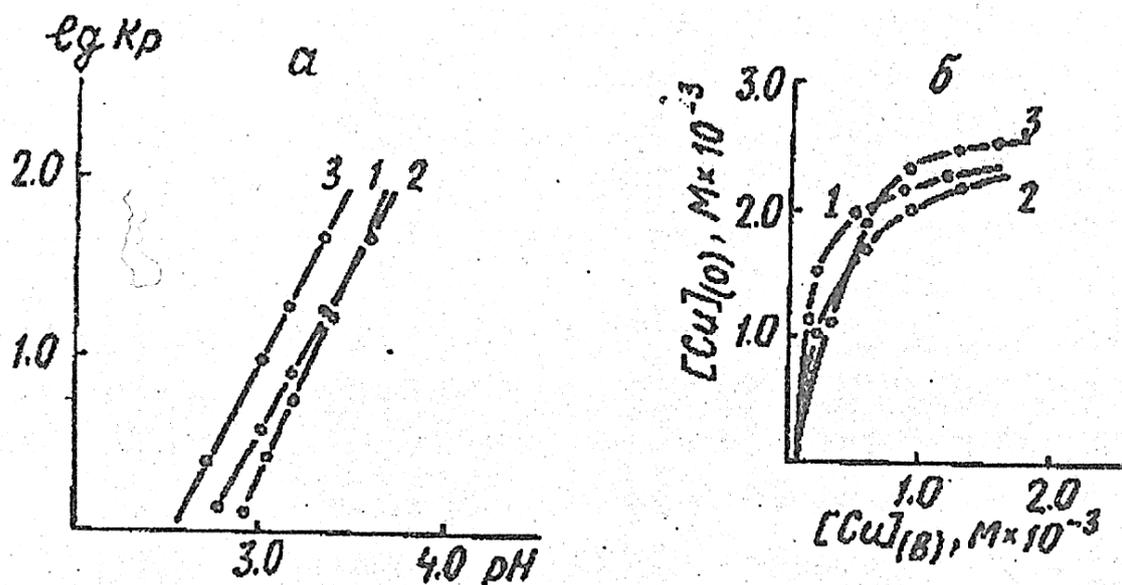
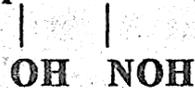


Рис. 79. Влияние равновесного значения pH водной фазы на экстракцию меди 0,2 М растворами α -оксиоксимов в керосине (а). Изотермы экстракции меди (б). 1 - $R = C_7 - C_9$; 2 - $R = C_{10} - C_{13}$; 3 - R - нафтенный радикал в структуре экстрагента: $R-CH-C-R$.



Спектр поглощения α -оксиоксима, насыщенного медью, заметно отличается от спектра чистого α -оксиоксима. Это говорит об образовании структуры нового экстрагируемого соединения. При насыщении экстрагента медью из аммиачного

раствора наблюдается спектр, аналогичный образованному при насыщении из кислых сульфатных растворов, т.е. в структуре комплекса участвует только катион меди и органический анион α -оксиоксима.

Аммиак при экстракции вытесняется из координационной сферы катиона меди. Величины коэффициентов распределения меди при экстракции из аммиачных растворов зависят от концентрации аммиака и солей. Однако значения K_r меди остаются высокими ($K_r=100$) даже в 2-х молярном растворе аммиака с добавкой 0,5 М сульфата натрия (рис. 81).

Таким образом, α -оксиоксимы достаточно эффективно экстрагируют медь из сульфатных и аммиачных

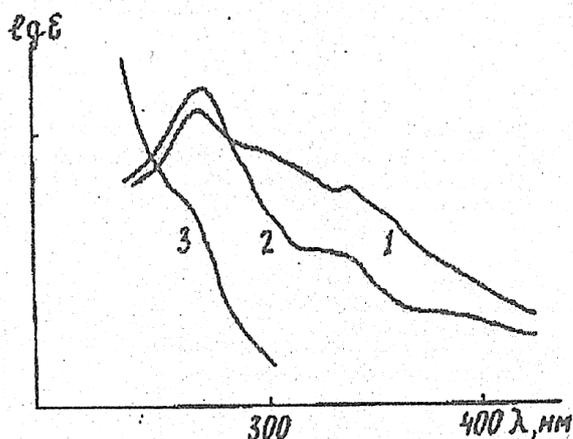
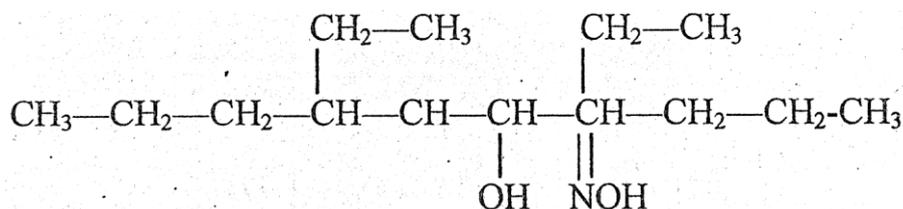


Рис. 80. УФ-спектры поглощения оксиоксиматов меди: 1 – насыщенный из аммиачного раствора сульфата меди; 2 – насыщенный из аммиачного раствора; 3 – раствор α -оксиоксима

растворов выщелачивания и более селективны по сравнению с карбоновыми и алкилфосфорными кислотами. Смеси α -оксиоксимов с фосфорорганическими кислотами обнаруживают значительный синергетный эффект при экстракции меди из сульфатных растворов.

В табл. 40 приведены данные экстракции меди эквимольной

смесью 0,2 М α -оксиоксима, имеющего структурную формулу:



и 0,2 М ПАФНК, полученной на основе 2-этилгексанола-1.

Экстракция проводилась из сульфатных растворов, содержащих 0,0156 М меди и 0,0178 М железа, 0,05 М SO_4^{2-} и соотношении 0:В = 1:1. При добавлении к полиалкилфосфонитрильной кислоте (ПАФНК) α -оксиоксимов коэффициент распределения

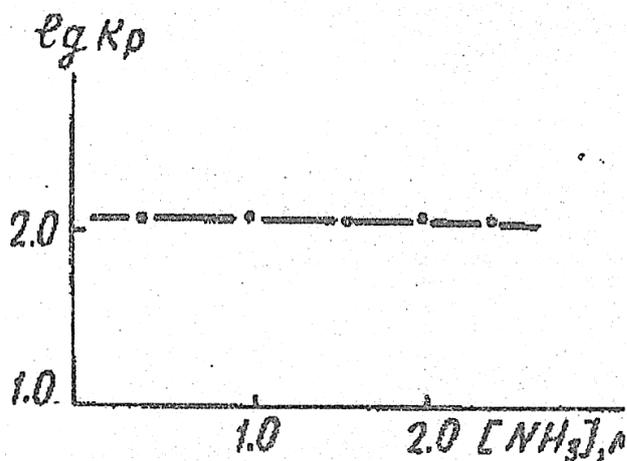


Рис. 81. Зависимость $\lg K_p$ меди от концентрации аммиака. Органическая фаза - 0,2 М α -оксиоксим ($\text{C}_7\text{-C}_9$) в керосине; водная фаза - 0,0156 М Cu^{2+} ; 0,05 М SO_4^{2-} ; концентрация $[\text{NH}_3]$ переменная.

меди возрастает в сотни раз, и становится возможной ее экстракция из более кислых растворов, чем при использовании каждого экстрагента в отдельности (рис. 82). Коэффициент распределения меди и железа (β) при $\text{pH}=1,0$ равновесного водного раствора равен 700 [$K_p(\text{Cu}^{2+}) = 35$; $K_p(\text{Fe}^{3+}) = 0,05$], в то время как при $\text{pH}=2,0$ $\beta=3,4$ [$K_p(\text{Cu}^{2+}) = 171$; $K_p(\text{Fe}^{3+}) = 50$].

Таблица 40. Результаты экстракции меди эквимолярной смесью 0,2 М ПАФНК + 0,2 М α -оксиоксиима.

Величина рН	Концентрация меди, М		K_p	Извлечение, %
	в водной фазе	в органической фазе		
2,0	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	171	99
1,0	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	35	97
0,5	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	11	91
100	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-3}$	1,03	52

Следовательно, предлагаемая смесь экстрагентов позволяет

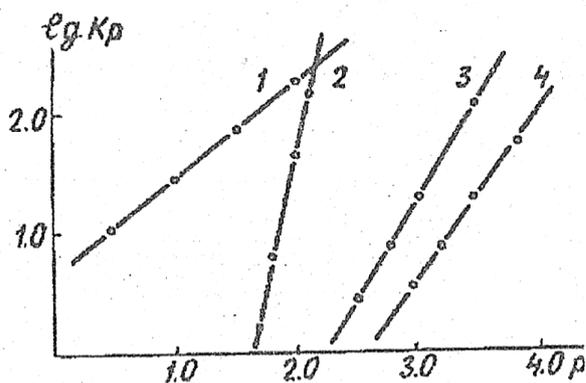


Рис. 82. Зависимость $\lg K_p$ - $f(\text{pH})$ при экстракции Cu^{2+} и Fe^{3+} из сульфатных растворов синергетной смесью (0,2 М ПАФНК + 0,2 М α -оксиоксиим). $\lg K_p$ для синергетной смеси: 1 - (Cu), 2 - (Fe); $\lg K_p$ (Cu): 3 - для 0,4 М ПАФНК, 4 - для α -оксиоксиима

осуществить селективное извлечение меди из кислых растворов (pH = 1,0 и ниже) и открывает возможность для переработки экстракционным способом продуктивных растворов выщелачивания не только оксидных, но и сульфидных руд. Учитывая, что продуктивные растворы выщелачивания оксидных и смешанных руд, как правило, получают с кислотностью pH=2,0-3,5, возникает необходимость

в подборе такого экстрагента, который бы мог селективно извлекать медь при этих условиях, оставляя железо в растворе. К таковым относятся ароматические оксиоксимы, содержащие гидроксильную группу в бензольном кольце. Для извлечения меди из растворов выщелачивания руд был синтезирован ряд замещенных 2-оксибензофеноноксимо [210] под общим названием АБФ

Строение ряда замещенных оксифеноноксимо, использованных нами для экстракции меди, внешне очень схоже, но, тем не менее, они различались по экстракционной способности (рис. 83) и совместимости с разбавителями.

Так, например, простейший представитель этого класса - салицилальдоксим - экстрагировал медь лучше, чем оксиоксимы алифатического ряда, но плохо растворялся в обычно применяе-

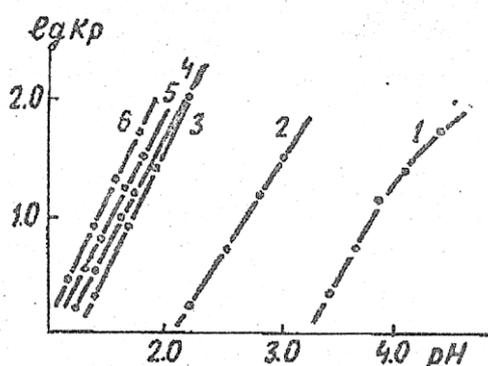


Рис. 83. Зависимость $\lg K_p$ (Cu) от значения pH равновесной водной фазы при экстракции замещенными 2-оксибензофеноноксимами из сульфатных растворов 1-n-оксиоксим ($R=C_7-C_9$);

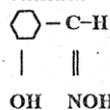
2 - салицилальдоксим

3 - Lix-64;

4-алк(C_7-C_9)-окси-2-оксибензофеноноксим;

5 - 5-метил-2-оксибензофеноноксим;

6 - 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксим.



мых разбавителях, а его комплекс с медью проявлял еще меньшую растворимость. Экстрагент Lix-64 фирмы «General Mills» извлекал медь с наименьшими коэффициентами распределения, чем 5- трет-октил-2-оксибензофеноноксим и 5- метил-2-оксибензофеноноксим, что можно объяснить влиянием стерических факторов. Данные рис. 83 показывают, что все исследуемые 2-оксибензофеноноксимо достаточно хорошо

извлекают медь в интервале $pH=2,0-3,5$. С увеличением кислотности водного раствора экстракция меди уменьшается; тангенс угла наклона прямых в координатах $\lg K_p - pH$ близок к двум, т.е. образование экстрагируемых комплексов при использовании замещенных 2-оксибензофеноноксимов происходит по одинаковому механизму. При этом железо (III) экстрагируется с весьма низкими коэффициентами распределения (рис. 84). Кроме емкости и селективности экстрагента по целевому компоненту, весьма важным показателем в технологическом процессе является совместимость реагента и экстрагируемого комплекса с разбавителем и время расслаивания фаз (рис. 85), от чего в боль-

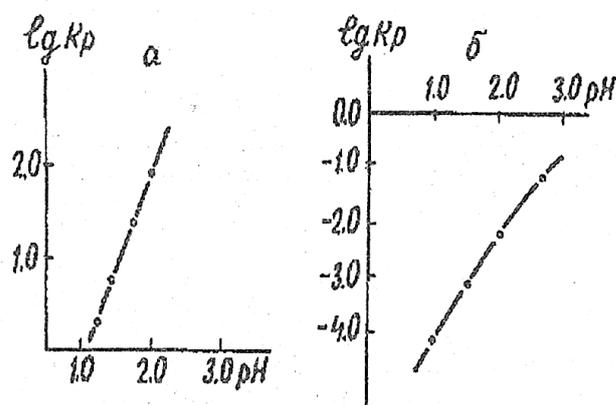


Рис. 84. Зависимость $\lg K_p$ меди (а) и железа (б) от равновесного значения pH водного раствора при экстракции 0,2 М 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксимом в керосине. Водная фаза: а) 0,0156 М Cu^{2+} , 0,5 М SO_4^{2-} ; б) 0,018 М Fe^{3+} , 0,5 М SO_4^{2-} . Соотношение О:В=1:1

шой степени зависит выбор аппаратуры для экстракционной установки.

При исследованиях представителей ряда оксибензофеноноксимов нами найдено, что введение окси- группы во второй фенольный радикал в положение 2 уменьшает совместимость со всеми разбавителями. Так, например, 4-алк(C_7-C_9)-окси-2,2-диокси-бензофеноноксим плохо растворим в ароматических разбавителях

и в хлороформе, а комплекс меди с 4-алк(C7-C₉)-окси-бензо- феноноксимом выпадает в осадок при насыщении органической фазой более 2 г/дм³.

Положительное влияние на совместимость с керосином оказывает замена фенольного радикала на нафтовый (4-алк(C7- C₈) - окси-2-оксифенафтилоксим) или введение разветвленного алифатического радикала в положение 5 (5-трет-октил-2- оксибензофеноноксим). Введение в структуру очень разветвленного алифатического радикала приводит к улучшению растворимости комплекса с медью в малополярных разбавителях.

Учитывая хорошую совместимость с различными разбавителями, достаточно высокую экстракционную способность по отношению к меди, разработанную реagentную базу для синтеза и отлаженную технологию производства экстрагента, для даль-

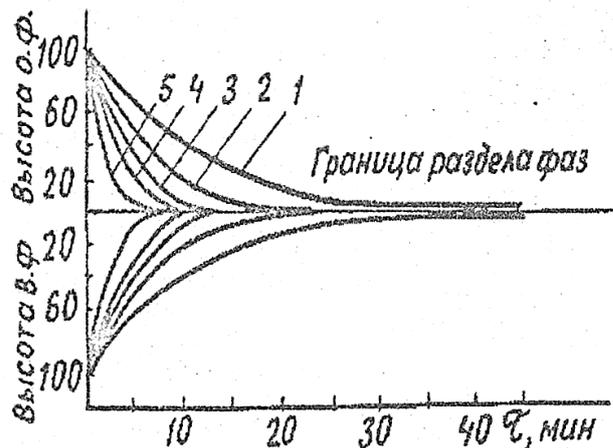
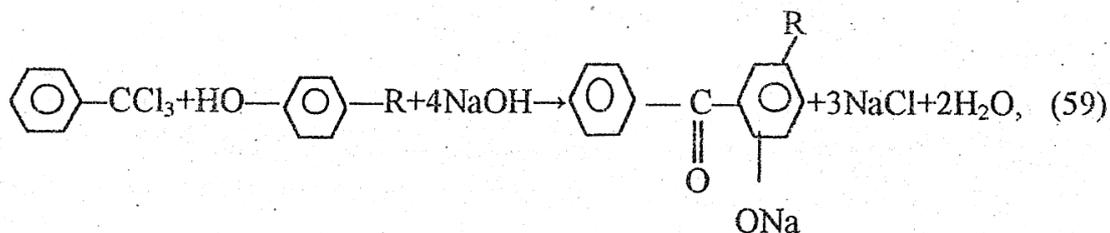


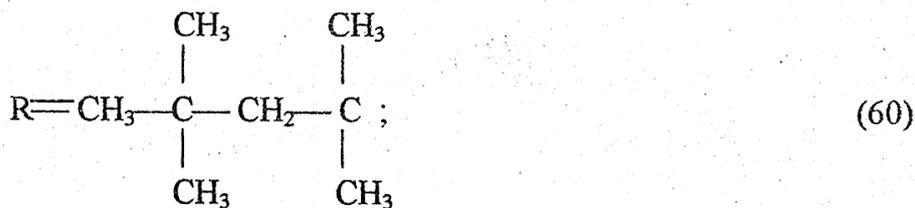
Рис. 85. Время расслаивания фаз при использовании различных 2-оксибензоно-оксимов для экстракции меди. Скорость перемешивания $V=0,7$ м/с. 1 - салициальдоксим; 2 - 4-алк(C_7-C_9)-окси-2-оксибензофеноноксим; 3 - 5-метил-2-оксибензофеноноксим; 4 - 5-метил-2-оксиацетобензофеноноксим; 5 - 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксим

нейших исследованиях по разработке для экстракционной схемы получения меди из продуктивных растворов кучного выщелачивания руд месторождения Актогай выбран 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксим (АБФ). Получение АБФ состоит из двух стадий:

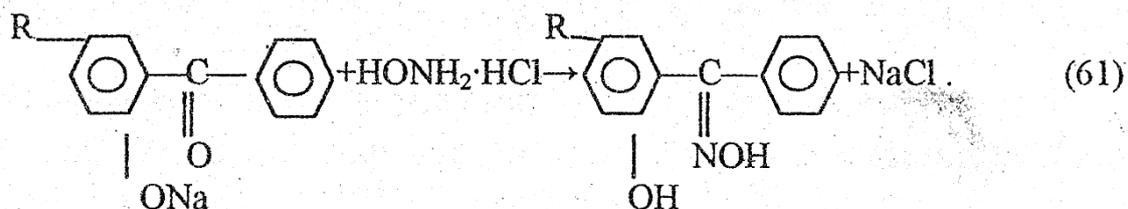
а) конденсации бензотрихлорида и парактилфенола в щелочной среде с образованием 5/1,1,3,3-тетраметилбутил-2-оксибензофенона:



где:



б) оксимирования 5/1,1,3,3-тетраметилбутил-2-оксибензо- фенона солянокислым гидроксиламином:



Конечный продукт содержит АБФ не менее 60 %, параалкилфенилбензоат, параалкилфенол и в таком виде представляет собой товарный экстрагент с молекулярным весом - 325,4; плотностью - 0,86-0,98 г/см³; температурой плавления - 308-323 К; температурой вспышки - 372 К; растворимостью в серно-кислых растворах; 3 мг/дм³ при рН=2,0; 20 мг/дм³ в H₂SO₄ концентрации 200 г/дм³.

Чистый АБФ светло-желтого цвета, технический - темно-коричневого; хорошо растворим в керосине, бензоле, толуоле и хлорированных углеводородах. Относится к третьему классу умеренно опасных веществ (ГОСТ 121007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и требования безопасности).

В табл. 41 приведены определенные нами плотность при 293 К и вязкость органической фазы в зависимости от концентрации экстрагента и температуры.

Таблица 41. Вязкость органической фазы в зависимости от концентрации АБФ и температуры

Концентрация АБФ в керосине, %	Плотность АБФ при 293 К, г/дм ³	Вязкость органической фазы при температуре		
		293 К	303 К	323 К
10	0,82	2,6	1,92	1,56
15	0,83	2,8	2,44	1,70
20	0,84	2,9	2,53	1,84

Таким образом, предварительные исследования и сравнение экстракционных свойств различных катионообменных и хелатообразующих экстрагентов применительно к продуктивным растворам выщелачивания медных руд показали, что:

- органические кислоты (алкилфосфорные, карбоновые и их производные) извлекают медь из сульфатных растворов при высоких значениях рН водной фазы. Наряду с медью также хорошо извлекается основная примесь - трехвалентное железо; увеличение силы кислот введением в их структуру электронофильных индукционных заместителей повышает степень извлечения металлов при данном рН, но не меняет его положения в ряду экстрагируемости;

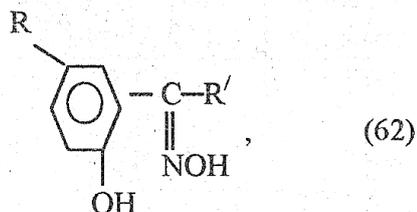
- алифатические α-оксиоксиды селективно извлекают медь, но заметная экстракция начинается при рН водных растворов больше трех;

- эквимолярная смесь 0,2 М алифатического оксиоксида и 0,2 М ПАФНК может быть использована в качестве селективного экстрагента для меди из сульфатных растворов выщелачивания руд с кислотностью водной фазы до рН=7,0. При меньшей кислотности раствора смесь экстрагентов начинает заметно извлекать железо;

- наиболее перспективными экстрагентами для селективного извлечения меди из сульфатных растворов выщелачивания оксидных и сульфидных руд являются замещенные 2-оксибензо- феноноксиды. Они эффективно извлекают медь в интервале рН растворов выщелачивания.

Замещенные 2-оксибензофеноноксиды общей формулы:

где: R - 5-алкил, 4-алкоксил, а R' - H-алкил или арил, находят все большее применение в гидрометаллургии в качестве реагентов для селективной экстракции меди из растворов выщелачива-



ния руд. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение физико-химических свойств, а также пространственной и электронной структуры соединений этого класса, представленных в табл. 42 [209].

Известно [1], что кетоны характеризуются наличием в УФ- области полосы поглощения, соответствующей $n \rightarrow \pi^*$ переходу электрона неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода на низшую разрыхляющую $\pi^* \rightarrow$ орбиталь молекулы. При рассмотрении таких азотистых аналогов, как азомитины, имины, оксими следует ожидать изменения интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ перехода в зависимости от характера гибридизации НЭП азота, и поэтому оксими либо совсем не имеют полосы, соответствующей $n \rightarrow \pi^*$ переходу, либо она крайне мала по интенсивности.

С другой стороны, образование водородной связи с участием НЭП азота может снять запрет по локальной симметрии [214, 268, 276] и в спектрах будет проявляться $n \rightarrow \pi^*$ переход.

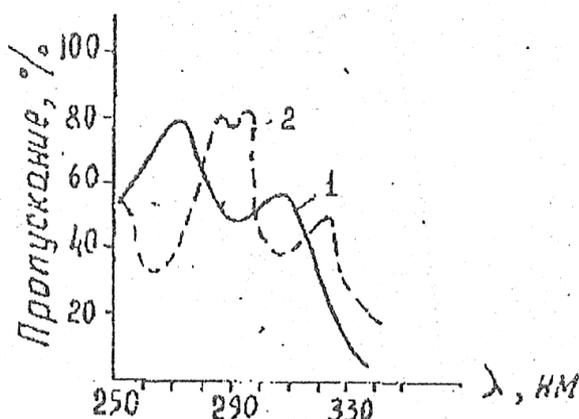


Рис. 86. Электронные спектры замещенного 2-оксибензофеноноксима и соответствующего ему кетона.

(область 300-320 нм) в сторону меньших длин волн.

На рис. 86 приведены полученные нами электронные спектры замещенного 2-оксифенон- оксима и соответствующего ему кетона.

Внутримолекулярная водородная связь НЭП атома азота оксимной группы и протона фенольного гидроксила вызывает сдвиг полосы поглощения замещенного 2-оксифеноноксима относительно кетона

Таблица 42. Спектральные свойства замещенных 2-оксифенооксимов

№ Соединения	Замещенные 2-оксифенооксимы				УФ-спектры				ИК-спектры			
					n→π*		π→π*		В конденсированном состоянии		В растворе	
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	λ _{max} , нм	lgε	λ _{max} , нм	lgε	ν _{OH} , см ⁻¹	ν _{C=N} , см ⁻¹	ν _{OH} , см ⁻¹	ν _{C=N} , см ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	-	CH	H	H	316	3,445	286	4,025	3341	1632	3401	1614
											3626	
2.	5-CH ₃	C ₈ H ₁₇	H	H	314	3,612	258	3,946	3376	1625	3625	1607
											3311	
3.	5-t-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	314	3,480	257	3,871	3257	1635	3604	1626
											3371	

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4.	5-t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	-	-	291	3,536	3221	1655	3618	1626
										1643	3413	1609
5.	5-t-C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	319	3,645	260	3,996	-	1642	-	1646
6.	5-t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	-	268	3,423	-	1676	-	1686
7.	5-t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	318	3,577	262	4,070	3355	1637	3615	1622
8.	5-t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-	-	253	4,069	3347	1612	3391	1608
										1602	3381	1604
9.	5-t-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	316	3,685	257	4,170	3375	1629	3638	1607
											3407	
10.	5-t-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	H	-	-	287	3,419	3310	1612	3637	1617
											3370	

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H	313	3,401	262	3,912	3355	1620	3641	1646
										1605	3398	1615
12.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-	-	254	4,129	3346	1622	3655	1635
											3406	1616
13.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	CH ₃	317	3,342	262	4,091	-	1628	-	1627
										1603		1613
14.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₉ H ₁₉	H	H	313	3,698	259	4,131	3329	1621	3616	1615
											3361	
15.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	-	-	258	3,885	3347	1612	3619	1615
16.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H ^{x)}	312	3,817	254	4,264	3337	1612	3378	1617
											3421	

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
17.	5-t-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H ⁷⁾	319	3,737	263	4,105	3345	1611	3568	1630
										1605	3309	1613
18.	4-OH	CH ₃	H	H	301	3,853	268	4,138	-	-	-	-
19.	4-OH	C ₆ H ₅	H	H	308	3,735	277	3,877	3368	1638	-	-
										1620		
20.	4-OCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	302	3,842	276	4,086	3354	1636	3661	1627
										1611	3428	1607
21.	4-OCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	304	3,678	278	3,836	3346	1631	-	-
										1613		
22.	4-OC ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	H	H	302	3,798	269	4,056	3321	1618	3662	1610
											3435	
23.	4-OC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	304	3,891	278	4,066	3335	1626	3648	1626

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
										1612		1612
24.	4-OC ₄ H ₉	C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	H	-	-	272	3,915	3345	1617	3653	1607
											3443	
25.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H	301	3,902	277	4,079	3365	1630	3645	1624
										1613	3428	1608
26.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₅	H	H	306	3,851	268	4,077	3352	1619	3635	1608
											3427	
27.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	H*	301	4,031	273	4,236	3378	1631	3630	1625
										1611	3429	1611
28.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₆ H ₄ OH	H	H	302	4,070	270	4,092	3361	1627	3661	1625
										1613	3421	1609

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
29.	4-OC ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅	H	H	310	4,127	286	3,858	3348	1629	3657	1629
										1618	3401	1614
30.	4-OC ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅	H	H	313	3,572	286	3,987	3343	1623	3645	1623
										1611	3489	1605
31.	4-OC ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₄ OH	-	H	303	4,104	280	4,197	3353	1627	3640	1630
										1614	3471	1603
32.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	C/O/CH ₃	304	3,571	278	4,114	3301	1617	-	1626
												1606
33.	4-OC ₄ H ₉	C/O/C ₆ H ₅	H	H	302	4,053	280	4,172	3318	1624	3633	1631
										1610	3475	1615

Продолжение таблицы 42

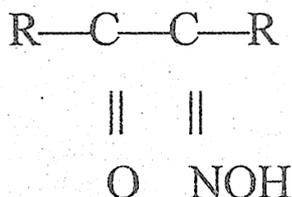
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
34.	4-OC ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	H	C/O/CH ₃	316	4,158	286	4,343	-	1632	-	1613
										1617		1610

Примечание: х) – введена дополнительно 3NO₂ – группа;

+) - методом радиохимического хлорирования в молекулу введено дополнительно три атома хлора (% Cl = 23,6);

*) $\begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ – 2-этилгексил.

С увеличением полярности растворителя (табл.43) проявляется заметный гипсохромный сдвиг полосы замещенных 2- оксибензофеноноксимов, подтверждающий $n \rightarrow \pi^*$ переход, обусловленный образованием внутримолекулярной водородной связи. В пользу этого предположения говорит тот факт, что в соединениях 4, 6, 8, 10, 12, 15, 24 (табл. 42), у которых протон фенольного гидроксила замещен алкильным радикалом, полоса $n \rightarrow \pi^*$ перехода не проявляется в УФ-спектрах. Не обнаружена она и в спектрах монооксимов β -дикетонов:



оксимов α -кетокислот, их эфиров и амидов [304].

Таблица 43. Влияние разбавителя на положение максимума полосы перехода для замещенных 2-2-оксибензофеноноксимов

Разбавитель	Диэлектрическая постоянная	4-октоокси-2-оксибензофеноноксим		5-трет-октил-2-оксибензофеноноксим	
		λ_{max} , нм	$\lg \epsilon$	λ_{max} , нм	$\lg \epsilon$
Изооктан	-	306	-	318	3,875
Гексан	1,89	304	3,811	315	3,681
Диоктан	2,00	300	3,287	311	3,785
Метанол	33,71	301	3,902	310	3,916
Вода	81,00	298	3,828	299	3,498

В то же время в соединениях 5, 13, 34 (табл. 42), где замещен

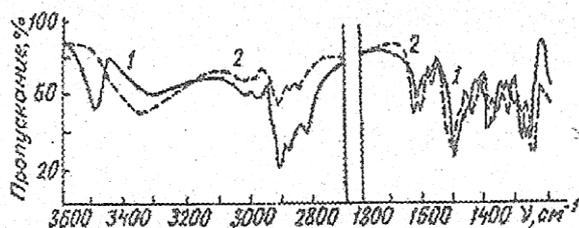
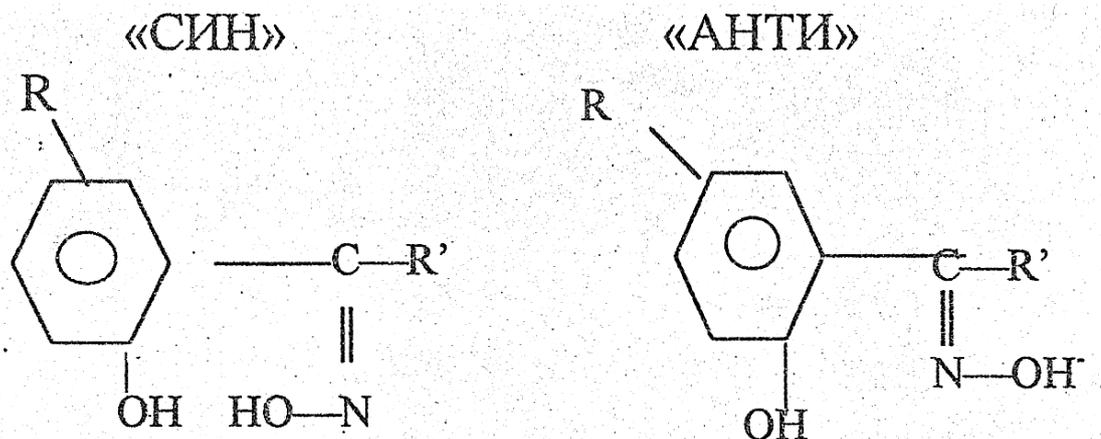


Рис. 87. ИКС: 5-трет-октил-2-оксиацетофеноноксима в CCl_4 (1); 5-трет-бутил-2-оксиацетофеноноксима в таблетке KBr (2)

протон оксимной группы, наблюдается полоса перехода внутримолекулярной водородной связи. Это служит доказательством того, что во внутримолекулярной водородной связи участвует протон фенольного гидроксила и отсутствует протон оксимной группы, который может быть ассоциирован в межмолекулярной связи

В ИК-спектрах замещенных 2-оксифеноноксимов (рис. 87 и 88) в твердом состоянии в таблетках KBr наблюдается полоса поглощения в области $1600\text{--}1645\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ связи ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), которая часто проявляется в виде дублета с расщеплением $10\text{--}25\text{ см}^{-1}$, что объясняется син-антиизомерией оксидной группировки относительно фенольного гидроксила:



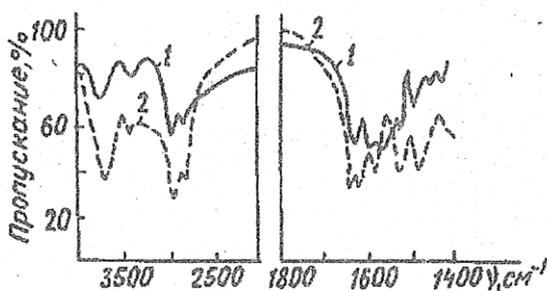


Рис. 88. ИКС: 4-октоокси-2-оксинакрилофеноноксима в CCl_4 (1); 4/2-этилгексил/окси-2-оксибензофеноноксима в таблетке КВr (2)

При этом, низкочастотная полоса обычно относится к синизомеру, а высокочастотная - к антиизомеру [52]. Их соотношение определяется структурой заместителей R и R'. При R'-алкил наблюдается преимущественно анти-изомер, в то время как при R'-арил количество

син- и анти-изомеров в большинстве случаев равны. Полосу валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ ($\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$) для несопряженных соединений всех классов следует ожидать в области $1650\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ [279]. Например, для оксимов полоса низкой интенсивности $\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$ наблюдается при 1640 см^{-1} независимо от их геометрической формы. Введение окси-группы в орто-положение фенольного кольца феноноксима понижает частоту и резко повышает интенсивность полосы ($\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$) замещенных 2-оксифеноноксимов по сравнению с соответствующими феноноксимами.

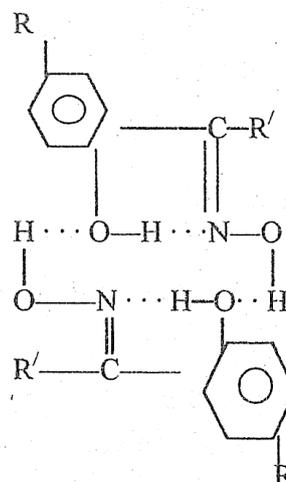
Полоса ($\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$) достаточно характеристична и может служить для идентификации и анализа производных данного класса. Наблюдаемое явление можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи с участием азота оксимной группы. В пользу этого свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах замещенных 2-оксифеноноксимов отсутствует полоса валентных колебаний фенольного гидроксила с соответствующими феноноксимами. Это наблюдалось ранее для салицилового альдегида и 2-оксиацетофенона [103]. Отсутствие полосы валентных колебаний фенольного гидроксила - типичный признак образования

внутримолекулярной водородной связи, используемый для доказательства. Другая отличительная особенность РЖ-спектров замещенных 2-оксифеноноксимов - наличие широкой интенсивной полосы с максимумом в области 3340 см^{-1} для образцов в твердом состоянии, относящейся к валентным колебаниям ассоциированной гидроксильной группы $V_{\text{OH}}^{\text{acc}}$. По мере разбавления в CCl_4 ее интенсивность понижается и наблюдается рост узкой полосы при 3650 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям «свободной» гидроксильной группы $V_{\text{OH}}^{\text{cb}}$.

В растворах CCl_4 с концентрацией ниже $0,01\text{ М}$ все изученные замещенные 2-оксифеноноксимы (табл. 42) находятся в недиссоциированной мономерной форме. Последовательное метилирование гидроксильных групп замещенных 2-оксифеноноксимов позволяет отнести полосы $V_{\text{OH}}^{\text{acc}}$ и $V_{\text{OH}}^{\text{cb}}$ к колебаниям оксимного гидроксила.

Таким образом, используя методы УФ- и ИК-спектроскопии, строение замещенных 2-оксифеноноксимов в твердых образцах и концентрированных растворах можно представить в виде димеров, в которых протон - фенольного гидроксила участвует в образовании внутримолекулярной, а протон оксимной группы - межмолекулярной водородной связях:

Такая агрегация хорошо известна для карбоновых и алкилфосфорных кислот [54], которые образуют димеры или ассоциаты с большим числом молекул в органической фазе за счет межмолекулярных водородных связей.



Изучение температурной зависимости интенсивности валентных колебаний гидроксильной группы оксимной группировки по ИК-спектрам (рис. 89) позволяет оценить энергию межмолекулярной ассоциации в 13-16 кДж/моль.

Наряду с изучением пространственной и электронной структуры замещенных 2-оксибензоноксимов весьма важными теоретическими и практическими вопросами при разработке экстракционной технологии получения меди из растворов выщелачивания руд являются:

- определение области образования экстрагируемого комплекса;
- выяснение зависимости скорости экстракции меди от интенсивности перемешивания фаз, рН равновесного водного раствора, температуры и других факторов;
- изучение строения экстрагируемого комплекса и механизма его образования;
- селективность экстрагента;
- процесс реэкстракции меди из органической фазы.

Учитывая гидрофобность замещенных

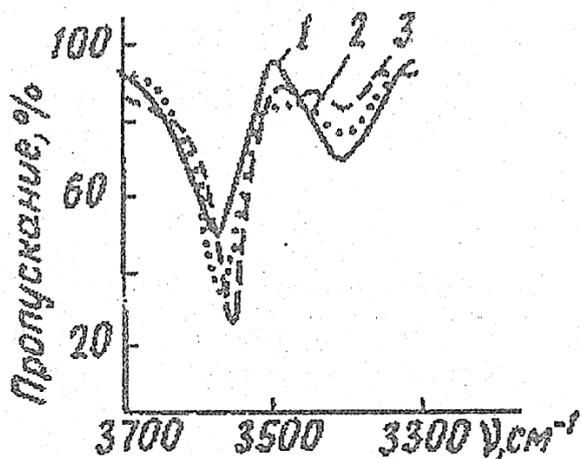


Рис. 89. ИКС: 5-трет-бутил-2-оксибензофеноноксима при 30 (1); 50 (2) и 70 (3) °С

2-оксибензофеноноксимов, в частности, АБФ, маловероятно, что они в заметной концентрации присутствуют в объеме водной фазы, а гидратированные ионы меди в экстрагенте. Можно предположить, что химическая реакция образования экстрагируемого комплексом в водном слое, локализованном у границы раздела

фаз. Это предположение подтверждается существенным влиянием концентрации ионов водорода в водной фазе на Кр меди (рис. 84), в то время как рН не может влиять на реакцию в органической фазе. В этом случае транспортировку продуктов и образование экстрагируемого комплекса можно изобразить схемой, показанной на рис. 90.

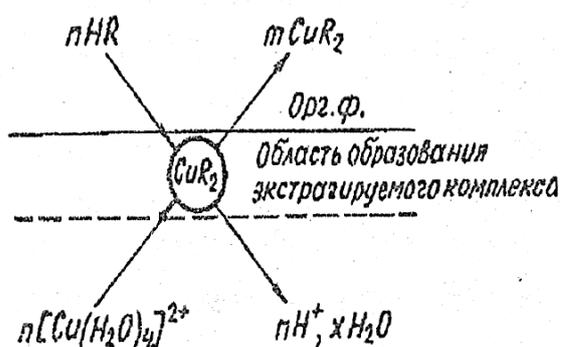


Рис. 90. Область образования экстрагируемого комплекса меди при экстракции замещенными 2-оксибензофеноксами

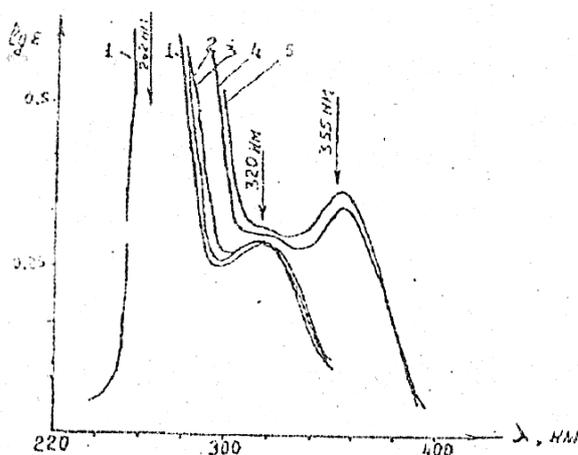


Рис. 91. УФ-спектры органических фаз, полученных в зависимости от времени контакта и интенсивности перемешивания

На рис. 91 представлены УФ-спектры органической фазы, полученные нами в процессе эксперимента:

- спектр 1- АБФ в CCl_4 до начала эксперимента;
- спектры 2, 3- АБФ в CCl_4 после 24 и 48 ч контакта с водным медьсодержащим раствором без перемешивания фаз (2) и (3), молекулярная диффузия;

- спектр 4- комплекса

АБФ с медью после 60 с контакта при интенсивности перемешивания 50 об/мин;

- спектр 5- комплекса АБФ с медью после 60 с контакта фаз при интенсивности перемешивания 100 об/мин.

В процессе молекулярной диффузии (рис. 91, кривые 2 и 3) медь практически не экстрагируется в органическую фазу. При переходе в область массопередачи конвективной диффузией

заметен рост скорости экстракции меди с увеличением интенсивности перемешивания фаз (кривые 4 и 5).

На рис. 92 показана зависимость скорости экстракции

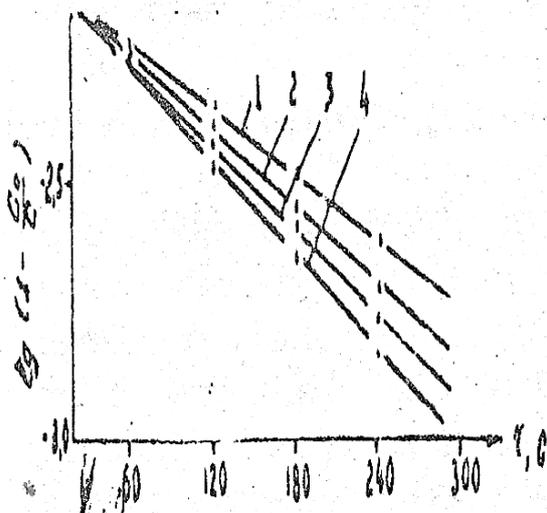


Рис. 92. Зависимость скорости экстракции меди от интенсивности перемешивания фаз. Окружная скорость перемешивания м/с: 1 – 0,13; 2 – 0,26; 3 – 0,523; 4 – 0,785

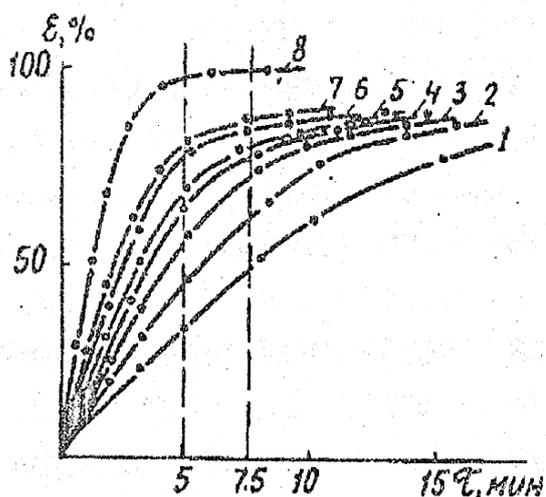


Рис. 93. Время установления равновесия при экстракции меди

меди в эмульсионном режиме с реакцией в объеме фаз от перемешивания до окружной скорости 0,8 м/с. В-водной фазе содержалось, М: Cu 0,0156; SO_4^{2-} 0,5, в органической - 0,2 М АБФ в CCl_4 ; $\text{pH}=2,0$ соотношение $\text{O}:\text{B}=1;1$. При более высоких значениях перемешивания появляется межфазная турбулентность, нарушается фиксированная граница и возникает трудность в определении площади контакта фаз.

При интенсивности перемешивания растворов более 3,4 м/с скорость экстракции не возрастает, а даже несколько уменьшается. Это явление можно объяснить увеличением межфазной поверхности, которое возникает за счет уменьшения размеров капель, в результате чего снижается внутренняя циркуляция в каплях и их взаимодействие. В этом случае скорость экстракции будет контролироваться не только химической кинетикой. Рис. 93 дает возможность по кинетическим кривым определить время уста-

новления равновесия при экстракции меди в зависимости от интенсивности перемешивания фаз.

На рис. 94. представлен графический метод определения

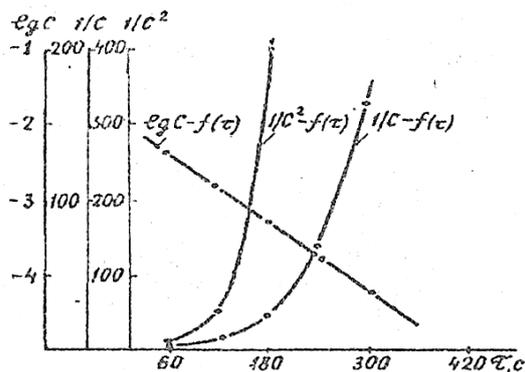


Рис. 94. Графический метод определения порядка реакции экстракции меди.

порядка реакции экстракции по концентрации меди. Как видно, реакции экстракции меди соответствует прямая $\lg C - f(t)$, определяющая 1-й порядок. Реакция расхода АБФ на образование экстрагируемого комплекса также определялась 1-ым порядком. Таким образом, процесс экстракции в первом приближении можно записать

следующим образом:

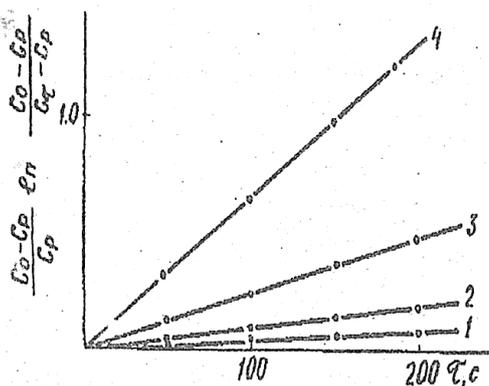
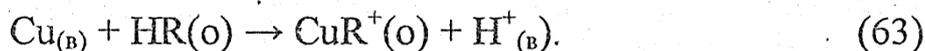


Рис. 95. Зависимость скорости экстракции от pH равновесной водной фазы: 1 - 2,0; 2 - 3,0; 3 - 3,5; 4 - 4,0

На скорость экстракции в большинстве случаев оказывает влияние природа металла и реагента. Однако не меньшее значение имеют и внешние факторы: pH равновесного водного раствора, температура и др. [165]. Так, при экстракции меди замещенными 2-оксифеноноксидами, из водной фазы содержащей 0,0156 М Cu; 0,026 М АБФ в CCl_4 при 0:В=1:1 увеличение pH рав-

новесной водной фазы приводит к заметному росту скорости экстракции (рис. 95)

С повышением температуры скорость экстракции возрастает незначительно (рис. 96). Известно [205], что химические реакции очень чувствительны к температуре и их скорость обычно возрастает в 2-4 раза при нагревании до 283 К. Следовательно, если скорость экстракции не увеличивается или растет незначительно с повышением температуры, то предполагается диффузионное ограничение транспорта веществ в реакциюную зону.

Температурный интервал для определения скорости экстракции выбирался с учетом естественного нагревания продуктивных растворов выщелачивания и органической фазы. Для этих температур подсчитана энергия активации $E_a=23,4$, $K_a=1,08 \cdot 10^{-2}$,

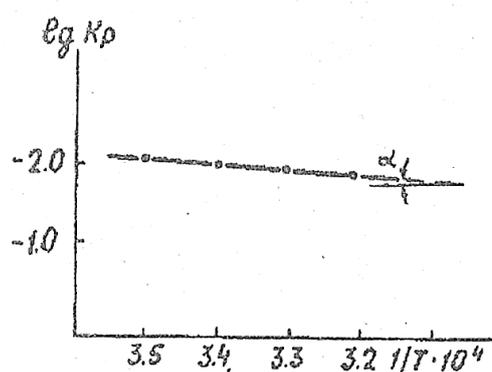


Рис. 96. Зависимость скорости экстракции меди от температуры

$K_0=1,67 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Для реэкстракции энергия активации $E_{\text{рэк.}}=14,8$ кДж/моль, $K_{\text{рэк.}}=3,78 \cdot 10^{-3}$, $K_0=1,66 \text{ с}^{-1}$.

Если принять во внимание то, что [101] медь в серно-кислых растворах, находясь в виде аквакомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляет координационное число 6, то при экстракции катион меди, вероятно, должен координировать не менее трех

бидентатных анионов экстрагента. Однако, как показали эксперименты по определению состава экстрагируемого комплекса методом молярных отношений, изомолярных серий и сдвига равновесий (рис. 97-99) подтверждено предположение, что замещенные 2- оксифенонооксимы экстрагируют комплекс при соотношении медь: экстрагент = 1:2 [114]

Состав экстрагируемого комплекса можно описать

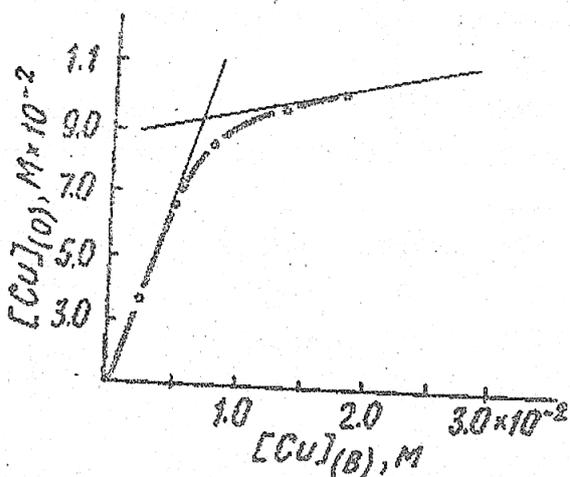


Рис. 97. Определение состава экстрагируемого комплекса методом молярных отношений

формулой CuR_2 , где R - бидентатный органический анион. Таким образом, если следовать предположению о неизменности координационного числа двухвалентной меди, то экстрагируемый комплекс должен быть координационно ненасыщен, содержать в своей структуре молекулы воды или SO_4^{2-} , и формула его должна соответствовать $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или

$\text{CuR}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$. Однако прямым определением по методу Фишера,

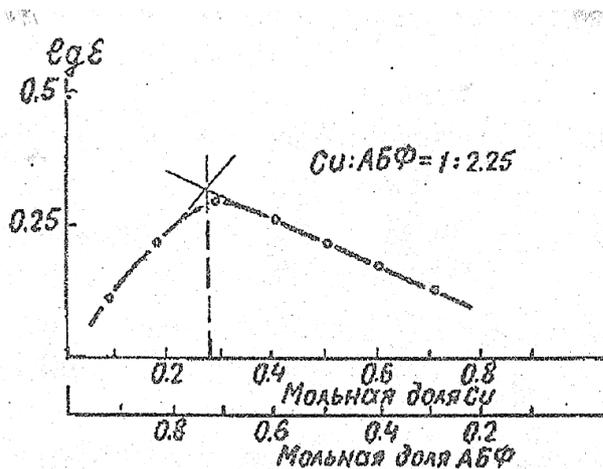


Рис. 98. Определение состава экстрагируемого комплекса методом изомолярных серий (метод Остроградского-Жоба)

а также ИК- спектроскопией (рис. 100) показано отсутствие воды в координационной сфере экстрагируемого комплекса. Это может означать, что комплекс имеет плоскую структуру, а медь в нем - координационное число 4.

Замещенные 2-оксифеноноксиды представляют

собой реагенты с константой диссоциации фенольного гидроксила 10^{-9} и 10^{-11} [249] (для АБФ $K_p=9,6$), но в то же

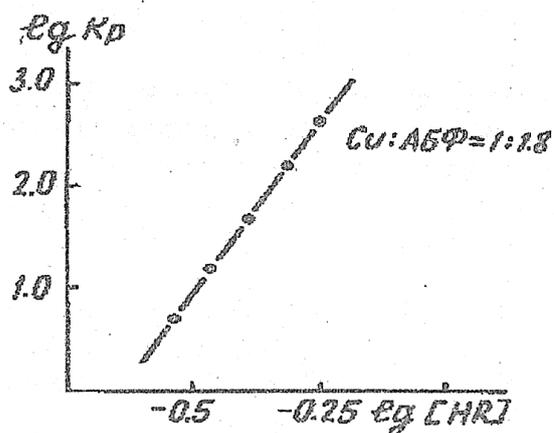


Рис. 99. Определение состава экстрагируемого комплекса методом сдвига равновесий

время они достаточно эффективно извлекают

CuR_2 предполагает координацию двух бидентатных анионов экстрагента с одновременной дегидратацией катиона меди

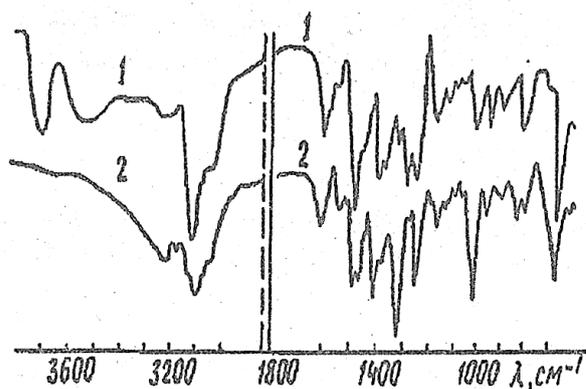


Рис. 100. ИКС: 5-трет-октил-2-оксифеноноксима (1) и его комплекса с медью (2).

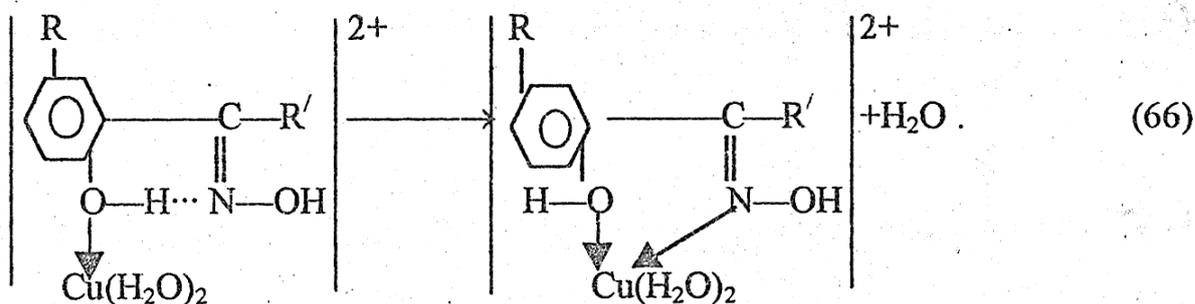
Вытеснение молекул воды из координации (т.е. с координацией к катиону меди молекулы 2-оксифеноноксима)

медь из продуктивных растворов выщелачивания с $pH=2,0-3,5$. Объяснение этого противоречивого явления следует искать прежде всего в структуре экстрагента и механизме образования экстрагируемого комплекса. Формула экстрагируемого комплекса

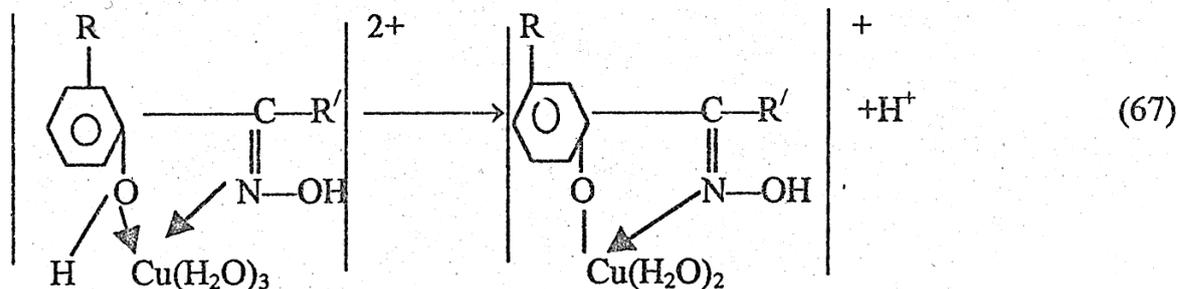
национной сферы и обмен их на органические лиганды, по всей вероятности, происходит следующим образом. При столкновении неионизированная молекула экстрагента и гидратированный катион меди взаимодействуют между собой по сольватному механизму

связи через азот оксимной группы с заменой еще одной молекулы воды в гидратированном катионе меди и образование хелатного комплекса:

При поляризации кислотность фенольного гидросила значительно повышается, а хелатообразование способствует тому,

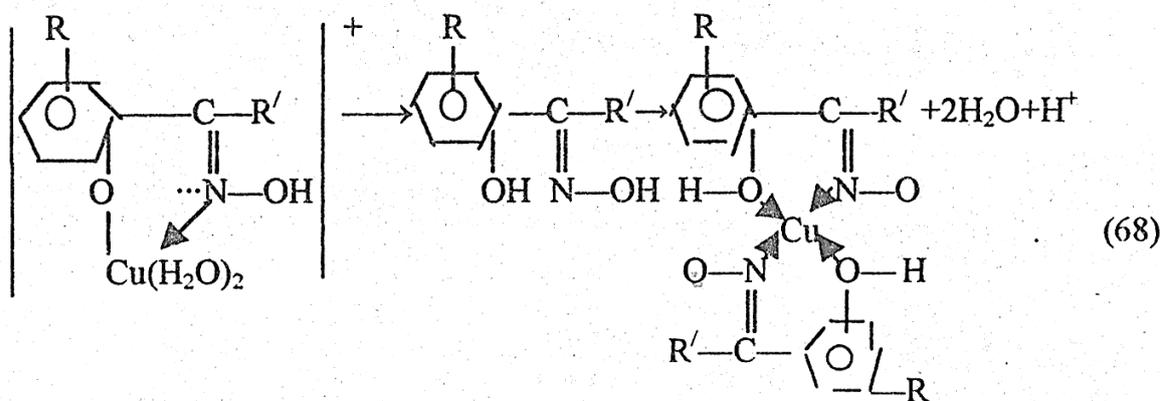


что координационный лиганд становится сильной кислотой, при ионизации которой образуются частицы с одним положительным

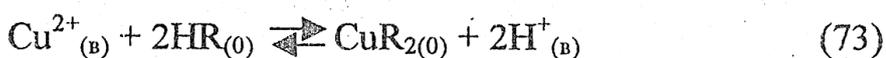
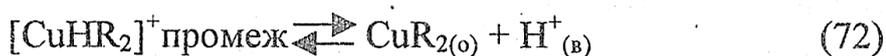
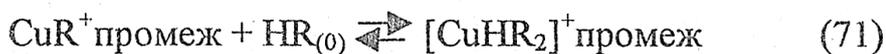
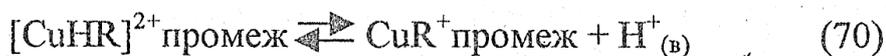
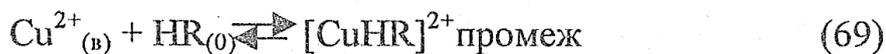


зарядом.

Присоединение второго лиганда и образование незаряженного экстрагируемого комплекса происходит по следующей схеме:



Таким образом, учитывая возможную стадийность процесса образования экстрагируемого комплекса, подтверждаемую порядками скорости экстракции по концентрации меди и экстрагента, механизм реакции в упрощенном виде можно представить уравнениями:



с константой экстракции без учета коэффициентов активности

$$K_{\text{ex}} = [\text{CuR}_2] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HR}]^2 \quad (74)$$

После логарифмирования уравнение (73) принимает вид:

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg [\text{CuR}_2]_{(0)} / [\text{Cu}^{2+}]_{(в)} - 2\text{pH} - 2\lg[\text{HR}], \quad (75)$$

где $[\text{CuR}_2]_{(0)} / [\text{Cu}^{2+}]_{(в)} = K_p$

K_p - коэффициент распределения.

Решая уравнение (74) относительно K_p , получаем известное [66] выражение:

$$\lg K_p = \lg K_{\text{ex}} + 2\text{pH} + 2\lg[\text{HR}], \quad (76)$$

часто используемое для определения состава экстрагируемого комплекса.

Замещение протонов фенольного гидроксила на ионы меди с, образованием хелатного комплекса отмечается снижением рН рафината. Увеличение кислотности растворов, в свою очередь, существенно влияет на коэффициенты распределения меди между водной и органической фазами. В том интервале кислотности, где справедливо выражение (75), зависимость $\lg K_p$ -f(рН) выражается прямой линией с углом наклона, близким к двум (рис. 84), т.е. на один ион меди переходит в раствор два иона водорода. Из этого же рисунка видно, что коэффициент распределения меди находится в большой зависимости от ничтожных изменений концентрации ионов водорода в водной фазе:

$$\lg K_p = \lg(K_{p2}/K_{p1}) = n\Delta pH = n(pH_2 - pH_1) \quad (77)$$

или

$$K_{p2} = K_{p1} \cdot 10^{n(pH_2 - pH_1)}, \quad (78)$$

т.е. чтобы в процессе экстракции можно было извлекать медь с постоянными K_p , необходимо поддерживать рН водного раствора на уровне первоначального значения.

Математическая модель процесса экстракции меди АБФ из растворов кучного выщелачивания руд

При крупномасштабном производстве оптимизация экстракционного процесса имеет большое значение для снижения капитальных и эксплуатационных затрат. Для прогнозирования работы экстракционного каскада и управления процессом экстракции меди составлена математическая модель [43].

На основании закона распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями составлено уравнение для оп-

ределения концентрации меди в рафинате после первой ступени экстракции:

$$X_1 = K_1 \cdot \omega / L \cdot (X_0 - X_n), \quad (79)$$

где X_i - концентрация меди в рафинате после i -й ступени; K_i - коэффициент распределения в i -й ступени экстрактора; ω - поток исходного раствора в единицу времени; L - поток органического раствора (экстрагента) в единицу времени; X_0 - исходная концентрация меди в водном растворе; X_n - концентрация меди в рафинате последней ступени.

Концентрация меди в рафинате после второй ступени экстракции определяется по уравнению:

$$X_2 = K_2 \cdot \omega / L \cdot (X_1 - X_n). \quad (80)$$

При подстановке значения X_1 это выражение принимает вид

$$X_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot (\omega/L)^2 \cdot X_0 - K_1 \cdot K_2 \cdot (\omega/L)^2 \cdot X_n - K_2 \cdot (\omega/L) \cdot X_n. \quad (81)$$

Таким же образом составляются уравнения для определения концентрации меди в рафинатах после 3,4,5, n -й ступени экстракции с коэффициентами распределения $K_3, K_4, K_5 \dots K_i$. Для n -й ступени экстрактора содержание меди в рафинате будет

$$X_n = X_0 \cdot (\omega/L)^n \cdot \prod_{i=1}^{n-1} K_i - X_n \sum_{j=0}^{n-1} [(\omega/L)^j \cdot \prod_{i=n-j}^{n-1} K_i]. \quad (82)$$

Выражение (81) описывает в общем виде n операций экстракции, характеризуемых неодинаковым коэффициентом распределения на каждой ступени. После преобразования вид его более удобен:

$$X_n / X_0 = \frac{(\omega/L) \cdot K_i \cdot \prod_{i=1}^{i-1} K_i}{\sum_{j=0}^{i=n+1} \left[(\omega/L)^j \cdot \prod_{i=n-j}^{i=n} K_i \right]} = 1 / \sum_{j=0}^{j=n} \left[(\omega/L)^j \cdot \prod_{i=0}^{i=n-j} K_i \right] \quad (83)$$

При условии $K_1, K_2 = \dots, K_n$, и $K_0=1$ выражение (84) может быть представлено так:

$$\begin{aligned} X_n / X_0 &= 1 / 1 + \omega/L \cdot K_n + (\omega/L)^2 \cdot K_n \cdot K_{n-1} + \dots + (\omega/L)^n \cdot K_n \cdot K_{n-1} \cdot \dots \cdot K_1 = \\ &= 1 / 1 + \omega/L \cdot K + (\omega/L)^2 \cdot K^2 + \dots + (\omega/L)^n \cdot K^n \quad (85) \end{aligned}$$

При подстановке значений геометрической прогрессии получается известная

$$X_n / X_0 = (1 - \omega/L \cdot K) / (1 - (\omega/L \cdot K)^{n+1}) \quad (86)$$

закономерность

свидетельствующая о справедливости составления уравнения (83) для описания экстракционных каскадов с изменяющимся коэффициентом распределения:

$$K = f(\rho H, \chi, \varphi), \quad (87)$$

где рН - водородный показатель среды, X - концентрация меди в растворе, φ - совокупность термодинамических параметров системы.

Закономерность (83) может быть, использована для описания результатов действия промышленного каскада аппаратов, условия в которых заданы или известны, т.е. указанную зависимость можно применять для прогнозирования результатов работы действующего каскада и при разработке алгоритма оптимального управления.

Коэффициент распределения K, описывающий равновесные условия между раствором и экстрагентом, зависит от рН среды (рис. 101) и описывает также закономерность, которая в общем случае является линейным уравнением:

$$\lg K = Q [\text{pH}] + \text{в} \quad (88)$$

или

$$K = 10^{Q [\text{pH}] + \text{в}} \quad (89)$$

где $Q = \text{tg}\alpha$.

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg [H^+]$, выражение (88) можно представить в виде:

$$K = 10^{-\alpha \lg[H^+] + \text{в}} = 10^{\lg[H^+] - \alpha} \cdot 10^{\text{в}} = 10^{\text{в} - \alpha} \cdot ([H^+])^{-\alpha} \quad (90)$$

После подстановки в него экспериментальных численных значений получаем равенство:

$$K = 10^{-1,36} ([H^+])^{-1,9} \quad (91)$$

По известной концентрации ионов водорода в растворе уравнение (90) помогает рассчитать численные значения K и может быть использовано при прогнозировании результатов работы

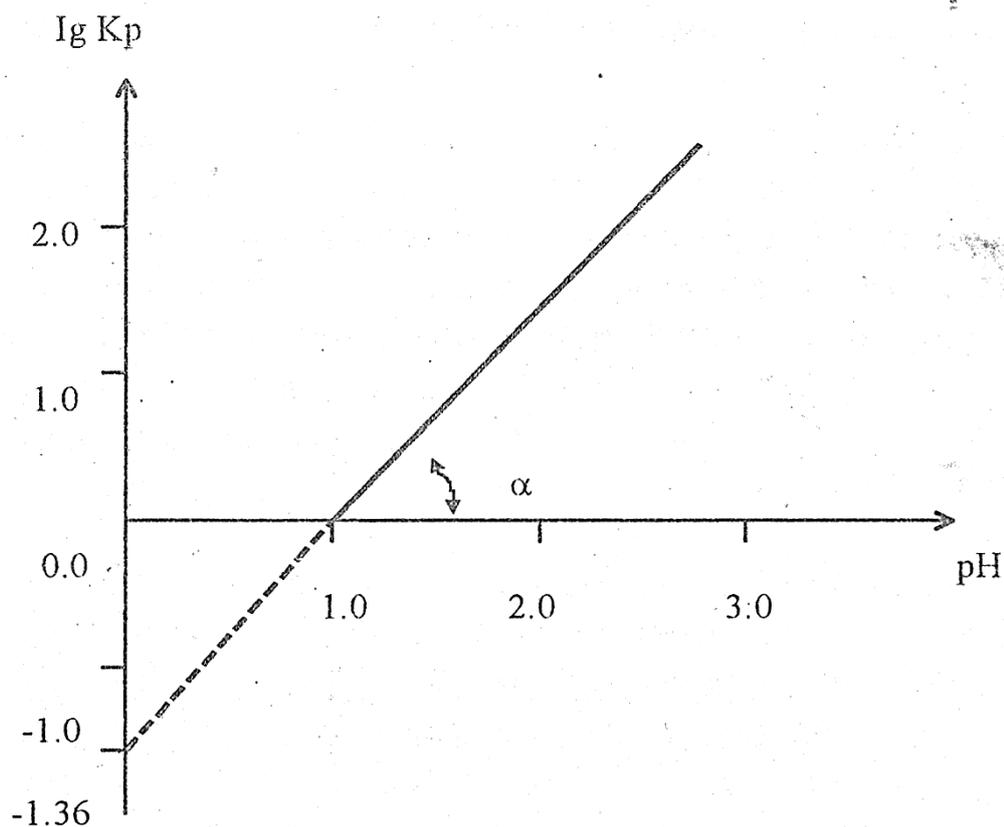


Рис. 101. Зависимость K_p меди от pH равновесной водной фазы при экстракции замещенными 2-оксибензофеноноксимами

каскада по построенной закономерности (83). Сбросную концентрацию меди в рафинате по этому уравнению можно рассчитать применительно к стационарно действующему каскаду. С учетом вычисленной зависимости K от $[H^+]$ вычислим число ступеней экстракции, обеспечивающее ω м³/ч раствора кучного выщелачивания, характеризуемое содержанием меди $X_0 \pm \Delta X$, концентрацией ионов водорода $Z \pm \Delta Z$ и ограничением, наложенным на сбросную концентрацию X_n .

В основу разработки алгоритма расчета числа ступеней экстракции меди должно быть положено условие материального баланса по извлекаемому компоненту в i -й ступени экстрактора, описываемое уравнением:

$$\omega X_{i-1} + L \cdot y_{i+1} = \omega X_i + L \cdot y_i, \quad (92)$$

где ω , L - производительность по водному и органическому растворам; X_i - концентрация меди в водном растворе; y_i - концентрация меди в экстракте, вычисленной закономерности (91) с общим видом:

$$K = f(Z). \quad (93)$$

При составлении алгоритма учитывается связь между изменением концентрации меди ΔX и концентрации ионов водорода ΔZ , которая может быть оценена из уравнения экстракции:



При этом изменение концентрации меди на величину ΔX приводит к изменению концентрации ионов водорода на величину $2 \Delta Z$.

При расчете работы i -й ступени экстракционного каскада принимается, что концентрация меди - X_i , ионов водорода Z_i емкость поступающего экстрагента по меди Y_i , + производительность по раствору - ω , экстрагенту - L . На основании уравнения (91) может быть вычислена величина K_i , соответствующая условиям i -го аппарата:

$$K_i = 0,0435 (Z_i)^{-1,9}. \quad (95)$$

При решении уравнения (91) относительно X_{i-1}

$$X_{i-1} = X_i + (y_i - y_{i+1}) \cdot L / \omega \quad (96)$$

и подстановки значения y , из равенства

$$y_i = K_i - X_i \quad (97)$$

получено

$$X_{i-1} = X_i \cdot (1 + L/\omega \cdot K_i) - L/\omega \cdot y_{i-1}. \quad (98)$$

Выражение (98) по известным параметрам i -го аппарата каскада позволяет рассчитать концентрацию меди в рафинате в предыдущем ($i-1$) аппарате. Емкость экстрагента по меди, поступающего в аппарат каскада, может быть найдена из уравнения (98). Концентрация ионов водорода в рафинате $i-1$ ступени с учетом выражения (94) и значения X_{i-1} из условия (97) может быть найдена из уравнения:

$$Z_{i-1} = Z_{i-2} (X_{i-1} - X_i). \quad (99)$$

Итак, получены основные рекуррентные зависимости (95), (97) - (99), описывающие процесс экстракции меди из растворов кучного выщелачивания в i -й ступени экстрактора. Совокупность этих зависимостей, объединенная в систему уравнений (100), является математической моделью, описывающей процесс экстракции меди с переменным коэффициентом распределения:

$$\begin{aligned} K_i &= 0,0435 (Z_i)^{-1,9}, \\ y_{i-1} &= K_i \cdot X_i, \\ X_{i-1} &= X_i (1 + L/\omega \cdot K_i) - L/\omega \cdot y_{i-1}, \\ Z_{i-1} &= Z_{i-2} (X_{i-1} - X_i). \end{aligned} \quad (100)$$

По математической модели составлена программа для расчета на ЭВМ количества ступеней экстракции меди, обеспечивающих заданные характеристики процесса:

```
JPR # 0
5 PRINT " Calculation of extractor (modify),
1 0 DIM z ( 2 0 ),
2 0 DIM x ( 2 0 ),
3 0 DIM k ( 2 0 ),
4 0 DIM y ( 2 0 ),
41 PRINT " Init. conc. Me - aq, g/l",
```



```

42 INPUT X Ø,
43 PRINT "Final conc. Me - a q, g/l",
44 INPUT XN,
45 PRINT "Final pH",
46 INPUT ZN,
47 PRINT "Flow organic ",
48 INPUT L,
49 PRINT "Flow aq ",
5 Ø INPUT OM,
51 PRINT "Mol weight Me",
52 INPUT M,
53 XØ = XØ / M : XN = XN / M,
6 Ø R = L / OM,
7 Ø M = I - 1,
72 PRINT " Number of stage , J",
8 Ø Z (I) = Ø : X (I) = Ø : Y (I) = Ø : K (I) = Ø,
9 Ø NEXT I,
1 ØØ Z (2Ø) = ZN : X (2Ø) = XN : T = 2Ø : J = 1,
1Ø5 Z (2 Ø) = 1Ø ^ ( - Z (2Ø) >,
1Ø6 PRINT Z (2 Ø),
11Ø K (I) = Ø.Ø435 * (Z (I) ) ^ ( - 1,9) >,
12 Ø Y (I - 1 ) = K (I) * X (I),
125 IF I < 2Ø THEN GOTO 14Ø,
13Ø IF I = 2Ø THEN X (I - 1.) = X (I) * ( 1 + R + K (I) >,
135 GOTO 15Ø,
14 Ø X (I - 1) = X (I) * (1+R* K (I) > - R * Y (I + 1),
15 Ø Z (I - 1) = Z (I) - 2 * ( X (I - 1) - X <I >,
151 PRINT "No stage ", I,
152 PRINT " Koeff. of distrib" , K(I),
153 PRINT " Conc. Me - aq " ,X (I),
154 PRINT " Conc. Me - extragent " , Y (I),
155 H = - LOG ( Z (I) > / 2,3,

```

```

156 PRINT "pH", H,
157 PRINT "Conc. ions H" Z (I),
160 IF X (I) > X 0 THEN GOTO 18 0,
170 I = I - 1,
171 J = J + 1,
172 PRINT "Number of stages "J,
175 GOTO 110,
180 END.

```

Для извлечения меди из раствора на 97,5 % достаточно одной ступени экстракции, - на 99 % - двух. На рисунке 102 показана блок-схема программы. Составленная модель может быть использована для прогнозирования катионообменного экстракционного процесса с переменным коэффициентом распределения металла по ступеням

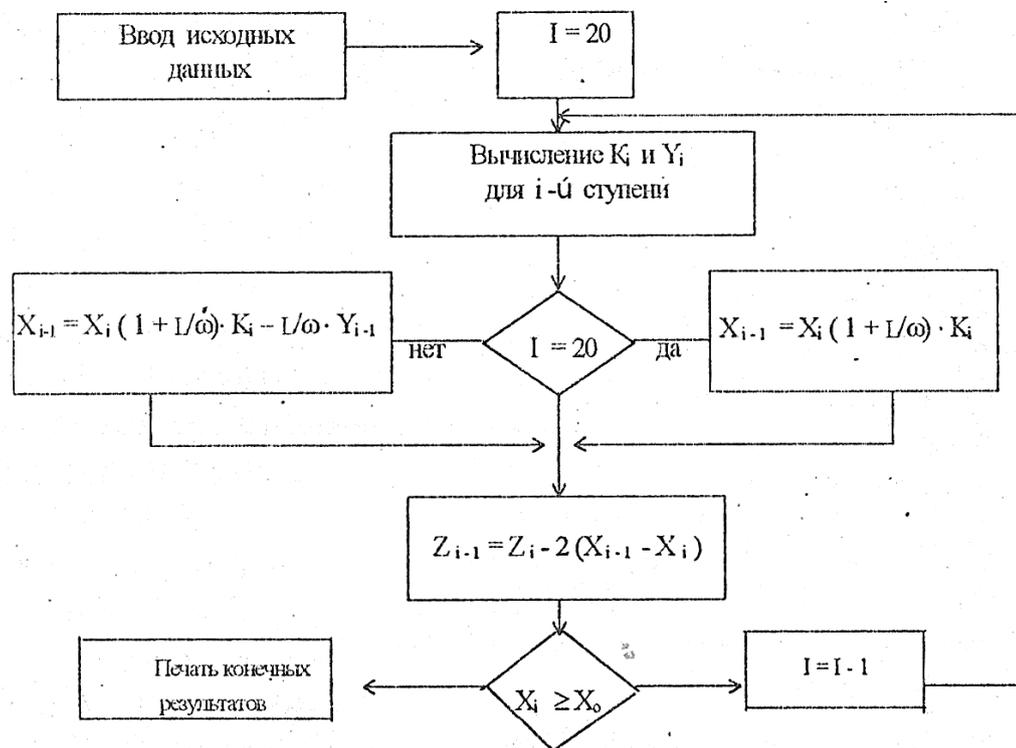


Рис. 102. Блок-схема программы для расчета количества ступеней экстракции меди АБФом

е. Исследование процесса экстракции меди из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания.

За основу предлагаемой экстракционной технологии получения товарной меди из продуктивных сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания руд месторождения Актогай были приняты главные положения из ранее разработанной нами схемы [125]. При определении и уточнении технологических параметров проведены исследования применительно к промышленным растворам выщелачивания руд данного месторождения с использованием в качестве экстрагента для меди 5-трет-октил-2-оксибензофенокса (АБФ).

Результаты проведенных нами экспериментов по извлечению меди раствором АБФ в керосине концентрации от 0,1 до 0,5 М из водной фазы, содержащей, г/дм³: Cu 2,1; Fe_{общ} 0,8; SO₄²⁻ 9,6-11,2,

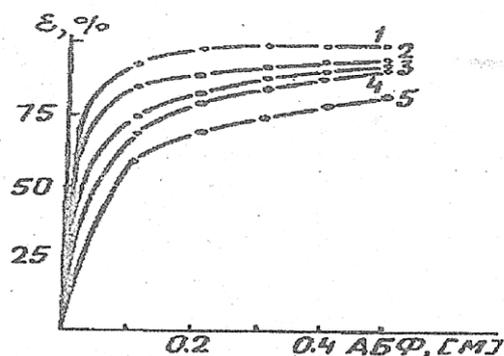


Рис. 103. Влияние pH водного раствора и концентрации АБФ в органической фазе на степень извлечения меди pH: 1 - 3,3; 2 - 2,8; 3 - 2,4; 4 - 2,1; 5 - 1,8.

соотношение 0:V=1:1 в интервале различных pH представлены на рис. 103. Насыщение экстрагента медью находится в большой зависимости от концентрации АБФ в органической фазе и pH водного раствора.

Данные рисунка 103 позволяют сделать вывод, что концентрация экстрагента 0,15-0,2 М

(7,5-10 об. %) в органической фазе способна обеспечить полное

извлечение меди, содержание которой в растворах выщелачивания при $pH=2,0-3,5$ обычно не превышает $3,5 \text{ г/дм}^3$. Экстрагент такой концентрации имеет достаточно высокую емкость по меди (до 4 г/дм^3 при $pH=2,0$), низкую вязкость и малую плотность, способствующую быстрому расслаиванию фаз.

При рассмотрении экспериментальных данных, по изучению нами концентрации хлорид- и сульфат-ионов на экстракцию меди $0,02 \text{ М}$ АБФ в керосине из водной фазы, содержащей $0,0156 \text{ М}$ Cu , представленных на рис. 104 следует отметить, что при равных значениях pH растворов выщелачивания медь экстрагируется из хлоридных сред с большими коэффициентами распределения, чем из сульфатных. В процессе экстракции сульфат-

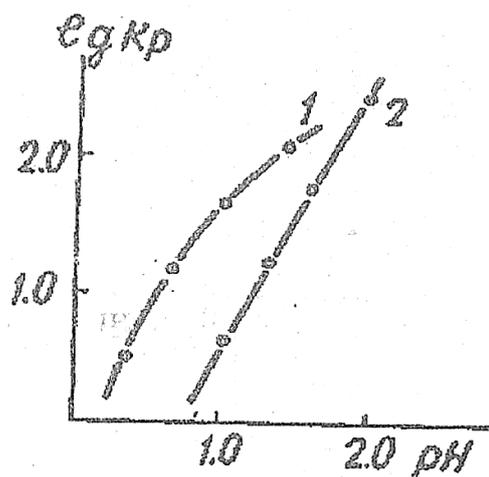


Рис. 104. Влияние концентрации хлорид- (1) и сульфат-ионов (2) на экстракцию меди

и хлорид-ионы, по всей вероятности, не извлекаются органической фазой. Количественный анализ на содержание ионов SO_4^{2-} и Cl^- , проведенный в водных растворах до и после экстракции меди АБФ подтвердил это.

ИК- и УФ-спектры экстрактов, полученные в результате контакта органической фазы с раствором сульфат меди, идентичны спектрам экстрактов меди, насыщенных из хлоридных растворов

Однако в промышленных условиях возможен механический перенос анионов минеральных кислот с каплям; водной фазы за счет неполного отстоя и поэтому между стадиям экстракции и реэкстракции должна быть предусмотрена отмывка, экстракта от ионов хлора.

В хлоридных растворах выщелачивания руд медь находится в состоянии равновесия $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$, которое может сдвигаться в одну или в другую сторону в зависимости от условий процесса. Для сдвига равновесия в сторону образования Cu^{2+} нами проведены эксперименты с пропуском воздуха в момент экстракции меди, а затем предложен способ [29, 40] по обработке экстрагента в момент экстракции пероксидом водорода при соотношении $\text{O}_2:\text{V}=(100 - 300): 1$. Обработка заключалась в том, что пероксид водорода поступал в камеру смешения совместно с экстрагентом. В момент контакта происходило окисление меди до состояния Cu^{2+} и, по всей вероятности, повышалась реакционная способность АБФ, в результате чего извлечение меди за 1 мин. достигало 99,6 %. Таким образом, предложенный способ позволяет перерабатывать хлоридные медьсодержащие растворы от выщелачивания руд с высоким извлечением меди при малой продолжительности процесса.

В продуктивных растворах выщелачивания оксидных и смешанных руд, наряду с медью, в значительных количествах присутствуют железо в степени окисления (II) и (III), алюминий, кальций, магний, натрий и другие элементы. При работе в замкнутом цикле содержание примесей имеет тенденцию к увеличению до определенного предела. 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 (pH=2,0-3,5) железо в степени окисления (II), алюминий, кальций, магний и натрий практически не экстрагируются в органическую фазу. Со сравнительно низкими коэффициентами распределяется железо (III) и молибден в степени окисления (IV). Экстракция цинка и никеля начинается из растворов, близких к нейтральным (pH более 5). На рис. 105 показана зависимость экстракции железа (III) от равно

весной концентрации меди в экстракте. При $pH=1,0$ коэффициент распределения железа равен 0,008, а при $pH=2,0$ - 0,14. По мере насыщения экстрагента медью железо вытесняется из органической фазы (рис. 105).

Экстрагент предварительно насыщался железом, а затем органическая фаза приводилась в контакт с раствором меди при $pH=2,0$. Как видно из рисунка, степень вытеснения железа, зависит от равновесной концентрации меди - при увеличении концентрации меди в органической фазе увеличивается и полнота вытеснения железа. Это говорит о том, что экстрагируемый комплекс АБФ с медью значительно прочнее комплекса с железом, чему, по всей вероятности, способствуют стерические факторы.

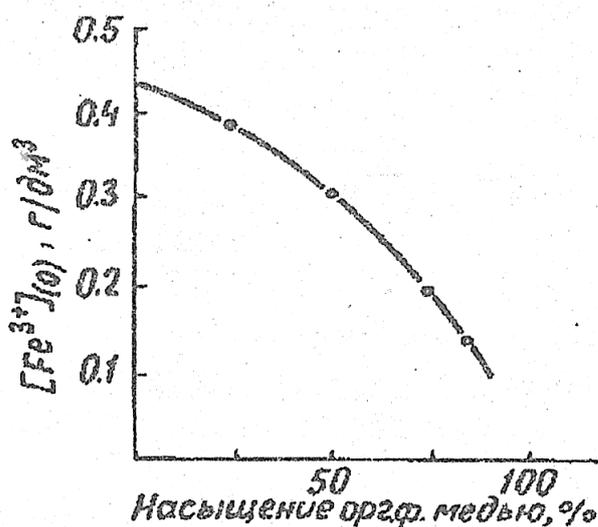


Рис. 105. Степень вытеснения Fe^{3+} в зависимости от равновесной концентрации меди в экстракте

На практике не всегда достигается полнота насыщения экстрагента медью, и поэтому часть железа в степени окисления (III) может с экстрактом переноситься на стадию рекстракции. Однако, если учесть высокий коэффициент разделения меди и железа ($\rho=780$) при $pH=2$, то можно говорить о селективности экстрагента АБФ по отношению к меди для растворов

выщелачивания оксидных и смешанных руд.

Важным вопросом при использовании экстрагента является подбор разбавителя. В качестве возможных разбавителей для приготовления органической фазы опробованы керосин, ароматические и хлорированные углеводороды. Кроме того, были ис-

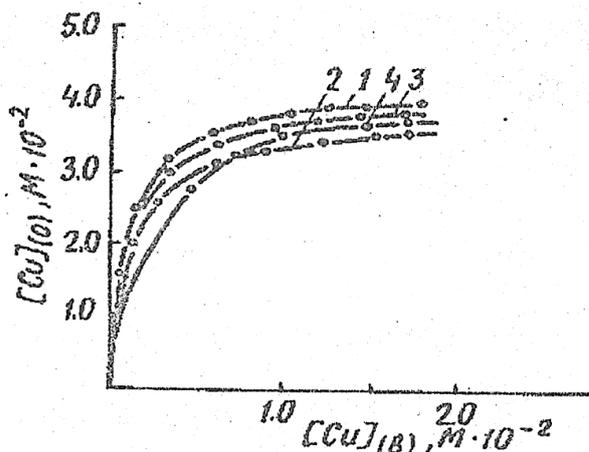


Рис. 106 Изотермы насыщения медью в хлорированных углеводородах. Разбавитель: 1-тетрахлорэтилен, 2 –гексахлор-
бутадиен, 3-керосин, 4-тетрахлоруглерод

следованы добавки других экстрагентов с целью повышения экстракционной способности АБФ. На рис. 106 представлены изотермы насыщения медью 0,2 М раствора АБФ в хлорированных углеводородах из водного раствора с $pH=2,0$, содержащего 0,0156 : 0,031-0,5 М Cu и соотношение $O.V=1:1$. Как видно из рисунка, количество меди, перешедшей в органическую фазу, мало отличается

при использовании в качестве разбавителя керосина и хлорированных углеводородов, которые выгодны тем, что при их использовании устраняются противопожарные мероприятия. Однако использованию их в промышленности препятствуют низкие значения ПДК (например, ПДК для тетрачлорэтилена - 0,01 г/дм³, для гексахлорбутадиена - 0,002, а для керосина - 0,3 г/дм³).

АБФ наряду с медью в незначительной степени экстрагирует Fe^{2+} . Исследования показали, что растворы АБФ в хлорированных углеводородах экстрагирует железо (III) в такой же степени, как и в керосине (табл. 44). Железо в степени окисления (II) при этом не экстрагируется, что связано, по всей вероятности, с его электронным состоянием.

Добавки катионообменных экстрагентов Д2ЭГФК и ПАФНК не увеличивают экстракционную способность АБФ, а трибутилфосфат и параалкилфенон (кетон, на основе которого синтезирован АБФ) снижают емкость экстрагента.

Таблица 44. Экстракция железа (III) 0,2 М растворами АБФ в зависимости от pH раствора

Показатель	Керосин		Трихлорбензол		Гексахлорбутандиен	
	pH	1,00	2,08	0,98	2,00	1,02
Kp	0,008	0,160	0,006	0,120	0,015	0,260

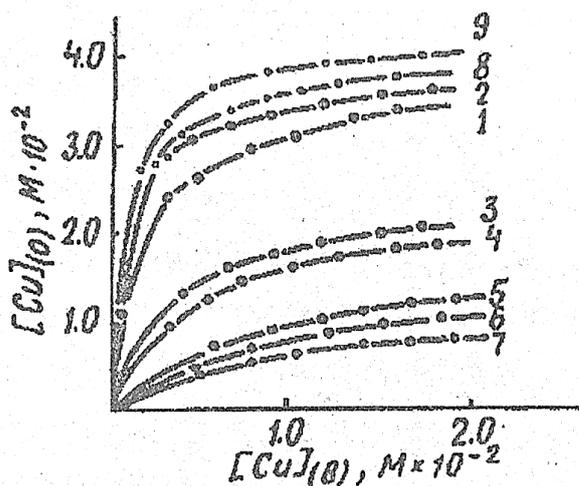


Рис. 107 Влияние 10 об. % добавок на экстракционную способность АБФ. Орг. фаза: 0,2 М раствор АБФ. 1-ДЭГФК; 2-ПАФНК; 3-ТБФ; 4-бензол; 5-бутиловый спирт; 6-изобутиловый спирт; 7-амиловый; 8- α -оксиксим (C₇ - C₉); 9-АБФ без добавок

Применение в качестве добавки бутилового, изобутилового и амилового спиртов также не улучшает экстракционную способность экстрагента, но при этом резко снижает скорость перехода меди в органическую фазу. На рис. 107 показано влияние добавок на экстракционную способность экстрагента АБФ, которые не увеличивают экстракционную способность АБФ.

Как отмечалось выше, с повышением температуры скорость экстракции увеличивается незначительно. Но, тем не менее, небольшое повышение температуры (на 10-15 К) благоприятно влияет на экстракцию меди за счет снижения вязкости органической фазы и значения роли диффузионных процессов. Дальней-

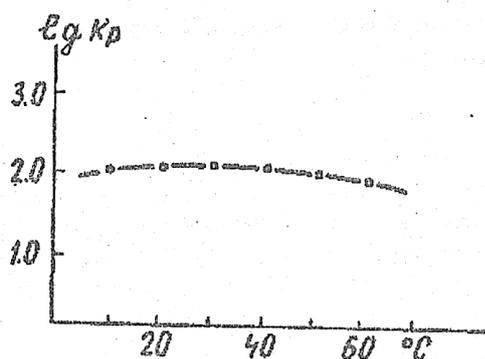


Рис. 108. Зависимость $D_{g\text{Kr}} \text{Cu}$ от температуры

ищй подъем температуры (выше 323 К) приводит к

Графический метод Маккэба-Тиле (рис. 110) для теоретического расчета числа ступеней экстракции меди подтверждает данные, полученные на ЭВМ по математической модели.

Для определения числа ступеней экстракции экспериментальным способом проведена противоточная экстракция меди из растворов выщелачивания в делительных воронках.

На рис.111 представлена схема противоточной экстракции с указанием остаточного содержания меди в рафинате после каждой ступени.

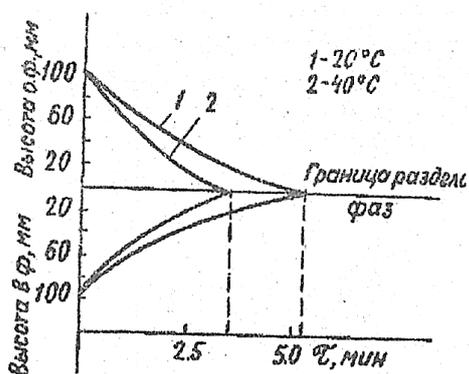


Рис. 109. Зависимость скорости расслаивания фаз от температуры

снижению коэффициентов распределения, но увеличивает скорость расслаивания фаз: сульфатных водных растворов с $\text{pH}=2,0$, соотношением $0:\text{B}=1:1$, содержащих $0,0156 \text{ M Cu}$, $0,5 \text{ M SO}_4^{4-}$ и органической фазы $0,2 \text{ M ABF}$ в керосине (рис. 108 и 109).

Вследствие наличия координационных и ковалентных связей комплексы АБФ с медью характеризуются высокой прочностью. Поэтому, нами были проведены эксперименты по определению оптимальных условий реэкстракции меди из органической фазы. В качестве реэкстрагента

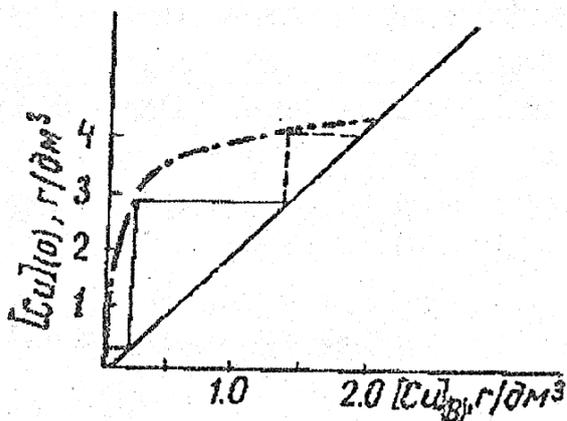


Рис. 110. График для определения числа ступеней экстракции методом Маккэба-Тиле

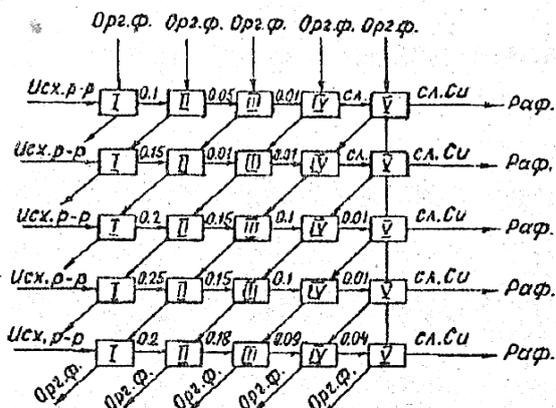


Рис. 111. Схема противоточной экстракции меди. Орг. фаза-0,2 М АБФ в керосине. Водная фаза - сульфатный раствор меди ($1,0 \text{ г/дм}^3$), $\text{pH}=2,5$, $\text{O:B}=1:1$

использовались растворы серной кислоты различной концентрации.

В табл. 45 представлены результаты исследований по определению влияния концентрации серной кислоты и меди в равновесной водной фазе на степень реэкстракции при соотношении $\text{O:B}=1:1$ и времени контакта фаз 10 мин.

За одну стадию медь достаточно полно

реэкстрагируется

из органической фазы (на 83,3 %)

серной кислотой концентрации 155 г/дм^3 при равновесном со-

держании Cu^{2+} в реэкстракте $28,7 \text{ г/дм}^3$.

Увеличение содержания меди в водной фазе,

например, до 57 г/дм^3 приводит к снижению степени извлечения

до 64 %. К такому же эффекту ведет уменьшение равновесной

концентрации серной кислоты в реэкстракте - при $78,5$ серной

кислоты и $21,6 \text{ г/дм}^3$ меди извлечение за одну степень составило 61 %.

При низкой концентрации серной кислоты в реэкстракте ($78,5 \text{ г/дм}^3$) и повышенном содержании меди (до 50 г/дм^3) степень реэкстракции снижается до 35 %. Увеличение концентрации

Таблица 45. Влияние концентрации серной кислоты и меди в равновесной водной фазе на степень реэкстракции

$Cu_{(o)исх.}$, г/дм ³	H_2SO_4 , г/дм ³	$Cu_{(в)}$, г/дм ³	$Cu_{(o)}$, г/дм ³	Реэкстракция, %
2,68	78,5	21,6	1,03	61,0
2,68	78,5	50,0	1,73	35,0
3,05	122,0	61,0	1,16	62,0
1,73	143,0	50,0	0,60	65,0
3,14	152,0	58,0	1,03	67,0
3,70	155,0	28,7	0,61	83,3
3,20	159,0	57,0	1,12	64,0
2,68	197,0	58,0	1,35	49,6
2,68	197,0	1,0	0,03	98,8

кислоты до 197 г/дм³ при содержании меди в реэкстракте 1,0 г/дм³ повышает степень извлечения до 98,8 %. Таким образом, учитывая данные табл. 45 можно сделать вывод, что на реэкстракцию меди большое влияние оказывает содержание в равновесной водной фазе как катионов Cu^{2+} , так и серной кислоты.

В табл. 46 представлены полученные нами экспериментальные данные по

Таблица 46 Влияние температуры и времени контакта фаз на степень реэкстракции меди, %

Время контакта, мин	При (293±2) К	При (313±2) К	При (333±2) К
3	53,0	71,5	79,8
5	78,4	85,8	87,9
10	96,9	99,2	99,4
20	98,9	99,4	99,6

влиянию температуры и времени контакта на

степень реэкстракции меди, проводившуюся при соотношении 0:В=1:1 раствором серной кислоты первоначальной концентрации 200 г/дм^3 из органической фазы, предварительно насыщенной медью до содержания $4,28 \text{ г/дм}^3$.

Повышение температуры благоприятно влияет на реэкстракцию меди. При 293 К за 10 мин контакта она протекает почти на 97 %, а проведение процесса при 313 К повышает извлечение меди за одну стадию до 99,4 %. Кроме того, повышение температуры благоприятно влияет на растворимость сульфата меди и концентрация иона Cu^{2+} в реэкстракте может достигать $70-90 \text{ г/дм}^3$. Если проводить процесс реэкстракции противоточным методом, то можно практически полностью извлечь медь из органической фазы. На рис. 112 показано определение числа ступеней реэкстракции меди по методу Маккэба-Тиле.

Для полного извлечения меди из экстракта достаточно

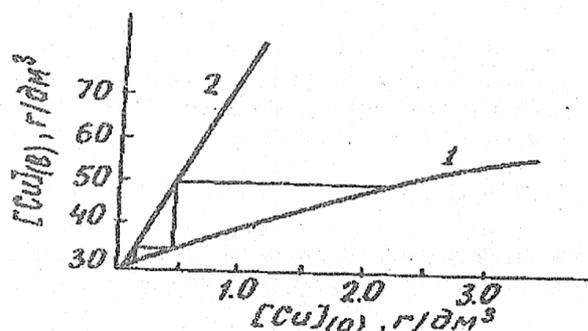


Рис. 112 Определение числа ступеней реэкстракции меди. 1-изотерма реэкстракции меди, 2-рабочая линия

двух ступеней реэкстракции и при рециркуляции реэкстракта нами получены растворы, содержащие 65 г/дм^3 меди ванне $1,8 \text{ В}$, плотности тока 150 А/м^2 , и получена электролитная медь, соответствующая марке МО.

На основании лабораторных исследований составлены экстракционные схемы получения катодной меди из сульфатных

(рис. 113) и сульфатно-хлоридных растворов (рис. 114) выщелачивания руд с использованием 5-трет-октил-2- оксибензофеноноксима (АБФ) в качестве экстрагента. Технологичность разработанных нами схем проверена при - испытаниях в

укрупненно - лабораторном [51, 80], а затем в полупромышлен-

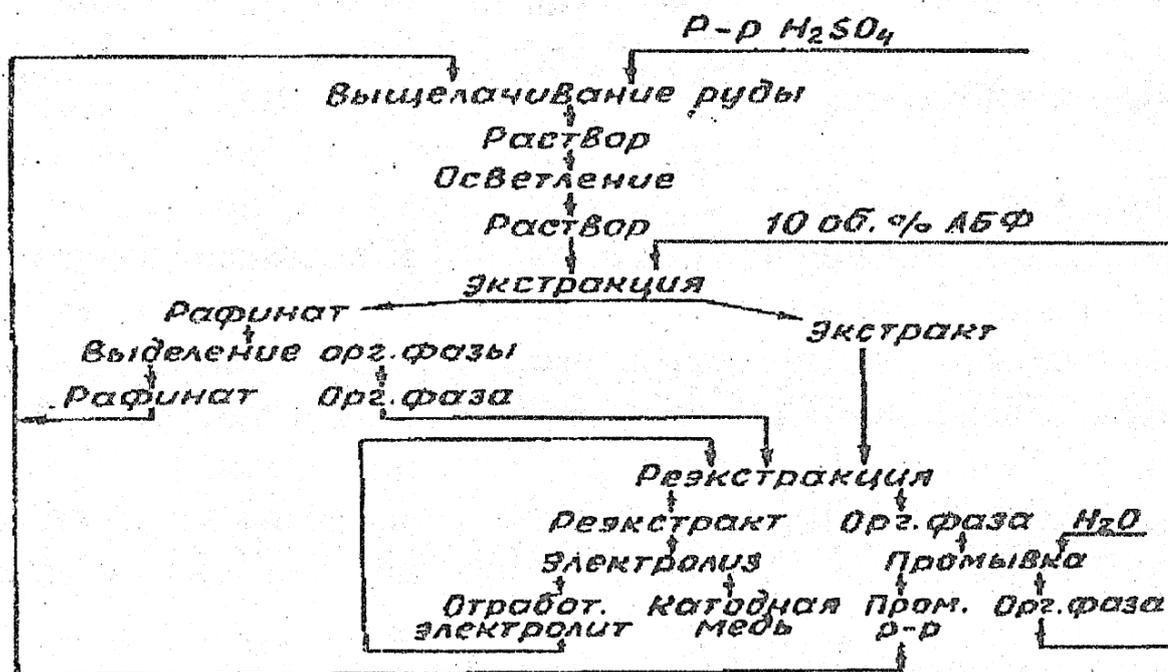


Рис. 113. Экстракционная схема получения меди из сульфатных растворов выщелачивания руд с применением 5-трет-октил-2-оксифеноноксида

ном масштабах. [34].и 90 - серной кислоты. Из этих реэкстрактов проведен электролиз с нерастворимым анодом при температуре 328 К, напряжении на

Ж. Укрупнено-лабораторные испытания по экстракции меди из сульфатных растворов выщелачивания

На рис. 13 3 представлена схема технологического процесса извлечения меди способом экстракции из руд Актогайского месторождения [34, 80, 117]. В качестве выщелачивающего агента на первоначальной стадии использовались водные растворы 5- 10 г/дм³ серной кислоты, в дальнейшем - рафинат и растворы от промывки органической фазы после реэкстракции меди. Орошение проводилось плотностью 40-50 дм³/т руды, после предварительного увлажнения руды водой (влажность 80-95 дм³/т руды).

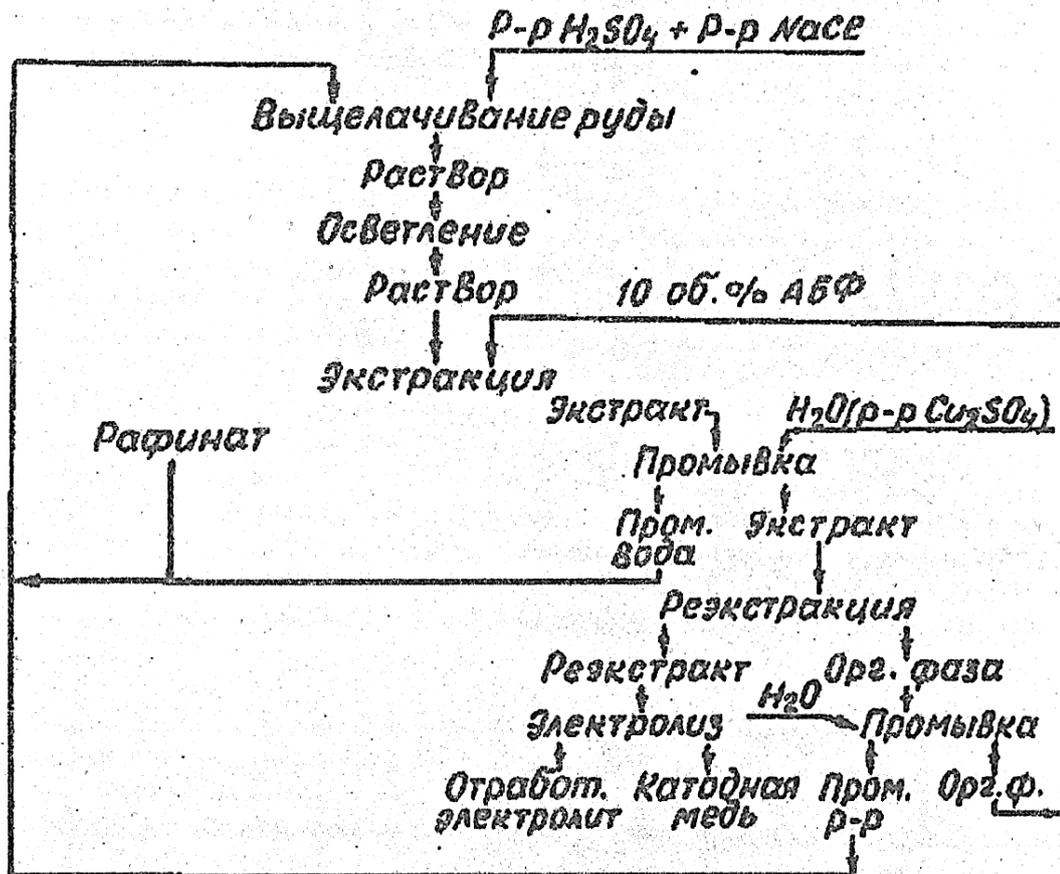


Рис. 114. Экстракционная схема получения меди из сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания руд с применением 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксиа

Орошающий раствор, просачиваясь через массу руды, собирался в приемник и анализировался. Получены растворы среднего состава, г/дм³: Cu 1,59; Fe_{общ} 0,1; Cd 0,46; Mg 0,43; Al₂O₅ 0,6; SiO₂ 0,18; Na 1,1; K 0,01; pH 2,5. После осветления до содержания твердого менее 10 мг/дм³ растворы от выщелачивания поступали на экстракцию органическим растворителем, затем резэкстракцию меди и отмывку органической фазы от примеси кислоты после резэкстракции в противоточные смесительно-отстойные экстракторы ящичного типа.

Данные, полученные на экстракторах такого типа в укрупненном лабораторном масштабе, могут легко смоделироваться при переходе к производственным условиям. Органическая фаза представляла собой раствор 10 об.% АБФ в осветительном керосине.

За три ступени экстракции извлечено 98 % меди. В целях уменьшения потерь экстрагента на первой и второй ступенях процесс проводился в условиях непрерывной водной фазы, а на третьей - непрерывной органической. Рафинат, содержащий, г/дм³: 0,02-0,04 Cu; 0,09-0,1 Fe_{общ}; pH - 1; 5-1,6, после корректировки кислотой направлялся на выщелачивание руды. Медь из насыщенной органической фазы при реэкстракции извлекалась растворами H₂SO₄ - 200 г/дм³. За три ступени реэкстракции извлечение меди составило 99 %. Обезмеженная органическая фаза после реэкстракции содержала, г/дм³: 0,015-0,02 Cu; 8,5-12,5 H₂SO₄. Как показали лабораторные исследования, присутствие серной кислоты в объеме экстрагента резко снижает извлечение меди на стадии экстракции, поэтому органическая фаза после реэкстракции меди подвергалась водной отмывке до pH 3,0-3,5 промывного раствора. Промывные воды направлялись в сборник рафината для подготовки выщелачивающего раствора, а регенерированный экстрагент возвращался на стадию экстракции. Ре-экстракт в процессе 5-6 циклов рециркуляции обогащался медью и служил исходным раствором для электролиза. Насыщенный реэкстракт содержал, г/дм³ : 44-56 Cu; 0,1-0,3 Fe_{общ}; 120-150 H₂SO₄; примеси 0,05.

Основные технологические параметры процесса экстракции меди представлены в таблице 47.

Электроосаждение меди проводилось в электролизере со свинцовым анодом. В качестве катодной основы использовались пластины из электролитной меди. Основные параметры электролиза: плотность тока - 200 А/м²; напряжение на ванне - 1,9-2,1 В;

Таблица 47 Технологические параметры процесса экстракции меди

Показатель	Экстракция	Реэкстракция	Промывка
Отношение органической фазы к водной (О:В)	1:1,5	4:1	1:1,5-1
Число ступеней	3	2	1
Время, мин: перемешивание фаз	5	10	5
расслаивание фаз	10-15	15-20	10-15
Содержание кислот в водном растворе, г/дм ^{3*}	pH 2,5 / 1,5-1,6	200 / 187-190	pH 3,0-3,5
Содержание меди в органической фазе, г/дм ^{3*}	0,015 / 2,3	2,3 / 0,025	0,025 / 0,015

*) числитель - начало процесса, знаменатель – конец

температура процесса - 50 °С; циркуляция электролита - 3-4 объема в 1 ч на объем ванны. Выход по току 85-90 %. Расход электроэнергии ~ 200 кВт ч/т меди. Отработанный электролит состава, г/дм³: 35-40 Cu; 0,1-0,3 Fe_{общ}; 150-170 H₂SO₄ возвращался на реэкстракцию меди. Катоды, полученные в процессе электролиза, содержали, %: 99,9 Cu; < 0,002 Sb; < 0,002 As ; < 0,001 Bi; < 0,002 Ni; < 0,005 Pb; < 0,002 Sn ; < 0,005 Zn; сумма остальных примесей менее 0,1, что соответствует марке М1.

Укрупненно-лабораторные испытания экстракционной схемы получения меди из сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания смешанных руд проводились по схеме, представленной на рисунке 116 представлена технологическая схема экстракционного получения меди из растворов выщелачивания смешанных руд [51]. При перколяционном выщелачивании медной руды получены растворы со средним содержанием, г/дм³ : медь 0,5-0,98;

железо 1,8; натрий хлористый 200-240; калий - 8-10; другие примеси, рН = 1,8. Медь в растворе выщелачивания присутствовала в одно- и двухвалентном состояниях. После осветления раствор подавался на стадию экстракции. Экстракция и реэкстракция меди проводилась в экстракторах "смеситель-отстойник" горизонтального типа. Экстрагентом для меди служил 10 %-ный раствор 5- трет-октил-2-оксибензофеноноксима (АБФ) в осветительном керосине. За одну ступень экстракции при $O:B = 1:2$ медь извлекалась на 98 %. В момент контакта экстрагента и водного раствора вводился катализатор. Время контакта фаз при экстракции 1-2 мин. Хлоркомплексов в экстрагенте не обнаружено. Однако, во избежание механического захвата ионов хлора, экстракт промывался слабым раствором сульфата меди в одну ступень.

Для реэкстракции меди из насыщенной органической фазы применялись растворы серной кислоты или отработанного электролита ($20-25 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$). За две ступени контакта при обработке серной кислотой 150 г/дм^3 органический раствор полностью регенерировался и после одноступенчатой отмывки водой при $O:B = 5:1$, поступал в голову процесса для экстракции меди. Промывной раствор объединялся с рафинатом и направлялся для выщелачивания руды. Реэкстракция меди проводилась при соотношении $O:B=4:1$. Реэкстракт с концентрацией 40-60 г/дм^3 меди, 90-100 г/дм^3 серной кислоты, 0,1-0,2 г/дм^3 железа и 0,1 г/дм^3 других компонентов поступал в электролизер с нерастворимым анодом для электролитического выделения катодной меди. Электролиз проводился при плотности тока 150 А/м^2 , напряжении на ванне 1,9 В, температуре электролита $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученная катодная медь соответствовала марке МО по лимитирующим примесям. Отработанный электролит возвращался на стадию реэкстракции.

Промывные растворы и рафинат после экстракции объединялись и, откорректированные по содержанию кислоты и хлорид-иона, направлялись на выщелачивание руды в перколятор. Незначительное количество органической фазы, присутствующей в

оборотных водных растворах, сорбировалось поверхностным слоем руды и отрицательного влияния на процесс выщелачивания не оказывало.

Таким образом, проведенные испытания показали высокую эффективность экстракционной технологии получения меди из хлоридных растворов перколяционного выщелачивания смешанных руд с использованием в качестве экстрагента 5-трет-октил-2-оксибензофеноноксида. Введение катализатора значительно сократило время контакта фаз для достижения равновесия при экстракции. Использование оборотных водных растворов экстракционного и электролизного переделов позволило создать замкнутую технологическую схему переработки смешанных медных руд.

Глава 5. ИСПЫТАНИЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД

Результаты проведенных лабораторных исследований перколяционного выщелачивания руд позволили разработать технологию кучного выщелачивания медных руд. В данной главе *приведены* результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения кучного выщелачивания медных руд [33, 40, 48, 51, 95, 117].

1. Опытно-промышленные испытания кучного выщелачивания медных руд оксидной зоны Актогайского месторождения

Для проведения испытаний с месторождения доставлена проба руды весом 1250 т, от нее была отобрана усредненная проба в количестве 1 т. Отбор руды из вагонов и подготовку ее к исследованию вещественного состава осуществляли по общепринятым методикам.

Содержание рудных минералов составляло, %: сульфатная форма меди 1,4; оксидная - 83,7; сульфидная - 14,9. Химический состав, %: SiO_2 66,3; Al_2O_3 14,2; Fe_2O_3 4,47; FeO 1,56; CaO 2,0; MgO 1,45; K_2O 2,95; Na_2O 3,75. Руда Актогайского месторождения, доставленная на опытно-промышленную установку, отличалась по химическому и рациональному составам от используемой ранее при лабораторных исследованиях.

При проведении ситового анализа выход фракций составил, %: -200+100 мм - 14; -100+50 - 26,5; -50+20 - 30,0; - 20+10 - 10,0; -10+0 - 19,4. Практически вся руда имеет размер меньше 200 мм. Удельный и насыпной веса соответственно 2,66 и 1,66 г/см³.

Опытно-промышленная установка спроектирована СГОСТБ МЦМ КазССР на основании исходных данных, выданных Инсти-

тутом металлургии и обогащения в 1976 г. построена и смонтирована на промплощадке БГМК в районе работающей установки по кучному выщелачиванию коунрадских руд в 1978 году.. Доставленную с месторождения руду весом 1250 т складировали на специально подготовленное основание с целью предотвращения потерь раствора в грунт. Сформированный отвал имел форму усеченной пирамиды с размерами: по верхнему основанию - 12,5 x 4,3 и по нижнему 19,3 x 16,0 м, высота 4,16 м (рис. 115).

При выщелачивании в работе находился лишь параллелепипед, ограниченный размерами 12,5 x 4,3 x 4,16 м, а откосы от вала не орошались. Непосредственно под выщелачиванием находилось 379 т руды, количество меди в ней составило 1478 кг.

Руду орошали с помощью прудка, сооруженного на поверхности отвала. Для этого была задействована вся горизонтальная площадь верхнего основания за исключением 0,5м

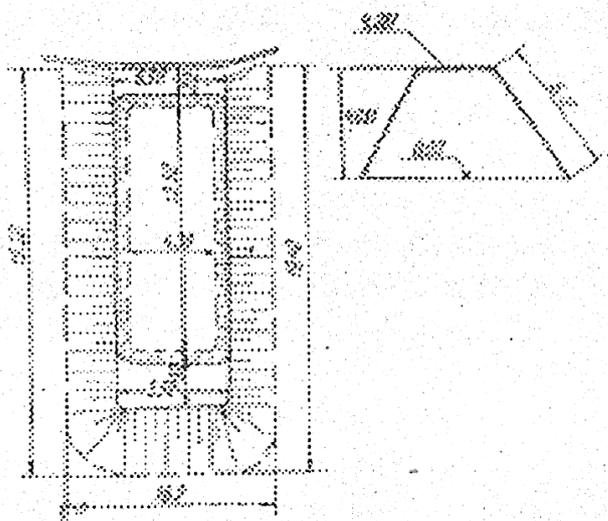


Рис. 115. Отвал опытно-промышленной установки

бровки по периметру. Глубина оросительного прудка - 0,2- 0,3 м.

Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки кучного выщелачивания представлена на рис.

а общий вид - на рис а общий вид - на рис. 117.

Из отвала (1) с бетонным основанием (2) промывные растворы после выщелачивания по сливному желобу (3) поступали в приемный бак-распределитель (4), а затем в баки-отстойники (5). С помощью насосов 15Х-

4К1 (6, 12) выщелачивающие растворы (13) по отводу для пере-

мешивания циркуляцией (14) направляли в бак-смеситель (8), куда подавали оборотные головные (7) и хвостовые (9), техническую воду (10) и серную кислоту (11) для восстановления потерь, связанных с испарением.

Осветленные (отстоявшиеся от ила) продуктивные растворы (7) либо направляли в оборот на выщелачивание после подкрепления их кислотой и восполнения водой (7-12), либо подавали на виброцементатор (15). После цементации хвостовые растворы (9) использовали в обороте или выводили из цикла выщелачивания и периодически сбрасывали в хвостовой прудок (16) с помощью задвижки (17).

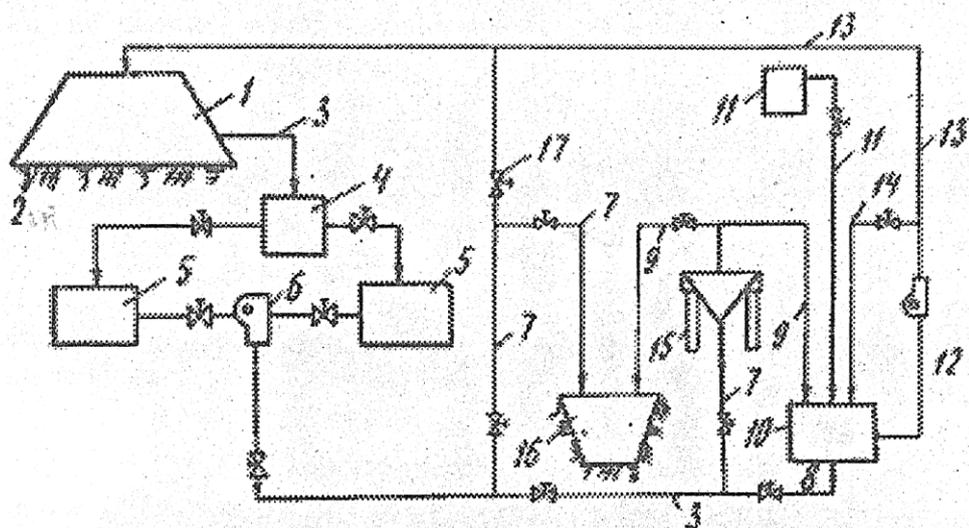


Рис. 116 Технологическая схема кучного выщелачивания актогайской руды

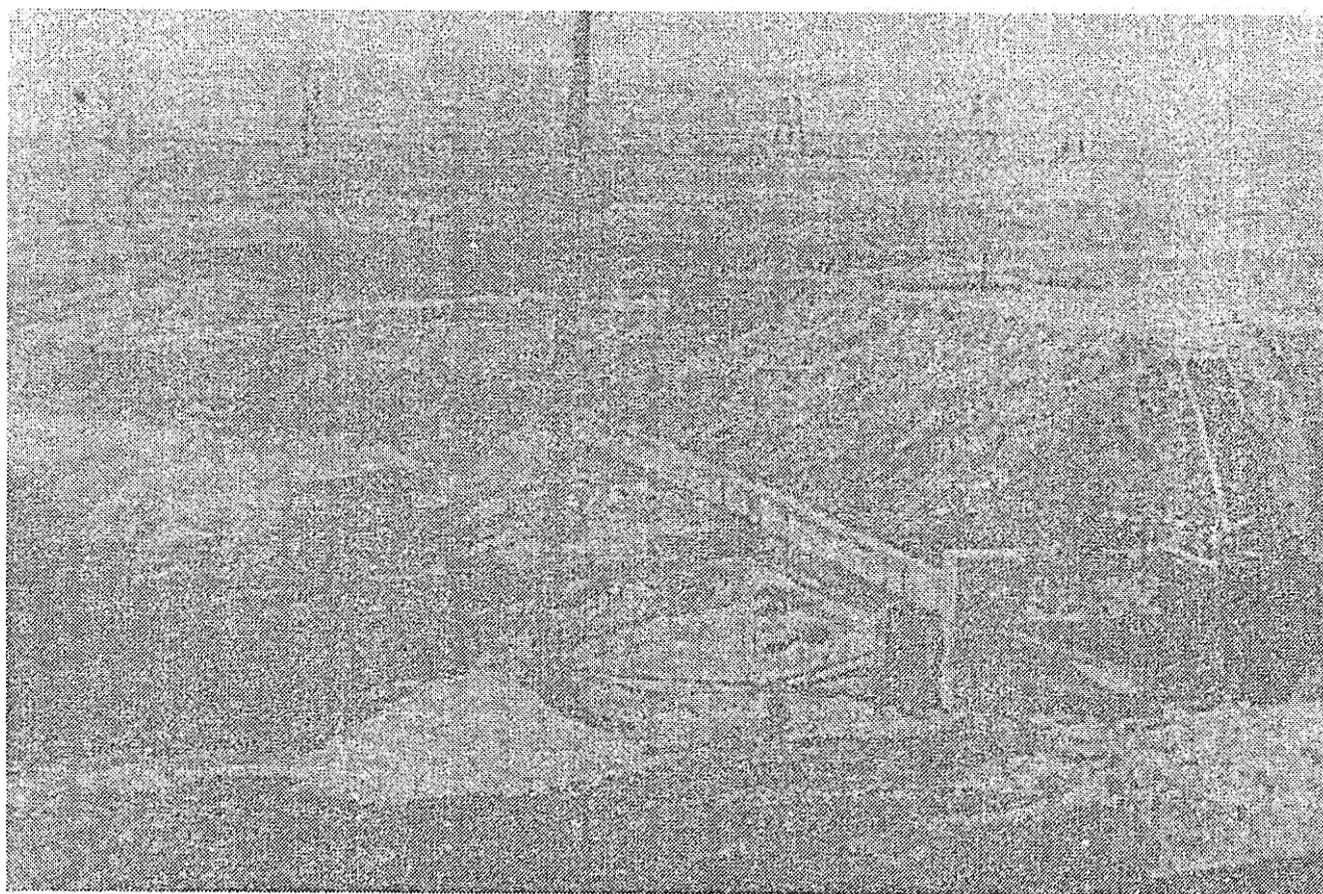
Для осуществления технологических операций по выщелачиванию и извлечению меди из растворов использовали следующее оборудование в кислотостойком исполнении: насосы 1,5Х-4К1 производительностью 20-25 м³/ч для подачи растворов

на отвал и цементацию, баки-отстойники емкостью 35 м³ для сбора головных растворов после выщелачивания, бак-смеситель емкостью 8 м³ для приготовления выщелачивающих растворов.

Все емкости были выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18НТ10Т в 1979 г.

Для подачи растворов на отвал использовали полиэтиленовые трубы диаметром 137 мм. Запорная арматура (вентили) - ДУ- 100 мм из полиэтилена.

Для цементации меди использовали виброцементатор марки ВЦИ-3 конструкции «Казмеханобр» производительностью 20 м³/ч или 500 м³/сут. Растворы после выщелачивания собирали в фанерные трубы диаметром 300 мм. Для обвязки технологиче-



ского оборудования использовали трубы из нержавеющей стали марки 12Х18НТ1 ОТ диаметром 110 мм.

Во время испытаний систематически контролировали кислотность и объем растворов до и после выщелачивания, количество технической воды, подаваемой для восполнения потерь на испарение, содержание меди и железа в растворах.

Периодически (раз в 10-15 сут) проводили одновременно химический анализ ионного состава растворов, количественное определение ила в растворах после выщелачивания и их химического состава, измерение скорости перколяции растворов на отвале. Кроме того, в конце сезона выщелачивания производили опробование отвала, а также химический, фазовый и гранулометрический анализы рудных остатков по методике, примененной для исходной руды.

Перед началом испытаний руду насыщали водой в течение 10 сут. до тех пор, пока объем, вышедшей из-под отвала, не был равен объему воды подаваемой на отвал. Влагонасыщение руды составило 90 дм³/т руды.

Испытания с учетом данных лабораторных и укрупненно- лабораторных опытов проведены в три этапа (24 цикла). На первом - при большом содержании легкорастворимых форм оксидной меди исследовано влияние концентрации кислоты и оборота головных растворов на результаты выщелачивания меди и определены оптимально достижимые концентрации меди в растворе.

В первом и втором циклах первого этапа проверена возможность накопления меди в растворе до концентрации, при которой возможен электролиз. При орошении головными растворами без вывода из цикла выщелачивания извлечено 13,5 % меди, содержание ее 11,9 г/дм³, удельный расход кислоты составил 11,8 т / т извлеченной в раствор меди. Прирост извлечения меди за одно орошение 0,31 %.

В третьем цикле выщелачивание осуществлялось с постоянным выводом растворов с целью выявления влияния такого режима на скорость извлечения меди, которое составило 14,06 % при удельном расходе кислоты - 2,3 т/т извлеченной в раствор меди. Прирост извлечения меди за одно орошение достиг 1,76 %. В четвертом - с оборотом головных растворов для проверки воспроизводимости результатов первого цикла, а пятый цикл - для проверки воспроизводимости результатов второго цикла. Результаты четвертого и пятого циклов выщелачивания оказались адекватными результатам первого и третьего циклов.

На втором и третьем этапах, с уменьшением содержания легкорастворимых форм меди, исследовано влияние оборота хвостовых растворов, концентрации кислоты в орошающем растворе, плотности орошения и паузы в орошении. Так, при концентрации кислоты 9,4 г/дм³, плотности орошения 43 дм³/т руды и односуточной паузе за орошение извлечено в раствор 1,45 % меди при концентрации ее в исходном растворе 1,4 г/дм³ и удельном расходе кислоты 4,75 тонны на тонну извлеченной в раствор меди (табл. 48).

После растворения наиболее легкорастворимой части оксидной формы меди (извлечение меди из руды 28-30 %) наступает вторая стадия выщелачивания, когда дальнейшее увеличение извлечения меди требует введения паузы в орошении для окисления и растворения сульфидных минералов меди. Результаты 5-го цикла (табл. 48) показывают, что введение односуточной паузы в орошении положительно влияет на все показатели выщелачивания, значительно приближая их к первоначальным. Как видно из табл. 48, при выщелачивании без оборота головных растворов с паузой в орошении в одни сут, плотностью орошения 40 дм³/т, концентрацией кислоты в растворе 5 -6 г/дм³ за одно орошение в раствор извлекается около 1,0 % меди при содержании ее в растворе 1,0 г/дм³ и удельном расходе кислоты 4,5т/т меди.

Таблица 48 Основные показатели испытаний кучного выщелачивания актогайской медной руды

Продолжительность выщелачивания, сут	Пауза между орошениями, сут	Концентрация кислоты, г/дм ³	Плотность орошения, дм ³ /т	Концентрация меди за орошение, г/дм ³	Извлечение меди, %	Расход кислоты, кг/кг Cu
30	0	5,15	47,77	0,21	7,06	17,28
14	0	3,03	41,76	0,40	6,47	3,49
8	0	5,78	40,00	1,75	14,06	2,39
20	1	5,14	40,00	0,51	4,45	6,13
20	1	9,40	43,00	1,45	13,86	4,75
20	1	7,76	40,00	1,06	6,10	7,34
8	1	5,83	40,00	0,86	3,31	5,17
8	1	5,83	40,00	0,86	3,31	4,50
6	1	6,49	40,00	0,39	1,11	5,50
18	1	6,36	20,00	0,49	2,24	5,44
10	1	5,50	40,00	0,40	1,97	7,82
15	2	5,42	40,00	0,59	2,75	5,23
25	4	5,43	40,00	0,59	2,32	6,10
15	2	5,38	21,00	1,08	2,63	3,59
15	2	5,00	40,00	0,64	3,07	5,49
15	2	5,20	70,00	0,42	4,01	7,57
15	2	2,52	21,00	0,94	2,17	2,70
15	2	5,04	21,00	1,09	2,53	3,80
15	2	8,54	21,00	1,26	2,90	5,37

Сравнение средних результатов четвертого и пятого циклов испытаний (табл. 48) показывает, что и на данной стадии процесса результаты выщелачивания с оборотом головных растворов (цикл 4) намного хуже, чем без их оборота (цикл 5).

Вследствие этого нами проверено влияние оборота хвостовых растворов, полученных после цементации меди (циклы 6,7),

на основные показатели выщелачивания. С этой целью осуществлен полный технологический цикл: выщелачивание руды, цементация меди железом и полный возврат хвостовых растворов в оборот или замена части их (40 %) в соответствии с данными лабораторных исследований свежим раствором. Цементацию проводили на виброцементаторе конструкции Казмеханобр, имеющем производительность 500 м³/сут при соблюдении условий, определенных при проведении лабораторных экспериментов.

Поскольку в момент испытаний на установке кучного выщелачивания отсутствовал подготовленный железный скрап, цементацию проводили на необезлуженном скрапе. Результаты цементации меди из растворов приведены в табл. 49

Извлечение ее колеблется в пределах 61,4-84,6 %, остаточная концентрация меди - 0,06-0,22 г/дм³ при исходной - 0,39- 1,13 г/дм³.

Сравнительно низкое извлечение меди при цементации объясняется в первую очередь использованием неподготовленного, необезлуженного скрапа. Кроме того, как показала практика работы, конструкция и принципы действия виброцементатора создают благоприятные условия для окисления двухвалентного железа до трехвалентного, которое, как известно, является активным растворителем цементационной меди и самого металлического железа [168]. В целом эти факторы и обусловили снижение показателей цементации и далее самого процесса выщелачивания руды хвостовыми растворами. Выщелачивание этими растворами (циклы 6 и 7) проводили при паузе в одни сутки и плотности орошения 40 дм³/т.

Сравнение результатов данного выщелачивания с результатами циклов 8 и 9, проведенных без оборота хвостовых растворов, показывает, что при одинаковой концентрации кислоты в растворе (в пределах 5-5,8 г/дм³) в последнем случае

**Таблица 49 Основные результаты цементации при испытани-
ях кучного выщелачивания актогайской медной
руды**

Продолжи- тель- ность, сут.	До цементации, г/дм ³				После цементации, г/дм ³			Извле- чение меди, %	Расход осадителя, г/г Cu
	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	Cu ²⁺	Fe ²⁺	H ₂ SO ₄		
30	1,13	1,83	0,06	1,80	0,26	2,80	1,23	77,10	3,28
50	0,81	1,35	0,02	1,97	0,13	2,80	0,61	84,05	4,00
90	0,74	1,08	0,07	1,90	0,19	2,47	0,98	74,32	3,70
70	0,74	0,48	0,04	0,79	0,25	1,45	0,25	66,21	2,60
80	0,50	0,45	0,02	1,04	0,13	1,10	0,56	74,00	2,80
80	0,47	0,38	0,06	2,45	0,09	1,31	1,80	80,35	2,80
60	0,47	0,42	0,06	2,45	0,09	1,55	1,78	80,35	3,00
75	0,39	0,28	0,02	0,49	0,06	1,14	0,10	84,62	2,60

извлечение меди за одно орошение на 0,3-0,5 % выше, а удельный расход кислоты на 0,5-0,7 г/г Cu меньше, чем при выщелачивании с полным оборотом хвостовых растворов. При повышении же в последних концентрации кислоты до 6,2-6,5 г/дм³ извлечение меди возрастает до уровня выщелачивания без оборота хвостовых растворов.

Замена свежим раствором 40 % хвостовых растворов также значительно улучшает показатели процесса. Так, при концентрации кислоты в растворе 5,83 г/дм³ степень извлечения меди при одном орошении и содержание меди в растворе при выщелачивании руды как без оборота (цикл 8), так и с оборотом хвостовых растворов (цикл 7), одинаковы и составляют соответственно 0,827 % и 0,85 г/дм³. Удельный расход кислоты при обороте хвостовых растворов на 0,67 т больше, чем без их оборота, и требует 5,17 т кислоты на тонну меди, что является вполне приемлемым расходом для кучного выщелачивания [168].

Таким образом, выщелачивание актогайских оксидных руд можно рентабельно осуществлять с полным оборотом или частичным выводом хвостовых растворов при некотором увеличении удельного расхода кислоты. Данное обстоятельство крайне важно при практическом внедрении процесса кучного выщелачивания в маловодных условиях Казахстана.

Следует отметить, что при выщелачивании руды растворами, содержащими около 5 г/дм^3 серной кислоты, при плотности орошения $40 \text{ дм}^3/\text{т}$ и паузе в орошении - 1 сут, после достижения извлечения 45-48 % концентрация меди в растворе заметно снижается (цикл 9). Увеличение концентрации кислоты до $6,4 \text{ г/дм}^3$ и снижение плотности орошения до $20 \text{ дм}^3/\text{т}$ позволяет повысить содержание меди в растворе до $0,49 \text{ г/дм}^3$ (цикл 10), но извлечение меди остается при этом еще низким. Повысить концентрацию меди на данной стадии с некоторым увеличением степени извлечения можно и увеличением паузы в орошении до двух суток (циклы 12 и 14-19).

Снижение же плотности орошения до $21 \text{ дм}^3/\text{т}$ с одновременным увеличением паузы в орошении до двух сут позволяет вновь поднять концентрацию меди в растворе до $1,08 \text{ г/дм}^3$, а степень извлечения меди за орошение - до 0,53 % (цикл 14). Удельный расход кислоты при этом снижается до $3,59 \text{ т / т}$ меди, что указывает на интенсивное окисление и выщелачивание сульфидной меди с образованием серной кислоты. Это подтверждается результатами испытаний по определению оптимальной концентрации кислоты в растворе (циклы 17-19), показывающими эффективность выщелачивания на конечной стадии растворами, содержащими $2,5 \text{ г/дм}^3$ серной кислоты. При этом удельный расход кислоты $2,7-3,9 \text{ т/т}$ меди.

Следует отметить, что в целом проведенные испытания [48] подтверждают результаты лабораторных экспериментов и позволяют рекомендовать в зависимости от степени извлечения меди следующий режим выщелачивания руды;

1) на начальной стадии процесса (извлечение меди составляет 28-30 %) выщелачивание надо проводить без паузы в орошении, при концентрации кислоты в растворе 5-6 г/дм³ и плотности орошения 40 дм³ раствора на тонну» руды;

2) на средней - (извлечение меди от-30 до 60 %) при одно- суточной паузе в орошении растворами, содержащими 5 г/дм³ серной кислоты, и плотности орошения 40 дм³ раствора на тонну руды;

3)на завершающей - при двухсуточной паузе растворами, содержащими 2,5 г/дм³ кислоты, и плотности орошения 20-25 дм³ раствора на тонну руды.

При соблюдении этих условий удельный расход кислоты на двух этапах выщелачивания меняется в пределах 4-6, а на конечной стадии - 2,5-3,59 т/т меди при содержании последней в растворе на всех этапах около 1,0 г/дм³ (табл. 50). С течением времени в растворах накапливаются примеси, которые могут быть выведены из схемы выщелачивания, предложенной нами ранее при проведении лабораторных экспериментов.

С целью установления сквозного извлечения меди за все время испытания проводили опробование отвала после выщелачивания. Поверхность отвала была разбита на квадраты размером 2,1x2,1. В центре каждого квадрата было сделано углубление- шурф на 3,0-3,5 метра с диаметром 1 метр. Со стенок каждого шурфа была взята проба по кольцу с задиркой. Вес каждой полученной пробы составил 20 кг. Из 24 проб была составлена средняя. Отбор и анализ проб производились по известной методике [180].

Химический анализ руды после выщелачивания следующий, %: *Cu* 0,078; *SiO*₂ - 66,57; *Al*₂*O*₃ - 13,8; *Fe*₂*O*₃ - 2,2; *FeO* - 1,2; *CaO* - 1,8; *MgO* - 1,3. Как видно, содержание меди в руде снизилось с 0,39 до 0,078 %, а общее извлечение ее составило 80 %. По анализу же растворов за неполных три сезона выщелачивания из

влечено 80,75 % меди. Неувязка составила - 0,75 %. В раствор перешло около 50 % железа.

В процессе испытаний регулярно измеряли скорость пер- оляции растворов на отвале. Установлено, что она снизилась бо- ие чем в пять раз (с 0,5 до 0,098 м/ч) на начальном этапе выщелачивания (30-40 сут), в дальнейшем падение скорости шло постепенно. Уменьшение фильтрационной способности отвала связа- сано с хорошей декрепотируемостью руды, о чем свидетельствуют данные ситового анализа руды после выщелачивания (табл. 51),

Таблица 50. Состав растворов кучного выщелачивания, г/дм³

Пока- затель										
	Cu	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Al	Na	K	Cl	Ca	SiO ₂
1/1	1,53	0,11	0,23	0,54	0,53	2,00	0,014	0,1	0,50	0,58
1/2	4,50	0,70	0,25	1,21	1,70	2,80	1,500	0,2	0,30	0,36
1/1	11,90	0,40	3,50	2,25	3,50	4,80	2,000	0,25	0,20	0,90
1/2	1,75	0,09	0,57	0,99	0,75	1,30	0,020	0,51	0,50	0,25
1/3	2,66	0,12	0,83	1,20	1,50	1,30	0,020	0,51	0,40	0,35
1/4	1,45	0,15	0,99	0,70	0,90	0,90	0,020	0,51	0,25	0,40
2/1	1,96	0,69	0,38	0,70	1,20	0,99	0,020	0,51	0,50	0,30
2/2	0,85	0,034	1,02	0,40	0,46	0,90	0,600	0,24	0,47	0,35
2/3	0,39	0,037	0,24	0,40	0,59	0,57	0,240	0,47	0,52	0,46

* числитель – этап, знаменатель – цикл

которая разрушается. Количество крупной фракции -200+100 мм уменьшилось более, чем на 80, а самой мелкой -20+10 мм увеличилось на 26,8 %. Поскольку руда в процессе выщелачивания самоизмельчается, на практике не требуется специального ее дробления.

Вынос ила с растворами из-под отвала наблюдался только в течение первых 20-30 сут (от 1 до 0,1 г/дм³), после чего его содержание в растворах резко снижалось и не превышало 0,01 г/дм³.

Таблица 51. Изменение ситового состава руды в процессе выщелачивания

Крупность руды, мм	Выход фракций, %	
	до выщелачивания (Cu-O%)	после выщелачивания (Cu - 62,3%)
-200+100	14,1	2,2
-100+50	26,5	11,0
-50+20	30,0	28,7
-20+10	10,0	14,7
-10+0	19,4	43,3

По химическому составу илы близки к исходной руде. Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что медная руда оксидной зоны Актогайского месторождения - благоприятное сырье для кучного выщелачивания.

На основании опытно-промышленных испытаний выданы исходные данные на проектирование промышленного участка кучного выщелачивания на месторождении Актогай. Результаты, полученные в ходе исследований и испытаний кучного выщелачивания, использованы геологическими организациями Казахстана при представлении материалов в Государственный комитет по запасам полезных ископаемых СССР. В результате этого впервые в геологической практике оксидные вскрышные породы месторождения Актогай утверждены в качестве балансовых руд. Запасы месторождения увеличились почти на 100 млн т руды, что только за счет экономии на геологоразведочных работах дало экономический эффект в 1,043 млн руб в ценах 1991 года.

Министерство цветной металлургии приняло решение о первоочередном строительстве при освоении месторождения Малого Актогая для кучного выщелачивания вскрышных пород. Институт Гипроцветмет выполнил проектную проработку данного варианта освоения месторождения. По расчету, выполненному Южно-Казахстанским геологоуправлением, ожидаемый экономический эффект от производства меди кучным выщелачиванием

при переработке отвала в 3 млн т составит 1,391 млн руб. в год или около 46 млн рублей при переработке всех вскрышных пород Актогая в ценах 1991 года.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают эффективность содружества металлургов и геологов, начиная с предварительной геологоразведки месторождений. Увеличивая комплексность использования сырья со значительным экономическим эффектом, оно способствует также скорейшему освоению месторождений.

2. Полупромышленные испытания цементации меди- при пониженных температурах

В апреле и ноябре 1991 г. на УКВ ПО «Балхашмедь» проведены полупромышленные испытания по цементации меди из растворов кучного выщелачивания месторождения Актогай в условиях пониженных температур. В этот период эксплуатации установки температура растворов не превышает 275 - 283 К. Цементация меди при таких температурах замедленная неудовлетворительным разделением твердой и жидкой фаз.

Испытания проводились по схеме, представленной на рис. 118, с целью отработки и уточнения экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях. В схему после сгустителя введен дополнительный фильтр-отстойник емкостью 12 м³ из нержавеющей стали 12Х18Н19Т с трубопроводами из полиэтилена. Ввод раствора осуществляется через перфорированные трубопроводы из нержавеющей стали, расположенные по дну емкости. Раствор просачивался через массу клинкера и из кармана сливался в сборник. В процессе просачивания осуществлялась дополнительная цементация меди железом и цинком клинкера, в массе которого также осаждался тонкодисперсный цементный порошок. К сожалению, из-за технических трудностей в схему цементации не были включены узлы подготовки скрапа и предвари-

тельной обработки раствора, не проведена магнитная сепарация клинкера заводов Восточно-Казахстанской области, используемого в испытаниях.

Испытания проводились в два этапа. На первом - в качестве осадителя использовалась магнитная фракция клинкера комбината «Ачполиметалл». На втором - клинкер без магнитной сепарации заводов Восточно-Казахстанской области. В табл. 54 приведены основные результаты испытаний. После окончания работы магнитная фракция анализировалась на медь, содержание которой составило 44,6 %.

Для выщелачивания руды при пониженных температурах использовались растворы состава, г/дм³: Cu 1,9-2,6; Fe_{общ} 11,5- 14,3; Fe³⁺ 4,2-6,8; Ni 1,5-2,7; Al 1,06-1,5; Ca 0,4-0,6; Mg 0,2-0,3; Na 1,1-1,3; S 0,06-0,07; As 0,3-0,6; SO₄²⁻ 52,2-54,3; Cl 0,9-1,1; pH 1,9- 2,25. Магнитная фракция получена в ИМиО НЦ КПМС РК после дробления, отсева и магнитной сепарации клинкера комбината «Ачполиметалл». Состав ее был следующий, %: Fe_{общ} 55,0; Fe_{Me} 46,0; Cu 0,85; Zn 3,45; Zn_{Me} 0,23; SiO₂ 16,0; CaO 8,17; Mg 5,7; Al₂O₃ 3,3; Pb 0,6; S 3,0; C 1,8 (в клинкере 18,0); Ag 40 г/т. Крупность этой фракции +0,5-2,0 мм.

Клинкер заводов Восточно-Казахстанской области (находится на территории ПО «Балхашмедь») содержал, в %: Fe_{общ} 19,28; Cu 2,66; Pb 1,08; Zn 1,03; As 0,26; SiO₂ 11,83; CaO 0,92; S 4,68; C 29,77. Крупность фракции +2 - 25 мм.

Для проведения химического анализа растворов на содержание кислоты, меди, железа и других элементов в соответствии с требованиями методик использовались реагенты марок «Х.Ч.» и «Ч.Д.А.».

Анализ водных растворов проводился в экспресс- лаборатории участка кучного выщелачивания. Контрольный анализ растворов выполнялся в СТЛ ПО «Балхашмедь» - твердого на содержание меди осуществлялся в ИМиО НЦ КПМС РК. Испы-

**Таблица 52 Результаты полупромышленных испытаний
цементации меди**

Операция	Состав растворов					Извлечение меди из раствора, %
	Cu, г/дм ³	Fe _{общ.} , г/дм ³	Fe ²⁺ , г/дм ³	pH	тв.ост., г/% Cu	
I этап, Тр. – 283 К						
После выщелачивания	2,10	11,56	7,3	1,90	0,01/-	—
После цементации и сгустителя	0,61	15,30	14,1	3,08	0,06/65	70,9
После колонки с магнитной фракцией клинкера	0,10	14,40	14,3	4,80	0,08/-	95,2
II этап, Тр. 275 – 283 К						
После выщелачивания	1,92	11,7	6,8	2,05	0,02/-	—
После цементации и сгустителя	0,58	14,8	13,9	3,80	0,07/60	68,52
После емкости с клинкером	0,32,	14,8	14,6	4,05	—	83,33

3. Полупромышленные испытания процесса экстракции меди

При круглосуточных испытаниях аппаратуры и экстрагента, проводимых в 1984 годах, определялась эффективность экстракции и реэкстракции по ступеням изменения нагрузки по сумме фаз (м³/час) и соотношения потоков органического и водного растворов (O:B). В табл. 53 и 54 приведены основные результаты испытания экстракционной технологии получения меди, аппаратурная схема которой приведена на рис. 119.

Эффективность процесса экстракции меди определялась по степени извлечения органическую фазу - 10 об. % АБФ в осветительном керосине за четыре ступени извлечение составило

более 98 %, при реэкстракции из органической фазы за три ступени извлекалось свыше 99 % меди (табл. 54).

Учитывая данные испытаний 1983 г., а также то, что не доэкстрагированная медь в рафинате практически не теряется при работе установки в замкнутом цикле, при испытаниях в 1984 году количество ступеней экстракции и реэкстракции было уменьшено соответственно до двух. Этого достаточно, чтобы медь эффективно извлекалась в органическую фазу (табл. 55). Недоэкстрагированная медь с рафинатом поступала в бак-сборник и в дальнейшем возвращалась в технологический цикл в процессе орошения при выщелачивании руды. В зависимости от содержания меди в исходном растворе экстракция проводилась при различном соотношении органической и водной фаз ($O:B = 1:1 - 1:4$).

На извлечение меди в экстракт в значительной степени влияет рН исходного водного раствора. При большом ее значении извлечение меди возрастает.

В таблицах 55 и 56 отражены результаты испытаний при реэкстракции меди. Как видно из таблиц, двух ступеней достаточно, чтобы реэкстрагировать медь на 94-96 %. Результаты получены при проведении процесса при 288-291 К. С увеличением температуры растворов до 323-328 К можно извлечь 98-99 % меди. Следовательно, использование для реэкстракции нагретых растворов отработанного электролита может значительно улучшить показатели процесса. Реэкстракция меди проводилась при соотношении водной и органической фаз $O:B = (4:1) \div (10:1)$. При этом необходимо отметить, что использование большого соотношения фаз при реэкстракции способствует уносу реэкстракта с органическим раствором (табл. 56). Наиболее оптимальным соотношением фаз при реэкстракции следует считать $O:B = 5:1$.

В табл. 57 и 58 представлены результаты материального баланса по меди процессов экстракции и реэкстракции.

В результате испытаний получены реэкстракты среднего состава, г/дм³: медь 35-44; железо 0,6-1,0; серная кислота 90-120; никель 0,07-0,08; алюминий 0,014-0,016; цинк, сурьма, висмут, свинец менее 0,01.

Из реэкстрактов проведен электролиз меди в электролизерах с нерастворимым анодом, в качестве которых применялись свинцовые пластины; катодной основой служили пластины, изготовленные из катодной меди, полученной в электролитном цехе Балхашского ГМК. Основные параметры процесса электролиза: плотность тока 150 А/м²; напряжение на ванне 1,9-2,1 В; температура электролиза 328-331 К; выход по току более 92 %.

В процессе электролиза получена медь, по составу и внешнему виду отвечающая требованиям марки МО, %: медь 99,96; сурьма менее 0,001; мышьяк менее 0,001; висмут менее 0,0005; никель менее 0,0007; олово менее 0,0005; свинец менее 0,005; цинк менее 0,001; сера менее 0,002; фосфор менее 0,001; серебра нет.

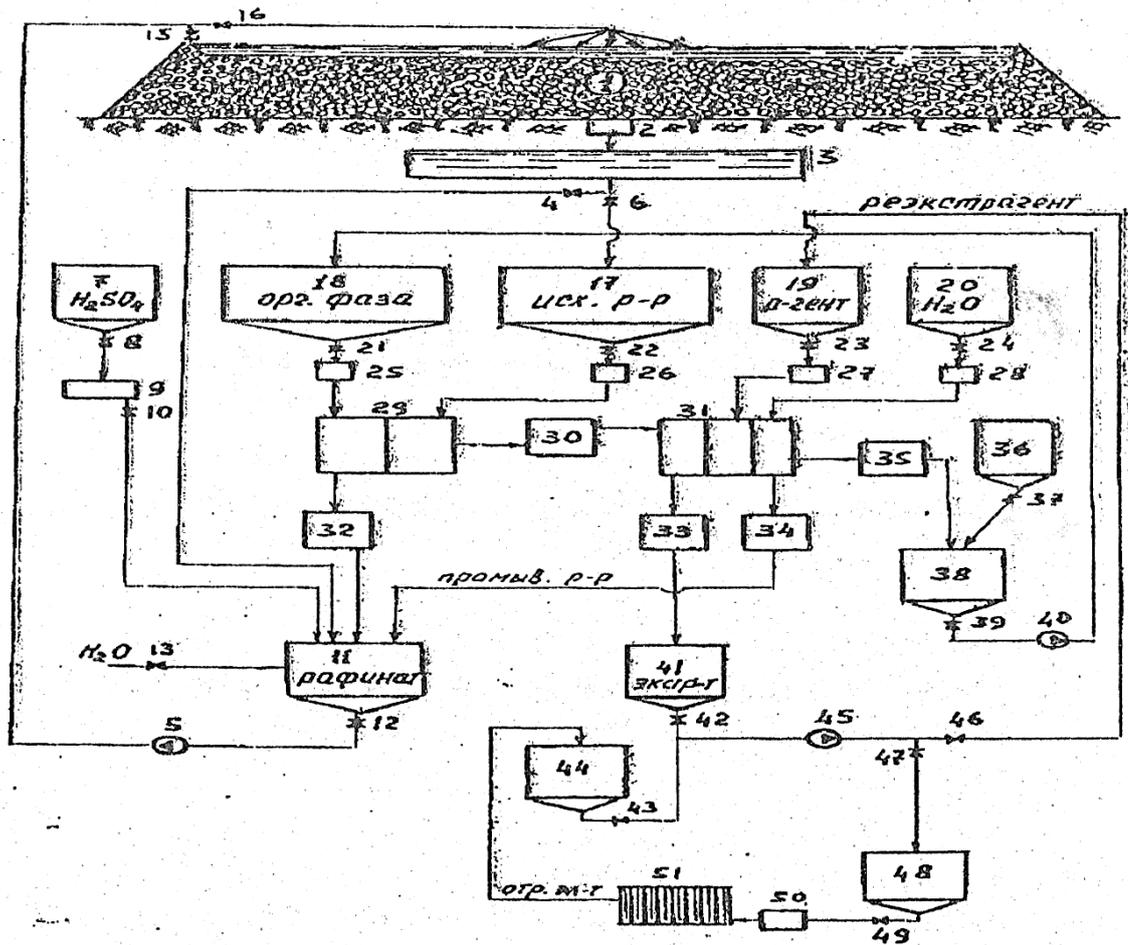


Рис. 119 Аппаратурная схема экстракционной установки. 1-куча; 2-зумпф; 3-сборник-отстойник; 4,6,8,10,12,13,15,16,21,22,23,24,37,29,42,43,46,49-вентили; 7,17,18,19,20,48-напорные емкости; 9,25,26,27,28,50-дозаторы; 30,32,33,34,35,-баки-отстойники; 29-экстрактор; 31-реэкстрактор; 11,41,38,44-баки-сборники; 51-электролизер; 36-бак для приготовления экстрагента; 5,40,45-насосы

Таблица 53. Результаты экстракции меди при испытаниях 1983 г.

№ п/п	Исходный раствор, г/дм ³			Органическая фаза, Cu, г/дм ³	Нагрузка, м ³ /час	О:В	№ ступеней	Рафинат, г/дм ³		Извлечение (E ₀), %	Экстракт, г/дм ³	
	Cu	Fe	pH					Cu	pH		Cu	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	0,4	0,01	1,8	-	0,2	1:1	1	0,005	1,40	98,75	0,59	-
							2	0,010	1,44	97,50		
							3	0,022	1,52	94,50		
							4	0,120	1,58	70,00		
2.	0,4	0,01	1,8	-	0,3	1:2	1	0,008	1,42	98,00	0,76	
							2	0,012	1,46	97,00		
							3	0,035	1,54	91,25		
							4	0,150	1,62	62,50		
3.	0,4	0,01	1,8	-	0,4	1:3	1	0,008	1,44	98,00	0,98	
							2	0,016	1,48	96,00		
							3	0,038	1,54	90,50		
							4	0,180	1,60	55,00		

Продолжение таблицы 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4.	0,4	0,01	1,8	-	0,5	1:4	1	0,012	1,44	97,00	1,48	-
							2	0,026	1,50	93,50		
							3	0,054	1,56	86,50		
							4	0,172	1,64	57,00		
5.	0,4	0,01	1,8	-	0,6	1:5	1	0,009	1,42	97,95	1,84	-
							2	0,015	1,48	96,25		
							3	0,062	1,58	84,50		
							4	0,190	1,64	52,50		
6.	0,4	0,01	1,8	-	0,7	1:6	1	0,030	1,50	92,50	2,24	сл.
							2	0,048	1,58	88,00		
							3	0,080	1,60	80,00		
							4	0,196	1,64	51,00		
7.	0,48	0,18	1,84	-	0,5	1:4	1	0,007	1,46	98,54	1,56	сл.
							2	0,012	1,47	97,50		
							3	0,028	1,49	94,16		
							4	0,140	1,54	70,83		
8.	0,48	0,18	1,84	-	0,6	1:5	1	0,010	1,48	97,91	2,32	0,002
							2	0,018	1,50	96,25		
							3	0,044	1,54	90,83		
							4	0,160	1,55	66,67		

Продолжение таблицы 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
19.	1,8	0,2	2,7	0,12	0,6	1:1,4	1	0,060	2,12	96,97	2,4	0,015
							2	0,110	2,14	93,89		
							3	0,230	2,17	87,23		
							4	0,510	2,32	71,67		
20.	1,62	0,24	2,8	0,06	0,5	1:1,5	1	0,020	2,14	98,76	2,3	сл,
							2	0,070	2,20	95,68		
							3	0,150	2,30	90,74		
							4	0,330	2,41	79,63		
21.	2,1	0,36	2,6	0,14	0,5	1:1	1	0,044	1,94	97,90	1,9	0,012
							2	0,096	2,08	95,43		
							3	0,190	2,13	90,95		
							4	0,470	2,34	77,62		
22.	2,3	0,4	2,9	0,07	0,5	1:1	1	0,050	2,25	97,83	2,2	сл,
							2	0,174	2,28	92,43		
							3	0,280	2,34	87,83		
							4	0,570	2,39	75,22		
23.	2,24	0,44	3,1	0,15	0,5	1:1	1	0,036	2,23	98,39	2,15	сл,

Продолжение таблицы 53.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
							2	0,062	2,29	97,23		
							3	0,186	2,32	91,70		
							4	0,390	2,50	82,59		

Примечание: Извлечение меди по ступеням рассчитывалось относительно концентрации в исходном растворе.

Таблица 54. Результаты реэкстракции меди при испытаниях 1983 г.

№ п/п	Экстракт, г/дм ³		Реэкстрагент, г/дм ³			Нагруз- ка, м ³ /час	О:В	№ сту- пе- ней	Реэкстракт, г/дм ³			Из- вле- че- ние (E _p), %	Промышлен- ный раствор, г/дм ³		Орга- ни- чес- кая фаза, Cu, г/дм ³
	Cu	Fe	Cu	Fe	H ₂ SO ₄				Cu	Fe	H ₂ SO ₄		Cu г/дм ³	pH	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	0,59	-	-	0,06	189,2	0,15	2:1	1	0,6	0,08	188	-	5,1	-	
								2	0,007	189					
								3	-	189					
2.	0,76	-	-	0,06	189,2	0,15	2:1	1	0,9	0,084	186	-	4,7	-	
								2	0,02	188,3					
								3	-	189					
3.	0,98	-	-	0,06	189,2	0,15	2:1	1	1,58	0,064	182	-	4,5	-	
								2	0,06	186					
								3	-	189					
4.	1,48	-	0,04	0,08	185	0,15	2:1	1	2,7	0,072	180,4	-	4,5	-	
								2	0,2	184					
								3	-	184,8					

Продолжение таблицы 54

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5.	1,84	0,002	0,04	0,087	185	0,15	2:1	1	6,2	0,092	175		-	4,6	=
								2	1,3		179				
								3	0,06						
6.	2,24	сл,	1,35	0,096	176	0,15	2:1	1	6,67	0,094	172		-	4,4	=
								2	2,6		174,8				
								3	1,4		175,6				
7.	1,56	сл,	1,35	0,096	176	0,15	2:1	1	3,99	0,96	173,2	84,62	-	4,4	=
								2	1,75		175	12,82			
								3	1,41		175,8	1,92			
8.	2,32	0,002	4,06	0,098	172,5	0,15	2:1	1	8,04	0,098	166	85,77	-	4,3	=
								2	4,62		171	12,07			
								3	4,12		171,8	1,29			
9.	1,84	сл,	4,06	0,096	176	0,2	3:1	1	8,62	0,098	161,4	82,60	-	4,2	-
								2	4,91		167,5	15,40			
								3	4,13		170,9	1,27			

Продолжение таблицы 54

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
10.	2,36	сл.	6,7	0,098	164	0,2	3:1	1	12,76	0,11	157	85,59	-	4,5	0,02
								2	7,54		162,8	11,86			
								3	6,85		163	2,11			
11.	2,4	сл.	10,68	0,1	158	0,2	3:1	1	16,58	0,11	152,1	81,94	-	4,3	0,02
								2	11,74		156	14,72			
								3	10,88		157,6	2,78			
12.	1,58	0,003	13,46	0,12	153,8	0,25	4:1	1	18,54	0,12	145	80,38	-	4,2	0,04
								2	14,48		151,1	16,14			
								3	13,64		152,4	2,85			
13.	1,94	0,003	15,9	0,12	149	0,25	4:1	1	21,94	0,128	142	77,84	-	3,9	0,046
								2	17,42		146,2	19,59			
								3	16,06		148,1	2,06			
14.	2,38	сл.	18,2	0,126	145,6	0,18	2:1	1	22,00	0,13	140,8	79,83	-	4,1	0,096
								2	18,82		144,4	13,03			
								3	18,44		145	5,04			
15.	2,39	сл.	20,05	0,128	141,4	0,25	4:1	1	27,43	0,132	135,2	77,19	-	3,8	0,06
								2	21,95		139,3	19,87			
								3	20,27		141,1	2,30			
16.	2,08	0,02	25,68	0,130	136,2	0,25	4:1	1	31,94	0,133	130,2	75,24	-	3,9	0,1

Продолжение таблицы 54

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
								2	27,38		134,3	20,43			
								3	25,94		135,9	3,12			
17.	2,16	0,009	29,31	0,13	132,5	0,25	4:1	1	35,51	0,135	124	71,76	0,02	3,6	0,09
								2	31,21		129	21,99			
								3	29,74		130,2	4,98			
18.	2,2	0,01	34,48	0,134	126,4	0,25	4:1	1	40,58	0,156	118	69,31	0,06	3,8	0,01
								2	36,58		123,8	23,86			
								3	35,02		125,6	6,14			
19.	2,4	0,01	37,76	0,15	120,3	0,35	2,5:1	1	41,56	0,182	114,1	63,34	0,03	3,9	0,06
								2	39,4		118,2	27,33			
								3	38,26						
20.	2,3	сл,	39,85	0,178	115,2	0,3	2:1	1	42,65	0,181	108,4	60,86	0,04	4,1	0,15
								2	41,31		113,7	31,74			
								3	40,04		115,0	4,13			
21.	1,9	0,012	41,85	0,179	109,3	0,3	2:1	1	44,05	0,2	103,2	57,89	0,03	4,2	0,07
								2	43,15		106,5	34,21			
								3	42,11		109,2	6,84			
22.	2,2	сл,	35,6	0,158	140,3	0,3	2:1	1	38,76	0,16	134,3	71,81	0,06	4,0	0,15
								2	36,4		138,1	18,18			

Продолжение таблицы 54

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
								3	35,89		139,8	6,59			
23.	2,15	сл.	37,75	0,16	135,8	0,25	4:1	1	43,85	0,164	130,2	70,93	0,08	3,9	0,12
								2	39,63		133,4	21,86			
								3	38,25		135	5,81			

Таблица 55. Результаты экстракции меди при испытаниях 1984 г.

Исходный раствор, г/дм ³			Органическая фаза, Cu г/дм ³	Нагрузка, м ³ /час	О:В	№ ступеней	Рафинат, г/дм ³		Извлечение (E _a), %	Экстракт, г/дм ³	
Cu	Fe	pH					Cu	pH		Cu	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,08	0,01	2,56		0,6	1:1	1	0,05	1,98	97,6	2,02	-
						2	0,52	2,24	75,0	-	-
2,17	0,01	2,67		0,6	1:1	1	0,04	2,16	98,14	2,13	-
						2	0,49	2,28	77,41		
2,23	0,015	2,74		0,6	1:1	1	0,6	2,19	97,30	2,16	-
						2	0,52	2,3	76,68		
2,33	0,02	2,45		0,6	1:1	1	0,13	1,8	94,42	2,2	-
						2	0,61	2,01	73,81		
2,51	0,018	2,86	0,04	0,5	1:1	1	0,07	2,23	97,51	2,43	0,01
						2	0,77	2,38	69,32		
2,48	0,014	2,68	0,06	0,5	1:1	1	0,08	2,12	96,77	2,4	0,004
						2	0,79	2,36	68,15		
2,07	0,022	2,84	0,06	0,5	1:1	1	0,03	2,2	98,55	2,04	0,004
						2	0,33	2,4	94,05		
1,83	0,009	2,94	0,07	0,45	1:1,25	1	0,14	2,32	94,89	2,6	0,002

Продолжение таблицы 55

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,76	0,012	2,85	0,09	0,45	1:1,25	2	0,54	2,4	80,29		
						1	0,07	2,24	93,93	2,48	0,003
						2	0,58	2,43	78,03		
1,45	0,016	2,88	0,06	0,5	1:1,5	1	0,06	2,29	97,23	2,11	0,001
						2	0,55	2,46	74,65		
1,24	0,006	2,98	0,065	0,6	1:2	1	0,04	2,3	96,77	2,4	0,002
						2	0,28	2,47	77,42		
0,98	0,008	3,02	0,074	0,525	1:2,5	1	0,02	2,38	97,96	2,38	-
						2	0,24	2,47	75,51		
0,85	0,008	3,28	0,086	0,6	1:3	1	0,03	2,5	96,47	2,46	-
						2	0,2	2,62	76,47		
0,62	0,007	3,43	0,092	0,6	1:4	1	0,01	2,7	98,38	2,44	-
						2	0,21	3,83	70,96		
0,54	0,009	3,46	0,094	0,6	1:4	1	0,01	2,66	97,22	2,1	-
						2	0,14	2,78	74,07		
0,52	0,008	3,44	0,09	0,6	1:4	1	0,01	2,64	97,69	2,03	-
						2	0,16	2,76	69,23		

Таблица 56. Результаты реэкстракции меди при испытаниях 1984 г.

Экстракт, г/дм ³		Реэкстракт, г/дм ³			На- груз- ка, м ³ /час	О:В	№ сту- пеней	Реэкстракт, г/дм ³			Из- вле- чение Ер, %	Промывной раствор, г/дм ³		Орга- ничес- кая фаза Cu, г/дм ³
Cu	Fe	Cu	Fe	H ₂ SO ₄				Cu	Fe	H ₂ SO ₄		Cu	pH	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2,02	-	-	0,08	201,2	0,45	2:1	1	4,0	0,08	194,3	-	-	4,5	-
							2	0,02		201	-	-		
2,13			0,08	201,2	0,4	3:1	1	6,01	0,08	190,1	-	-	4,5	-
							2	0,37		199,4	-	-		
2,16			0,08	201,2	0,36	5:1	1	9,6	0,08	194,2	88,89	-	4,5	-
							2	1,2		198,6	11,1			
2,2		5,63	0,09	193,4	0,36	5:1	1	15,13	0,08	181,5	86,36	0,002	4,2	0,04
							2	6,88		190,3	11,36			
2,43	0,01	5,63	0,09	193,4	0,3	5:1	1	15,74	0,13	178,4	83,62	0,001	4,3	0,06
							2	7,37		188,7	14,32			
2,4	0,004	12,1	0,1	179,5	0,5	5:1	1	22,1	0,11	167,1	83,33	-	4,4	0,06
							2	13,8		174,0	14,16			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2,04	0,004	12,1	0,1	179,5	0,3	5:1	1	20,7	0,12	168,8	84,31	-	4,3	0,07
							2	13,35		174,6	12,25			
2,6	0,002	18,2	0,12	167,6	0,25	4:1	1	26,7	0,128	152,1	81,73		4,2	0,09
							2	19,74		159,0	14,80			
2,48	0,003	21,8	0,123	158,7	0,25	4:1	1	29,85	0,14	145,3	81,15	-	4,4	0,06
							2	23,43		153,2	16,43			
2,11	0,001	21,8	0,123	158,7	0,25	4:1	1	28,6	0,127	147,8	80,56	-	4,5	0,06
							2	23,2		154,0	16,59			
2,4	0,002	25,3	0,129	148,1	0,25	4:1	1	32,9	0,137	132,3	79,17	-	4,4	0,074
							2	27,0		141,2	17,71			
2,38	-	27,4	0,134	136,5	0,225	2:1	1	31,1	0,134	129,1	77,73	-	4,4	0,086
							2	28,29		134,2	18,69			
2,46	-	29,2	0,135	132,2	0,2	3:1	1	35,0	0,136	120,3	78,59	-	4,3	0,092
							2	30,5		129,1	17,61			
2,44	-	29,2	0,135	132,2	0,24	1:1	1	30,9	0,135	127,2	69,67	-	4,3	0,094
							2	29,85		130,7	26,22			
2,1	-	33,4	0,136	123,3	0,24	1:1	1	34,9	0,136	119,4	71,42	-	4,4	0,09
							2	33,91		122,1	24,28			
2,03	-	34,6	0,137	120,2	0,24	1:1	1	36,0	0,138	116,5	68,96	-	4,5	0,1
							2	35,13		118,6	26,11			

Таблица 57. Распределение фаз и меди в них на стадии экстракции

Исходный раствор			Органическая фаза		Рафинат					Экстракт				
Объем, м ³ /ч	С _в , кг/м ³	рН	Объем, м ³ /ч	С _о , кг/м ³	рН	Объем, м ³ /ч	С _в , кг/м ³	О:В, дм ³ /м ³	С _о , кг/м ³	Объем, м ³ /ч	С _о , кг/м ³	В:О, дм ³ /м ³	С _в , кг/м ³	
Поступило					Получено									
0,48	0,49	0,12	3,4	0,09	2,6	0,479	0,007	0,03	0,14	0,12	1,93	0,04	0,3	
0,3	1,06	3,1	0,15	0,08	2,34	0,3	0,08	0,035	0,18	0,15	2,06	0,025	0,7	
1,36	1,45	2,8	0,24	0,06	2,29	0,36	0,06	0,04	0,55	0,24	2,09	0,036	0,5	
0,3	2,08	2,56	0,3	0,05	1,98	0,298	0,05	0,04	0,52	0,3	2,03	0,028	0,55	
0,25	2,51	2,86	0,25	0,04	2,23	0,249	0,07	0,042	0,8	0,25	2,44	0,024	0,77	

Примечание. Концентрация меди: С_в - в водной фазе; С_о - в органической фазе

Таблица 58. Распределение фаз и меди в них на стадии резкстракции

Экстракт		Резкстрагент			Резкстракт					Органическая фаза			
Объ- ем, м ³ /ч	Сu _о , кг/м ³	Объ- ем, м ³ /ч	Сu _о , кг/м ³	H ₂ SO ₄ , кг/м ³	Объ- ем, м ³ /ч	Сu _в , кг/м ³	H ₂ SO ₄ , кг/м ³	О/В, дм ³ /м ³	Сu _о , кг/м ³	Объ- ем, м ³ /ч	Сu _о , кг/м ³	В/О, дм ³ /м ³	Сu _{пв} , кг/м ³
Поступило					Получено								
0,12	1,93	0,12	30,5	124,0	0,12	32,4	119,6	0,038	0,62	0,12	0,08	0,025	-
0,15	2,06	0,05	25,6	148,2	0,05	31,66	136,4	0,03	0,74	0,15	0,04	0,018	0,001
0,24	2,09	0,06	34,2	140,4	0,06	42,16	124,1	0,04	0,82	0,06	0,09	0,029	0,003
0,3	2,03	0,03	24,5	160,8	0,03	44,2	125,2	0,058	0,9	0,03	0,15	0,032	0,01
0,25	2,44	0,05	33,6	155,3	0,005	45,3	131,7	0,04	0,85	0,05	0,1	0,03	0,004

Примечание: Сu_{пв} – концентрация меди в промывном растворе.

4. Опытнo-промышленные испытания перколяционного выщелачивания меди из сульфидной руды Актогайского месторождения

Для проведения опытно-промышленных испытаний с месторождения была доставлена проба общей массой 1028 кг, в том числе 762 кг сульфидной и 246 кг оксидной руды. По содержанию рудных минералов и химическому составу она практически не отличалась от использованной ранее при лабораторных исследованиях.

Ситовой анализ руды представлен в табл. 59.

Перколяционное выщелачивание осуществлялось на перколяционной установке опытно-экспериментального металлургического производства ИМиО НЦ КПМС РК (рис. 120), состоящей из четырех секций высотой 1,5 м, диаметром 0,47 м, выполненных из оргстекла с толщиной стенки 10 мм. Загрузка руды в установку осуществлялась по секциям, согласно проведенному ситовому анализу (табл. 60). Верхняя секция загружалась оксидной рудой, а остальные - сульфидной.

До начала выщелачивания проводилось влагонасыщение руды в течение 6 сут. Выщелачивали растворами, содержащими 7,5-3,5 г/дм³ серной кислоты. Плотность орошения поддерживалась в пределах 25-50 дм³/т, пауза между орошениями 1-3 дня. Извлечение меди из растворов после выщелачивания осуществлялось на виброцементаторе конструкции Института «Казмеханобр». В качестве осадителя меди использовалась железная стружка. В процессе испытаний отрабатывался установленный в лабораторных исследованиях режим выщелачивания.

Концентрация серной кислоты в растворе, поступающем на оксидную руду, составляла 7,5 г/дм³ для того, чтобы раствор на выходе из первой секции после прохождения через оксидную часть руды содержал не менее 3,5 г/дм³ H₂SO₄. Это, как было по-

казано в лабораторных исследованиях, оптимальная концентрация серной кислоты для выщелачивания сульфидной руды. Концентрация меди, железа и алюминия на выходе из первой секции перколятора составляла, в г/дм³: 0,4-0,6; 0,8-1,2; 1,6-2,5 соответственно, что отвечает необходимому их соотношению для выщелачивания сульфидной части руды.

Выщелачивание вели в три стадии, таким образом, чтобы содержание меди в растворах после выщелачивания оставалось в пределах 0,8-1,2 г/дм³. При таком условии можно избежать оборота хвостовых растворов, который ведет к накоплению в растворах солей железа и алюминия, что, в свою очередь, нарушает

Таблица 59. Ситовой анализ руды

Гранулометрический состав, мм	Руда оксидной юны, %	Руда сульфидной зоны, %
-200 +100	12,8	2,9
-100+70	17,3	4,8
-70 +50	15,0	4,9
-50 +30	28,7	14,6
-30+15	12,0	20,2
-15+10	7,7	13,0
-10+0	6,5	39,6
Итого	100,0	100,0

их необходимое соотношение. На первой стадии испытаний проводилось 30 орошений при суточной паузе и плотности орошения 50 дм³/т. При этом в раствор переходила медь из наиболее легкорастворимых форм и с поверхности сульфидных минералов. При дальнейшем проведении процесса в данном режиме снижается извлечение меди и растет расход серной кислоты (табл. 61). Видимо, за 25-30 орошений медь практически полностью растворяется с поверхностных слоев руды.

На втором стадии испытаний пауза между орошениями увеличивалась до 2 суток для интенсификации окислительных Процессов, проходящих в глубине рудного тела, за счет увеличения доступа кислорода воздуха и окислителей, содержащихся в растворе. Концентрация кислоты на этой стадии снижалась до 5,0

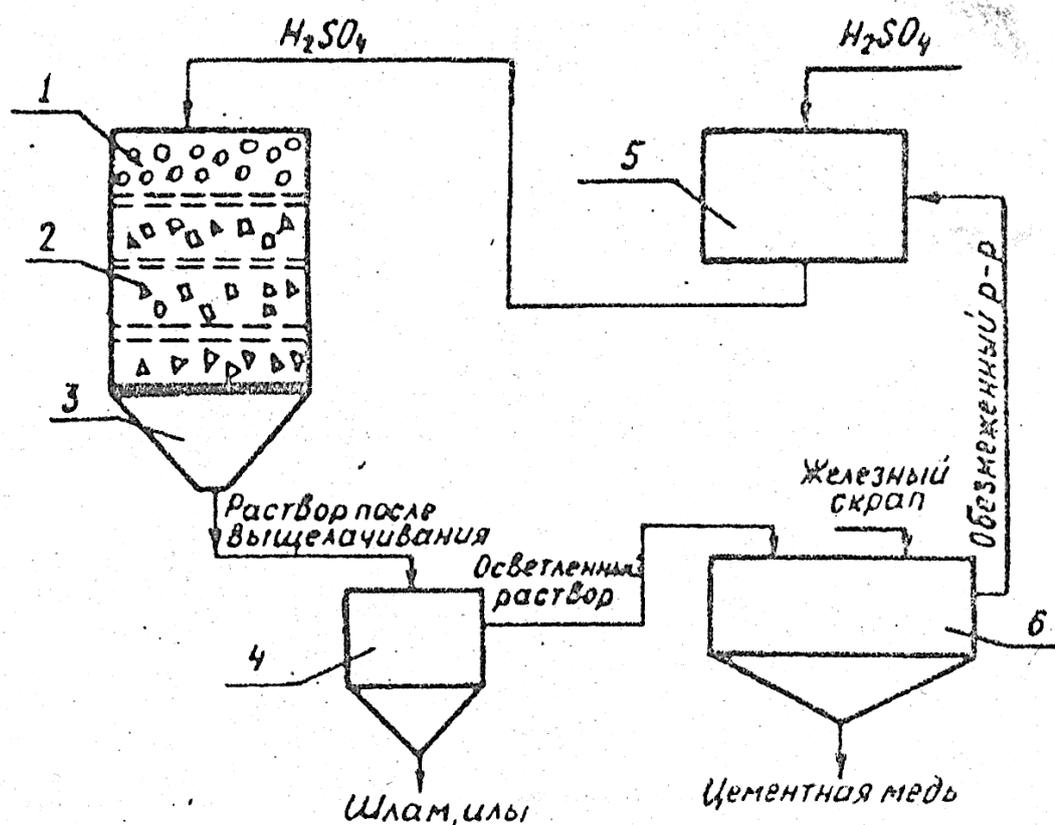


Рис. 120. Аппаратурно-технологическая схема перколяционного выщелачивания руды Актогайского месторождения на ОЭМН ИМнО ИЦ КИМС РК. 1 – окисленная руда, 2 – сульфидная руда, 3 – перколятор, 4 – отстойник, 5 – бак для подготовки раствора, 6 – цементатор

г/дм³ для предотвращения растворения элементов пустой породы и образования пленок на поверхности руды, затрудняющих доступ окислителей к сульфидным минералам. При поддержании такого режима показатели выщелачивания на второй стадии практически не отличались от их значений на первой.

Продолжительность второй стадии составила 240 орошений. В дальнейшем вновь наблюдалось снижение извлечения ме-

ди и увеличение расхода кислоты. Исходя из этого, вводились изменения в параметры выщелачивания. Концентрация серной

Таблица 60. Распределение руды по секциям перколятора

Гранулометрический состав, мм	Оксидная руда, кг	Сульфидная руда, кг		
	1	2	3	4
-200+100	31,5	10,0	10,0	12,5
-100+70	42,5	11,5	11,7	13,2
-70+50	37,0	12,0	12,0	13,2
-50+30	70,5	35,0	35,0	41,5
-30+15	29,5	51,5	51,3	51,3
-15+10	19,0	31,5	31,5	36,1
-10+0	16,0	96,5	96,5	98,0

Таблица 61. Результаты перколяционного выщелачивания сульфидной медной руды Актогайского месторождения

Количество орошений	Пауза, сут	Плотность орошения, $\text{дм}^3/\text{т}$	Концентрация кислоты, $\text{г}/\text{дм}^3$	Извлечение меди, %	Расход кислоты, $\text{т}/\text{т}_{\text{Cu}}$
1 стадия 30	1	50	7,5	8,5	9,2
2 стадия 240	2	50	5,0	55,5	8,4
3 стадия 75	3	25	3,5	12,0	7,3
ВСЕГО: 345				76,0	8,3

кислоты снижалась до $3,5 \text{ г}/\text{дм}^3$, так как на третьей стадии медь выщелачивается из наиболее труднорастворимой части руды и, как было показано, в этих условиях концентрация кислоты прак-

тически не влияет на скорость процесса, а ее избыток ведет к растворению пустой породы.

Кроме того, на этой стадии выщелачивания из компонентов сульфидной руды начинает образовываться серная кислота, которая переходит в выщелачивающий раствор. На этой стадии продолжительность паузы между орошениями увеличивается до 3 суток, что необходимо для более полного окисления сульфидных минералов. Увеличение паузы более 3 суток приводит к высыханию руды и повышению расхода кислоты. На этой стадии плотность орошения снижается до 25 дм³/т для поддержания достаточной концентрации меди в растворах после выщелачивания. Продолжительность третьей стадии составила 75 орошений. Дальнейшее увеличение процесса нецелесообразно из-за значительного увеличения расхода кислоты и падения извлечения меди.

Таким образом, показана необходимость введения изменений в технологический режим выщелачивания в зависимости от его продолжительности [27].

Извлечение меди при цементации из растворов после выщелачивания, г/дм³: Cu 0,8-1,2; Fe 2,0-3,5; Al 3,0-5,0; H₂SO₄ 1,5- 3,0 составило 92 %. Расход железа 2,6 т/т извлеченной меди. Анализ цементных остатков в %: Cu - 77,5; Fe - 5,5; Al - 0,9 показал, что полученный продукт соответствует техническим требованиям для дальнейшей переработки [7].

В целом, проведенные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и позволяют рекомендовать следующий режим выщелачивания для сульфидных руд Актогайско- го месторождения:

- в качестве растворителя использовать растворы после прохождения через оксидную часть руды того же месторождения;
- соотношение оксидной части руды к сульфидной не менее, чем 1:5;

- процесс необходимо проводить в три стадии,
- на первой стадии концентрация серной кислоты - $7,5 \text{ г/дм}^3$, плотность орошения - $50 \text{ дм}^3/\text{т}$, продолжительность паузы - 1 сут;
- на второй - концентрацию кислоты снизить до $5,0 \text{ г/дм}^3$, а паузу увеличивать до 2 сут;
- на завершающей стадии вводится трехсуточная пауза в орошении при концентрации кислоты - $3,5 \text{ г/дм}^3$, плотности орошения - $25 \text{ дм}^3/\text{т}$;
- извлечение меди из растворов проводится цементацией на железе или экстракцией в зависимости от технико-экономических показателей и определяется непосредственно на месте переработки руды.

5. Опытные-промышленные испытания кучного выщелачивания меди из руд оксидной зоны Айдарлинского месторождения

Опытные-промышленные испытания проводились на опытно-промышленной перколяционной установке Текелийского свинцово-цинкового комбината с пробой руды весом 15 т, отобранной в ходе геолого-разведочных работ на месторождении.

Химический и ситовой анализы руды проведены из отобранной усредненной пробы в количестве 3000 кг. Химический анализ руды, %: SiO_2 66,82; Al_2O_3 15,45; CaO 2,7; MgO 1,31; BaO 1,2; Na_2O 3,3; MnO_2 0,05; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 3,15; $\text{Fe}_{\text{ок}}$ 2,46; Cu 0,24; Pb 0,14; Zn 0,08; $\text{S}_{\text{общ}}$ 1,19; $\text{S}_{\text{сульфид}}$ 0,23; C 1,68. Содержание фракций, %:

-500+300 - 1,2; - 300+200 - 2,8; - 200+100 - 3,8; - 100+50 - 17,6;
 -50+25 - 17,4; - 25+12 - 13,9; - 12 + 6 - 7,5; - 6+1 - 21,0; - 1+0 мм - 14,8 за исключением наиболее мелкой фракции. Крупные классы (+300 мм) содержат 0,08 % меди, а мелкие (-1 + 0 мм) - 0,39 %. В средних - содержание меди колеблется от 0,17 до 0,27 %.

Руда Айдарлинского месторождения по химическому составу является силикатной (66,82 % SiO_2) с небольшим количеством карбонатов. Характерной ее особенностью, в отличие от руды Акгогайского месторождения, является наличие тонкой опаловидной пленки на поверхности минералов, что делает их упорными к выщелачиванию растворами кислот, в частности, серной (глава 2).

Для вскрытия руды подобного типа недостаточно использовать одну серную кислоту, поэтому необходимо при выщелачивании применять декрептирующие добавки. В данной работе в качестве такого агента использовался хлорид натрия (глава 3).

Опытно-промышленные испытания по выщелачиванию руды Айдарлинского месторождения проводились поэтапно, за несколько сезонов, с использованием в качестве выщелачивающего реагента как одной серной кислоты для подтверждения результатов лабораторных исследований, так и серной кислоты в присутствии хлорида натрия.

Аппаратурно-технологическая схема опытной установки представлена на рис.123, расположенной на трех отметках (0; 2,5 и 5,5 м). Она состоит из четырех перколяторов высотой 5,5 м и стороной квадрата 1 м, изготовленных из деревянных брусьев, и снабженных емкостью для сбора выщелачивающих растворов, а также напорным баком. Выщелачивающие растворы готовились в приемном баке (1) емкостью 2 м³, затем с помощью насосов (2) подавались в напорные баки (3) емкостью 1 м³, из которых через душевые устройства (полиэтиленовые перфорированные трубы) направлялись самотеком в перколяторы (4).

Орошающий раствор проходил через массу руды и накапливался в приемном баке (1). Солевые растворы готовились в отдельной емкости (5), снабженной мешалкой, объемом 0,4 м³ и направлялись в приемный бак (1), куда в этот момент серная кислота не подавалась. Осветленные, отстоявшиеся от илов продук-

тивныe растворы направлялись в оборот на выщелачивание или выводились на переработку.

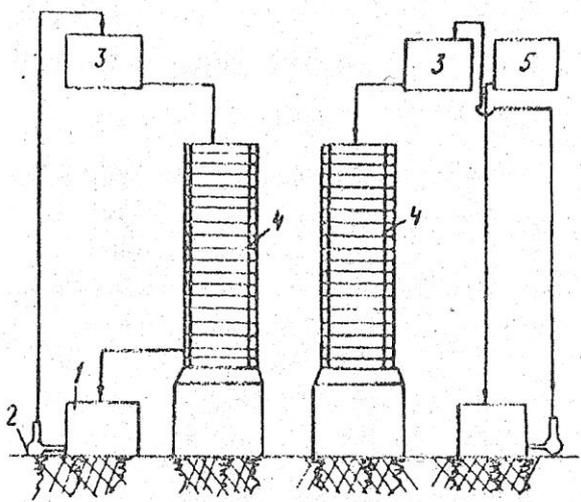


Рис. 121. Аппаратурно-технологическая схема опытной установки: 1 - приемный бак; 2 - насос; 3 - напорный бак; 4 - перколятор; 5 - емкость для приготовления растворов

Выщелачивание руды растворами серной кислоты проводили в режиме, рекомендованном по результатам лабораторных исследований, в течение четырех сезонов по три этапа в каждом.

Испытания проводились в следующем порядке. На первом этапе устанавливали влияние концентрации серной кислоты (2,5; 5; 10; 20 и 40 г/дм³) на показатели выщелачивания меди, осуществляемое с полным оборотом

орошающих растворов без вывода последних с целью накопления максимально возможного количества меди в товарном растворе. Процесс был следующим: в начале проводилась водная промывка или влагонасыщение руды, затем пять орошений при постоянных паузах в орошения сут и плотности орошения 50 дм³/т. Продолжительность этапа составляла 20-40 сут.

На втором этапе, при выбранной оптимальной концентрации серной кислоты по результатам первого этапа, уточнялось влияние плотности орошения на показатели выщелачивания меди

при прочих равных условиях первого этапа. Продолжительность этапа - 20-40 сут.

Задача третьего этапа состояла в уточнении влияния пауз в орошении на показатели выщелачивания меди. Опыты проводились при постоянной концентрации кислоты и выбранной на втором этапе оптимальной плотности орошения.

Указанные три этапа были проведены в ходе первого сезона. Во втором, третьем и четвертом сезонах испытания продолжались по программе первого сезона в целях сравнения с результатами первого сезона, проверки воспроизводимости проведенных испытаний и уточнения влияния вывода товарных растворов и оборота хвостовых растворов на результаты выщелачивания меди. Осуществлялась полная технологическая схема: выщелачивание - экстракция - выщелачивание.

Результаты опытно-промышленных испытаний приведены - в табл. 62.

При выщелачивании руды растворами серной кислоты концентрации 2,5 и 5,0 г/дм³ медь в раствор практически не переходит. С увеличением содержания H₂SO₄ до 10 г/дм³ количество меди в растворе возрастает до 0,1 - 0,25 г/дм³. За шесть орошений извлечение меди в раствор при данной концентрации серной кислоты составило 0,37 %. Прирост извлечения меди за одно орошение составил 0,06 % (по весу 0,01 кг), а расход кислоты - 35,0 т/т меди.

л

Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 20 г/дм приводит к увеличению концентрации меди в растворе до 0,4 г/дм³, извлечение - 0,57 %, прирост извлечения меди за одно орошение - 0,095 % (по весу - 0,014 кг), расход кислоты - 37,0 т/т меди. Содержание железа (III) в растворе составило ~ 0,8 г/дм³.

При выщелачивании руды раствором H₂SO₄ концентрацией 40 г/дм³ содержание меди в растворе повышается до 0,7 г/дм³, извлечение - 1,81%, (по весу 0,042 кг), прирост извлечения за одно орошение - 0,30 %. Расход серной кислоты составил 40,0 т/т

меди. Концентрация трехвалентного железа в растворе составила $1,0 \text{ г/дм}^3$.

На втором этапе изучалось влияние изменения плотности орошения от 25 до $100 \text{ дм}^3/\text{т}$ на извлечение меди. Несмотря на разное количество орошений, извлечение меди закономерно возрастает от 0,98 % при $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ до 2,50 при 75. Из общей закономерности выпадают результаты при плотности орошения $100 \text{ дм}^3/\text{т}$, где извлечение составляет 2,30 %. Концентрация меди в растворе также возрастает с $1,1 - 1,2 \text{ г/дм}^3$ при $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ до $1,6 - 1,7$ при 50 и $1,5 - 1,6 \text{ г/дм}^3$ при $75 \text{ дм}^3/\text{т}$, концентрация трехвалентного железа на этом этапе также увеличивается и достигает в отдельных случаях (при плотности орошения $50 \text{ дм}^3/\text{т}$) - $2,9 \text{ г/дм}^3$. Расход серной кислоты при этом составил, т/т меди: при плотности орошения $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ - 19,3; при $50 \text{ дм}^3/\text{т}$ - 29,3; при $75 \text{ дм}^3/\text{т}$ - 30,5 т/т меди.

На втором этапе извлечение меди в раствор достигло 10,29 %. Прирост меди за одно орошение составил, %: при $25 \text{ дм}^3/\text{т}$ - 0,16; 50 - 0,29; при 75 - 0,36; при 100 - 0,30.

Во втором сезоне (табл. 62) определялось влияние концентрации серной кислоты и пауз в орошении на показатели выщелачивания меди. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что увеличение концентрации серной кислоты с 5 до 20 г/дм^3 приводит к увеличению прироста извлечения меди за одно орошение с 0,25 до 0,57 %.

В случае поддержания в исходном растворе концентрации серной кислоты 20 г/дм^3 при изменении паузы в орошении с 1 до 6 сут прирост извлечения меди за одно орошение изменяется следующим образом, %: пауза в одни сут - 0,57; в двое сут - 0,64; в трое - 0,65; в шесть сут - 0,28. Таким образом, при изменении паузы от 1 до 3 сут происходит незначительное увеличение прироста извлечения меди.

Таблица 62. Результаты опытно-промышленных испытаний перколяционного выщелачивания айдардинской руды растворами серной кислоты

Количество орошений	Пауза между орошениями, сут.	Плотность орошения, дм ³ /т	Концентрация кислоты, г/дм ³	Извлечение меди, %	Расход кислоты, т/т _{Cu}
1 сезон					
6	-	50	2,5	-	-
6	-	50	5,0	-	-
6	-	50	10,0	0,37	35,0
6	-	50	20,0	0,57	37,0
6	-	50	40,0	1,81	40,0
6	-	25	10,0	0,98	19,3
6	-	50	10,0	1,76	29,3
7	-	75	10,0	2,50	30,5
8	-	100	10,0	2,30	37,5
				Σ 10,29	ср. 34,60
2 сезон					
6	1	50	20	3,43	18,5
6	2	50	20	3,80	17,1
6	3	50	20	3,80	16,5
6	6	50	20	1,71	17,4
6	1	50	5	1,51	15,4
6	1	50	10	2,62	17,7
6	3	50	10	2,58	17,0
3 сезон					
10	1	50	10	6,15	18,20
32	1	50	20	15,22	21,35
4 сезон					
8	-	50	10	5,91	17,22
12	-	40	10	7,48	16,06
8	-	30	10	3,64	15,85

В целом полученные результаты свидетельствуют, что, хотя за одно орошение удельная скорость извлечения меди в раствор возрастает, общее извлечение меди в раствор за единицу ка-

лендарного времени падает. Так, например, при концентрации 20 г/дм^3 удельная скорость извлечения меди при паузе в одни сут составляет: $0,57:(1 + 1)=0,28 \%$, в двое сут - $0,64:(1+2)=0,21$, в трое сут - $0,65:(1+3) = 0,16$.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что увеличение продолжительности пауз в орошении при выщелачивании руды только серной кислотой не приводит к положительным результатам, поскольку извлечение меди за единицу календарного времени при этом заметно уменьшается. Для практических целей целесообразно иметь паузу в пределах 1-2 сут.

За второй сезон выщелачивания раствором только одной серной кислоты извлечение меди составило $19,45 \%$, средний расход серной кислоты при этом - $17,29 \text{ т/т}$ меди.

В третьем сезоне выщелачивания извлечение меди выше, чем в первом и составляет в среднем $21,37 \%$. Концентрация меди в растворе составила $0,18-0,23 \text{ г/дм}^3$, расход серной кислоты - в среднем $19,77 \text{ г/т}$ выщелоченной меди.

В четвертом сезоне проводился частичный вывод растворов при концентрации серной кислоты 10 г/дм^3 . За сезон извлечено $17,01 \%$ меди при расходе кислоты $16,38 \text{ т/т}$ меди. Общее извлечение меди за четыре сезона составило $68,2 \%$ при расходе серной кислоты $18,0 \text{ т/т}$ меди.

Анализ приведенных данных подтверждает результаты лабораторных исследований и еще раз свидетельствует о неэффективности проведения выщелачивания руды Айдарлинского месторождения одной серной кислотой. В этой связи в качестве декретирующего агента использовался хлорид натрия.

Выщелачивание руды растворами серной кислоты в присутствии хлорида натрия проводилось 4 сезона. Продолжительность первого сезона выщелачивания составила 69 сут (23 орошения).

После влагонасыщения разбавленным раствором NaCl производилось полное насыщение руды хлоридом натрия, кон-

центрации 250 г/дм^3 , при плотности орошения - $100 \text{ дм}^3/\text{т}$. Результаты опытно-промышленных испытаний за 4 сезона приведены в табл. 63.

В первом сезоне испытаний концентрация кислоты изменялась от 2,5 до 20 г/дм^3 . Одновременно ставилась задача выяснить, каких пределов может достичь концентрация меди в растворах в зависимости от концентрации серной кислоты. Условия опыта: плотность орошения $50 \text{ дм}^3/\text{т}$ руды, пауза между орошениями - двое сут.

При выщелачивании руды раствором серной кислоты концентрации 2,5 - $5,0 \text{ г/дм}^3$ после обработки руды хлоридом натрия наблюдается переход меди в раствор в количестве 0,1 - $0,24 \text{ г/дм}^3$, при 10 - 1,0 меди, при 20- $1,8 \text{ г/дм}^3$ меди. Извлечение меди при концентрации серной кислоты $2,5 \text{ г/дм}^3$ за шесть орошений составило 0,23 %, при 5 - 0,57 и при 10 - 2,86 %. За пять орошений при концентрации кислоты 20 г/дм^3 извлечение меди составило 2,17 %. Прирост извлечения меди за одно орошение при концентрации $2,5 \text{ г/дм}^3$ составил 0,038 %, при - 5 г/дм^3 - 0,095% (по весу 0,013 кг). При концентрации серной кислоты 10 г/дм^3 - 0,48 % (по весу 0,067 кг), при 20. - 0,43 (по весу 0,061 кг). Расход серной кислоты в этой серии опытов в целом составил 22,8 т/т меди, извлечение 5,83 %.

Во втором сезоне опытно-промышленных испытаний изучалось влияние плотности орошения и концентрации серной кислоты на показатели выщелачивания. Плотность орошения изменялась в пределах $25\text{-}100 \text{ дм}^3/\text{т}$, концентрация серной кислоты - от 5 до 40 г/дм^3 . Пауза в орошении оставалась постоянной и составляла 2 сут. Выщелачивание проводилось с выводом раствора.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением концентрации кислоты в орошающем растворе растет извлечение меди. Так, при плотности орошения $50 \text{ дм}^3/\text{т}$ и концентрациях кислоты, г/дм^3 : 5, 10, 20, 40; прирост извлечение меди за од-

Таблица 63. Результаты опытно-промышленных испытаний перколяционного выщелачивания айдарлинской руды растворами серной кислоты в присутствии хлорида натрия (250 г/дм³)

Количество орошений	Плотность орошения, дм ³ /т	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Извлечение меди, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т _{Cu}
1 сезон				
6	50	2,5	0,23	29,6
6	50	5,0	0,57	22,4
6	50	10,0	2,86	20,1
5	50	20,0	2,17	25,1
			Σ5,83	ср. 22,8
2 сезон				
3	25	5,0	0,58	10,0
3	50	5,0	0,82	11,4
3	25	10,0	0,80	9,0
4	50	10,0	1,32	12,0
3	100	10,0	1,24	16,2
3	25	20,0	1,35	14,0
3	50	20,0	1,55	16,0
14	100	20,0	11,26	18,1
6	50	40,0	5,13	25,0
			Σ24,55	ср. 14,9
3 сезон				
7	80	10,0	3,67	10,20
5	90	10,0	2,47	11,40
8	100	10,0	4,82	11,80
12	90	20,0	8,62	12,5
10	100	20,0	9,61	12,8
			Σ29,19	ср. 11,3
4 сезон				
5	70	10,0	6,54	9,70
7	50	10,0	4,48	8,6
10	30	10,0	4,91	7,5
			Σ15,2	ср. 8,30
Всего:			Σ75,5	ср. 10,0

но орошение составил, %: 0,27; 0,45; 0,52; 0,85; расход кислоты, т/т меди: 11,4; 12,0; 16,0; 25,0 соответственно.

Влияние плотности орошения изучали при концентрации кислоты 20 г/дм³ и паузе в орошении 2 сут.

Результаты исследований по подбору плотности орошения позволяют заключить, что с увеличением плотности орошения от 25 до 50 дм³/т извлечение меди повышается незначительно, прирост извлечения меди за одно орошение при плотности орошения 25 дм³/т составил 0,45 и при 50 - 0,52, при 100 - 0,80 %.

Результаты испытаний третьего сезона показали, что при высоких плотностях орошения (80 - 100 дм³/т), концентрации серной кислоты 10-20 г/дм³ и работе без оборота головных растворов заметно увеличивается извлечение меди в раствор. Если, например, во втором сезоне извлечение меди составило 24,55 %, то в третьем уже 29,19 %. Содержание меди в растворе в третьем сезоне выщелачивания составило в среднем 0,35 г/дм³, а расход серной кислоты в среднем - 11,3 т/т выщелоченной меди.

В четвертом сезоне проводилось изучение влияния плотности орошения на извлечение меди. Подбор оптимальной плотности орошения руды проводился в интервале 30 - 70 дм³/т руды, концентрация серной кислоты поддерживалась на уровне 10 г/дм³.

Анализ полученных данных показывает, что с ростом плотности орошения увеличивается как валовый выход меди, так и ее извлечение и, одновременно, увеличивается расход кислоты. Так, например, при плотности орошения 30 дм³/т извлечение меди в раствор составило за одно орошение 0,49 %, при удельном расходе кислоты 7,5 т/т меди, при 50 дм³/т извлечение меди составило 0,64 %. Удельный расход кислоты повысился при этом до 8,6 т/т меди. При увеличении плотности орошения до 70 дм³/т извлечение меди повышается за одно орошение до 1,30 %, а расход кислоты повышается до 9,7 т/т меди.

Таким образом, при использовании в качестве растворителя серной кислоты с хлоридом натрия при выщелачивании ай-

дарлинской руды в ходе опытно-промышленных испытаний за 386 календарных сут в раствор извлечено 75,8, а при выщелачивании одной серной кислотой - 68,2 % меди (табл. 64).

Таблица 64. Основные показатели опытно-промышленных испытаний

Сезон	Раствор H ₂ SO ₄			Раствор H ₂ SO ₄ +NaCl		
	Извлечение меди за 1 орошение, %	Общее извлечение меди, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т _{Cu}	Извлечение меди за 1 орошение, %	Извлечение меди, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т _{Cu}
1	0,18	10,29	34,6	0,25	5,83	22,8
2	0,46	19,51	17,2	0,58	24,55	14,9
3	0,51	21,37	19,1	0,69	29,19	11,3
4	0,61	17,03	16,1	0,72	15,93	8,3
За весь период	0,41	68,2	18,0	0,59	75,5	10,0

Среднее извлечение меди за одно орошение во всех сезонах в 1,46 раз выше при выщелачивании серной кислотой в присутствии хлорида натрия, а расход кислоты в 1,8 раз ниже, чем при выщелачивании без применения хлорида натрия.

В результате проведенных испытаний подтверждена ранее разработанная в лабораторных и укрупненно-лабораторных условиях технология кучного выщелачивания оксидных руд Айдарлинского месторождения.

Установлено, что кучное выщелачивание руды следует проводить раствором серной кислоты с использованием хлорида натрия, при этом режим выщелачивания необходимо поддерживать следующий: плотность орошения 20 - 30 дм³/т руды, концентрация кислоты 2,5 - 5,0 г/дм³ пауза между орошениями двое сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геотехнологические способы наиболее перспективны для переработки забалансовых, отвальных и потерянных руд. Они позволяют расширить сырьевую базу месторождений, извлекая металлы непосредственно из руды.

В данной монографии на основе анализа современного состояния и перспективных направлений развития технологий переработки забалансовых (низкосортных) медных руд предложен и научно обоснован принципиально новый подход к решению проблемы - разработка теории и технологии переработки такого сырья еще на стадии геолого-разведочных работ по месторождениям, что значительно повысит эффективность и сократит сроки его освоения. Комплекс проведенных работ отражает результаты исследований перколяционного (кучного) выщелачивания сульфидных и оксидных медных руд.

На основании изучения кинетики и механизма окисления и растворения основных медных минералов, характерных для месторождений Актогай и Айдарлы, предложена технологическая схема кучного выщелачивания оксидных руд и разработана технология интенсификации совместного кучного выщелачивания сульфидных и оксидных медных руд, позволяющая значительно увеличить сырьевую базу цветной металлургии за счет вовлечения в производство забалансовых оксидных и, особенно, сульфидных руд.

На основании опытно-промышленных испытаний выданы исходные данные на проектирование промышленного участка кучного выщелачивания на Актогайском месторождении.

При разработке практически безотходных технологических схем по извлечению меди из растворов кучного выщелачивания проведен комплекс физико-химических исследований:

- изучены основные закономерности цементации меди из растворов кучного выщелачивания в летних и зимних условиях.

Для повышения извлечения меди при пониженных температурах предложено проводить предварительную обработку растворов пирротинсодержащим материалом, а маточный раствор после цементации пропускать через слой магнитной фракции клинкера, служащий одновременно фильтрующей насадкой для улавливания мелкодисперсных взвешенных частиц меди и дополнительным осадителем.

- исследованы экстракционные и технологические свойства по отношению к меди катионообменных и хелатообразующих экстрагентов, из которых наиболее эффективными являются замещенные 2 - оксибензофеноноксимы; выявлен механизм образования экстрагируемого комплекса меди и его состав. Разработан способ экстракции меди из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания оксидных и смешанных руд. Введение пероксида водорода в момент экстракции повышает степень извлечения меди для сульфатно-хлоридных растворов и сокращает продолжительность процесса.

В результате проведенных испытаний выданы исходные данные для промышленного проектирования экстракционной установки по извлечению меди экстрагентом АБФ (5-трет-октил-2-оксибензофеноноксимом) из растворов кучного выщелачивания.

Цель данной монографии - представить в обобщенном виде проведенные исследования по разработке технологии перколяционного (кучного) выщелачивания оксидных и сульфидных медных руд с получением в качестве готового продукта катодной меди.

CONCLUSION

Geotechnological methods are the most perspective for the processing of lean; stripping and lost ores. They allow to enlarge the raw material base of the deposits extracting metals directly from the ores.

In this monograph on the base of modern state and perspective directions of the development of the technologies of processing of lean (low-grade) copper ores is suggested and scientifically substantiated principally new solution of the problem- development of the theory and technology of processing of such raw materials still on the stage of geological - prospecting works in deposits which will considerably increase the effectively and will shorten the period of their development. Complex of the works done reflects the results of the study of percolation (heap) leaching of sulphide and oxide copper ores.

* On the base of the study of the kinetics and mechanism of oxidation and dissolution of basic copper minerals, characteristic for the deposits of Aktogai and Aidarly, is suggested the technological project of heap leaching of oxide ores and is developed the technology of intensification of simultaneous heap leaching of sulphide and oxide ores, allowing considerably increase the raw material base of non-ferrous metallurgy at the expense of inclusion into production of lean oxide and especially sulphide ores.

On the base of experimental - industrial tests the starting data are given for the design of industrial field of heap leaching on Aktogai deposit.

During development of practically, wasteless technological layouts for copper extraction from solutions of heap leaching the complex of chemical - physical studies was done:

- were studied basic governing laws of copper cementation in Lorn solutions of heap leaching in the conditions of summer and winter. For the copper extraction increase under lowered temperatures it is suggested to do the preliminary treatment of the solutions by pyrrhotine - containing materials, and the mother liquor after separation

to pass through layer of magnetic fraction of clinker, serving simultaneously as filtering attachment for the recovery of finely - dispersed suspended copper particles and as additional precipitator.

- were studied the extractive and technological properties in relation to the copper of cation - exchange and chelate - forming ex- tragents from which the most effective are substituted 2- oxybenzophenonoximes; is found out the mechanism of formation of extractable copper complex and its composition. The method of copper extraction from sulphate and sulphate-chloride solutions of leaching of oxide and mixed ores is developed. Introduction of hydrogen peroxide at the moment of extraction increases the degree of extraction of copper for the sulphate-chloride solutions and decreases the time of the process.

In the result of the tests made are given the initial data for the industrial design of extraction equipment for copper extraction by the extragent ABF (5-tret-octyl-2-oxybenzophenonoxime) from the solutions of heap leaching.-

The object of this monograph to give in generalized from the studies made in development of the technology of percolation (heap) leaching of oxide and sulphide copper ores in the form of ready product of cathode copper.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Абрамзон АА. Поверхностно - активные вещества. Свойства и применение. JL: Химия, 1981. - 304 с.
- 2.Аганян ТА. Основы теории ошибок,- М: Наука, 1972 - 170 с. ■
- 3.Агаркова Г.А. Выщелачивание медных окисленных минералов, характерных для месторождений СССР // Цветные металлы. - 1950,- № 1. - с. 35-41.
- 4.Агеев Н.П., Белоглазов К.Ф. и Грейвер Н.С. Опыты * гидрометаллургической обработки Пермских медистых песчаников // Цветные металлы. - 1930. - №2. - С. 167-208.
- 5.Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. -222 с.
- 6.Айлер Р. Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982. - Т.1. - С.39.
- 7.Алкауев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. - М: Металлургия, 1981. - 114 с.
- 8.Алтаев Ш.А., Скрипченко Л.Н., Спатаев А.Н Кучное выщелачивание меди- из некондиционных руд / // Малоотходные технологии переработки полиметаллического сырья: Сб. научн. трудов. - Усть-Каменогорск, 1989. - С.9.
- 9.А.с. 154019 СССР, МКИ С22В 15/08; С22В 3/00; С01F 7/02. Способ перколяционного выщелачивания окисленных и смешанных медных руд/ А.И. Орлов, Г.А. Копылов. - Заявл. 13.02.62.; Оpubл. 08.08.63.
- 10.Ас. 180132 СССР, МКИ С22В 3/00. Способ кучного или подземного выщелачивания окисленных, карбонатных, сульфидных медных руд / Спасек В., Беранек Ж., Томасек Ж. - Заявл. 01.04 64. ; Оpubл. 28.11.66.
11. Ас. 355159 СССР, МКИ - С07С 131/00. Способ получение 4 алкил-2-оксибензофеноноксимов /Якшин В.В., Мирохин. А.М. и др. - Заявл. 20.11.70.; Оpubл. 16,10.72.

- 12.А с. 358312 СССР, МКИ С07С 131/00 Способ получения замещенных 2-оксибензофеноноксимов / Яшкин В.А., Мирохин А.М. – Заявл. 07.12.70., Оpubл. 03.11.72.
- 13.А.с. 363693 СССР, МКИ С07С 131/00. Способ получения замещенных оксибензофеноноксимов / Яшкин В.В., Мирохин А.М. - Заявл. 07.12.70.; Оpubл. 25.12.72.
- 14.А.с. 365352 СССР, МКИ С07С 49/82. Способ получения замещенных 2-оксибензофенонов / Яшкин В.В., Мирохин А.М. - Заявл. 30.10.70.; Оpubл. 08.01.73.
15. А.с. 370198 СССР, МКИ С07С 49/82. Способ получения замещенных бензофенона 4 Яшкин В.В., Мирохин А.М. - Заявл. 20.11.70.; Оpubл. 15.02.73.
- 16.А.с. 392133 СССР, МКИ С22В 15/12; В01Д 11/04. Способ извлечения меди из кислых растворов экстракцией / Зегер И.И., Виноградова М.А. и др. - Заявл. 18.02.70.; Оpubл. 27.07.73.
- 17.А.с. 441313 СССР, МКИ С22В 15/08. Способ извлечения меди из кислых водных растворов и пульп экстракцией / Ласкорин Б.Н., Ульянов В.С., Кузнецов В.А., Свиридова Р.А., Акимова И.Д., Игнатъев М.М. - Заявл. 23.11.72.; Оpubл. 30.08.74.
- 18.А.с. 605848 СССР, МКИ С22В 3/00. Способ выщелачивания руд и концентратов/ Рыбаков Ю.С., Халезов Б.Д. - Заявл. 04.05.76.; Оpubл. 05.05.78.
- 19.А.с. 753922 СССР, С22В 15/08, Способ кучного выщелачивания медных руд / Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. - Заявл. 03.02.78.; Оpubл. 07.08.80.
- 20.А. с. СССР 829705, МКИ С22В 15/08. Способ кучного выщелачивания медных руд / Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. - Заявл. 01.08.79.; Оpubл. 15.05.81.
- 21А. с. 834172 СССР, МКИ С22В 15/00; С25С 1/12. Способ извлечения меди. / Лицис Я.К.. - Заявл. 16.10.79.; Оpubл. 30.05.81.

22.А.с. 908887 СССР, МКИ С22В 15/00; В01Д 11/04. Способ извлечения меди из водных растворов экстракцией / Коган В.С., Уткелова Е.К. - Заявл. 30.06.80; Оpubл. 28.02.82.

23А.с. 981410 СССР, МКИ С22В 3/00, Способ подземного и кучного выщелачивания сульфидных руд / Алмагамбетов Б.Н., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. - Заявл. 16.01.81; Оpubл. 15.12.82.

24.1134617 СССР, МКИ С22В 15/00; В01Д 11/04. Экстрагент для извлечения меди / Сергиевский В.В., Травкин В Ф. и др. - Заявл. 19.12.83.; Оpubл. 15.01.85.

25.А.с. 1178784 СССР, С22В 15/08. Способ кучного выщелачивания сульфидных медных руд / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. - Заявл. 11.03.84.; Оpubл. 15.09.85.

26.А.с. 1186677 СССР, МКИ С22В 15/08. Способ выщелачивания медных руд / Лукамская Г.А., Пилецкий В.М., Терещенко Ф.Н. и др. - Заявл. 06.04.84.; Оpubл. 23.11.85.

27.А.с. 1258863 СССР, МКИ С22В 15/08. Способ подземного кучного выщелачивания медных руд // Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К.,-Жанасов М.Ж. - Заявл. 26.04.85.; Оpubл. 23.09.86.

28.А.с. 1308639 СССР, МКИ С22В 15/08. Способ подземного и кучного выщелачивания сульфидных медьсодержащих полиметаллических руд / Кунаев А.М.,Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. - Заявл. 18.11.85.; Оpubл. 07.05.87.

29.А.с. 1331898 СССР, МКИ С22В 15/00. Способ извлечения меди / Бейсембаев Б.Б., Игнатъев М.М. и др. - Заявл. 19.12.85.; Оpubл. 23.08.87.

30.А.с. 1458406 СССР, МКИ С22В 15/08. Способ выщелачивания медных руд / Абдурахманов С., Артыкбаев Г., Халезов Б.Д. и др. - Заявл. 13.03.88.; Оpubл. 15.02.89.

31.А.с. 1581761 СССР, МКИ С22В 3/00 Способ кучного выщелачивания меди из руды / Алтаев Ш.А., Скрипченко Л.Н., Спатаев А Н. и др. - Заявл. 24. 05. 88.; Оpubл. 30. 07. 90.

32.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Технология кучного выщелачивания медных руд Актогайского месторождения // Доклады Респ. научн.-техн. семинара "Использование ценных компонентов, содержащихся в отвалах обогатительных фабрик". - Лениногорск, 1977. - С. 48-51.

33.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Катков Ю.А., Городецкий М.И. и др. Испытание кучного выщелачивания медных руд окисленной зоны Актогайского месторождения // Компл. исп. мин.сырья. - 1981. - № 3. - С. 25-29.

34.Бейсембаев Б.Б., Игнатъев М.М., Кенжалиев Б.К., Жанасов М. Извлечение меди из руд месторождений Прибалхашья по замкнутой схеме // Тезисы докладов к Всесоюзному научно-техн. совещанию "Интенсификация процессов вскрытия и выщелачивания при переработке трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов". - М., 1984. - С. 17.

35.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Изменение физико-химических свойств халькопирита в процессе выщелачивания / Тезисы докладов Всесоюзного науч.-техн. совещания "Интенсификация процессов вскрытия и выщелачивания при переработке трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов". - М., 1984, - С. 20-22. •

36.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кинетика растворения и растворимость малахита // Компл. исполъз. мин. сырья. - 1984. - № 7. - С. 39-40.

37.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кинетика растворения и растворимость хризоколлы // Компл. исполъз. мин. сырья. - 1984. - № 8. - С. 23-25.

38.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Физико- химические свойства выщелачивания халькопирита // Компл. исполъз. мин. сырья. - 1984. - № 5. - С. 10-13.

39.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Исследование кинетики процесса цементации меди из растворов после кучного выщелачивания II Компл. исп. мин.сырья. - 1984. - № 6. - С. 18- 22.

40.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Извлечение меди из руд месторождений Прибалхашья по замкнутой схеме // Известия СО АН СССР. Сер.хим. наук. - 1985. - Вып. 4. - № 11. - С.46-49.

41.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. ИК-спектроскопические исследования водных фаз процесса кучного выщелачивания меди // Компл. исп. мин. сырья. - 1985. - № 9. - С. 57-62.

42.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Выщелачивание забалансовых окисленных руд // Тезисы докладов Всесоюзного науч.-техн. совещания. "Интенсификация процессов вскрытия и выщелачивания при переработке трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов". - Новосибирск, 1985. - С. 15- 16.

43.Бейсембаев Б.Б., Игнатъев М.М., Крыгина А.Ю. Экстракция меди 5-1-октил-2-оксибензофеноксимом (АБФ) из хлоридных растворов выщелачивания руд // Тезисы к совещанию по исследованию и практике экстракции неорганических веществ. Апатиты,-1986.-С.23-24.

44.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Исследования выщелачивания окисленных руд // Компл. исп. мин. сырья. - 1986. -№ 5. - С. 86-87.

45.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кучное выщелачивание сульфидных медных руд // Доклады научн. конф. "Научн.-техн. проблемы освоения природных ресурсов и комплексного развития производительных сил Прибалхашья". Балхаш, 1988 - Алма-Ата, 1989. - С. 67-70.

46.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кучное выщелачивание окисленных медных руд месторождений Прибалхашья // Доклады научн. конф. "Научн. - техн. проблемы освоения природных ресурсов и комплексного развития производительных сил Прибалхашья", Балхаш, 1988. - Алма-Ата, 1989. - С. 62-67.

47.Бейсембаев Б.В., Кенжалиев Б.К. и др. Технология переработки забалансовых руд месторождения Прибалхашья в замкнутом цикле / Тезисы докладов на Всесоюзной конференции. -Челябинск, 1988. - С. 20.

48.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Испытание кучного выщелачивания окисленных упорных руд Прибалхашья // Компл. исп. мин.сырья. - 1990. - №> 7. - С. 47-49.

49.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Жутап кендердi ондсу тзш//Тезисы докл. Респ. конференции "Казак-Тш." - Алма-Ата, 1990. - С. 150.

50.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Калдын кендерден уиңдi! эдiсiмен мыс алу жолы // Тезисы докл. Респ. конференции "Казак-Тiлi." - Алма-Ата, 1990.-С. 149.

51.Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К. Разработка технологии комплексной переработки труднообогатимых руд, полупродуктов и вторичного сырья цветных и благородных металлов // Тезисы докл. научн.-техн. конференции "Комплексное освоение минеральных ресурсов XXI век - проблемы и пути решения". - Навои, 1997. - С. 74.

52.Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М., 1963. -590 с.

53.Богачева Л.М. Исмаев Х.Р. Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов. - Ташкент, 1989. - 116 с.

54. Вдовеико В.М. Современная радиохимия. М. - 1969. -544 с.

55.Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. - М.: Металлургия, 1982. - 376 с.

56.Волькенштейн М.В. и др. Колебания молекул. - М.: Гостехиздат. - 1949. - Т. 2. - С. 202-252.

57.Волощук С.Н. Кучное и подземное выщелачивание металлов - М.: Недрa, 1981. - 113 с.

- 58.Вохин Г.М. Введение в кристаллохимию. - М,: МГУ, 1954. - 116с.
- 59.Газизов Д.Х., Шурыгина В.П. Выщелачивание окисленных руд Джебказганского месторождения // Бюл. Цветная металлургия. - 1978. - № 19. - С. 33-36.
- 60.Гардон А.М., Форд Р. Спутник химика. - Мг: Мир, 1976. - 541. с.
- 61.Гелейшвили М.В., Гогоришвили П.В., Олучкина НИ, Зарнуа Н.П., Дундуа Р.Г. Гидрометаллургическая переработка медного концентрата Меднеульского горнообогатительного « комбината // Цветные металлы. - 1976. - № 3. - С. 12-13.
- 62.Гиганов Г.П., Яринова. Т.И. Использование экстракции в гидрометаллургии меди за рубежом // Цветная металлургия. - 1975. - №6. - С.45-47.
- 63.Гиндин Л.М., Бобиков ГШ. и др. Разделение металлов методом обменной экстракции // Доклады АН СССР. 1958. - Т. 122. - № 3. - С. 445-447.
- 64.Гиндин Л.М., Бобиков П.И. и др. Разделение металлов методом обменной экстракции жирными кислотами под влиянием щелочи // Журнал неорганической химия. - 1960. - Т. 5. -Вып. 8.-С. 1866-1870.
- 65.Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. - М.: Наука, 1984. - 144 с.
- 66.Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз: пер. с англ. - М.: Мир, 1984. -269 с.
- 67.Доброхотов Г.Н., Майоров Е.В. Кинетика автоклавного выщелачивания белого матта // Журнал прикладной химии. - 1963. - Т.36. - Вып. 10. - С. 2148-2154.
- 68.Драго Р. Физические методы в химии. - М.: Мир, 1982. - Т. 2. - 452с.
- 69.Дроздов Б.В. Изучение процесса цементации меди никелевым порошком//Цветные металлы. - 1949. - № 1. - С. 51-56.

70.Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из сульфатных растворов // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1966. - № 1. - С. 34-40.

71.Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики И его применение к реакциям с участием твердых веществ // Доклады АН СССР. - 1946. - Т. 52. - С. 515-518.

72.Жданов А.И. Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов // Журнал прикладной химии. - 1954. - Т. 28,- № 5. - С. 27-32.

73.Захаревский М.С. Кинетика химических реакций. - Л.: ЛГУ, 1963. - 314 с.

74.Зеликман А. Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1975. - 504 с.

75.Золотов И.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. ~М.: Наука, 1968. - 295с.

76.Золотов Ю.А. Об экстракционных реагентах для гидрометаллургии // Цветные металлы. - 1975. - № 6, - С.21-26.

77.Иванов В.И., Нагирняк Ф.И., Степанов Б.А. Бактериальное окисление сульфидных руд // Микробиология. - 1961. - Т. 30. -Вып.4. - С. 18-22.

78.Иванов В.И., Нагирняк Ф.И. Интенсификация выщелачивания медносульфидных материалов тионовыми бактериями // Цветные металлы. - 1962. - № 8. - С. 30-36.

79.Иванова В.Н., Касатов Б.К. и др. Термический анализ минералов и горных пород. - Л.: Недра, 1974. - 399 с.

80.Игнатъев М.М., Якшин В.В., Мирохин А.М., Халезов Б.Д., Крыгина А.Ю. Гидрометаллургическая переработка Актон-гайских окисленных руд с применением жидкостной экстракции // Компл. исполъз. минер, сырья. - 1984, - № III. -С.28-31.

81.Игнатъев М.М., Шоинбаев А.Т., Беисембаев. БД., Дадабаев А.Ю. Экстракция меди и никеля из аммиачных растворов после осаждения ферримолибдата // Компл: исполъз. минер, сырья. - 1985. - №1. - С.43-46.

82.Игнатъев М.М., Бейсембаев Б.Б., Пельменштейн Б.Я., Куликова Е.Э. Математическая модель экстракции меди 5/1,1,3,3- тетраметилбутил-2-оксибензофеноноксимом из растворов выщелачивания руд. /Компл. исп. мин. сырья. - 1986. - №" 10. - С. 32 - 37.

83.Игнатъев ММ. Разработка экстракционной технологии получения меди из растворов выщелачивания руд месторождения Актогай. - Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. - Алма-Ата, 1989 - 173 с.

84.Изгорышев Н.А. Теория и практика вытеснения металлов в свете современной электрохимии. - М.: ОНТИ, 1936. - 24 с.

85.Казицьша Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М., 1971. - 263 с.

86.Каковский И.А., Поташников Д.М. Кинетика процессов растворения. - М.: Металлургия, 1975. - 224 с.

87.Каковский И.А., Халезов Б.Д., Крушкол О.Б., Киселева В.И. О кинетике растворения куприта // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1980. - № 3. - С. 30-34.

88.Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. - А-Ата: Наука, 1986.-267 с.

89.Калабин А.М. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием и другими геотехнологическими методами. - М.: Атомиздат, 1981. - 304 с. 6.

90.Каражанов Н.А., Беремжанов Б. А. Метод непрерывного определения скорости растворения твердых тел // Журнал физической химии. - 1972. - Т.46. - С. 776-777.

91.Каражанов Н.А. Определение плотности твердого тела в химически активных средах // Зав. лаб. - 1974. - № 3. - С.275

92.Каражанов Н.А., Вильцинг Ю.Э., ■ Сарсенов С.Е. Определение скорости пристеночного потока при растворении кристалла солей // В кн.: Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. - А-Ата: Наука, 1978. -С. 51-57,

93.Каражанов Н.П., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. О скорости растворения и растворимости халькозина // Компл. использ. мин. сырья - № 6. - 1980. - С. 17-21.

94.Каражанов Н.А., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. О кинетике растворения и растворимости куприта в растворах серной и соляной кислот// Компл. использ. мин. сырья. - 1981. - №2.-С. 42-46.

95.Кенжалиев Б.К., Алмагамбетов Б.Н и др. Кучное выщелачивание медных руд окисленной зоны Актогайского месторождения // Тезисы докладов. Респ. научи.-практ. конференции молодых ученых и специалистов "Проблемы освоения и комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов Дзезказган - Жайремского промышленного узла". - Алма-Ата - Дзезказган, 1981. - С. 118-119.

96.Кенжалиев Б.К. Кучное выщелачивание меди из забалансовых руд Актогайского месторождения: Афтореф. дисс. канд. техн.наук. - Алма-Ата, 1983. -25 с.

97.Кенжалиев Б.К., Бейсембаев Б.Б. Современное состояние теории и технологии переработки забалансовых окисленных и сульфидных медных руд // Тез. докл. Межд. конф. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. - Караганда, 1995 С. 184.

98.Кенжалиев Б.К. Исследование кинетики и механизма растворения халькопирита в серноокислых растворах // Компл. использ. мин. сырья. - 1996. - № 2. - С. 38-44.

99.Кенжалиев Б.К. Исследование процесса растворения халькопирита // Компл. исп. мин. сырья. - 1996. - № 3. - С. 51-56

110.Копылов Г.А. Скорости растворения хризоколлы и малахита в условиях агитационного сернокислотного выщелачивания // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1966. - № 5. - С. 18-20.

111.Копылова Е.А., Захарова М.В. и др. О технике спектроскопических исследований водных щелочных и алюминатных растворов // Журнал прикладной спектроскопии. - 1972. - Т. 16,- №4.-С. 741.

112.Копылова Е.А. и др. О методике и результатах ИК- и КР исследования строения алюминатных растворов // Журнал прикладной химии - 1977. - Т.' 47,- № 10. - С. 2336-2339.

113.Копылова Г.А., Ни Л.П. Инфракрасная спектрофото- метрия в исследованиях процессов глиноземного производства. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 264 с.

114. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. - 688 с.

115.Крыгина А.Ю., Хлыстов А.С., Кенжалиев Б.К. и др. Новообразования в процессе выщелачивания халькопирита из сульфидных концентратов на примере Айдарлинского месторождения // Компл. исполъз. мин. сырья. - 1984. - № 12. - С. 29-31.

116.Применение экстракции в гидрометаллургии цветных и редких металлов / Кузнецов В.А. // Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных и редких металлов: Тр. ВИНТИ. - М., 1973.-Т. 6. - С. 56-135.

117.Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кучное выщелачивание медных руд окисленной зоны Акто- гайского месторождения // Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Физико-химические основы бессточной технологии переработки полезных иско лаемых". - Алма-Ата, 1981. - С. 108- 109.

118.Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Использование данных минералогического состава и зональности окисленных руд молибдено-медного месторождения Актогай при выборе способа их переработки // Тез.докл. I Респ. совещания "Использование минералогических методов исследования при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых". Алма-Ата, 1981. - Т. 2. - С. 213-214.

119.Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. К вопросу о кинетике растворения и растворимости медных минералов // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей". - Фрунзе, 1982. - С. 41.

120.Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Переработка забалансовых медных руд методами подземного и кучного выщелачивания // Доклады III Всесоюзной конференции по геотехнологическим методам добычи полезных ископаемых. - М., 1983. С. 133-137.

121.Курмангожина Л.К., Маров И.Н. и др. Исследования соосаждения меди. (II) на гидратированном оксиде алюминия // Журнал неорганической химии. - 1981. - Т. 26. - Вып. 9. - С. 23- 41.

122.Кыдырбеков Л.У.,Сергийко Ю.А., Штифанов В.Ф. Меднопорфировые месторождения северо-восточного Прибалхашья // В кн.: Прогноз комплексного и рационального использования природных ресурсов, их охрана и перспективы развития производительных сил бассейна оз. Балхаш в период до 1990-2000 г. - Алма-Ата: Наука, 1981. - С. 100-107.

123.Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. - Л., 1975. - 296 с.

124.Лазаренко Е.К. Курс минералогии. - М.: Высшая школа, 1971. -607 с.

125.Ласкорин Б.Н., Попов И.Ф., Ульянов В.С., Свиридова Р. А., Игнатъева М.М. Экстракция и сорбция из растворов кучного

выщелачивания // Труды Института металлургии и обогащения АН Каз. ССР. - 1975. -Т.51. -С.16-21.

126.Ласкорин Б.Н. Гидрометаллургия. - М.:Металлургия, 1978.464с.

127.Латышева В.А., Мюнд А.А. и др. Цроголитическое взаимодействие воды с аквакатионами некоторых металлов по данным инфракрасной спектроскопии // Журнал физической химии. - 1972. - Т. 46. - Вып. 5. - С. 1330.

128.Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. - М.: Физ - матиздат, 1959. - 669 с.

129.Мажима Х. Электрохимия растворения сульфидов в гидрометаллургических системах // Доклад на VIII Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых. - Л, 1968. - С. 1-12.

130.Масленицкий И.И. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. - 349 с.

131.Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1985. - 222 с.

132.Марфукин А.С., Мкртчян А.Р. Мессбауэровские спектры в сульфидных минералах//Геохимия. - 1967. - № 10,- С. 1094-1103.

133.Митрофанов С.М., Новин Р.В. и др. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных медных руд. - М.; Наука, 1970, - 288 с.

134.Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Недра, 1957. - 850 с.

135.Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии / Пер. с англ.. Под ред. В.М. Вдовенко. - М.: Госхимиздат, 1960, - 311 с.

136.Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди.-М. ; Металлургия, 1974. -272 с.

137.Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений. - М.: Мир, 1966. - С. 146-151.

138.Наканиси К. Инфракрасные спектры и строения органических соединений. М.: Мир, 1965. - 216 с.

139.Николаев А.В., Гиндин Л.М., Иванов И.М. Экстракция меди различными классами соединений // Известия СО АН СССР. Сер. хим. - 1972. - № 12. - Вып. 5. - С. 59-64.

140.Николотова З.И., Карташева- НА. Справочник по экстракции. Т. 1. - М. - 1976 - 598 с.

141.Новые способы извлечения металлов / Пер.с англ. Под ред. Колля М. Дж.: - М.: Metallurgia, 1987. - 256с.

142.Носов Н.П., Лексин В.Н. Оценка экономической эффективности сорбционно-экстракционной технологии // Экономика и управление в металлургии: Сб. научн. трудов МИСиС № 116. - М.: Metallurgia, 1978. - С. 72-79.

143.Носов Н.П. Экономическая эффективность переработки растворов кучного выщелачивания меди методами цементации и жидкостной экстракции // Бюл. Цветная металлургия. - 1982. -№3. - С. 46-48.

144.Орешникова Е.Г. Спектральный анализ. - М., 1982. - 312

145.Орлов А.И., Копылов Г.А. Укрупненно-лабораторные опыты по гидрометаллургической переработке смешанных медных руд // Труды Иркутского политехнического института. ■ 1963. - Вып. 18.'-С. 71-78.

146.Оспанов Х.К., Айтходжаева Е.А. Изучение кинетики взаимодействия куприта и тенорита с ЭДА II - В кн.: Химия и химическая технология. - Алма-Ата: Наука, 1975. - Вып.20. - С. 172.

147.Павличенко Г.А., Шевелева Л.Д., Ростбаум А.М. О переработке глинусодержащего сырья методами геотехнологии Совершенствование технологических процессов переработки медьсодержащего сырья: Сб. научн. тр. Свердловск, 1991. - С. 46-52

148.Пат. 9673 Японии, НКИ 10L11. Способ получения рафинированной меди при помощи ионообменной жидкости / Сумио Араи. - Заявл. 10.09.62; Оpubл. 5.06.64.

149.Пат. 9674 Японии, НКИ 10L11. Способ получения рафинированной меди при помощи ионообменной жидкости / Сумио Араи. - Заявл. 10.09.62; Оpubл. 5.06.64.

150.Пат. 39652 Ирландии, МКИ С22В 19/22; С22В 15/08. Способ экстракции и разделения металлов с использованием жидких катионнообменников / Gunnar Thorsen.- Заявл. 02.08.74.; Оpubл. 06.12.78.

151.Патент 2809702. ФРГ, МКИ С22В 9/00. Gewinnung von Metall aus einer Losung durch Zementation / Klockner.- Humboldt- Deutr AG. - Заявл. 07.03.78.; Оpubл. 13.09.79.

152.Пат. 5207996 США, МКИ С01G 3/00 Кислотное кучное выщелачивание медных руд с добавкой фторалифатических поверхностно-активных веществ / Minnesota Mining and Manufacturing Company. - Заявл. 10.10.91; Оpubл. 15.01.95.

153.Плаксин И.И, Суворовская Н.А. К теории осаждения металлов из растворов металлическими осадителями // Известия АН СССР. - 1948. -№ 1. - С. 131-138.

154.Плаксин И.Н., Суворовская Н.А. К теории процесса цементации меди из растворов при получении ее гидрометаллургическим путем // Цветные металлы. - 1948. - № 3. - С. 37-42.

155.Плаксин И.Н., Соловьева Н.Р Изменение электродных потенциалов сульфидных минералов в атмосфере различных газов // Труды ИГД им. Скочинского. - 1962. - Т. 13. - С. 3.

156.Плетнев С.А, Фишкова У.Э. О возможности выделения металлического никеля из растворов его солей действием металлического цинка или железа // Журнал прикладной химии. - 1936. -№ 8. -С. 18-23.

157.Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев: Наукова Думка, 1966 - 311 с.

158. Пономарев В.Д., Космачев В.Н. К теории процесса цементации благородных металлов из цианистых растворов // В кн. : Горное дело и металлургия. - Алма-Ата, 1953, - С. 110-115.

159. Поплаухин А.С., Халезов Б.Д. Доклад о состоянии и перспективах развития кучного и подземного выщелачивания цветных металлов из руд. - Свердловск, 1981. - 79 с.

160. Паплаухин А.С., Худяков М.Ф., Халезов- Б.Д., Абакумов В.В. Перспективы использования гидрометаллургических процессов в металлургии меди // Цветные металлы. - 1986. - №4. - С. 20-23.

161. Попова Г.Б. Геохимические предпосылки комплексного подземного выщелачивания металлов из медных руд // В кн. : Материалы Всесоюзной конференции по физико-химическим методам разработки месторождений полезных ископаемых. - М.: 1970. - С. 57-65.

162. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Пер. с англ. Под ред. Б.Н. Ласкорина. - М.: Металлургия. - 1983. - 480 с.

163. Рыбаков ЮС., Халезов Б.Д. Изучение проникновения раствора внутрь куска руды // Комплексное использование минерального сырья. - 1986. - №10. - С. 23-25.

164. Сагиндыков З.Б., Угорец М.З. Кинетика окисления сульфида меди кислородом воздуха в сернокислой среде // Труды химико-металлургического института АН Каз. ССР. - 1973. - Т.22. - С. 38-42.

165. Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф., Ямадера Х. Химия и периодическая таблица // Пер. с японск. - М.: Мир, 1982. - 320 с.

166. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. - Л.: ЛГУ, 1967. - 156 с.

167. Синельщикова Н.В., Макарова С.Н., Береговскгй Б.И., Новикова Е.И. Гидрометаллургия меди и никеля (зарубежный опыт). - М.: Цветметинформация, 1976. - 62 с.

- 168.Синявер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди (зарубежный опыт). - М.: Цветметинформ., 1971. - 112 с.
- 169.Склокин Л.И., Лейф В.Э., Маслбоева С.М. Скорости расслаивания при экстракционном извлечении меди экстра- гентами АКОРГА II Тезисы докладов на 9 Всесоюзн. конф. по экстракции. - Адлер, 1991, - С.429.
- 170.Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. - М.: Метал- лургиздат, 1947. - 160 с.
- 171.СтарыйИ. Экстракция хелатов. -М.: Мир, 1966. - 392 с.
- 172.Степанов Б.А., Голиков А.А. // Бюлл. Цветная металлургия. - 1961. - № 11. - С. 20-21.
- 173.Сюлливан Д.Д. Химические и физические основы выщелачивания меди // В кн.: Металлургия меди/ Под ред. Л.М. Газаряна. - М.Л.: ГОНТИ, 1937. - С.338-365.
- 174.Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Чернышов В.Г. Некоторые методы изучения кинетики экстракции // В сб.: Химия процессов экстракции,- М.: Наука, 1972. - С. 143-150.
- 175.Тарасов В.В., Ягодин Г.А. Кинетика экстракции в системах электролит-неэлектролит // В кн.: Последние достижения в области жидкостной экстракции. - М.: Химия, 1974. - 448 с.
- 176.Тарасов В.В., Ягодин Г.А. Кинетика экстракции // Итоги науки и техники. Сер. металлургия цвет, и редких мет.: Тр. ВИНТИ. - 1974. - Т. 7. - С. 15-25.
- 177.Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Ивахно С.Ю. Механизм экстракции цветных металлов оксиоксимами // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 1979. - Т. 22. №8. - С.958-960.
- 178.Тарасов В.В. Ивахно. С.Ю. и др. Исследование кинетики экстракции меди оксиоксимами методом кратковременного контактирования фаз // Ж. неорганической химии. - 1980. - Т.25. - Вып.2. - С.510-514.

179. Травкин В.Ф., Якшин В.В., Мирохин А.М., Беляев И.В. Экстракция меди, никеля и кобальта некоторыми оксиокси- мами // Цветные металлы. - 1982. - № 3. - С.24-27.
180. Hall S.R., Stewart I.M. The cristall structure rebinement of chalcopyrite - CuFeS_2 // Acta Crystallog. - 1978. - Vol. 29. - P. 579-585.
181. Физер Л., Физер М. Органическая химия. / перевод с английского под ред. д.х.н. Вульфсона Н.С. М.: Химия, 1970. - Т.1.-688 с.
182. Фомин В.В. Некоторые проблемы исследования кинетики химических реакций при экстракции // В сб.: Химия процессов экстракции. - М.: Наука, 1972. - С. 150-156.
183. Фрумкин А.И., Багацкий В.С. и др. Кинетика электродных процессов. - М.: МГУ, 1952. - 319 с.
184. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. - М.: Металлургия, 1975. - Т. 2. - 392 с.
185. Халезов Б.Д. Перспективы возможного применения кучного выщелачивания для руд Коунрадского месторождения // Цветные металлы. - 1971. - № 6. - С. 85. .
186. Халезов Б.Д. Некоторые данные исследований и перспективы выщелачивания меди из бедных руд Казахстана / Рукопись института УНИПРОМЕДЬ. - Свердловск, 1974. - 21 с. - Деп. в ВИНТИ 29. 03. 75., № 12.
187. Халезов Б.Д., Шурыгин Д.А., Неживых В.А. Полупромышленные испытания выщелачивания забалансовых руд Калмакирского месторождения / Рукопись института УНИПРОМЕДЬ. - Свердловск, 1975. - 25с. - Деп. в ВИНТИ - 25. 04. 075., № 155.
188. Халезов Б.Д., Токмин Б.М., Хрусталева Л.З. Выщелачивание забалансовых медных руд Коунрадского месторождения // Цветные металлы. - 1975. - № 8. - С. 15-16.
189. Халезов Б.Д., Шурыгин И.А. и др. О выщелачивании меди из руд Джеккаганского месторождения // Труды Уральского НИПИ медной промышленности. - 1976. - Вып. 19. - С. 149-153.

190.Халезов Б.Д., Гадзалов Э.Н., Крушкол О.Б. и др. Кучное выщелачивание меди из забалансовых руд Волковского месторождения //Бюл. Цветная металлургия. - 1977. - № 19. - С. 29-32.

191.Халезов Б.Д., Токмин Б.М., Быков Н.А. и др. Опытные промышленные испытания кучного выщелачивания забалансовой окисленной руды Коунрадского месторождения // Бюл. Цветная металлургия. - 1978. - № 12. -С. 47-50.

192.Халезов Б. Д. Разработка и внедрение кучного выщелачивания меди из забалансовых медных руд// В кн.: Совершенствование технологических процессов добычи и переработки руд цветных металлов. - Свердловск: Уральский рабочий, 1979. - С. 104-109.

193.Халезов Б.Д., Каковский М.А., Крушкол О.Б., Киселева В.И. Кинетика растворения азурита и малахита в водных растворах серной кислоты // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1979. - № 4. - С. 29-32.

194.Халезов Б. Д., Неживых В. А., Рыбаков Ю.С., Павличенко Г.А. Кучное выщелачивание полиметаллических руд//Компл. использ. мин. сырья. - 1984. - № 9. - С.47-48.

195.Цейдлер А.А. Производство и потребление меди за рубежом // Цветные металлы. - 1969. - № 7. - С.91-95.

196.Цефт А.Л., Васильева В.А., Милютина Н.А. Выщелачивание смешанных руд Джекказгана раствором серной кислоты, содержащим соли трехвалентного железа // Известия АН КазССР.-1961. - № 2. - С. 73-84.

197.Цефт А.Л., Милютина Н.А., Васильева В. А. Выщелачивание смешанных руд Джекказгана хлоридными растворами // Известия АН КазССР. - 1961. - № 2. - С. 64-72,

198.Цефт А.Л., Сериков А.П. Физико-химические основы солевого и кислотного выщелачивания сульфидных минералов

- Труды Иркутского политехнического института. - 1963. - вып. 18.-С. 14-25.
- 199.Чечерский В.Д., Романов В.П. Программы для анализов сложных спектров ядерного гамма-резонанса. - Харьков, 1977. - 43 с.
- 200.Чугаев Л.В. Об автоклавном растворении сульфида меди // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1965. - №' 4. - Р. 54-57.
- 201.Шихеева Л.В. Об экстракции ионов некоторых цветных металлов нафтеновыми кислотами // Записки Ленинградского горного института. - 1963. - Т. 42. - Вып. 3. - С. 71-77.
- 202.Шихеева Л.В. Комплексообразование ионов меди (II) с нафтеновыми кислотами в органических растворах // Записки Ленинградского горного института. - 1966. - Т. 66. - Вып. 3. - С. 110-114.
- 203.Шламов В.М., Халезов Б. Д. и др. Кучное выщелачивание меди из забалансовых руд // Бюл. Цветная металлургия. - 1974. - № 23. - С. 17-20.
- 204.Шурыгин Д.А., Халезов Б.Д. Исследование выщелачивания забалансовых руд Калмакирского месторождения //Цветные металлы. - 1974. - №5. - С. 68-70.
- 205.Эммануэль Н.М., Кнорре Д.П Курс химической кинетики. М.. Высшая школа, 1962. -431 с.
- 206.Юдицкий Л.П., Дынькина С.Е. // Бюлл. Цветная металлургия - 1961. - № 6. - С. 48-49.
- 207.Юдицкий А.П. Подземное выщелачивание меди // В кн.: Комплексная переработка полиметаллического сырья. - М.: Металлургия, 1965, - С. 318-323.
208. Ягодин Г А , Каган С.З, Тарасов В В. и др. Основы жидкостной экстракции. - М . Химия, 1981 -400 с

209. Якшин В.В., Мирохин А.М., Игнатъев М.М. Экстрагенты для извлечения меди // Компл. использ. мин. сырья. 1984. - № 7. - С. 76-81.
210. Якшин В.В., Мирохин А.М., Игнатъев М.М. Экстрагенты для извлечения меди Синтез 5-алкил-2-оксифеноноксимов // Компл. использ. минер. сырья. - 1984. - № 4. С. 60-64.
211. Agers. D.W., Hause J.E., Swanson. R.R., Drobnic. J.L. A new reagent for ligand Ion exchange recovery of copper // Min. Eng. - 1965. - Vol. 17. №12 - P. 76-80.
212. AlDiwan T.A.B., Hughes M.A., Whewell R.J. Behaviour of interfacial tension in systems involving hydroxyoxime extractants for copper // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1977. - Vol. 39. - №28. - P. 1419- 1424.
213. Andersen I.E., Allman M B Some operational aspects of heap leaching at mm jungle // Proc. Austral. Inst. Mining and Met. - 1968- № 225.-P. 27-38.
214. Armand I., Luethe I. // P. Bull. Soc. Chem. Fr. - 1969. N 8. P. 2894.
215. Ashbrook A.W. Extraction of Metals from Ammonium Sulphate Solution using a Carboxylic Acid - III // J INC. - 1972. - Vol.34.- №11,-P. 3523-3530.
216. Atmore M.G., Severs K.J., Voyser R.B.G. Past, present and future of solvent extraction of copper // Miner. Process, and Extr. Met. Pap. Int. Conf., Kunming, 1984. - London, 1984. - P. 261-273.
217. Auck Y.T. Wadsworth physical and chemical factors in copper dump leaching // Int. Symp.-Hydromet. - Chicago, 1973. - № 4, - P. 645-700.
218. Ayres G.H., Tuffly B.L. Spectrophotometric determination of palladium with bromide // Anal. Chem. - 1952. - Vol. 24. - № 6.-P. 949-955.

219. Biorling G., Kotta G.A. Wet oxidation as a method of chalcopyrite, sphalerite and molybdenite // *J. Chem. U. A.* - 1969. - Vol. 12. - № 3. - P. 423-435.
220. Blazy P. Emploi des solvants en hydrometallurgie // *Inf. chim.* - 1986. - №272. - P.201-208.
221. Brimhol D.B., Wadsworth M.E. Oxygen Consumption in dump leaching // *Trans. Soc. Mining Eng. AIME.* - 1972. - Vol. 24. - P. 72.
222. Brisk M.L., McManamey W.J. Liquid extraction of metals from sulphate solutions by alkylphosphoric acids // *J. Appl. Chemistry.* - 1969. - Vol. 19. - №4. - P. 103-114.
223. British Patent 959813, IÊÈ C07C. Process for the extraction of a metal value or values / Shell Research Ltd. - /Заявл. 1.06.61.; Опубл. 22.04.64.
224. Brown S.L., Sullivan J.D. Dissolution of various copper mineral // *U.S. Bur. Mines.* - Washington, 1931, - R. 1. - P.3228.
225. Canterford J.H., Dadey P.T., Tsambourakis G. Solution mining: dissolving metals underground // "Res. Rept., 1984. CSIRO. Div. Miner. Chem." - Potet Melbourne, 1984. - P. 81-83,
226. Canterford J.H., Dadey P.T., Tsambourakis G. The influence of ferric iron on the dissolution of copper from lump oxide ore: implication in solution mining//*Hydrometallurgy.* - 1985. - 15. - №1. -P. 93-112.
227. Catanach C.B. et al. Copper from orebody blasted in plac. // *Inst. Sithn.* - 1977. - Vol. 1. - № 4. - P. 283-303.
228. Chnuelewski O., Charewicz W.A., Lekki J. Окислительное выщелачивание сульфидного медного концентрата // *Rudy i metale niezelaz,* - 1987. - 32. -№ 1 - N. 25-30.
229. Cvetanka A., Kurmanovska, Filimenka A. Poposka and Aleksandar N. Cnizo. Leaching of low grade chalcocite - covellite o. e in sulphuric acid solutions by percolation. Application of the moving reaction zone model // *J. Serb. Chem. Soc.* - 1986 - Vol. 51. - 1. - P. 55-62.

230. Dahms J. et al. Contributions to pressure leaching of copper sulphides // *Erzmetall.* - 1967. - Vol. 20. - №5. - P.203-208.
231. Dalton R.F., Price R., et al. Novel solvent extractants for recovery of copper from chloride leach solutions derived from, sulphide ores // *Reagents Miner. Ind. Pap. Conf., Rome, 1984. - London, 1984.-P. 181-188.*
232. Discussion of reference 6 // *Trans. Inst. Min. Metall.* - 1964. -74, Nov. -P. 81-83.
233. Donnay G., Corliss L.W., Donnay D.H., Elliot N., Hastings J.M. Symmetric of magnetic structures magnetic stmction of chalcopyrite // *Phys. Rew.* - 1958. - Vol.112. - P. 1917-1923.
234. Durham T. Die kupferindustrie Ausbliex 1995. // *Metall (W.Berlin).* - 1987. -41. -№ 11. -S. 1151-1155.
235. Dutrizac I.E. et al. The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acidic ferric sulphate solutions // *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* - 1969. - Vol. 245. - №5. - P.955-959.
236. Dutrizac J.E. et al. The kinetics of dissolution of cubanite in acidic ferric sulphate solutions // *Met. trans.* - 1970. - Vol.1. - P. 225-231.
237. Dutrizac J.E. et al. The kinetics of dissolution of cubanite in aqueous acidic ferric sulphate solutions // *Met. Trans.* 1970. - Vol. 1. -P. 3083-3088.
238. Dutrizac J.E., McDonald R.J.C. The effect of sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions // *Met. Trans.* - 1971. - №8. - P. 2310-2312.
239. Dutrizac J.E. et al. Effect of pyrite, chalcopyrite and digenite on rate of bornite dissolution in acidic ferric sulphate solutions // *Can. Metall. Q.* - 1971. - Vol. 10. - P.307.
240. Dyrssen D.J., Heffer M., Sekine T. Influence of the chelating agent on the separation of Eu^{+3} and Am^{3+} ions by solvent extraction // *JINC.* - 1961. - №16. - P. 367.

241. Dyrssen D.j., Luejenzin J O. Solvent extraction chemistry // Proc. Inter. Conf Gothenburg, Sweden, 1966. - New York, Interscience, 1967. - P. 38-43.
242. Ereenwood N.N., Witfield H.J. Massbauer effect studies on cubanite and related iron sulfides // J. Chem. Soc. - 1968. - A. - P. 1697-1699.
243. Fisher W.W., Roman R.J. The dissolution of chalcocite in oxygenated sulphuric acid solutions. - New Mexico: Bur. Mines Circ, 1971. - 112 p.
244. Fletcher A.W., Hester K.D. A new approach to copper - » nikel ore processing // Trans. Am. Inst. Min. Eng. - 1964. - 229. - P. 282-291.
245. Fletcher A.W., Flett D.S., Wilson J.S. Solvent extraction of ferric iron by a carboxylic acid // Trans. Inst. Mining and Metallurgy. - 1964.-73. - P. 765-771.
246. Fletcher A.W., Flett D.S. Carboxylic acids as reagents for the solvent extraction of metals // Solvent Extract. Chem. of Metals. Mc Kay Í À Ñ. et. al., editors. - London, MacMillan, 1965. - P. 359- 374.
247. Flett D.S., West D.W. Mixed complex formation with nonyl phenol in the extraction of copper from ammoniacal solution by naphthenic acid // JINC. - 1967. - Vol.29. - 1 5. - P. 1365-1368.
248. Flett D.S, Solvent extraction in extractive metallurgy // Minerals Science and Engineering. - 1970. - Vol.2. - 13. - P. 17-27.
249. Flett D.S., Okuhara D.N., Spink D R. // Solvent extraction of copper by hydroxy oximes // JINC, - 1973. - Vol. 35. - 17. - P.2471-2487.
250. Flett D.S., Milling J. Ectraction of ammonia by commercial copper chelating extractant // Hydrometallurgy. - 1979. - 4. -№2. - P. 135-146.
251. Flett D.S. Solvent extraction in hidrometallurgy // Hydromet.: Res., Dev. And Plant Pract. Atlanta, 1983. - Warena!, Pa, s.a. - P. 39-64.

252. Forward F.A. Amonia pressure leach process for recovering nickel, copper and cobalt from Sherrit Gordon sulphide concentrate // Can. Min. Bull. - 1953. - Vol. 499. - P. 677-684.

253. Forward F.A., Mackiw V.N. Chemistry of the amonia pressure process for leaching Ni, Cu and Co from Sherrit Gordon sulphide concentrate //1. Metall. - 1955. - Vol.7. - № 3. - P. 457- 563.

254. Gunter Wolf. Bacterielle Laugen // Neue Bergbautechnik. - 1975. -¹. 4. - S. 303-311.

255. Habashi F. u.a. Theoretische Grunlage und technische Anwendungen // Metall. - 1970. - Vol. 24. - № 10. - S. 1074-1082.

256. Hall S.R., Stewart I.M. The cristall structure rebinement of chalcopyrite - $CuFeS_2$ // Acta Crystallog. - 1978. - Vol. 29. - P. 579-585.

257. Hanson C. Recent advances in liguid - liguid extraction. - New. Jork. - Toronto - Sydney - Braunshweig, 1971.-584 p.

258. Hanson N. НОВЫЙ экстрагент улучшает жидкостную экстракцию // Chem. and Eng. News. - 1985. - 63. - ¹2; - P.58-59.

259. Harris J. A. Development of a theoretical approach to the heap leaching of copper sulphide ores // Proc. Austral. Inst. Mining and Met. - 1969. - Vol. 230. - P.81-92.

260. Hartlage J. Kelex 100 a new reagent for copper solvent extraction // Paper presented at the AIME to the SME Fall Meeting Salt Lake City. Uteh. September. - 1969. - P. 43-48.

261. Hartlage J.A., Cronberg. A.D. // Chemical and physical factors to be evaluated on pesigning a Kelex extraction sistem //Can Mining and Metallurgy Bull. - 1974. - Vol.68. - № 754. - P. 99-104.

262. Havlik O., Kmetova D. Untersuchungen zur kinetik des scueren oxydationslangengs von chalkosin in ozon enthaltender atmosphere // Freiberg. Forshungsh. - 1985. - B. - №250. - P. 18-27.

263. Harvery W.W., Dudas F.O. Hydrochloric acid leach process for copper concentrates // Trans. Soc. Mining Eng. AIME. - 1977.-Vol.262.-№1.-P. 46-57.

264. Hiskey J., Brent Bhapnu Roshan. Roll of oxigen in dump leaching // Proc. Inst. Symp. Impact Oxygen Prod. Non-ferrous Met. Process Winnipeg, Aug. 23-26, 1987. - New lork etc., 1987. - Vol. 2. - P. 165-183.
265. Hovanec Gojko. Iãòîäèèà îöáíèè áóáóùèð óëó÷øáíèé â îðîèçâîñòâå ìääè // Zb. rad. Techn. Fak. i Inst, bakar Bor. - 1984. -20. -№1. - P.59-67.
266. Hughes. M.A., Preston. J.S., Whewell. R.J. The rinetics of solvent extraction of copper (II) with Lix 64N reagents-II // J. Jnorg. Nucl. Chem. - 1976. - Vol. 38. - №11. - P. 2067-2069.
267. Inoue Katsutoshi, Tsunomachi Hiroki. Solvent extraction equilibria of copper and nickel with SME-529 // Hidrometallurgy. - 1984. - 13. - №11. - P. 73-87.
268. Ismail R.M. HZ. Naturforsch.- 1970. - Vol. 23.
269. James W. Mitchell, Charles V. Banks. Solvent effects on solubilities and partition coefficients of some copper (II) - beta - diketone complexes // JINC. - 1969. - Vol. 31. - №7. - p. 2105-2115.
270. Januka M. Percolation processes and porous media // J. Colloid and Interface Sci. - 1989. - 127. - №1. - P. 49-58.
271. Jenkis J.G. Copper heap leaching at San Manuel // Mining Eng. (USA). - 1994. - 46. - №9. - P. 1094-1098.
272. Joris L., Schkeyewr P.R. // J. Am. Chem. Soc. - 1968. Vol. 90. -N 17. - P. 4599.
273. King D.I., Dahya A.S. Developments in Carbon-in-Pulp cechnology for gold recovery // CIM Bull. - 1983. - V.76. - №857. - P. 55-61.
274. Letoroski F. Hydrometallurgiczne metodu przeebki rudi koncentratiw miedzi // Fizykochem. probl. przer. kop. - 1974. - №8. - C. 149-170.
275. Lewis A.A., Braun R.L. Nuclear Chemical mining of primary copper sulphides // Presented an the annual meeting AIME.- San Francisco, 1972. - P. 37-40.

- 276.Lraddon D.P, Mokler L.M. // Austral. J. Chem. Vol. 21. -N7. - P. 1769.
- 277.Mann Clemens. Die Langung vok Kupper auf (Manuel Mine // Erzmetall. - 1987. - 40. - № 4. - S. 205-208.
- 278.Marr L.E. Theory and Practice of copper sulfide li in dump oxid in sith // Mineral sci Eng. rg.- 1980,- Vol. 12,- 189.
- 279.Martin A.E. // Nature. - 1950. - Vol. 166. - N 42: 474-475.
- 280.Meadows N.E, Pollard D M. Oxidative lead chalkopyrite in a chloride-sulphate lixivant // Res. and Dev Met, 1987. Austral. Inst. Mining and Met. - Adelaide Parkville, 1987. - P. 109-114.
- 281.Miyaki Joshikazu, Takenoshita Joichiro, Òå Masaaki. Extraction rates of copper with SME-529 mechani elects of surfactants // ISEC 83: Int. Solvent. Extr. Conf. - I Colo, 1983. - P.301-302.
- 282.Monhemius A.J, Teixeira L.A, Thorsen (precipitation of hematite from iron-loaded versatic acid solul hydrolytic stripping // Hydromet. Process Fundam, Cambridge - New Jork, London, 1984. - P. 647-661.
- 283.Miihl Peter, Gloe Karsten. Losungsmittlextra Einheitsverfahren der Hydro metallurgy // Neue Hiitte. - 1976 №9. -S. 546-551.
- 284.Munoz-Ribadencira Fausto J, Gomberg He Leaching of chalcopyrite with sodium chloride sulfuric acid sol Nucl. Technpl. - 1971. - JVk 3. - P. 367-371.
- 285.Nicol M.J. Mechanism of aqueous reducti chalcopyrite by copper iron and lead // Trans. Inst. Mining am 1975. - Vol. 84. - P. 206-209.
- 286.Oudenne Payl D, Olson ferron A. Leaching kind malachite in ammonium carbonate solutions // Met. Trans.- 19Ü 14.-№1-4.-P. 33-40.

287. Pelze J. Optimum absorber thickness for single line massbauer effect in the presence of strong non-resonant absorption // Nucl. Meth. - 1972. - №102. - P. 349-351.
288. Peters Ernest. Leaching of sulfides // Adv. Miner Process Proc Symp honor. Natbanief Arbeiter 75th birthday. New Orleans, La, March 3-5, 1986. - Ltleion, Colo, 1986. - P. 445-462.
289. Pezic A., Olson F. Leaching of bornitew in acidified ferric chloride solutions // Metall. Trans, 'actions. - 1983. - Vol. 14 B. - ¹ 4. - P. 577
290. Poman R.J., Bemer M.S. The dissolution of copper concentrates // Minerals Sci. Eng. - 1973. - Vol.5. - ¹ 1. - P. 217-220.
291. Preston I.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. - 1985. - 14. - ¹ 2. - P. 171-188.
292. Price D. The electroleaching of bornite and chalcopyrite // Hydrometallurgy. - 1980. - Vol. 5. - ¹ 5. - P. 381-394.
293. Rept Invest. Effect of nonionic surfactants on chalcopyrite leaching under dump chemical conditions / P.Z. - 1991. - ¹ 9381. - P. 1-10.
294. Ritcey. G.M.; Lucas. B.H. Extraction and separation of copper, nickel, zinc, and cobalt from ammoniacal solution using Kelex 100 // Can. Mining and Metallurgy Bull. - 1975. - Vol.68. - ¹ 754. - P. 105-113.
295. Rintoul. A.H. A hidrometallurgical route to copper metall // Austral. Mining. - 1971. - №5. - P. 43-45.
296. Rygaert J. et al. Lixivision oxidante du sulfure de cuivre // Bui. Soc. Chim. Belg. - 1959. - Vol.68. - P. 19-29.
297. Seir P.H. Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium // 13 the Jnb. Miner Proc. Cong. - Warczawa, 1979. - Vol. 1. - P. 527-561.
298. Sekine O., Dyrssen D.J. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands-II // JINC. - 1964. - №26. - P. 2013.

299. Silo R.S. A new process for the treatment of ox copper ore by leaching // Trans. Soc. Mining Engrs AIME. - № 3. -P.225-230.
300. Solvent Extraction, 1990 / Ed. Sekine T. // Proc Int. Extr. Conf. (ISEC 90), Kyoto, 1990. - Amsterdam etc.: El; 1992.-XLIV.- 1098p.
301. Spitzer E.L.T.M., Radder J., Muys H.S. Extractioi on aqueous metal sulphate solutions using 'Versatic' 9 // Trans, Mining and Metallurgy. - 1966. - Vol. 73. - P. 265-266.
302. Spitzer E.L.T.M. et. al. Selektive extraction of è from aqueous solutions by synthetic carboxylic acids // presented at the XXXVI th congress on industrial chemistry IK Brussels from 12 to 16 September, 1966.
303. Sullivan T.D., Oldright G.L. The dissolution of culi sulfuric sulfate solution // U.S. Burea Mines Rest. Invest. - 1924 2697.
304. Tamakava K., Hisetome M. // Tetrahedron. - 1⁽⁶⁾ (Vol.26.-N 19.-P. 4483-4489.
305. Terlenischi T. Magnetic and ellectric property chalcopyrite // J. Phys. Soc. Japan. - 1974. - Vol.36. - P. 1874-1 Hi
306. Terlenischi O., Sato K, Kondo K. Optical properties magnetic semiconductor// .T. Phys. Soc. Japan. - 1974. - Vol.36 1618-1624.
307. Thomas G., Ingraham T.R. Kinetics of dissolulic synthetic covellite in aqueous acid ferric sulphate solutions // Metall. Q. - 1967. - Vol. 6. - ¹. 2. - P. 153-165.
308. Thomas G. et al. Kinetics of dissolution of syni digenite and chalcocite in aqueous acidic ferric sulphate solutiti Can. Metall. Q. - 1967. - Vol. 6. - №3.P.281-292.
309. USA Patent 2992894, ÍÊÈ 23-147. Process concentrating and zinc valves Present in aqueous solution / Way ã Hasen, Angus V. Henrickson. -Заявл. 1.10.57.; Оpubл. 18.07.61.

310.USA Patent 3197274, IÎÈ 23-145. Liquid-liquid recovery of metal values using hydroxylamine extractants / James M White - заявлено 05. 03. 62.; Опубликовано 05. 06. 65.

311.USA Patent 3224873, НКИ 75-101 Aliphatic alpha- hydroxylamine for the extraction of copper / Swanson R.R., - Заявлено. 08. 05. 62.; Опубликовано. 21. 12. 63.

312.USA Patent 3241950, IÎÈ C22B 3/00. Aqueous acid oxidation of copper bearing mineral sulphides / Mackiw V.N., Veltman I.,- Заявлено. 13.02.63.; Опубликовано. 22.03.66.

313. USA Patent 3282682, МКИ C22B 3/00. Process for the extraction of copper / Harlan George E. -Заявлено. 31.08.61.; Опубликовано. 01.11.66.

314.USA Patent 3573182, IÎÈ C22D 1/22; C22B 15/22. Process for separating zinc and copper / Philip, E. Churchward, Samael Ralph Borrowman. - Заявлено. 11.01.68; Опубликовано. 30.03.71.

315.USA Patent 4013754, МКИ C01G 3/00; C22B 3/00. Static leaching copper ore / Pace Gerald F.- Заявлено. 12.06.73.; Опубликовано. 22.03.77.

316.USA Patent 4173616,-МКИ C01 G3/00. Extraction of copper values from aqueous solution / Koenders Peter, Van der Zeeuw
■ A.J., KokR. - Заявлено. 07.03.78.; Опубликовано. 06. 11. 79.

317.Valdes C.J., Copper W.C., Bacon D.W. Statistical modeling of solvent extraction equilibria: extraction of copper from sulfuric acid and ammoniacal solutions by mixtures of Lix 65N and SME 529 //Met. Trans. - 1983. - В. 14. - №1-4.-P. 159-170.

318.Vizsolyi A. et al. Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching // J. Metals. - 1967. - Vol. 19. -№11. -P. 52-59.

319.Wadsworth M.E., Wadia D.R. Reaction rate study of the dissolution of copper in sulfuric acid // Trans. AIME. - 1955. - Vol. 203. - P. 755-759.

320. Wander Zeeuw A.J., ÊÊ R. Ideas arid practice in lit design of solvent extraction reagents // CJM. - 1979. - Vol.21. - № 1 P. 17-23.

321. Warren J.H. A study of the acid pressure leachin chalcopyrite, chalcocite and covellite // Austral J. Appl. Sci. - 1958 Vol. 9.-P. 36-51.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	6
Г л а в а 1. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВЫХ МЕДНЫХ РУД.....	7
Г л а в а 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ МЕДНЫХ МИНЕРАЛОВ..	13
1.Методика проведения экспериментов	18
2.Вещественный состав оксидных и сульфидных руд Актогайского и Айдарлинского медных месторождений.....	26
3.Кинетика и механизм растворения окисленных минералов меди	34
4.Кинетика и механизм растворения сульфидных минералов Меди.....	56
Г л а в а 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....	98
1.Методика проведения исследований	98
2.Перколяционное выщелачивание оксидных руд Актогайского месторождения.....	100
3.Перколяционное выщелачивание сульфидной медной руда Актогайского месторождения.....	111
4.Перколяционное выщелачивание медных руд Айдарлинского месторождения	130
5.Физико-химические исследования продуктов перколяционного выщелачивания руды	135
ИК - Спектры исходной руды и твердых остатков после перколяционного выщелачивания	137
ИК - спектроскопическое изучение растворов .. .	139
Микроскопические исследования минералов меди в процессе перколяционного выщелачивания руды.....	146
Г л а в а 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	151
1. Исследование кинетики цементации меди из растворов после кучного выщелачивания.....	151

2. Исследование экстракции меди оксиоксимами	173
Методика проведения экспериментов и характеристики используемых материалов и реагентов	176
Предварительная обработка экстрагентов	182
Влияние структуры экстрагентов на их экстракционную способность	188
Экстракция меди органическими кислотами	195
Математическая модель процесса экстракции меди АБФ из растворов кучного выщелачивания руд	229
Исследование процесса экстракции меди из сульфатных и сульфатно- хлоридных растворов выщелачивания	238
Укрупненно-лабораторные испытания по экстракции меди из сульфатных растворов выщелачивания	248
Г л а в а 5. ИСПЫТАНИЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ	
РУД	254
1. Опытнo-промышленные испытания кучного выщелачивания медных руд оксидной зоны Актогайского месторождения	254
2. Полупромышленные испытания цементации меди при пониженных температурах	267
3. Полупромышленные испытания процесса экстракции меди	270
4. Опытнo-промышленные испытания перколяционного выщелачивания меди из сульфидной руды Актогайского месторождения ..	291
5. Опытнo-промышленные испытания кучного выщелачивания меди из руд оксидной зоны Айдарлинского месторождения	296
<i>Заключение</i>	307
<i>Литература</i>	311

Contents

<i>Preface</i> j.....	6
Chapter 1. PERSPECTIVES OF THE DEVELOPMENT OF COMPLEX PROCESSING OF LOW-GRADE COPPER ORES... 7	
Chapter 2. STUDY OF CHEMICAL-PHYSICAL MECHANISM OF THE PROCESS OF COPPER MINERALS DIFFUSION	13
1.Method of the experiments.....	18
2.Material composition of oxide and sulphide ores of Aktogai and Aidarly copper deposits	26
3.Kinetics and mechanism of diffusion of oxidized copper minerals	34
4.Kinetics and mechanism of diffusion of sulphide copper minerals	56
Chapter 3. LABORATORY STUDIES OF HEAP LEACHING OF COPPER- AND GOLDCONTAINING ORES	98
1.Method of die studies	98
2.Percolation leaching of oxide ores of Aktogai ore deposit	100
3.Percolation leaching of sulphide copper ore from Aktogai ore deposit	111
4.Percolation leaching of copper ores of Aidarly ore deposit	130
5.Chemical-physical study of copper minerals at the process of percolation leaching of ore	135
IR-spectra of original ore and solid residues after percolation leaching	137
IR-spectroscopical study of solutions	139
Microscopically study of copper minerals at the process of percolation leaching of ore	146
Chapter 4. CHEMICAL-PHYSICAL STUDIES OF THE PROCESSES OF COPPER EXTRACTION FROM SOLUTIONS OF HEAP LEACHING	151
1.Study of the kinetics of copper cementation from solutions after heap leaching.....	151
2.Study of copper extraction by oxoammonium ions.....	173
Method of experiment and characteristics of materials and reagents used.....	176
Preliminary treatment of extragents	182
Extragents structure influence on their extraction ability	188
Copper extraction by organic acid.....	195
Mathematical model of the copper extraction process by ABF from solutions of heap leaching of ores	229
Copper extraction process study from sulphide and sulphate-clil solutions by leaching	238
Large-scale-laboratory tests of copper extraction from sulphide solutions of leaching.....	248
Chapter 5. TESTS OF HEAP LEACHING OF COPPER ORES.....	254
1.Experimental-industrial tests of heap leaching of copper ores lie oxide zone of Aktogai deposit.....	254
2.Semi-industrial tests of copper cementation at lower temperatures.....	267
3.Semi-industrial tests of copper extraction process.....	270
4.Experimental-industrial tests of percolation leaching of copper I sulphide ore of Aktogai deposit.....	291
5.Experimental-industrial tests of heap leaching of copper from oxide zone of Aidarly deposit	296

<i>Conclusion</i>	307
<i>Bibliography</i>	311

Булат Балтакаевич Бейсембаев
Аскар Минлиахметович Кунаев
Багдаулет Кенжалиевич Кенжалиев

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

Подписано в печать 26.08.98. Формат 60x841/16.

Бум. тип. № 1. Печать офсетная. Усл.-п. л. 20,2

Уч.-изд. л. 20,8 Тираж 1000. Заказ 129.

Издательство „Гылым" МН—АН РК

480100, Алматы, ул. Пушкина, 111/113