

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

СЕРЕБРЯКОВ Максим Александрович

**РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
ОБОГАЩЕНИЯ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор **Г.В. Петров**

Санкт-Петербург - 2018

ОГЛАВЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕДИ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ	10
1.1 Мировое производство меди.....	10
1.2 Мировое потребление меди	13
1.3 Особенности рудной базы Евразийского экономического сообщества.....	15
1.4 Методы переработки медного сырья	23
1.4.1 Пирометаллургические технологии.....	25
1.4.2 Гидрометаллургические методы	31
1.5 Краткая геолого-минералогическая характеристика месторождений медистых песчаников	42
1.6 Технология обогащения медистых песчаников на Жезказганской обогащительной фабрике	49
1.7 Постановка задачи исследования	51
ГЛАВА 2 АММИАЧНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВСКРЫТИЕ НЕКОНДИЦИОННОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА.....	53
2.1 Определение вещественного состава концентрата	53
2.2 Термодинамическая оценка взаимодействия основных фазовых компонентов некондиционного медного концентрата при аммиачном автоклавному выщелачивании	56
2.3 Методика экспериментального исследования кинетических характеристик аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата.....	61
2.4 Описание метода расчета кинетических характеристик.....	63
2.4.1 Классический метод.....	64

2.4.2	Метод по модели «сжимающегося ядра».....	67
2.5	Определение кажущейся энергии активации.....	69
2.5.1	Определение кажущейся энергии активации по классическому методу	70
2.5.2	Определение кажущейся энергии активации по модели «сжимающегося ядра».....	71
2.6	Определение кажущегося порядка реакции по кислороду.....	75
2.6.1	Определение кажущегося порядка по кислороду по классическому методу.....	76
2.6.2	Определение кажущегося порядка по кислороду по модели «сжимающегося ядра».....	79
2.7	Обсуждение результатов	81
2.8	Методика проведения автоклавного вскрытия некондиционного медного концентрата.....	82
2.9	Влияние технологических параметров на извлечение меди, серебра и рения в раствор.....	84
2.9.1	Потребление кислорода.....	85
2.9.2	Концентрация аммиака и сульфата аммония.....	86
2.10	Выводы ко 2 главе.....	90
ГЛАВА 3 ПЕРЕРАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ		92
3.1	Методика термического разложения аммиакатов	93
3.2	Математическое планирование эксперимента.....	95
3.3	Расчет математической модели процесса отгонки аммиака	96
3.4	Влияние технологических параметров на извлечение меди в концентрат и выщелачивание обратным раствором.....	100

3.5 Аммиачное автоклавное выщелачивание абсорбционным раствором	104
3.6 Выводы к 3 главе.....	107
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА	108
4.1 Разработка технологической схемы переработки низкокачественных медных концентратов	108
4.1.1 Исходные данные для проектирования предприятия по гидрометаллургической переработке низкокачественного медного концентрата.	109
4.2 Экономические показатели предприятия по гидрометаллургической переработке низкокачественного медного концентрата.....	114
4.3 Выводы к 4 главе.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Россия занимает седьмое место в мире по добыче меди, ежегодно обеспечивая около 4 % мирового рудничного производства.

Структура отечественной сырьевой базы меди (98 млн. т балансовых запасов) характеризуется преобладанием сульфидных медно-никелевых месторождений (33,4 % запасов). Однако большой интерес в качестве перспективного сырья представляют запасы медистых песчаников (20,3 %) Удоканского месторождения и медно-порфировые месторождения (16,9 % запасов). [44].

Флотационное обогащение медистых песчаников влечет за собой образование некондиционных медных концентратов, с содержанием ценного компонента 5-15 %. Пирометаллургическая переработка таких концентратов на черновую медь повлечет большие затраты и безвозвратное техногенное рассеяние цветных металлов. Перспективным направлением модернизации традиционных технологий переработки низкокачественных медных концентратов на основании принципов энерго- и ресурсоэффективности, наряду с максимальным использованием возможностей, связанных с обогатительным циклом, является их совершенствование с применением гидрометаллургических процессов.

Степень разработанности исследуемого направления. Различным аспектам химии, обогащения и металлургической переработки рудного медьсодержащего сырья посвящены исследования известных отечественных и зарубежных ученых, среди которых следует выделить работы С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсона, В.А. Чантурия, С.Б Садыкова, В.И. Горячкина, Л.В. Чугаева, М.И. Калашниковой, М.Е. Wadsworth, К.Г. Thomas, однако, значительный круг вопросов, связанный с переработкой низкосортных медных концентратов остается недостаточно изученным.

Цель работы: Разработка технологических решений, обеспечивающих эффективное извлечение меди, серебра и рения из низкокачественных концентратов обогащения медистых песчаников.

Задачи исследований:

1. Изучение вещественного состава некондиционного медного концентрата;
2. Термодинамический анализ взаимодействия сульфидных и ферритных компонентов концентрата в разнообразных средах и подбор оптимальных реагентов для вскрытия концентрата;
3. Определение оптимального режима проведения выщелачивания и основных кинетических характеристик процесса автоклавного аммиачного выщелачивания медных концентратов с низким содержанием ценного компонента;
4. Разработка метода выделения меди при переработке аммиачных растворов автоклавного выщелачивания;
5. Разработка технологии извлечения меди и серебра из низкокачественного медного концентрата, обеспечивающей получение высококачественного медного концентрата удовлетворяющего требованиям электролизного производства;
6. Предварительная экономическая оценка технологии аммиачного автоклавного выщелачивания низкокачественного медного концентрата полученного путем обогащения медистых песчаников.

Научная новизна работы:

1. Установлены основные кинетические закономерности автоклавного окисления сульфидов меди, серебра и рения в аммиачной среде в присутствии окислителя;
2. Установлено, что основными факторами автоклавного выщелачивания обеспечивающими высокое вскрытие сульфидов меди, рения и серебра являются концентрации аммиака в растворе и температура;
3. Выявлено, что механизм и порядок растворения основных сульфидных компонентов низкокачественных концентратов медистых песчаников остается постоянным при варьировании окислительных условий процесса;

4. Установлено, что снижение концентрации растворенного аммиака при его отгонке из растворов автоклавного выщелачивания способствует гидролизу аммиакатов меди и полному селективному осаждению меди в форме оксида.

Практическая значимость работы:

1. Определены параметры одностадийного аммиачного автоклавного выщелачивания низкокачественного медного концентрата, обеспечивающие селективное извлечение в раствор не менее 96% меди, 86% серебра и 91% рения;
2. Разработаны технические решения по кондиционированию низкосортного медного концентрата, реализация которых позволит достичь существенного повышения качества медного концентрата, а также обеспечить получение дополнительной продукции, что способствует энерго- и ресурсосбережению при переработке медноколчеданных руд.

Методы исследования

Экспериментальные исследования проводились на базе лабораторий кафедры металлургии Горного университета. Лабораторные экспериментальные исследования по автоклавному окислению проводились в автоклавной установке Parq. Подачу и регулирование расхода газа в автоклав осуществляли с помощью системы контроля и регулирования давления «Bronkhorst».

Определение химического состава исходных проб и полученных в ходе исследований продуктов изучался с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Spectrace 5000 Tracor X-ray и атомно-абсорбционным методом, а также методами титриметрии и потенциометрии.

Минеральный состав изучался на оптическом микроскопе Zeiss; химический состав минералов и минеральных фаз определен на растровом электронном микроскопе CamScanS4 с энергодисперсионным спектрометром и системой микроанализа ISIS Oxford Instruments. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов обеспечена большим объемом

экспериментальных исследований, применением современных методов анализа, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Автоклавное аммиачное вскрытие (140 °С, 2 часа) некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников обеспечивает извлечение в раствор не менее 96% меди, 95% рения и 86% серебра с концентрированием железа в нерастворимом остатке.
2. Термическое разложение аммиакатов меди из растворов автоклавного аммиачного выщелачивания при температуре 90 °С и расходе барботируемого воздуха равного 0,035 дм³/мин обеспечивает осаждение меди в форме оксида не менее 95 % и отгонку 99 % аммиака.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается их соответствием известным тенденциям развития автоклавной гидрометаллургии. Доказывается с позиций современной теории гидрометаллургических процессов и существующей практики применения автоклавного выщелачивания, обеспечена большим объемом экспериментальных исследований, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки теоретических и экспериментальных данных.

Апробация работы:

Основные результаты диссертации обсуждались на III международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.); на Научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки 2016» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.); на XIII Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство» (г. Старый Оскол, 2016 г.); на 67 Международной конференции по металлургии и горному делу во Фрайбергской горной академии; на VI Международной научно-практической конференции «Научный диалог: Вопросы точных и технических наук» (г. Фрайберг, 2016 г.); на Научно-

практической конференции с международным участием «Неделя науки 2017» (г. Санкт-Петербург, 2017 г.).

Публикации:

По теме диссертационной работы опубликовано 5 научных работ, в том числе 2 работы в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, включающего 102 наименования. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 39 таблиц и 55 рисунков.

Личный вклад автора включает определение целей и задач исследования, выбор и обоснование направления исследований по материалам анализа научно-технической и патентной литературы, теоретическую и методическую проработку выбранного направления работ, выполнение экспериментальных исследований, обработку и анализ результатов лабораторных исследований, разработку технических решений по переработке низкокачественного медного концентрата, апробацию полученных результатов и их подготовку к публикации.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕДИ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ

1.1. Мировое производство меди

«Мировое производство первичной меди в 1900 году составляло всего 495 тыс. тонн, в 1997 году - 11526 тыс. тонн, а в 2015 году - 22848 тыс. тонн. В период с 1900 по 1960 год производство меди в мире росло на 3,2% ежегодно, с 1960 по 1970 год – 3,4% в год, в 1970-х годах - на 2,6%, в 1980-х годах - на 2,2%, в 1990-х годах - на 3,1%, а в 2000-х годах - на 2,3% в год.»

Традиционно главный мировой поставщик медной руды и концентратов Чили увеличила свою долю в объемах мировой добычи меди с 13% в 1978 году до 29% в 1997 году и до 30% к 2015 году. В 2015 году в Чили было произведено 5700 тыс. тонн меди (в виде руды и концентратов). Страны Африки, напротив, сократили добычу меди. (Рисунок 1.1)

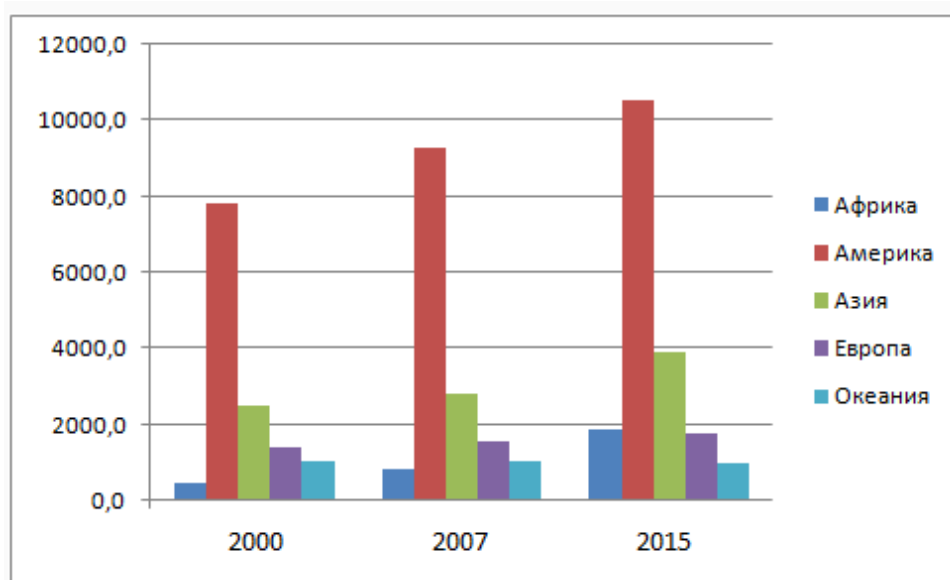


Рисунок 1.1 – Диаграмма производства медных концентратов в мире, тыс. тонн

Производство рафинированной меди. Доля рафинированной меди, произведенной по технологии SX-EW ("Экстракция растворителем - электроэкстракция"), в общем объеме произведенной в мире рафинированной

меди постоянно растет и в настоящее время составляет почти 20%. Между тем, основным способом производства рафинированной меди все же по-прежнему остается получение медных катодов методом электролиза. По такой технологии, в частности, работает крупнейший производитель меди в России - ГКМ "Норильский Никель". (Рисунок 1.2)

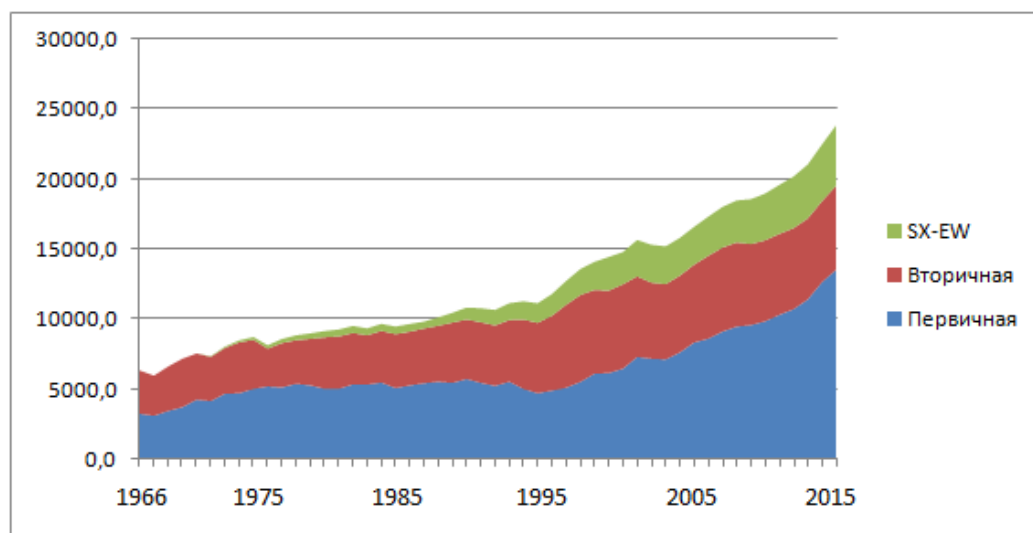


Рисунок 1.2 - Объемы производства рафинированной меди различными способами, тыс. тонн

Особую роль на мировом рынке меди, наряду с США, в последние десятилетия стали играть Чили и страны Юго-Восточной Азии. Так, за последние 30 лет Чили превратилась в крупнейшего производителя рафинированной меди в мире. Производство рафинированной меди в этой стране выросло в 2012 году на 1858% по отношению к уровню 1960 году (177 тыс. тонн). Производство рафинированной меди в странах Азии выросло почти на 2000% за этот же период, главным образом за счет увеличения производства в Японии и Китае. (Рисунок 1.3)

Отмечается, что почти все медные компании мира стремятся воспользоваться нынешней небывало высокой рыночной конъюнктурой. В среднесрочной перспективе это обстоятельство (вместе с предпринимаемыми правительством Китая мерами по ограничению вывоза из страны цветных металлов) может привести к росту предложения и снижению мировых цен на медь.

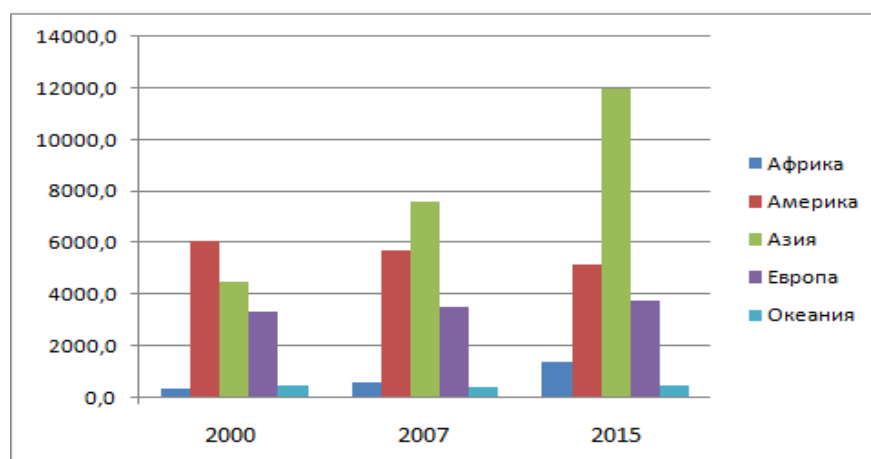


Рисунок 1.3 - Объемы производства рафинированной меди по регионам, тыс. тонн

По данным Metal Bulletin, в 2012 году на рост напряженности на медном рынке повлияли следующие основные факторы:

- значительное снижение качества добываемых руд;
- расширение производства шахтным методом против добычи открытым способом, что значительно повысило производственные издержки;
- рост политических рисков - новые месторождения расположены, по большей части, на территории стран, характеризующихся политической нестабильностью;
- недостаточное развитие инфраструктуры в районах новых месторождений;
- краткосрочные негативные факторы, такие, например, как забастовки рабочих или неблагоприятные погодные условия.

Такое положение на рынке в целом сохранялось до 2014 года. Вместе с тем, по данным "Международной исследовательской группы по меди" (ICSG), в 2015 году ситуация начала меняться. Дополнительные поставки на рынок меди, произведенной из медного концентрата, привели к тому, что дефицит металла на рынке резко сократился, а цены пошли вниз. Тенденция продолжилась в первой половине 2016 года. Снижение в части поставок наблюдалось только в секторе

SX-EW, однако оно не смогло полностью компенсировать рост производства меди по традиционной технологии. [33]

1.2. Мировое потребление меди

В настоящее время в числе основных потребителей рафинированной меди преобладают промышленно развитые и развивающиеся страны Азии (КНР, Индия, Республика Корея, Япония, Тайвань, Таиланд), страны ЕС (Германия, Италия, Франция и др.), а также традиционно - США. При этом концентрация потребления рафинированной меди в крупнейших экономиках мира постепенно возрастает, прежде всего, за счет Китая, Индии, Японии и ряда других стран АТР.

В целом мировой рынок меди в последние годы продолжал ориентироваться на китайский спрос, рост которого замедлился, но все же продолжал оставаться значительно выше общемирового. Если глобальное потребление меди в 2015 году к уровню 2014 года практически не показало роста, то в отношении КНР этот показатель увеличился 5,3% до 9,18 млн. тонн. (Рисунок 1.4). В 2016 году спрос на данный металл в КНР, по оценкам Antaike, может вырасти еще на 4,0-4,5% по сравнению с уровнем предыдущего года, в то время как суммарное мировое потребление может расширяться только на 3,0%.

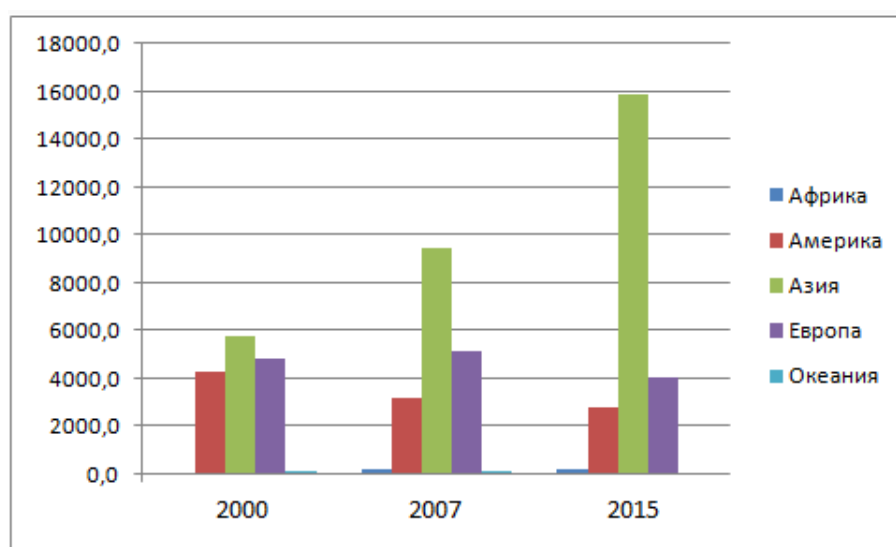


Рисунок 1.4 – Объемы потребления меди по регионам, тыс. тонн

В 2002 году впервые за двадцать лет выплавка рафинированной меди уменьшилась по отношению к предыдущему году. С 2002-2003 года спад сменился оживлением экономики в развитых странах, спрос на медь стал расти; особенно быстро увеличивает потребление Китай. Но законсервированные мощности не могли быть введены в строй мгновенно, а расширение рудной базы и вовсе требовало долгих лет. Так что на рынке сформировался значительный дефицит меди, который в прошлом году вырос до рекордных величин, а складские запасы металла, напротив, уменьшились до критических отметок.

Производители начали активно отыгрывать благоприятную конъюнктуру и заявлять о восстановлении работы старых и введении в строй новых мощностей. Однако из-за долгих сроков реализации новых крупных инвестиционных проектов в 2004-2006 годах на рынке меди сохранялось превышение спроса над предложением и значительно выросли цены на данный металл (Рисунок 1.5). В 2011-2015 годах на рынке меди наблюдался дефицит в размере 100-400 тыс. тонн. В 2016 году на фоне сильного роста производства и лишь небольшого роста потребления на рынке снова образовался избыток металла. [33]



Рисунок 1.5 – Динамика цены на медь по данным finanz.ru на 2017 г.

Несмотря на наличие в России значительных разведанных запасов меди, степень их промышленного освоения сравнительно невысокая: на эксплуатируемые месторождения приходится менее половины всех разведанных запасов. Такие крупные месторождения, как Удоканское в Читинской обл., Юбилейное и Подольское в Башкирии, заключающие в себе четверть всех разведанных в России запасов меди, не освоены промышленностью и остаются резервными (Рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 - Основные месторождения меди и распределение ее добычи (включая добычу из руд техногенных месторождений) по субъектам Российской Федерации, тыс. т.

Разработка медных руд в России осуществляется как открытым, так и подземным способом. Наиболее крупные карьеры медной промышленности — Сибайский, Учалинский и Молодежный (первый разрабатывается Башкирским медно-серным комбинатом, второй и третий — Учалинским ГОКом) — дорабатывают свои запасы, и содержание меди в рудах этих месторождений уже не превышает 0,9%.

Особняком стоит вопрос о вовлечении в промышленную эксплуатацию наиболее крупного в России Удоканского месторождения. По расчетам специалистов, уже через 5—6 лет на Удоканском месторождении можно будет добывать открытым способом до 7,5—10 млн т руды в год со средним содержанием меди 1,3%. Однако разработке мешают сложные природные условия и малообжитость района.

В России добычу и обогащение медных руд осуществляют 13 горно-обогатительных и горнодобывающих предприятий. Основное количество меди (70—75%) добывается на месторождениях медно-никелевых руд предприятиями РАО «Норильский никель». Вторыми по объемам добычи меди (25—27%) являются колчеданные медные и медно-цинковые руды, месторождения которых разрабатываются на Урале (Оренбургская, Свердловская, Челябинская области и Республика Башкортостан) и Северном Кавказе (Карачаево-Черкесия). Длительная и интенсивная разработка медных месторождений Урала привела к истощению минерально-сырьевой базы действующих предприятий. Большой интерес в качестве перспективного сырья представляют неразрабатываемые запасы медистых песчаников (20,3 %) Удоканского месторождения и медно-порфиновые месторождения (16,9 % запасов).

Переработка руд и производство меди в концентратах осуществляется на 10 обогатительных фабриках медной промышленности, трех фабриках никелевой промышленности, а также на фабриках молибденовой, вольфрамовой и оловянной промышленности (по одному предприятию). Медеплавильные и рафинировочные предприятия столкнулись с проблемой нехватки отечественного сырья. Частично эту проблему они решили за счет переработки сырья, поставляемого из зарубежных стран по толлинговым контрактам. Так, Медногорский медно-серный комбинат практически всю черновую медь производит из импортного сырья. Импортными считаются и концентраты, произведенные на предприятиях, имеющих давние производственные связи с российской медной промышленностью: в казахстанских Жезказгане, Балхаше, Глубоком и в монгольском Эрдэнэте. В 2015 г. производство меди в России было обеспечено

собственными медными концентратами только на 69%, остальное завозилось из-за рубежа.

Большая часть производимой в стране меди идет на экспорт. В 2015 г. было произведено 845 тыс. т рафинированной меди; 644 тыс. т — экспортировано.

Внутренний российский рынок меди в основном определяется спросом со стороны двух самых емких потребителей — электротехнической промышленности и обрабатывающих предприятий цветной металлургии (сплавы, фольга, порошки и т.д.).

Эксперты оценивают современную медную промышленность страны как стабильно развивающуюся. Перспективным направлением модернизации традиционных технологий переработки низкокачественных медных концентратов на основании принципов энерго- и ресурсоэффективности, наряду с максимальным использованием возможностей, связанных с обогатительным циклом, является их совершенствование с применением гидрометаллургических процессов. [44]

В Казахстане создана крупная сырьевая база цветных металлов. Одним из ведущих среди них является медь, по запасам которого республика занимает пятое место в мире. Минерально-сырьевой потенциал по цветным металлам базируется на уникальных и крупных по масштабам месторождениях [55]

На основе анализа мировых и казахстанских месторождений меди выделены их основные промышленно-генетические типы (таблица 1.1)

Медная промышленность – одна из ключевых отраслей Казахстана. Среди месторождений меди в Казахстане выделяются пять основных геолого-промышленных типов: медно-порфировый, медистые песчаники, медно-колчеданный (пиритовый), скарновый и самородной меди.

Таблица 1.1 - Промыленно-генетические модели месторождений меди [3]

Генетическая группа	Типы месторождений		Некоторые примеры меторождений
	генетические разновидности	промышленные типы, модели	Казахстанские
Магматическая	Медно-никелевый ликвационно-магматический		Камкор (Успенская зона), Максут (В. Казахстан), Златогорка (Кокшетау), Кара-Торгай (Улытау)
	Медно-железо-титановый магматический (позднемагматический)		
Гидротермальнопневматолитовая	Скарновый		Саякская группа (С.В. Прибалхашье)
Гидротермальная	Плутоногенногидротермальный жильный и жильноштокверковый		Шатыркул, Жайсан (Кендыктасская зона)
	Порфиновый	Гранодиоритовая	Конырат (С.З. Прибалхашье), Актогай, Айдарлы (Вост. Прибалхашье)
		Монцонитовая	М-я Куйган-Майбулакского р-на (дельта р. Иле)
		Гранитовая	Шорское (Жарма-Саякская зона)
	Вулканогенногидротермальный медно-цеолитовый		Айская группа (Вост. Казахстан), Шолак-Тузу-Актас (Алматинская обл.)
Гидротермально-осадочная (вулканогенно-осадочная)	Колчеданный	М-ия кипрского типа	М-ия Мугалжар: 50-лет Октября, Аралчинское, Авангадр, Приорское и др.

Генетическая группа	Типы месторождений		Некоторые примеры меторождений
	генетические разновидности	промышленные типы, модели	Казахстанские
		Уральский тип	Лиманское (Мугалжар) М-ия Рудного Алтая: Березовское, Иртышское, Орловское, Николаевское, Малеевское и др. (Рудный Алтай)
		М-ия типа куроко	Лениногорское, Зыряновское р. Поля и др. (Рудный Алтай)
		Стратиформный тип (атасуский и др.)	М-ия Атасуского р-на
Эксфильтрационная	Стратиформные месторождения медистых песчаников и сланцев		Жезказган, Жаман-Айбат, Итауз и др.; м-я Шу-Сарысуской и Тенизской впадин

Около 90 % мировых запасов меди заключено в месторождениях 3-х типов: медно-порфировых (60 %), медистых песчаников (20 %) и медно-колчеданных (10 %). Промышленную значимость имеют лишь месторождения этих типов, а также - скарновый и жильный кварцево-сульфидный [8, 5, 31]

В недрах Казахстана находится 6 % мировых разведанных запасов меди. Около 51 % запасов составляют месторождения медистых песчаников, 26,5 % сосредоточено в медно-порфировых рудах и порядка 14,5 % – в комплексных рудах колчеданно-полиметаллических месторождений. Всего Государственным балансом учтены запасы меди по 84 объектам. Запасы промышленных категорий от общих запасов составляют 84 %, из которых активные запасы – 57,6 % По запасам меди Казахстан занимает 5 место в мире, а по содержанию металла в

рудах (0,44 %) – 75. В рудах собственно медных месторождений содержание меди составляет в среднем 0,65 %, а без учета бедных медно-порфировых руд – 1,25 %.

Основные месторождения сосредоточены в Карагандинской (Жезказган, Жаман-Айбат, Саякская группа), Павлодарской (Бозшаколь, Майкаин), Жамбылской (Шатыркул), Актобинской (50 лет Октября, Приорское) и Восточно-Казахстанской (Актогай, Айдарлы, Лениногорское, Тишинское и др.) областях (Рисунок 1.8).

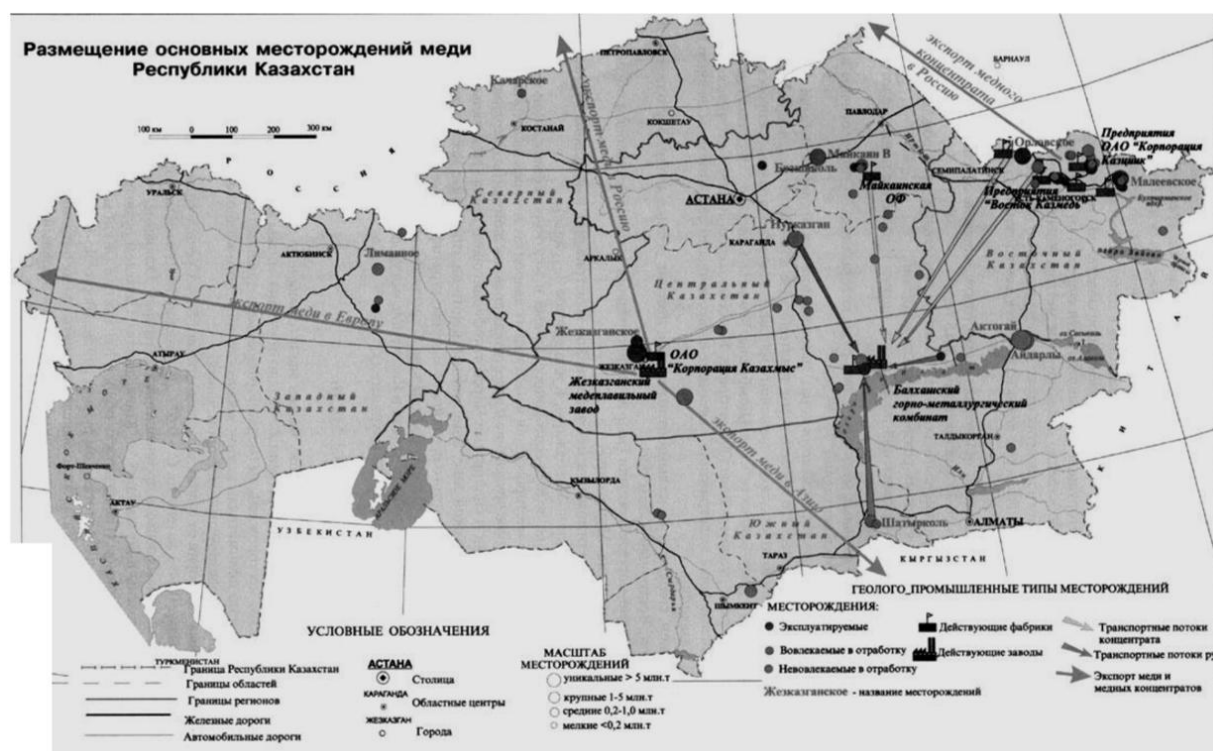


Рисунок 1.8 - Схема размещения основных промышленных месторождений меди в Казахстане по регионам [5]

В Таджикистане все учтенные балансом запасы меди относятся к комплексным медьсодержащим месторождениям; собственно медные месторождения в стране отсутствуют. Медь является сопутствующим компонентом в полиметаллических (группа месторождений рудного поля Алтын-Топкан), медно-висмутово-серебряных (Алмадо и Конимансур), вольфрамовых (Майхура), медно-золоторудных (Тарор, Бургунда) серебряно-полиметаллических рудах (месторождения рудного поля Конимансур). Балансом запасов в республике учтено около 150 тыс. т меди по 14 месторождениям. [7]

Сейчас в Узбекистане известно около 900 рудопроявлений и месторождений меди, но эксплуатируются только 3 месторождения, относящиеся к гидро-термальной медно-порфировой формации. Месторождения и рудопроявления этой формации характерны для Срединного Тянь-Шаня, особенно Кураминских гор. Главные её представители сосредоточены в Алмалыкском районе, где имеются эксплуатирующиеся объекты (Кальмакыр, Дальнее и Сарычеку) и ряд мелких (Балыкты, Карабулак и др.). Характерными особенностями этих месторождений являются приуроченность к участкам поднятий, сложенных нижнепалеозойскими сланцами, нижнедевонскими эффузивами (кварцевые порфиры, андезиодацитовые порфиры) и карбонатными породами девона-карбона, прорванными среднекарбовыми интрузиями сиенито-диоритов, которые в свою очередь прорываются «гушсайскими» гранодиорит-порфирами. Сиенито-диориты и нижнедевонские эффузивы содержат повышенные против кларка содержания меди. Рудные тела приурочены к контактам штоков гранодиорит-порфиров.

Из других меднорудных формаций в Узбекистане известны магматическая халькопирит-титано-магнетитовая с золотом и платиноидами в габброидах (Шаваз, Акчасай), постмагматическая контактовая скарново-халькопирит-магнетитовая (Караарча, Шабрез) и скарново-золото-борнит-молибденит-халькопиритовая (Кош-мансай), полигенные золото-медно-колчеданная и медно-сфалерит-колчеданная (Алмалыкский район, Гиссар-Кульдара), гидротермальная жильная кварц-халькопиритовая, медно-висмутовая и др., осадочные медистые песчаники в меловых и неогеновых отложениях (Западный. Узбекистан) и в девоне (Чаткал) осадочно-эпигенетические проявления меди с другими элементами в докембрийских и силурийских силицито-углеродистых формациях, вулканогенные борнит-халькопиритовые проявления в спилитах Алатаньи и базальт-липаритах Дондончокана. Из всех этих формаций потенциально-промышленными выглядят группы скарново-халькопиритовых и колчедано-медных. Жильные медные формации скорее играют роль индикаторов. На основе

медно-порфировых месторождений работает Алмалыкский горно-металлургический комбинат. [15]

В Беларуси известны рудопроявления и месторождения цветных металлов связаны, в основном, с породами кристаллического фундамента. Наиболее широко распространены колчеданные рудопроявления в центральной и западной частях Беларуси — Мир, Унихово, Рудьма, Раевщина, Рубежовичи и др. По соотношению полезных компонентов и главных рудных минералов колчеданные проявления разделяются на серно-колчеданные, медно-колчеданные и медно-свинцово-цинково-колчеданные. Содержание полезных компонентов в наиболее оруденелых интервалах неустойчиво и достигает: меди - 0,1-5 %, свинца - 0,05-1, цинка - 0,03-6 %.

Молибден-медные рудопроявления, связанные с гранитоидами, по составу близки к медно-колчеданным. Известны два таких рудопроявления — Шнипки и Лашевичи. На участке Шнипки рудная минерализация установлена в крутопадающей жиле мощностью до 5, 8 м. Главные рудные минералы — пирит и халькопирит, второстепенные — марказит, молибденит, магнетит, гематит, галенит, сфалерит, халькозин, борнит, ковеллин, кобальтин. Содержание пирита варьирует в пределах 5-50 %, халькопирита 5-20 %, молибденита - достигает 1 %.

В Столбцовском районе обнаружено медно-никелевое рудо-проявление, приуроченное к небольшой интрузии ультраосновных и основных пород. Главными рудными минералами здесь являются халькопирит и пирротин, второстепенными — пентландит и кубанит. Содержание меди в породах достигает 0,2 - 0,8 %, никеля - 0,2-0,5 %. [81]

1.4. Методы переработки медного сырья

Металлургическое производство базируется на двух главных технологических направлениях – пирометаллургии, т.е. высокотемпературных огневых процессах и гидрометаллургии, т.е. процессах, основанных на использовании химии растворов и электролитов.

Пирометаллургические технологии получения меди, наиболее распространенные в настоящее время, оказываются более затратными в виду высокого расхода энергоресурсов – капитальные затраты по переделам плавки и рафинирования составляют от 3000 до 5000 \$ США на 1 т меди.

Также мировыми сообществами вводятся ограничительные меры, направленные на сокращение выбросов в атмосферу вредных веществ, которые выражены в увеличении штрафов, что также снижает экономическую эффективность таких технологий. Кроме того, содержание некоторых примесей в концентратах делает их переработку пирометаллургическими методами технологически сложной и снижает рентабельность производства. При этом такие ценные компоненты как цинк, кобальт и никель тяжело извлекаются в медеплавильном процессе.

Кроме того сульфидные медные руды являются одним из основных сырьевых источников рения. Извлечение рения основано на его попутном концентрировании при производстве меди. В процессе флотационного обогащения содержание рения в медных концентратах повышается до 15-35 г/т; при этом исходное соотношение изотопов Re сохраняется. Он переходит в медный концентрат на 50-60 % [9, 39].

В дальнейшем при использовании пирометаллургической технологии рений, распределяется в технологии по продуктам передела: 75-80 % в газовую фазу и 20-25 % в штейн. Это приводит к необходимости его извлечения из двух полупродуктов и увеличению его потерь при получении товарной продукции [36, 49].

Гидрометаллургические технологии позволяют селективно выделять примесные и целевые компоненты, что упрощает дальнейшее получение товарных продуктов, при этом наносится меньший урон окружающей среде и повышается извлечение на переделах. Использование гидрометаллургии позволяет выделять цинк, кобальт, никель и рений в раствор с достаточно высокой концентрацией для дальнейшего экономически эффективного получения товарного продукта [76].

Сравнивая две технологии необходимо также отметить, что гидрометаллургические переделы менее восприимчивы к качеству сырья относительно серы и железа в связи с особенностями протекания химических реакций в растворах и образованием комплексных соединений. Что ведет к сокращению числа производственных операций, направленных на контроль состава сырья и вовлечения в переработку необходимых компонентов для сведения материального баланса по железу и сере.

1.4.1. Пирометаллургические технологии

За счет высоких температур, пределы которых для большинства пирометаллургических процессов составляют 800-2000 °С, (а некоторые до 3000 °С), пирометаллургия характеризуется значительно более высокими скоростями физико-химических взаимодействий по сравнению с процессами гидрометаллургии. Этим обуславливается более высокая удельная производительность пирометаллургических аппаратов по сравнению с гидрометаллургическими.

Взвешенная плавка концентратов — наиболее распространенная из всех известных процессов. Она характеризуется высоким извлечением меди, небольшим объемом отходящих газов, возможностью получения элементной серы из металлургических газов и высокими показателями автоматизации процесса.

Наиболее распространенные модификации взвешенной плавки:

- процесс Outokumpu (ПВП);
- кислородно-факельная плавка (КФП);
- КИВЦЭТ.

Процесс Outokumpu требует глубокой сушки концентрата (до влажности 0,1 -0,3 %). Воздушное дутье обогащено кислородом до 75 %. Основные достоинства процесса: использование тепла сжигания сульфидов в вертикальном факеле и высокое извлечение серы в отходящие газы.

Основные недостатки процесса Outokumpu невысокая удельная производительность; высокое содержание цветных металлов в шлаках;

необходимость глубокой сушки исходной шихты и связанный с этим большой пылеунос (10-12 %); высокие температуры отходящих газов; невозможность переработки оборотных материалов и концентратов с изменяющимся содержанием серы.

Отличительной особенностью кислородно-факельной плавки является осуществление ее в печах с горизонтальным факелом на дутье, обогащенном кислородом свыше 96 %. Применение чистого технологического кислорода обеспечивает получение газов с высоким содержанием SO_2 , что удешевляет их переработку на элементную серу и серную кислоту.

Недостатками этого процесса являются: сложная и дорогая подготовка шихты к плавке (глубокая сушка шихты); невозможность переработки оборотных материалов без предварительной подготовки; высокое содержание меди в отвальных шлаках; высокий пылеунос шихты; низкая комплексность использования сырья; высокая температура отходящих газов; невысокая удельная производительность и очень высокие энергетические затраты.

Процесс плавки КИВЦЭТ основан на сочетании принципов взвешенной, циклонной и электротермической плавки. Стадии обжига и плавки, разделение продуктов плавки, обеднение шлаков и при необходимости конденсация паров цинка протекают в одном плавильном агрегате. Достоинствами процесса являются комплексность использования сырья, возможность попутного извлечения цинка, высокое содержание серы в отходящих газах.

Недостатки процесса: сложная и дорогая технология подготовки шихты; высокие энергозатраты; необходимость обогащения дутья кислородом; низкая удельная производительность и высокая температура отходящих газов.

Основные показатели процессов взвешенной плавки по данным источников [56] приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Основные показатели взвешенной плавки

Показатели	ПВП	КФП	КИВЦЭТ
Удельный проплав, т/(м ² ·сут)	24,4	10	5
Извлечение меди, %	96	95	97
Содержание SO ₂ в газах, %	20-50	70	40
Содержание кислорода в дутье, %	62-75	>90	>90
Температура отходящих газов, °С	1300-1400	1300-1500	1300-1500

При осуществлении автогенной **плавки в расплаве** шихтовые материалы тем или иным способом вводят вначале в ванну с уже имеющимся сульфидно-оксидным расплавом, плавят и растворяют в нем. Затем сульфиды, находящиеся в жидком состоянии, окисляются подаваемым в расплав дутьем. Основные достоинства процесса: менее жесткие требования к качеству подготавливаемого сырья; возможность работы на сырье с меняющимся содержанием серы; высокая удельная производительность; малые объемы газа с высоким содержанием серы; низкий пылевынос; возможность работы на шихте влажностью 6-8 %.

Основные недостатки процесса: высокая агрессивность расплавов; наличие кессонированных элементов в расплаве; высокие требования к квалификации обслуживающего персонала.

Модификации процессов плавки в расплаве:

- «Норанда», «Победа»;
- «Мицубиси»;
- Ванюкова (ПЖВ, ПВ);
- Ausmelt.

В основе процессов «Норанда» и «Победа» лежит технология непрерывной плавки медных концентратов до богатого штейна (65-74 % Cu) с возможностью прямого получения черновой меди в горизонтальном поворачивающемся агрегате с боковым дутьем. Основные достоинства процесса: низкая капиталоемкость, простота обслуживания, невысокое содержание кислорода в дутье, возможность переработки кусковых оборотных материалов.

Факторы, снижающие эффективность процесса: невысокое содержание SO₂ в газах, получение богатых по меди шлаков и необходимость их последующего

обеднения, малая степень отгонки сопутствующих ценных элементов, низкая кампания плавильного агрегата.

В отличие от процесса «Норанда» в печи «Победа» перерабатывается концентрат без его предварительной подготовки и сушки, агрегат может перерабатывать крупнокусковые материалы. Конструктивные особенности печи позволяют проводить горячие ремонты фурменного пояса, автоматизировать загрузку шихты и выпуск шлакового расплава. Обогащение дутья кислородом до 28 % позволяет плавить медный концентрат при минимальных инвестиционных затратах на строительство кислородных блоков и систем энергообеспечения в условиях огнеупорной футеровки фурменного пояса. На расход концентрата значительное влияние оказывают влажность шихты, содержание в ней серы, а также содержание меди в перерабатываемом печном штейне. На снижение концентрации диоксида серы в газах этих печей влияют как обогащение дутья кислородом и содержание серы в шихте, так и конструктивные особенности агрегатов, требующие периодического обслуживания горловины, заливки расплавленного штейна и при необходимости загрузки богатых холодных присадок.

Особенность процесса «Мицубиси» заключается том, что операции плавки, обеднения шлаков и конвертирования осуществляются в отдельных печах. При этом расплавы перетекают из одного агрегата в другой непрерывно и самотеком. Все печи стационарны. В плавильную печь через свод введены десять загрузочных вертикальных фурм, через которые вдувают в печь шихтовые материалы. Достоинствами процесса являются: большая удельная производительность, низкое содержание меди в шлаках, высокая кампания печей, получение богатых по сере газов, высокая автоматизация процесса.

Недостатками процесса «Мицубиси» являются: технологическая сложность; необходимость глубокой сушки материалов; необходимость обогащения дутья кислородом; нахождение в агрессивных расплавах кессонированных элементов; высокие капитальные и эксплуатационные расходы.

Характерной особенностью плавки в жидкой ванне является то, что плавление и окисление сульфидов осуществляется в ванне шлака, которая движется в печи не в горизонтальном направлении, как в других известных процессах плавки, а в вертикальном — сверху вниз. В надфурменной зоне осуществляются плавление, растворение тугоплавких составляющих шихты, окисление сульфидов и укрупнение мелких сульфидных частиц. Ниже уровня фурм проходит расслоение штейна и шлака, которые далее выпускаются из печи отдельно через сифонное или шпуровое отверстия. Достоинствами процесса являются невысокое содержание кислорода в дутье, большая удельная производительность, отсутствие жестких требований к шихте по влажности и крупности, высокое содержание серы в отходящих газах, высокая автоматизация процесса.

Недостатками данного способа плавки являются: наличие кессонированных элементов в агрессивном расплаве, высокая температура отходящих газов, получение богатых по меди шлаков, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, невозможность длительного останова печи без выпуска массы.

Основные показатели процессов плавки в расплаве по данным, представленным в работе [56], приведены в таблице 1.3

Таблица 1.3 - Основные показатели плавки в расплаве

Показатели	«Норанда»	Ausmelt	ПЖВ
Удельный проплав, т/(м ² ·сут)	12	50-60	60-80
Извлечение меди, %	95	95	96
Содержание SO ₂ в газах, %	6-7	9-15	30-45
Содержание кислорода в дутье, %	26-28	34-60	75-90
Температура отходящих газов, °С	400-1000	1200-1300	1200-1300

В основе процесса **автогенной шахтной плавки** (АШП) лежит плавление предварительно окускованной шихты в кессонированной шахтной печи. Источником тепла является содержащаяся в шихте сера. По мере плавления шихты расплав собирается ниже области фурм и непрерывно выпускается в

передний горн, где происходит расслаивание штейна и шлака. Шлак из горна удаляется непрерывно, штейн — периодически. Воздух, вдуваемый в печь через фурмы, обогащен кислородом до 26 %. Основные преимущества шахтной плавки: высокая удельная производительность, низкая температура отходящих газов, низкие энергетические затраты, простота процесса, возможность получения высокого содержания серы в газах, получение отвальных шлаков, не требующих дальнейшей переработки, высокая комплексность использования сырья.

Недостатки процесса АШП: необходимость предварительного окускования шихты, значительный пылевынос, трудности герметизации печи, высокая доля ручного труда при обслуживании плавильного агрегата.

Сопоставление основных показателей различных автогенных процессов представлено в таблице 1.4

Таблица 1.4 - Основные показатели автогенных процессов

Показатели	АШП*	Ausmelt	ПЖВ	ПВП
Удельный проплав, т/(м ² ·сут)	60	50-60	60-80	24,4
Извлечение меди, %	98	96	96	96
Содержание SO ₂ в газах, %			30-45	20-50
Содержание кислорода в дутье, %	21-28	34-60	75-90	62-75
Температура отходящих газов, °С	360	1200-1300	1200-1300	1300-1400

* Практика работы печей в режиме АШП на ММСК.

Процесс «Аусмелт». Технология разработана фирмой «Аусмелт» (Австралия), опробована в промышленном масштабе на заводе «Pandemong» (Австралия). В мире работает 21 печь «Аусмелт» (2003 г.) и в настоящее время проводятся работы по проектированию 4 печей. В металлургии меди данную технологию используют на 5 предприятиях, в т.ч. на двух заводах в Китае, двух предприятиях в Зимбабве и на одном в Индии. Ведутся проектные работы для ЗАО «Карабашмедь» (Россия) и завода по переработке вторичного медьсодержащего сырья и отходов в Южной Корее.

Авторы процесса выделяют в агрегате следующие зоны: реакционная у конца фурмы, которая в зависимости от вида дутья может быть окислительной,

восстановительной или нейтральной; поверхность шлака, где осуществляются процессы плавления в окислительных, нейтральных или восстановительных условиях; дно печи, где происходит отстаивание фаз (Me + матт) перед выпуском; пространство над ванной с догоранием углеводородов топлива.

Отмечается простота в управлении печью, т. к. заглабляя или поднимая фурму, можно регулировать интенсивность барботажа расплава. При поднятии фурмы металлическая или штейновая фаза коллектируется для выпуска. Процесс может быть прерван, чтобы позволить расплаву отстояться или с целью вывода продуктов плавки. К достоинству технологии относят также и то, что печь может быть остановлена или находиться на горячем холостом ходу в течение длительного периода и возможность ее оперативного разогрева.

Преимуществам технологии «Аусмелт» по сравнению с традиционным периодическим конвертированием в горизонтальных конвертерах, подтвержденные заводской практикой, являются:

- простота конструкции и легкость управления процессом;
- высокая степень использования кислорода дутья (>90 %);
- низкое содержание примесей и серы в черновой меди (<0,1 %);
- высокое прямое извлечение меди в черновую медь (>90 %);
- эффективная утилизация серы;
- отсутствует сушка концентрата;
- минимальные потери тепла, что позволяет перерабатывать низкосернистые концентраты и прочие техногенные отходы.

Короткий срок ввода печей в эксплуатацию, сравнительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты выгодно дополняют вышеперечисленные технологические преимущества процесса. [1]

1.4.2. Гидрометаллургические методы

Одним из современных направлений развития металлургии цветных и благородных металлов является широкое использование гидрометаллургических

процессов. Для последних десятилетий характерно сильное расширение сферы применения гидрометаллургических процессов, что обусловлено целым рядом их преимуществ:

1. Обеспечение избирательного извлечения металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в несложной аппаратуре при низких температурах;
2. Обеспечение комплексной переработки сырья с высоким извлечением всех ценных составляющих;
3. Высокая экономическая эффективность и рентабельность;
4. Резкое сокращение загрязнения атмосферы вредными сбросами, улучшение условий труда;

Начиная с 1970-х гг разработано и внедрено в промышленность большое число гидрометаллургических методов переработки сульфидов меди. Необходимость поиска альтернативных пирометаллургическому [81, 89] способов переработки медьсодержащего сырья возникла вследствие ряда причин [71, 72], в их числе:

- высокие капитальные затраты на пирометаллургический передел, в том числе на системы очистки отходящих газов [99];
- гидрометаллургические методы позволяют вовлекать в переработку концентраты с меньшим содержанием меди, увеличивая сквозное извлечение металла;
- гидрометаллургические процессы легко интегрируются в существующие мощности на заводах, перерабатывающих окисленное сырье по технологии кучное выщелачивание - жидкостная экстракция (SX) - электроэкстракция (EW). Серная кислота, получаемая на гидрометаллургическом переделе, может быть использована для выщелачивания меди из вторичных руд.

Наличие указанных причин дало толчок развитию большого числа гидрометаллургических технологий переработки сульфидных медных руд [71, 95]. Эти технологии можно разделить на две большие группы хлоридные и

сульфатные. Последние, в свою очередь, делятся на атмосферные, автоклавные и бактериальные.

Наиболее распространенными минералами меди являются халькозин и халькопирит. Халькозин, в отличие от халькопирита [73, 74] относительно легко выщелачивается в растворе сульфата железа (III). Для окисления халькопирита применяют: высокие температуру (200°C и выше), давление кислорода, окислительно-восстановительный потенциал, добавки катализатора окисления (например, нитрата или нитрита), тонкое измельчение, добавки галогенидов (главным образом хлорида), использование бактерий (термофилов).

Указанные способы (один или несколько вместе) являются основой ряда технологий гидрометаллургической переработки медного сырья.

В таблице 1.5 приведен список коммерчески реализованных либо активно развиваемых автоклавных технологий получения меди [59, 63-71, 72,81, 87-91, 95-98, 102].

Начиная с середины 1980-х гг. было коммерчески реализовано минимум 8 медных автоклавных проектов. Этому в значительной степени способствовало активное коммерческое внедрение и опробование автоклавных процессов в производстве золота [57] и цинка [58].

Помимо действующих или действовавших промышленных предприятий на данный момент большое число гидрометаллургических технологий переработки медного сырья находится на различных стадиях проработки, начиная от лабораторных и пилотных испытаний и заканчивая стадией технико-экономической оценки (ТЭО) и строительства завода.

Низкотемпературное окисление

Примером низкотемпературного автоклавного процесса (LT POX) является технология завода Mt Gordon (Австралия, Квинсленд). Медь в руде Mt Gordon содержалась главным образом а халькозине.

Автоклавное окисление руды, измельченной до 75 мкм, проводили при температуре 90°C, общем давлении 8·10⁵ Па продолжительностью ~ 60 мин. За

Таблица 1.5 - Автоклавные процессы переработки медьсодержащего сырья

Технология	Название проекта	Компания	Стадия реализации проекта	Год пуска (Остановки)	Производительность по меди тыс.т/год	Характеристики процесса				
						t°C	P(O ₂)	Крупность материала, мм	Используемое сырье	Основные Минералы
NSC	Sunshine mining project	США	Промышленное внедрение	1984 (1995)		125-155		D ₉₅ =10	Концентрат	Халькозин
LT POX	Mt Gordon	Western	То же	1998 (2003)	50	90	0	D ₁₀₀ =75	Руда	Халькозин
		Австралия								
COSAC	Chambishi	Замбия	--	2001					Fe-Cu Со-сплав	
HT POX	Bagdad	Freeport-	--	2003	15,7	225	7		Концентрат	Халькопирит
		McMoRan,								
		США								
HT POX	Sepon	MMG Limited, Лаос	--	2005	90	220	8		-	Халькозин, пирит
HT POX	Kansanshi	First Quantum	--	2007	70	220	9		-	Халькопирит
		Замбия								
MT/HT POX	Morenci	Freeport-	--	2007 (2009)	75	160-210		D ₈₀ =7	-	-
		McMoRa								
		США								

это время халькозин окислялся практически полностью, а пирит на 2-3 %. Для окисления халькопирита необходимо сверхтонкое измельчение. После автоклавного окисления проводили атмосферное выщелачивание для дополнительного растворения меди. Полученный медный раствор перерабатывали по стандартной схеме SX - EW. Производительность по катодной меди, соответствующей классу А Лондонской биржи металлов, составляла 50 тыс. т/год. Автоклавный завод был закрыт в 2004 г. в связи со сменой типа сырья и собственника месторождения.

Высокотемпературное окисление

Высокотемпературный процесс (НТ РОХ) применяли на заводах Bagdad и Mogenci (США), Sepon (Лаос) и Kansanshi (Замбия) для окисления халькопирита и пирита. Условия НТ РОХ (температура от 200-225 °С и избыточное давление кислорода до 106 Па) позволяют окислить всю сульфидную серу до сульфатной, а железо - до степени окисления +3. Преимуществом технологии является возможность использования получаемых кислых автоклавных растворов для атмосферного или кучного выщелачивания менее упорных медных минералов. Дополнительно пар получаемый при охлаждении (самоиспарении) автоклавной пульпы, может быть утилизирован для поддержания высокой температуры в ходе атмосферного выщелачивания.

Высокотемпературное автоклавное окисление изначально было применено для переработки комплексных руд и получения меди, никеля и кобальта в США в 1950-х гг. [72]. Кроме того, с середины 1980-х гг. его широко применяют в золотодобывающей промышленности [98]. Для переработки медного сырья процесс вновь был применен также в США - на заводе Bagdad компании Phelps Dodge (с 2007 г. - Freeport (с 2007 г report McMoRan))

На заводе Bagdad [87] выщелачивание меди из халькопиритного концентрата производят в автоклаве при температуре 225°С и избыточном давлении кислорода 7·105 Па. После самоиспарения, охлаждения и противоточной промывки сгущенный продукт нейтрализуют известью, при

наличии благородных металлов он может быть отправлен на цианирование. Медный раствор (верхний слив сгустителей) объединяют с раствором, поступающим с кучного выщелачивания, и далее перерабатывают по стандартной схеме SX – EW. Производство катодной меди здесь составляет 15,7 тыс т/год [102].

Значительным преимуществом технологии завода Bagdad является использование серной кислоты, образовавшейся в ходе автоклавного окисления (в количестве -130 т/день), в качестве рафината после экстракции на кучном выщелачивании.

Технология, аналогичная примененной на заводе Bagdad, была внедрена в 2007 г. на заводе Morenci [88]. Первоначально автоклавное окисление проводили при температуре 160°C, что требовало ультратонкого измельчения халькопиритного концентрата ($D_{80} = 7$ мкм). Такая температура обеспечивала перевод значительной части сульфидной серы в элементную. Выход серной кислоты на автоклавном переделе был значительно ниже, чем при НТ РОХ, но при этом оставался достаточным для обеспечения нужд кучного выщелачивания. В дальнейшем в связи с увеличением объема перерабатываемых окисленных и вторичных сульфидных руд температура автоклавного окисления была повышена до 210 °С, чтобы привести выход кислоты в соответствие с ее увеличившимся потреблением на кучном выщелачивании.

Особенностью технологии Morenci являлась «прямая» электроэкстракция большей части автоклавного раствора для получения медных катодов, минуя стадию жидкостной экстракции [96]. Производительность завода по медным катодам составляла 75 тыс. т/год [75]. Завод закрыт на реконструкцию в 2009 г.

Serop. Основной медьсодержащий минерал в руде месторождения Serop — халькозин, в значительном количестве присутствует пирит.

Технология завода предусматривает атмосферное выщелачивание меди из измельченной руды кислым раствором сульфата железа (III) [63,64].

Пульпу после атмосферного выщелачивания отмывают в сгустителях в две стадии: сначала рафинатом, затем — водой. Сгущенная промытая пульпа

поступает на флотационное выделение оставшегося в руде пирита, остатков медных минералов и образовавшейся в ходе выщелачивания элементарной серы. Полученный концентрат окисляют в автоклаве при 220 °С и избыточном давлении кислорода 8·10⁵ Па. Образующегося в процессе окисления железа (II) гидролизуются и автоклаве с образованием основного сульфата железа. Преимущественное образование основного сульфата (по сравнению с альтернативным продуктом гидролиза - гематитом) достигается за счет поддержания кислотности автоклавного раствора на уровне >65 г/л. Это обеспечивается путем подачи кислого рафината в автоклав для охлаждения пульпы. После выгрузки пульпы из автоклава и ее охлаждения до температуры <100°С основной сульфат железа вновь растворяется с образованием сульфата железа (II). Полученный сернокислый раствор железа (II) поступает на атмосферное выщелачивание меди.

Дополнительными преимуществами автоклавной технологии Seron являются выщелачивание меди из упорных сульфидов, не окисляющихся в атмосферных условиях, а также утилизация автоклавного тепла для поддержания высокой температуры атмосферного выщелачивания (80 °С).

Kansanshi. Технологическая схема завода Kansanshi отличается сложностью и разветвленностью [66, 91], что обусловлено комплексным составом руды. На переработку поступают руды трех различных типов: сульфидная, окисленная и смешанного состава. Сульфидная и смешанная руды поступают каждая на свой передел флотационного обогащения. Полученные концентраты содержащие халькопирит, частично отправляют на плавильный завод, частично — на автоклавное окисление при температуре 220 °С и избыточном давлении кислорода до 9·10⁵ Па. Кислотность автоклавной пульпы контролируют по аналогии с заводом Seron для преимущественного получения необходимого количества растворимого в атмосферных условиях основного сульфата железа (II). Пульпу после окисления охлаждают направляют на атмосферное выщелачивание окисленной руды. Автоклавный кек поступает на цианирование для извлечения золота.

Насыщенный медный раствор после атмосферного выщелачивания перерабатывают по стандартной схеме SX - EW. Автоклавный передел обеспечивает производство -70 тыс. т товарной меди в год.

Окисление с добавкой катализатора

Примером процессов окисления сульфидов с добавкой катализатора является технология NSC (Nitrogen Species Catalyzed), реализованная в промышленном масштабе на заводе Sunshine [59, 60, 95].

Сырьем для автоклавной переработки на заводе являлся тонкоизмельченный ($D = 10$ мкм) медно-серебряный концентрат. Окисление концентрата проводили при температуре до $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ и избыточном давлении кислорода $6,2 \cdot 10^5$ Па в автоклаве периодического действия. Катализатором процесса выступал нитрит натрия (2 г/л NaNO_2), реагирующий в кислом растворе с образованием иона NO^+ . Пара NO^+/NO обеспечивает высокий окислительный потенциал в автоклавной пульпе, достаточный для окисления сульфидов.

Серебро и медь в ходе окисления переходили в раствор. Затем серебро осаждали путем добавки хлорида натрия. Хлорид серебра поступал на восстановление металла и его электрорафинирование. Медь из полученного раствора извлекали по схеме SX - EW после нейтрализации избытка кислоты.

Завод Sunshine функционировал с 1984 по 1995 г и был закрыт в связи с истощением запасов серебра.

Окисление с добавкой хлорида

Технология CESL (Cominco Engineering Services Limited) [69, 83] основана на автоклавном окислении медьсодержащих концентратов, измельченных до крупности $D_{95} = 45$ мкм, при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и избыточном давлении кислорода $(9-10) \cdot 10^5$ Па.

Хлорид в данном процессе катализирует реакции окисления сульфидов, препятствуя смачиванию их расплавленной элементной серой и образованию серо-сульфидных конгломератов. Концентрацию хлорида в автоклавном растворе

поддерживают на уровне 10-12 г/л. Медь в процессе окисления переходит в форму основного сульфата, железо - в гематит, сера окисляется до элементарного состояния.

После фильтрации кек отправляют на вторую стадию выщелачивания - атмосферную. Остаток атмосферного выщелачивания отделяют от раствора. Насыщенные медные растворы после автоклавного и атмосферного выщелачивания направляют на получение меди способом SX - EW.

Процесс CESL был реализован в 2008-2009 гг. на демонстрационной установке Usina Hidro Carajas компании Vale. Производительность установки составляла 10 тыс. т катодной меди в год.

Процесс Platsol, как и CESL, подразумевает автоклавное окисление сульфидного сырья в присутствии хлорид-ионов (5-10 г/л) [69, 77, 78]. Отличие Platsol заключается в том, что окисление проводят при температуре 220 °С и избыточном давлении кислорода 7·10⁵ Па. В таких условиях происходит не только окисление сульфидов, но и растворение металлов платиновой группы и золота с образованием хлоридных комплексов.

Пульпу после автоклавного окисления охлаждают и направляют на разделение твердой и жидкой фаз в сгустителе. Сгущенную пульпу делят на две части, четверть фильтруют, кек промывают и отправляют в хвостохранилище; оставшуюся часть объединяют с питанием автоклава для максимизации извлечения металлов.

Золото и металлы платиновой группы выделяют из автоклавного раствора путем восстановления и соосаждения с сульфидом меди(II). Осадок отделяют на фильтре и промывают. Возможно также сорбционное извлечение этих металлов из раствора.

После этого раствор нейтрализуют и направляют на переработку по технологии SX - EW для получения меди. Затем рафинат опять нейтрализуют, очищают от железа и меди и направляют на выделение никеля и кобальта либо в виде смешанного гидроксида путем добавки оксида магния, либо путем жидкостной экстракции кобальта и последующего осаждения гидроксида никеля.

Очевидным преимуществом процесса Platsol является возможность извлечения в раствор широкого спектра металлов (цветных, платиновой группы, золота и серебра). В связи с этим технология была адаптирована компанией SGS Mineral Services для производства металлов из полиметаллического сырья на заводе NorthMet. Планируемая производительность по товарной меди составляет 33 тыс т/год.

Аммиачное автоклавное выщелачивание

Наибольшее количество меди производимой гидрометаллургическим способом основано на сернокислотном и аммиачном выщелачивании. При этом последнее характеризуется низкой агрессивностью и высокой избирательностью по отношению к железу и другим компонентам пустой породы. Кроме того аммиак может быть регенерирован, что делает этот способ предпочтительнее для создания высокоэффективной технологии. [61, 79, 82, 85, 92, 94, 100]

Одним из наиболее эффективных примеров аммиачного выщелачивания является процесс, разработанный компанией Anaconda Arbiter. [23] По данной технологии медные концентраты выщелачивают в растворе аммиака при низком давлении (абсолютное парциальное давление кислорода 34,5 кПа) и режиме перемешивания (600 об/мин) позволяющего обеспечить оптимальное (достаточно высокое) сульфитное число. В дальнейшем раствор подвергают экстракции, а нерастворимый остаток флотируют с выделением не растворившейся меди, которую направляют на пирометаллургическую переработку. Сера содержащаяся в концентрате переходит в сульфат аммония, из которого можно осуществить регенерацию аммиака или сбывать в качестве попутной продукции [39, 49, 50, 98].

Канадской фирмой «Шерритт Гордон» в полупромышленном масштабе испытана аммиачная технология переработки халькопиритного концентрата или сульфидного кека. Выщелачивание концентрата вели при температуре 370 К и давлении воздуха 0,7 МПа в горизонтальном автоклаве. По истечению 12 часов в раствор извлекали, %: 98 Cu; 90 Co; 92 Ni. Далее медь осаждали водородом в

автоклаве при давлении 2,1 МПа, отработанный раствор поступал на производство сульфата аммония (Рисунок 1.9). [34]

Возможности автоклавного аммиачного выщелачивания проверяли для переработки полиметаллического концентрата [6]. Изучали влияние давления кислорода (0,3 – 0,7 МПа), продолжительности 2-4 ч, температуры (365 ± 5 К), состав исходного раствора ($100 \text{ г/дм}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \frac{\text{NH}_3}{\text{Cu}+\text{Zn}} = 16$) принят неизменным. При $P_{\text{O}_2} = 0,3$ МПа через 4 ч в раствор извлекали до 88 % Cu и 67 % Zn. Поскольку заметная часть минералов меди и цинка находилась в сростках с пиритом и блеклыми рудами, оказалось результативным предварительное доизмельчение концентрата до 63 мкм. После чего, через 2 ч, извлечение меди возросло до 93-94 %, а цинка до 80 %. Увеличение P_{O_2} до 0,7 МПа и температуры до 380 К несущественно повлияло на извлечение меди и цинка, зато значительно возрос переход серебра в раствор и достиг 40 %. Сурьма, свинец, висмут в растворе не обнаружены.

Из рассмотренных вариантов автоклавного вскрытия наибольший интерес представляет аммиачный метод выщелачивания, как наиболее эффективный применительно к переработке сульфидных медных полиметаллических концентратов, позволяющий осуществить селективное разделение меди и цинка в процессе автоклавной переработки в одном аппарате за один технологический процесс; данная технология характеризуется малой материало- и энергоемкостью.

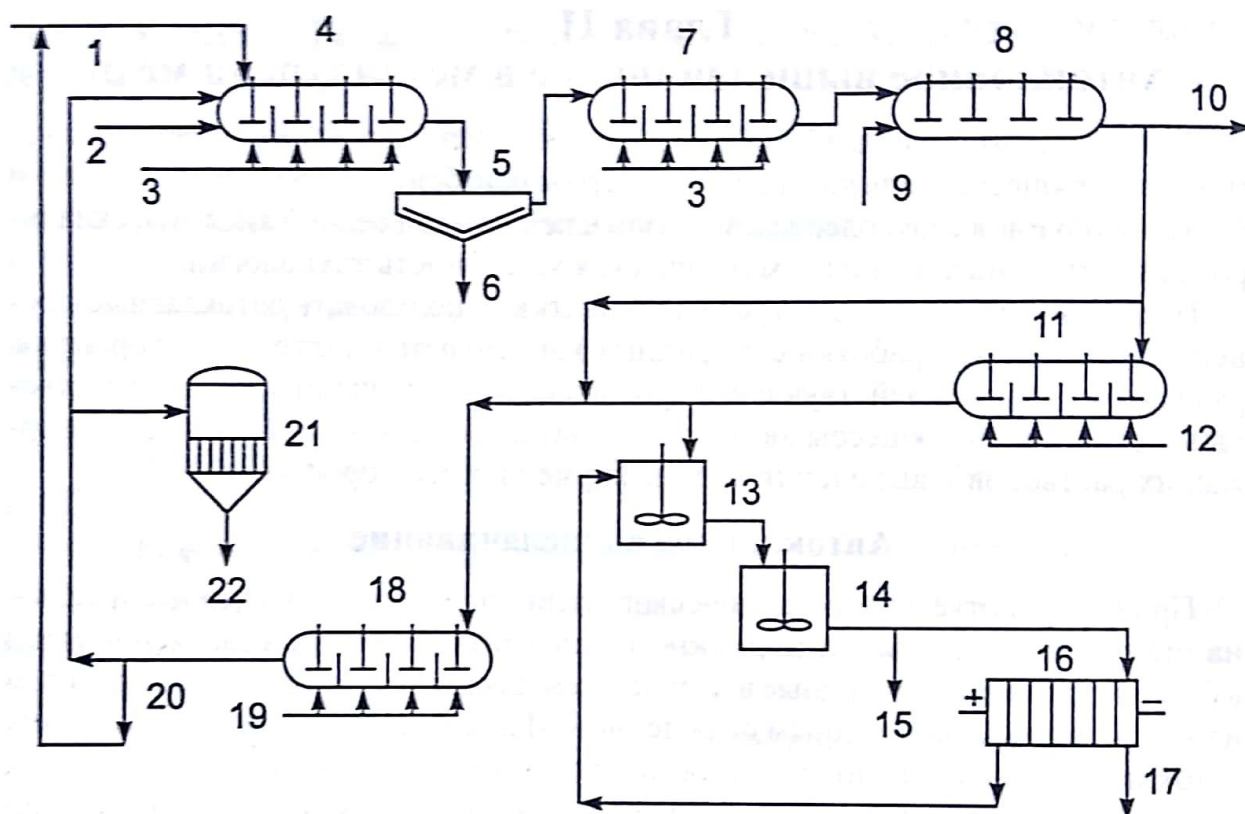


Рисунок 1.9 - Принципиальная схема компании «Шерритт Гордон» (Канада) для автоклавной аммиачной переработки медных концентратов.

1-медный концентрат; 2-аммиачный раствор; 3-сжатый воздух; 4-автоклав для выщелачивания; 5-сгуститель; 6-остаток на выщелачивание; 7-автоклав для оксигидролиза; 8-автоклав для осаждения меди; 9-водород; 10-порошок меди; 11-автоклав для осаждения карбонатов; 12-диоксид углерода; 13-реактор для растворения карбонатного осадка; 14-реакторы для очистки раствора; 15- кеки; 16-ванны для электроэкстракции цинка; 17-катоды цинковые; 18-автоклав для осаждения сульфидов металлов; 19-сероводород; 20-сульфидный кек; 21-кристаллизатор; 22-сульфат аммония.

1.5. Краткая геолого-минералогическая характеристика месторождений медистых песчаников

Пластовые рудные тела вкрапленных и прожилково-вкрапленных халькозин-борнитовых и халькопиритовых руд залегают в алевролитах, глинистых сланцах и мергелях (месторождения Германии, Польши, Заира, Замбии) и в песчаниках (Заир, Замбия; Джекказган и Удокан в Советском союзе). В пестроцветных осадочных толщах оруденение приурочено к серым песчаникам. Продуктивные осадочные толщи мощностью от нескольких сот метров до 1–2 км

сложены обычно в синклиналильные складки. Возраст вмещающих пород различный: от протерозоя до неогена. Крупные промышленные месторождения известны главным образом в докембрийских, каменноугольных и пермских отложениях.

Пласто-, ленто- и линзообразные рудные тела залегают согласно с вмещающими породами. Оруденение чаще всего многоярусное. Так, на Джекказганском месторождении в девяти рудоносных горизонтах насчитывается 26 рудных пачек (рисунок 1.10). Протяженность отдельных рудных тел достигает нескольких километров при мощности от 1 до 20 м и более. Самые крупные рудные тела достигают иногда огромных размеров (площадь – несколько квадратных километров, мощность – несколько десятков метров).

Пластовые рудные тела сопровождаются жильными и жиллообразными телами, приуроченными к разрывным нарушениям.

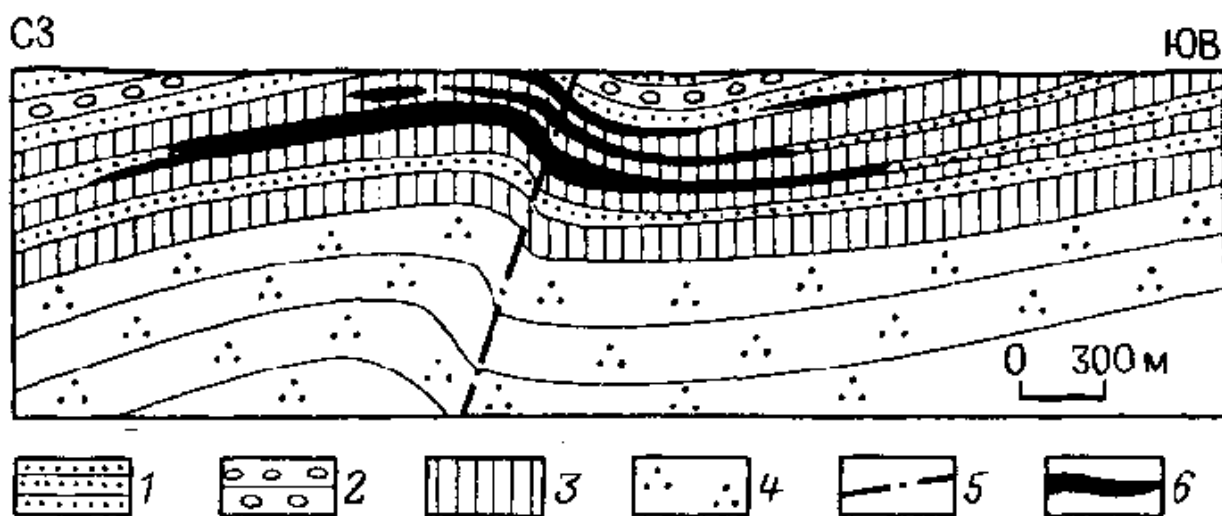


Рисунок 1.10 - Схематический разрез Джекказганского месторождения
1 – рудоносные слои серых песчаников; 2 – конгломераты; 3 – песчаники; 4 – известняки, мергели, песчаники; 5 – разрывные нарушения; 6 – рудные залежи

Особенностью химического состава медистых песчаников являются низкие содержания серы и железа при высокой насыщенности медью. В таблице 1.6 приводится химический состав медистых песчаников двух крупнейших месторождений России.

Таблица 1.6 – Химический состав медистых песчаников без учета меди [37].

Месторождение	Характеристика пробы	Содержание компонентов, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Pb	Zn
Джезказган	Серый среднезернистый песчаник с вкрапленностью халькопирита	71,5	15,5	4	1,6	2,5	0,26	0,05	0,04
	То же, с вкрапленностью халькопирита и борнита	72,8	11,2	3,2	5,3	1,8	0,28	0,05	0,06
	То же, с вкрапленностью халькопирита	75,3	12,6	4,4	3,7	1,7	0,59	0,06	0,07
Удокан	Кварцитовидный песчаник с вкрапленностью борнита и халькозина	64,5	11,4	6,3	2,2	1	0,7	0,04	–
	То же, с вкрапленностью халькопирита	67,8	10,6	3,6	4,8	-	1,5	Сл.	-
	Сульфидная халькозин-борнитовая руда	66,8	11	5,3	2,1	0,7	1,1	Сл.	-
	Окисленная руда	69,9	12	3,2	1,6	1,1	0,3	Сл.	-

В качестве попутных компонентов в медистых песчаниках различных месторождений присутствуют свинец, олово, кобальт, никель, титан. Из них практическую ценность могут иметь свинец и цинк, минералы, которых попутно извлекаются из руды при обогащении.

Медистые песчаники в большинстве случаев представляют собой плотные кварцитовидные и карбонатные породы с более или менее выраженной слоистостью. В состав их входят кварц, полевые шпаты, карбонаты и другие в различных количественных соотношениях по разным месторождениям. Из

второстепенных минералов встречаются магнетит, ильменит, гематит, циркон, апатит, турмалин, сфен, эпидот, слюды. Зернистость пород неравномерная, размеры зерен от сотых долей миллиметров до 0,5 мм. Цемент песчаников – кварцевый, глинистый, слюдистый (серицитовый), в оруденелых участках – рудный.

Роль различных сульфидов в медной минерализации различна. В ряде месторождений (Джезказган, Успенское, Сев. Родезия) главными рудообразующими минералами являются халькопирит и борнит, в типично осадочных (Лена, Донбасс, Наукат и др.) основным является халькозин, в рудах Удокана преобладают борнит и халькозин, ассоциирующие с магнетитом, а халькопирит занимает второстепенное положение и сопровождается пиритом. Распространенность первичных рудных минералов в медистых песчаниках разных месторождений приводится в таблице 1.7 [38, 46].

Халькопирит образует вкрапленность зерен неправильной формы, замещая цемент песчаников и частично породообразующие минералы. В халькопиритовых разновидностях медных руд наблюдаются гнездообразные и прожилковидные скопления его до сплошных полей. Наиболее тесно халькопирит ассоциируется с борнитом. Часто они образуют структуру распада твердого раствора.

Борнит – один из главных рудных минералов в медистых песчаниках. Формы его выделений аналогичны описанным для халькопирита. В процессах изменения борнит обычно замещается халькозином с образованием каемок и графических структур, нередко сам частично развивается за счет халькопирита. В этом случае вокруг агрегата борнита возникают каемки гидроокислов железа.

Халькозин в ряде месторождений является основным рудным минералом медистых песчаников. Обычно он представлен гипогенной и гипергенной разновидностями в ассоциации с борнитом: первая в структуре «взаимных границ», вторая – в структурах замещения. Формы его вкрапленности также обусловлены замещением цемента песчаников, но часто вместе с борнитом они образуют и сплошные поля сульфидов.

Таблица 1.7 - Распространенность рудных минералов в медистых песчаниках различных месторождений

Минералы	Месторождения					
	Удокан	Джезказган	Успенское	Мангышлакское	Минусинская группа	Северная Родезия
Халькопирит	×	+	+	×	×	+
Борнит	+	+	+	×	×	+
Халькозин	+	+	+	+	+	+
Ковеллин	P	×	P	×	P	P
Блеклая руда		×	×	×		
Галенит	M	×	P	P		×
Сфалерит	M	×	M	M		P
Молибденит	M					
Пирит	×	×	×	P	P	P
Марказит		×			×	
Магнетит	+	M				
Гематит	×			×	×	

+ - основные рудообразующие минералы; × - значительно распространенные на отдельных участках месторождений; P – редкие минералы; M – имеющие значение минералогических находок

Ковеллин обычно развивается по халькозину в виде пластинок или пламевидных выделений.

Для всех сульфидов характерно, что в виде рассеянной вкрапленности зерна их могут иметь размеры в тысячные и сотые доли миллиметра.

В зоне окисления распространены малахит, азурит, хризоколла, на некоторых месторождениях – брошантит, атакамит. В окисленных рудах эти

минералы находятся в тесной ассоциации друг с другом. Некоторые их свойства приведены в таблице 1.8. При больших содержаниях в руде эти минералы могут иметь промышленную ценность, особенно карбонаты меди и брошантит.

Таблица 1.8 - Сравнительная характеристика главных минералов меди зоны окисления медистых песчаников

Свойства	Брошантит	Малахит	Хризоколла
Химическая формула	$\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$	$\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Содержание меди (теоретически), %	56	57,5	35,5(n = 2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	—
Облик кристаллов и характер агрегатов	Призматический до игольчатого, таблитчатый. Агрегаты волокнистого строения или в виде корок друзовидных и сплошных, плотных, стекловидных	Кристаллы очень редки, призматические до игольчатых. Агрегаты пучковидные, розетковидные. Обычно в сплошных плотных массах радиально-лучистого или или концентрически-зонального строения с почковидной поверхностью, натечные формы	Почковидные массы, корки, иногда волокнистого строения или стекловидного и опалоподобного, коллоидноаморфного
Излом	Неровный	На сплошных плотных образованиях полураковистый до неровного	Неровный или раковистый

Свойства	Брошантит	Малахит	Хризоколла
Цвет	Ярко-зеленый до черно-зеленого	Изумрудно-зеленый до черновато-зеленого, светло-зеленый	Голубой, голубовато-зеленый, синий до черного
Блеск	Стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый	У кристаллов стеклянный до алмазного, у волокнистых разностей шелковистый, часто тусклый, землистый	Матовый или стеклянный
Прозрачность	Прозрачный до просвечивающего	Просвечивает до непрозрачного	Мелкие зерна полупрозрачны до непрозрачных
Черта	Бледно-зеленая	Бледно-зеленая	Зеленовато-белая
Твердость	3,5–4	3,5–4	2,4–3
Удельный вес	3,8–3,9	3,6–4,1	2,0–2,2, иногда до 3
Плеохроизм	Слабый в синеватозеленых тонах	От почти бесцветного до желтовато-зеленого и темно-зеленого	—
Отношение к растворителям	Растворяется в кислотах	Растворяется в соляной и азотной кислотах с выделением пузырьков газа	В соляной кислоте растворяется без шипения, образуя гель или порошок кремнезема

1.6. Технология обогащения медистых песчаников на Жезказганской обогатительной фабрике

Жезказганский горно-металлургический комбинат им. К. И. Сатпаева (ЖГМК) — казахстанское предприятие цветной металлургии. Расположен в городе Жезказган Карагандинской области. До 1995 года АО «Жезказганцветмет» входит в состав корпорации «Казахмыс».

Технологическая схема Жезказганской фабрики №1 (Рисунок 1.11) [16], включавшая трехстадийное дробление до крупности 10-0 мм с замкнутым циклом в третьей стадии, никогда не была осуществлена в полной мере, и никогда не были по ней получены проектные показатели — содержание меди в концентрате 25 % и извлечение 94 % при содержании меди в руде 2 %. Главная причина такого результата — малое количество дробилок.

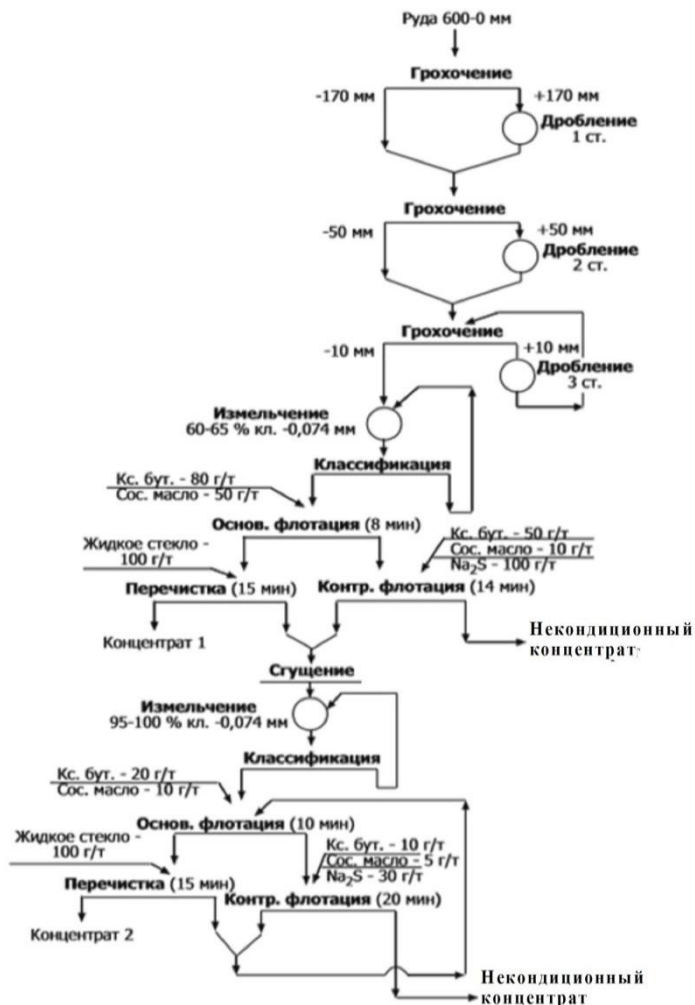


Рисунок 1.11 – Технологическая схема обогащения медистых песчаников Жезказганской фабрики №1

Некондиционный медный концентрат с содержанием меди – 5-12 % выводимый из схемы обогащения как отход, по сути своей является перспективным техногенным сырьем. Ежегодно Жезказганская обогатительная фабрика складировывает 400 000 тонн нетоварного медного концентрата, переработка которого традиционными пирометаллургическими методами нерентабельна в виду достаточно низкого содержания цветных металлов. Однако, создание технологии с применением гидрометаллургических способов переработки позволит селективно извлечь медь, серебро и рений тем самым повысить рентабельность и сократить количество отходов, которые на данный момент занимают огромные площади.

1.7. Постановка задачи исследования

Анализируя имеющиеся промышленные данные по переработке отечественных медистых песчаников можно сделать вывод, что реконструкция фабрик с внедрением более совершенных методов рудоподготовки, изменением технологических схем флотации, использование новых типов флотореагентов, способствуют росту извлечения целевых металлов и повышению качества селективных концентратов в незначительных пределах.

Получаемые некондиционные медные концентраты, содержащие 5-15 % меди, имеют низкую рыночную стоимость и их дальнейшая пирометаллургическая переработка на черновую медь сопровождается высокими затратами и безвозвратными потерями цветных металлов, а с учетом динамики мировых цен на конечную продукцию минерально-сырьевого комплекса освоение многих месторождений колчеданных руд с использованием имеющихся в арсенале традиционных технологий в ближайшей перспективе может оказаться нерентабельным [23].

Актуальным направлением совершенствования существующих технологий переработки низкокачественных медных концентратов, наряду с максимальным использованием возможностей, связанных с обогатительным циклом, является ее

модернизация с применением гидрометаллургических процессов, в частности автоклавного кондиционирования [21, 24].

В соответствии с этим в качестве основных направлений диссертационных исследований выбраны:

1. Изучение вещественного состава некондиционного медного концентрата;
2. Термодинамический анализ взаимодействия сульфидных и ферритных компонентов концентрата в разнообразных средах и подбор оптимальных реагентов для вскрытия концентрата;
3. Определение оптимального режима проведения выщелачивания и основных кинетических характеристик процесса автоклавного аммиачного выщелачивания медных концентратов с низким содержанием ценного компонента;
4. Разработка метода выделения меди при переработке аммиачных растворов автоклавного выщелачивания;
5. Разработка технологии извлечения меди и серебра из низкокачественного медного концентрата, обеспечивающей получение высококачественного медного концентрата удовлетворяющего требованиям электролизного производства;
6. Предварительная экономическая оценка технологии аммиачного автоклавного выщелачивания низкокачественного медного концентрата полученного путем обогащения медистых песчаников.

ГЛАВА 2 АММИАЧНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВСКРЫТИЕ НЕКОНДИЦИОННОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

2.1. Определение вещественного состава концентрата

Химический состав пробы концентрата Жезказганского месторождения приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходного концентрата ЖОФ

Шифр концентрата	Содержание, %						
	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Ag, г/т	Re, г/т
ЖК-0/1	5,14	1,32	1,01	5,2	6,3	83,9	3,5

Минеральный состав руд Жезказганского месторождения сравнительно прост. Основная масса меди сконцентрирована в трех широко распространенных минералах - халькопирите, борните и халькозине. Для руды Жезказганского месторождения характерно присутствие свинца, цинка, серебра и рения.

Свинцовая минерализация представлена галенитом, а цинковая - сфалеритом. Серебро присутствует в рудах в виде самостоятельных минералов (в том числе и самородное серебро) или же входит в виде изоморфной примеси в решетки сульфидов. Сереброносность возрастает в следующем ряду минералов: галенит - халькопирит - борнит – халькозин (Рисунок 2.1).

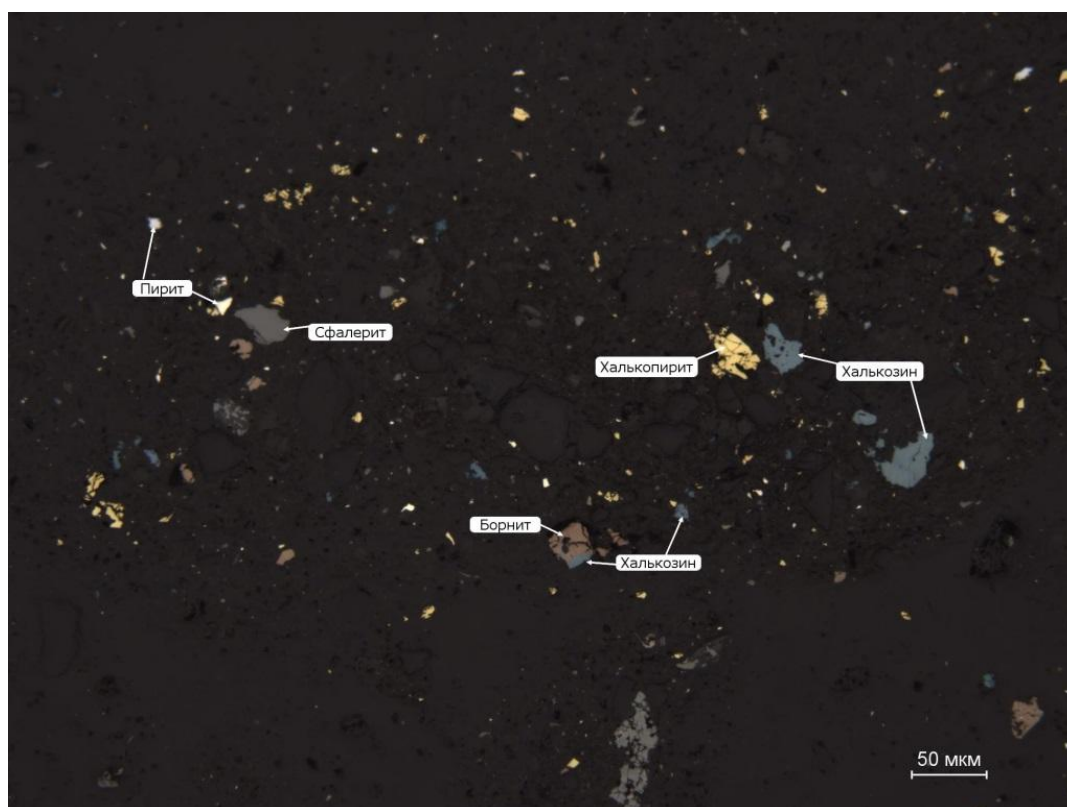


Рисунок 2.1 - Характерные сростки сульфидных минералов в пробе ЖК-0/1. Аншлиф.
Отраженный свет, николи

Рений связан с сульфидами меди, максимальные его содержания установлены в борните. На месторождении открыт новый, собственно рениевый минерал джезказганит. Джезказганское месторождение является крупнейшим источником рения.

На основании проведенных ранее исследований НИЦИТ ТОО «КазГидроМедь» [26-29, 84] установлено, что для некондиционных медных концентратов, полученных при обогащении забалансовых руд Жезказганского месторождения характерно следующее распределение меди по минеральным составляющим, %: халькозин - 50, борнит – 40, халькопирит – 10.

Таким образом, на основании данных химического анализа и результатов по рентгенофазовому исследованию ТОО «КазГидроМедь» рассчитаны рациональные составы проб концентратов ЖОФ, представленные в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Рациональный состав медного концентрата ЖОФ (проба ЖК-0/1)

Минералы	Содержание, %						Итого	
	Cu	Fe	Zn	Pb	S	Порода	Кг	%
Cu ₂ S	2,6				0,6		3,2	3,2
Cu ₅ FeS ₄	2,1	0,4			0,8		3,2	3,2
CuFeS ₂	0,51	0,450			0,51		1,5	1,5
ZnS			1,32		0,6		2,0	2,0
PbS				1,01	0,2		1,2	1,2
FeS ₂		4,4			5,0		9,4	9,4
Порода						79,5	79,5	79,5
Итого	5,14	5,20	1,32	1,01	6,3	79,5	100	100,0

Анализ гранулометрического состава исходного сырья выполнялся методом лазерного микроанализа с помощью лазерного анализатора Microsizer 201С, который позволяет определять распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,2 до 600 мкм. В схеме данного прибора излучение лазера с помощью длиннофокусной линзы фокусируется в плоскости детектора. Сходящийся пучок лучей пропускается через плоскопараллельную кювету с образцом, расположенную на некотором расстоянии L от детектора. Поскольку исследуемые частицы склонны к агломерации и достаточно быстро оседают, для получения достоверных результатов суспензию частиц диспергируют с помощью ультразвукового излучения и непрерывно прокачивают через кювету. За время эксперимента все частицы исследуемой суспензии многократно проходят через световой пучок, что обеспечивает высокую степень усреднения результатов. Результаты анализа представляют собой зависимость весовой доли частиц P от их диаметра D и выводятся в виде гистограмм и таблиц. (Рисунок 2.2, Таблица 2.3, 2.4)

Согласно анализу гранулометрического состава, концентрат имеет типичную для флотационных концентратов крупность частиц, содержание класса -74 мкм составляет 94,7 %, класса -44 мкм, - 80,4 %; предварительное измельчение концентрата не требуется.

Таблица 2.3 - Соответствие размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	1,26	2,24	3,52	5,48	8,73	14,9	27,2	43,4	61,7	150
P, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100

Таблица 2.4 - Соответствие весовых долей частиц (P, %) заданным значениям размеров частиц

P, %	38,1	53,4	64,3	72,0	80,4	89,8	94,7	96,2	99,0
D, мкм	5,0	10,0	20,0	30,0	44,0	61,0	74,0	80,0	100

Дата:		Расчет по:	Фраунгоферу	Диапазон:	(0.60-150) мкм
Время:		Ультразвук:	Мощность 200 Вт Время 20с.	Коэфф. пропускания:	52.4 %

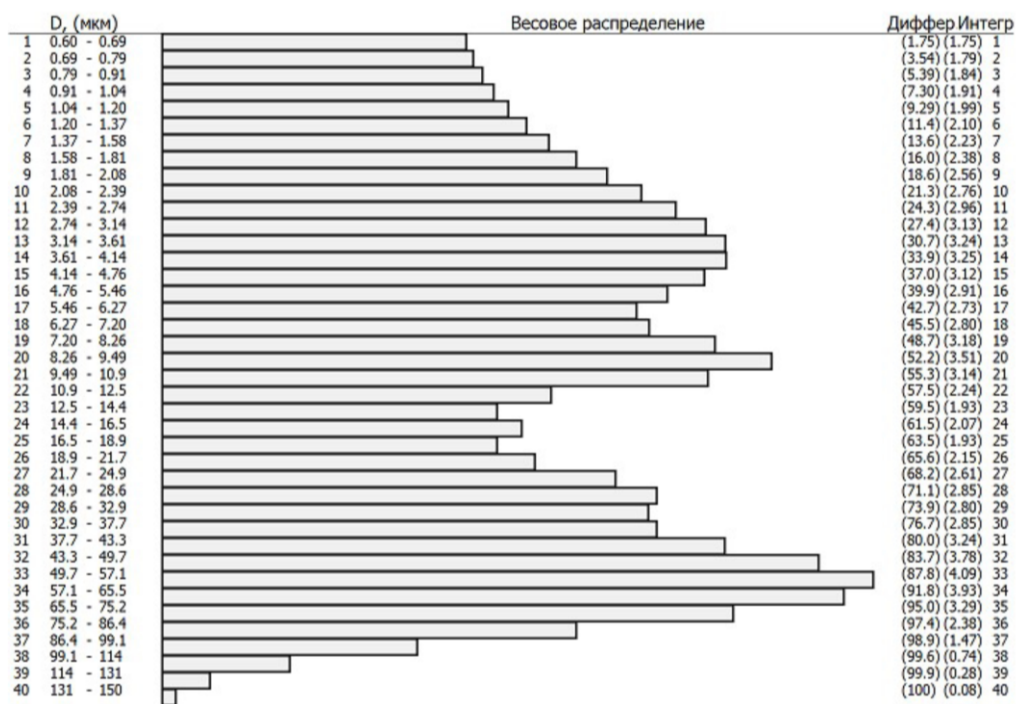


Рисунок 2.2 - Гистограмма весового распределения частиц в диапазоне размеров 0,6 – 150 мкм

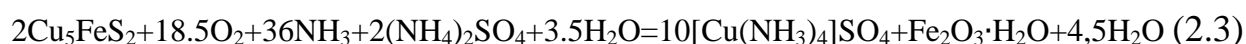
2.2. Термодинамическая оценка взаимодействия основных фазовых компонентов некондиционного медного концентрата при аммиачном автоклавном выщелачивании

Большинство существующих гидрометаллургических технологий переработки медьсодержащих техногенных и рудных материалов предполагает использование одного активного реагента – кислоты или основания. В этом случае в химическую реакцию с целевым элементом вступает только один ион, полученный при диссоциации растворителя. Использование растворимых солей, анион и катион которых, одновременно реагируют с выщелачиваемым веществом

с образованием комплексных соединений, может существенно повысить извлечение целевого металла в раствор и интенсифицировать процесс выщелачивания.

В качестве основного перспективного реагента-растворителя, был выбран водный раствор аммиака. Выбранный реагент обладает высокой доступностью и относительной дешевизной.

На стадии аммиачного автоклавного выщелачивания низкокачественного медного концентрата происходит окисление сульфидных минералов по реакциям [50]:



Большим преимуществом аммиачного выщелачивания для концентратов, содержащих медь-железо и минералы железа (халькопирит, борнит, пирит, пирротин) является то, что железо не растворяется в щелочном аммиачном растворе. Железо окисляется до оксида железа (III) и выпадает в осадок из раствора:



В долгосрочной перспективе с учетом усиливающихся тенденций к ухудшению качества рудного медного сырья автоклавное выщелачивание в сочетании с предварительным механическим обогащением станет необходимым технологическим элементом эффективной комплексной переработки такого сырья [20].

Термодинамическая оценка вероятности протекания реакции основных компонентов некондиционного медного концентрата (Борнит, Халькозин, халькопирит, оксид серебра, железный колчедан, сульфид цинка) с выбранным реагентом выполнена с использованием упрощенного уравнения [25]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (2.8)$$

(где ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса, кДж/моль; ΔH_{298}^0 и $T\Delta S_{298}^0$ энтальпийный и энтропийный факторы соответственно), не учитывая поправку на отклонение ΔH_{298}^0 и $T\Delta S_{298}^0$ от стандартных значений.

При расчете термодинамической оценки вероятности протекания реакции использовались значения основных термодинамических функций, приведенные в таблице 2.5 [45, 51, 86]

Таблица 2.5 - Исходные данные для термодинамических расчетов

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)
Cu ₂ S	-79,5	120,92
Cu ₅ FeS ₄	-380,325	362,3344
CuFeS ₂	-185,99	55,92
ZnS	-201	57,7
PbS	-94,28	91,2
FeS ₂	-177,4	53,14
NH ₄ OH	-331,78	262,62
(NH ₄) ₂ SO ₄	-1179,3	220,3
O ₂	0	205,03
H ₂ O (ж)	-285,84	69,96
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	156,9
Ag ₂ O	-30,56	121,7
[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	-954,66	879,84
[Ag(NH ₃) ₂]OH	-250,07	481,175
Fe ₂ O ₃	-822,16	87,45
[Ag(NH ₃) ₄]SO ₄	-899,64	970,64
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66
[Zn(NH ₃) ₄]SO ₄	-1165,12	881,18

Согласно результатам, выполненных термодинамических расчетов вероятность вскрытия сульфидов меди и оксида серебра в аммиачном растворе высока, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса (Таблица 2.6).

Таблица 2.6 - Реакции взаимодействия основных компонентов некондиционного медного концентрата с аммиачным раствором

№	Реакция	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{413} , кДж/моль
1	$Cu_2S + 6NH_4OH + (NH_4)_2SO_4 + 2,5O_2 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 7H_2O$	-660,72	-180,12	-607,05	-586,33
2	$2CuFeS_2 + 12NH_4OH + 3H_2O + 8,5O_2 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + Fe_2O_3 + 13H_2O$	-3595,14	-2018,71	-2993,57	-2761,41
3	$2Cu_5FeS_4 + 36NH_4OH + 2(NH_4)_2SO_4 + 3,5H_2O + 18,5O_2 = 10[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 40,5H_2O + Fe_2O_3 \cdot H_2O$	-6167,35	-2868,31	-5312,59	-4982,74
4	$2Ag_2O + 8NH_4OH + 4(NH_4)_2SO_4 + O_2 = 4[Ag(NH_3)_4]SO_4 + 12H_2O$	403,92	1291,49	19,06	-129,47
5	$4FeS_2 + 8NH_4OH + 15O_2 = 2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4 + 8NH_3$	-5138,40	-2417,59	-4417,96	-4139,94
6	$ZnS + 4NH_4OH + 2O_2 = [Zn(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$	-780,36	-357,22	-673,91	-632,83

При этом также следует отметить высокую вероятность реакций растворения сульфида железа и цинка (Рисунок 2.3).

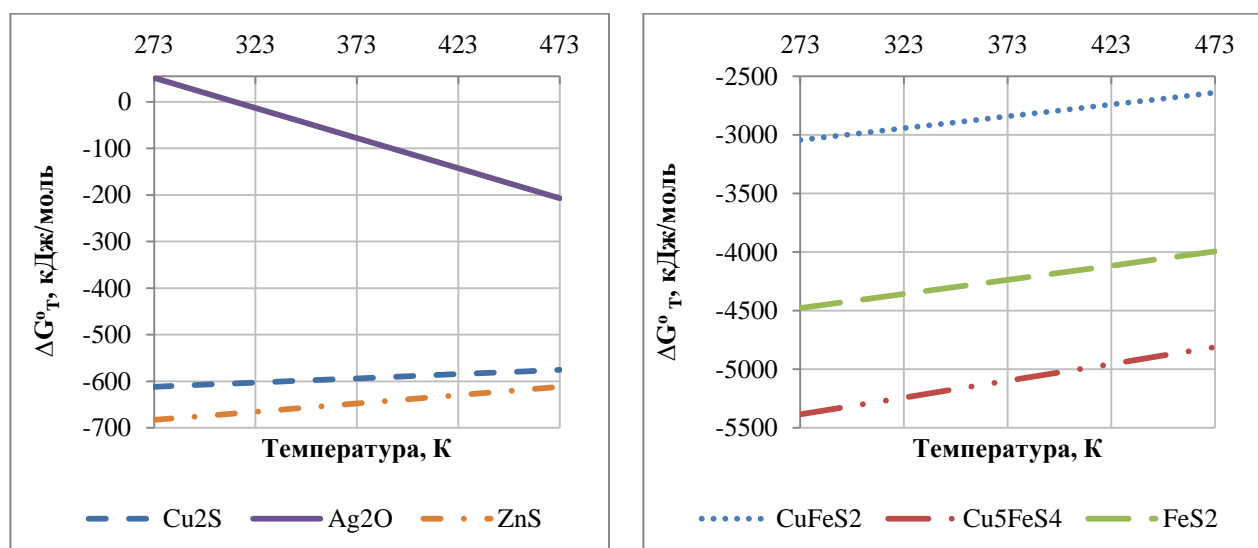


Рисунок 2.3 - Зависимость значения энергии Гиббса от температуры для реакций основных компонентов некондиционного медного концентрата в аммиачном растворе

Механизм взаимодействия сульфидов меди с раствором аммиака характеризуется интенсивным комплексообразованием, изучение особенностей которого представляет интерес как с позиций формирования устойчивых соединений меди на стадии аммиачного автоклавного выщелачивания, так и минимизации потерь аммиака в технологии в целом. Реакции образования аммиачных комплексов типа $Me(NH_3)_x^{z+}$, где Me – комплексообразующий металл, x – число лигандов в комплексе, z – заряд комплексообразующего металла, представлены в таблице 2.7 и на рисунке 2.4.

Таблица 2.7 - Реакции комплексообразования меди с аммиаком

№	Реакция	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·К	ΔG_{298} , кДж/моль
1	$Cu_2S + 2NH_3 + 2O_2 = 2Cu(NH_3)^{2+} + SO_4^{2-}$	-648,57	-866,89	-390,23
2	$Cu_2S + 4NH_3 + 2O_2 = 2Cu(NH_3)_2^{2+} + SO_4^{2-}$	-763,51	-1047,97	-451,21
3	$Cu_2S + 6NH_3 + 2O_2 = 2Cu(NH_3)_3^{2+} + SO_4^{2-}$	-879,37	-1260,17	-503,83
4	$Cu_2S + 8NH_3 + 2O_2 = 2Cu(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-}$	-992,65	-1492,87	-547,77

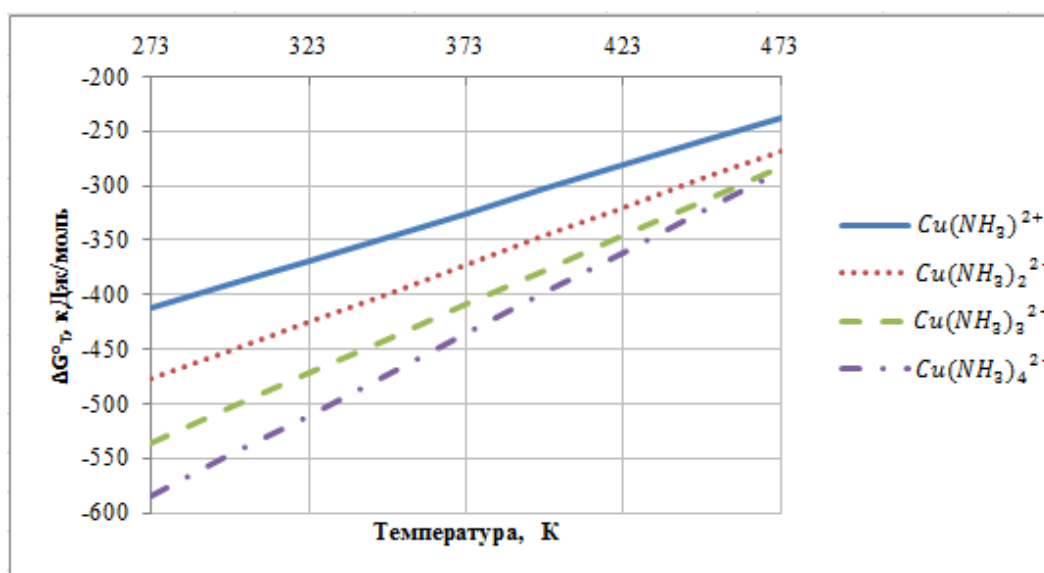


Рисунок 2.4 - Значения энергии Гиббса для реакций образования аммиачных комплексов меди

Как видно из расчетных данных изменения энергии Гиббса реакций образования аммиачных комплексов меди, в интервале температур 273 - 473 К

возможно образование координационных соединений с различным числом молекул аммиака во внутренней сфере. Наиболее вероятно образование тетрааммиачного комплекса цинка $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, что согласуется с известными литературными данными [11].

2.3. Методика экспериментального исследования кинетических характеристик аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата

В работе использовалась лабораторная автоклавная установка (Рисунок 2.5-2.7), которая включает: титановый автоклав фирмы «Parr» объемом 1 л. имеющий двухъярусную лопастную мешалку с регулируемым числом оборотов (max. 800 об/мин), блок управления с системой автоматического контроля и регулирования температуры; пробоотборник и компьютер с программным обеспечением для фиксации основных параметров процесса. По ходу опыта ПК непрерывно фиксировал расход кислорода на линии подачи газа и давление в автоклаве, в виде графиков текущего и суммарного расхода. Для измерения расхода кислорода использовался тепловой расходомер EL-FLOW F-201C с точностью измерения $\pm 0,1\%$ от полной шкалы, для контроля давления цифрой измеритель EL-PRESS P-602C с пьезорезистивным датчиком давления диафрагменного типа с точностью измерения $\pm 0,5\%$ от полной шкалы фирмы Bronkhorst High-Tech.

Последовательность действий при подготовке опыта:

1. Загрузка в автоклав пульпы с заданным отношением Ж/Т;
2. Герметизация и опрессовка автоклава азотом из баллона на рабочее давление, устранение утечек газа в системе при необходимости;
3. Трехкратная продувка кислородом (в отсутствие перемешивания) при достижении температуры $100\text{ }^\circ\text{C}$;
4. Нагрев автоклава до заданной температуры и подача кислорода в автоклав. Время подачи кислорода считается началом процесса.

Для стабилизации температурного режима и отвода тепла использовали автоматический контур охлаждения через внутренний теплообменник (змеевик) и теплообменник "рубашка" автоклава (теплоноситель – водопроводная вода).

Первым этапом исследований является изучение кинетики автоклавного окисления, на основании которого выбираются параметры проведения операции, при которых достигаются требуемые показатели извлечения меди, серебра и рения. На основе кинетических опытов выбирается оптимальный режим и проводится балансовый опыт с содержанием твердого в пульпе 20-25%, которое соответствует промышленной практике выщелачивания.



Рисунок 2.5 - Титановый автоклав Parf с двухъярусной лопастной мешалкой с регулируемым числом оборотов, объем 1 л



Рисунок 2.6 - Блок управления автоклавом с системой автоматического контроля и регулирования температуры и давления



Рисунок 2.7 - Система контроля и измерения расхода газообразных реагентов

2.4. Описание метода расчета кинетических характеристик

Основной целью экспериментального исследования кинетики выщелачивания состоит в определении зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – температуры и концентрации реагентов и установлении лимитирующей стадии, что необходимо для поиска оптимальных условий выщелачивания.

При исследовании кинетических зависимостей экспериментально определяют зависимость степени выщелачивания от его продолжительности при различных условиях (температуре и концентрации реагентов). Основными кинетическими характеристиками выщелачивания являются: энергия активации процесса (E_a); порядок реакции по кислороду (n).

Известно, что процесс окисления минерала кислородом состоит из нескольких этапов: 1) абсорбция O_2 раствором; 2) молекулярная диффузия O_2 к твердой частичке; 3) молекулярная диффузия O_2 внутри твердой частички к сульфиду; 4) химическое взаимодействие O_2 с сульфидом, которое в свою очередь может состоять из нескольких стадий; 5) отвод продуктов; также может состоять из нескольких этапов.

В установившемся процессе, согласно материальному балансу, скорости каждого этапа равны между собой, и равны скорости выщелачивания: $V=v_1=v_2=v_3=v_4=v_5$. Если один из этапов (n -ый) значительно медленнее других, то он и определяет скорость всего процесса.

Если выщелачивание лимитируется одной из трех первых стадий (диффузионные ограничения), то скорость процесса зависит от концентрации кислорода в первой степени и мало зависит от температуры ($E_a < 40$ КДж/моль). Если лимитирующая стадия - химическое взаимодействие, то процесс имеет отличающийся от единицы порядок по кислороду (дробный или больше единицы) и сильно зависит от температуры ($E_a > 40$ КДж/моль). Если же самая медленная стадия – отвод продуктов, то порядок выщелачивания по кислороду должен быть нулевым.

Для расчета кажущихся энергии активации и порядка по кислороду необходимо провести несколько серий опытов при соблюдении следующих обязательных условий:

1. Для изучения кинетических характеристик следует выбрать такие интервалы изменения основных параметров процесса, которые в наибольшей степени соответствуют условиям реального автоклавного выщелачивания. Проба исходного сырья тоже должна быть представительной по химическому, фазовому и гранулометрическому составу.

2. В ходе экспериментов необходимо выявить влияние каждого из существенных параметров процесса, таких как температура, парциальное давление кислорода, возможно – добавка какого-либо реагента, крупность исходного сырья и т.д. Для этого зависимость степени окисления сульфидов от времени выщелачивания определяют при 3-х-4-х значениях каждого параметра, фиксируя при этом остальные.

3. Условия окисления должны исключать возникновение внешнедиффузионных ограничений. Это условие означает, что перемешивающее устройство автоклава должно обеспечивать не только равномерность содержания твердой фазы во всем объеме пульпы, но и максимально возможную при данных условиях концентрацию растворенного кислорода в жидкой фазе пульпы.

2.4.1. Классический метод

Кажущуюся энергию активации E_a проще всего рассчитать в том случае, если отношение скоростей выщелачивания представлено как функция одной переменной - температуры при постоянстве всех остальных параметров процесса (начальных концентраций реагентов, количества, крупности и формы частиц выщелачиваемого материала, интенсивности перемешивания и др.). В основу расчета энергии активации положено уравнение:

$$\ln \frac{\tau(T_1 \cdot \alpha_i)}{\tau(T_2 \cdot \alpha_i)} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

$$\Delta \ln \tau(\alpha_i) = \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2.10)$$

где τ – время выщелачивания, сек;

α_i – степень выщелачивания компонента за τ_i , доля единицы;

T – температура выщелачивания, К;

E – кажущаяся энергия активации процесса, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К).

Выражение (2.3) – уравнение прямой в координатах $\ln(\tau) - 1/T$; тангенс угла наклона прямой равен E/R .

Таким образом, для определения кажущейся энергии активации процесса необходимо:

- Найти зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для нескольких температур и построить соответствующие графики в координатах $\alpha - \tau$;
- Найти непосредственно из графиков $\alpha(\tau)$ продолжительность выщелачивания, необходимую для достижения α_i ;
- Построить график зависимости $\ln(\tau) - 1/T$ (Рисунок 2.8) и рассчитать E_a .

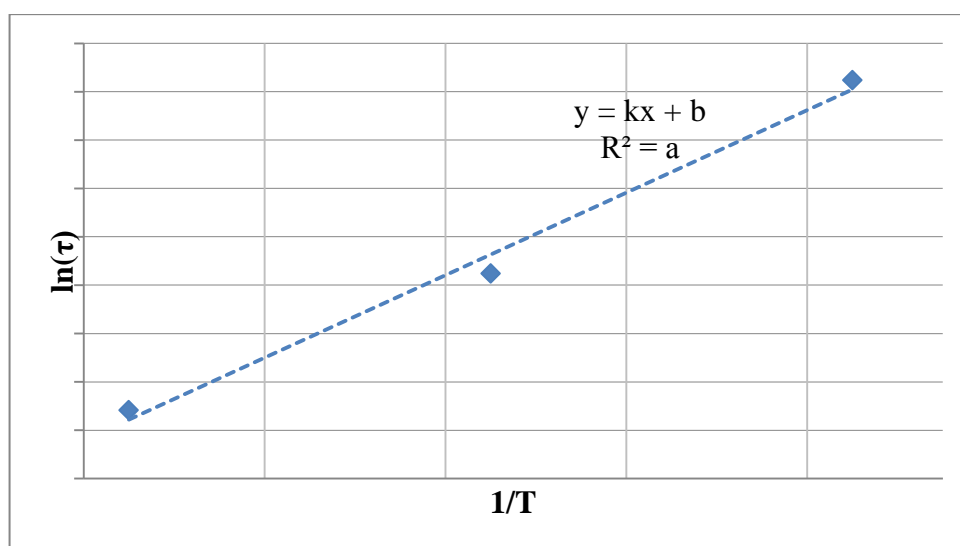


Рисунок 2.8 – Пример зависимости $\ln(\tau) = 1/T$ для определения E_a

Для определения кажущегося порядка процесса по одному из реагентов необходимо экспериментально изучить зависимость степени выщелачивания от его продолжительности при различных концентрациях данного реагента и

постоянных температуре и концентрациях остальных реагентов. При этом отношение концентраций реагента не должно зависеть от степени выщелачивания, что выполняется, если во всех опытах имеется большой избыток реагента.

При необратимой реакции при любой степени выщелачивания справедливо соотношение кажущийся порядок по реагенту можно найти как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg(\tau) - \lg(C_0)$:

$$\Delta \lg \tau = -n \Delta \lg C_0 \quad (2.11)$$

Последовательность действий при определении кажущегося порядка реакции по одному из реагентов аналогична действиям при нахождении кажущейся энергии активации.

1. Найти зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для нескольких концентраций реагента и построить соответствующие графики в координатах $\alpha - \tau$;

2. Найти непосредственно из графиков $\alpha(\tau)$ продолжительность выщелачивания, необходимую для достижения α_i .

3. Построить график зависимости $\lg(\tau) - \lg(C_0)$ (Рисунок 2.9) и найти n .

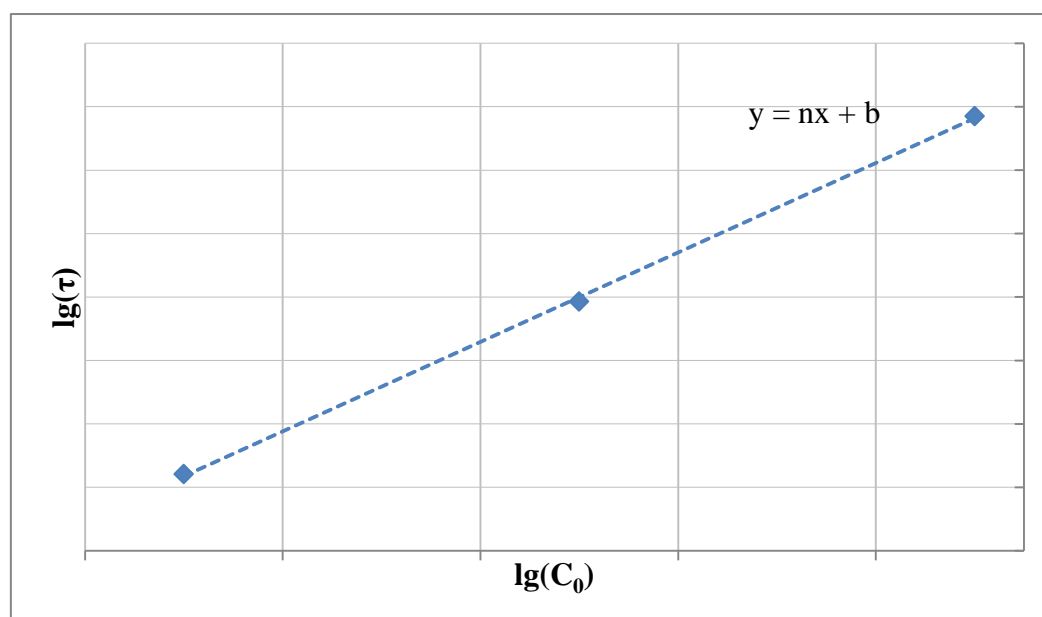


Рисунок 2.9 – Пример зависимости $\lg(\tau) - \lg(C_0)$ для определения порядка по реагенту

2.4.2. Метод по модели «сжимающегося ядра»

Как уже было сказано в первой главе, известно, что сульфидные минералы окисляются по механизму "сжимающегося ядра", который предполагает, что взаимодействие вещества с внешним реагентом происходит только на поверхности частицы. Зона реакции постепенно продвигается внутрь частицы, оставляя за собой превращенный продукт и инертную часть частицы. В ходе реакции ядро частицы, содержащее активный еще не прореагировавший компонент, постепенно уменьшается. Изменение размера частиц или вообще не учитывается, или полагается линейным, кинетика процесса также считается линейной.

В работах [62, 80, 93] приведены формулы, описывающие "растворение частицы по механизму сжимающегося ядра", лимитируемое различными стадиями процесса. Расчет кинетических характеристик по методу «сжимающегося ядра» сводится к расчету следующих уравнений:

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

$$k\tau = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (2.14)$$

Уравнение (2.12) характеризует процесс, который лимитируется пленочной диффузией через поверхностный слой уменьшающейся сферы. Уравнение (2.13) процесс, который лимитируется химической реакцией для частиц постоянного или уменьшающегося размера. Процесс происходит со свободным выносом продуктов в раствор, так и со свободным доступом кислорода к поверхности материала. Уравнение (2.14) характеризует процесс, при котором, на поверхности частицы образуется слой твердых продуктов реакции, таким образом, лимитирующая стадия – диффузия через непористый твердый продукт частиц постоянного размера.

Графики, построенные в координатах $f(\tau) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$, $f(\tau) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ и $f(\tau) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ приближенно описываются

прямой (Рисунок 2.10, 2.11). Тот механизм, при котором степень достоверности прямой выше, считается истинным.

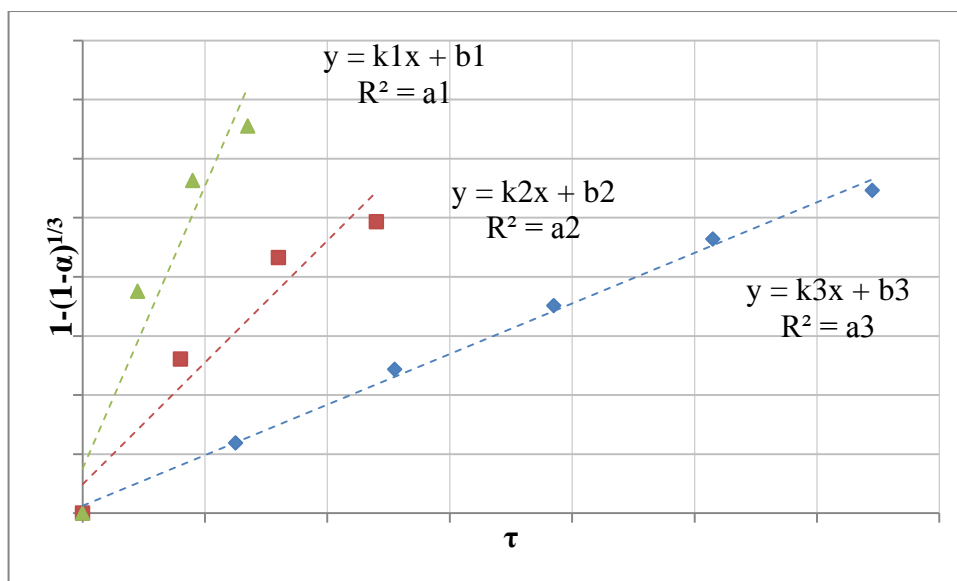


Рисунок 2.10 – пример зависимости вида $f(\tau) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ для расчета кинетических характеристик

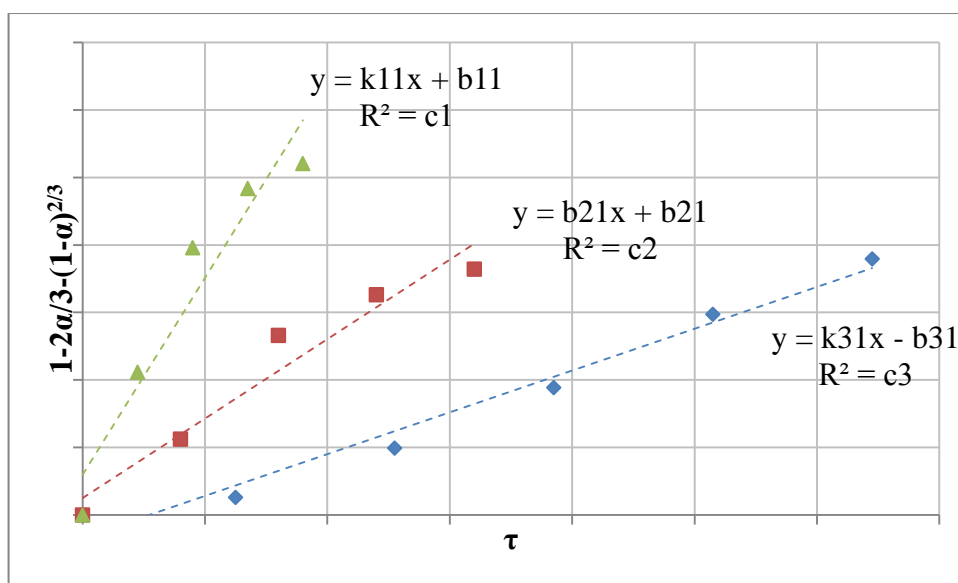


Рисунок 2.11 – пример зависимости вида $f(\tau) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ для расчета кинетических характеристик

Коэффициенты наклона прямых k используются в дальнейшем при расчете порядка реакции и энергии активации. Коэффициент наклона графика, построенного в координатах $\ln(k)=\ln(p)$, равен порядку реакции. График, построенный в координатах $\ln(k)=1/T$, позволяет через коэффициент наклона

определить энергию активации. Коэффициент наклона есть энергия активации, отнесенная к R-универсальной газовой постоянной со знаком «-».

Таким образом, модель сжимающегося ядра не только определяет, в какой области протекает процесс, благодаря возможности определения основных кинетических характеристик, но и показывает механизм процесса.

2.5. Определение кажущейся энергии активации

В таблице 2.8 приведены условия проведения опытов и степень извлечения меди.

Таблица 2.8 – Результаты опытов по определению степени выщелачивания меди от продолжительности процесса при различной температуре

Давление кислорода, МПа		0,4	0,6	0,8
Температура выщелачивания, К	Время выщелачивания, сек.	Степень выщелачивания меди	Степень выщелачивания меди	Степень выщелачивания меди
393	0	0,000	0,000	0,000
	2500	0,294	0,316	0,321
	5100	0,517	0,567	0,574
	7700	0,674	0,727	0,729
	10300	0,791	0,846	0,856
	12900	0,853	0,907	0,913
413	0	0,000	0,000	0,000
	1600	0,485	0,596	0,601
	3200	0,711	0,817	0,821
	4800	0,806	0,869	0,874
	6400	0,844	0,897	0,903
	8100	0,866	0,917	0,922
433	0	0,000	0,000	0,000
	900	0,664	0,757	0,762
	1800	0,848	0,917	0,923
	2700	0,901	0,959	0,962
	3600	0,913	0,972	0,979
453	0	0,000	0,000	0,000
	900	0,678	0,761	0,769
	1800	0,852	0,921	0,928
	2700	0,912	0,962	0,968
	3600	0,921	0,976	0,978

Результаты проведенных экспериментальных исследований представленных в таблице 2.8 показывают, что разница в извлечении меди при давлении кислорода 0,8 МПа и температуре процесса 453 К незначительна, поэтому в дальнейшем расчёте рассматриваться не будут.

2.5.1. Определение кажущейся энергии активации по классическому методу

На основании экспериментальных данных построим графики зависимостей степени выщелачивания цинка от времени при различных температурах и парциальном давлении кислорода (Рисунок 2.12, 2.13).

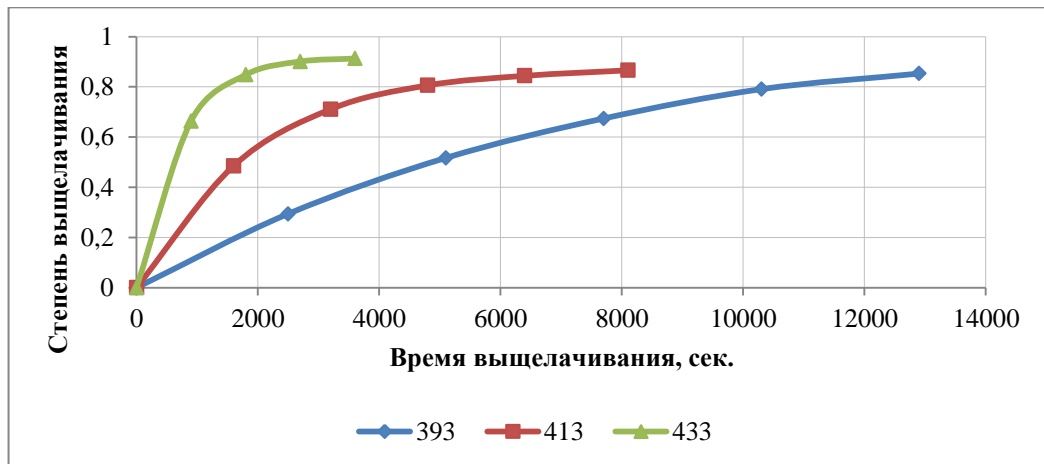


Рисунок 2.12 – Кинетические кривые выщелачивания меди от времени при различных температурах и $P(O_2) = 0,4$ МПа

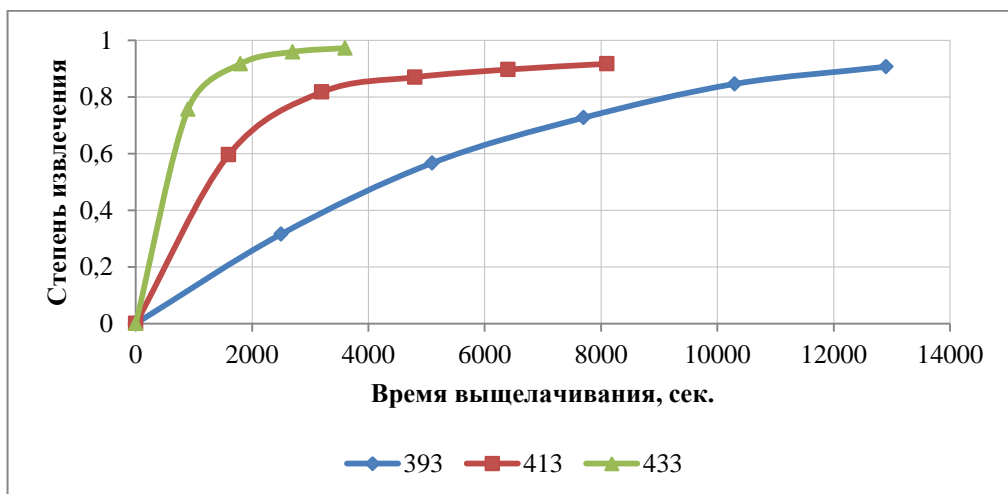
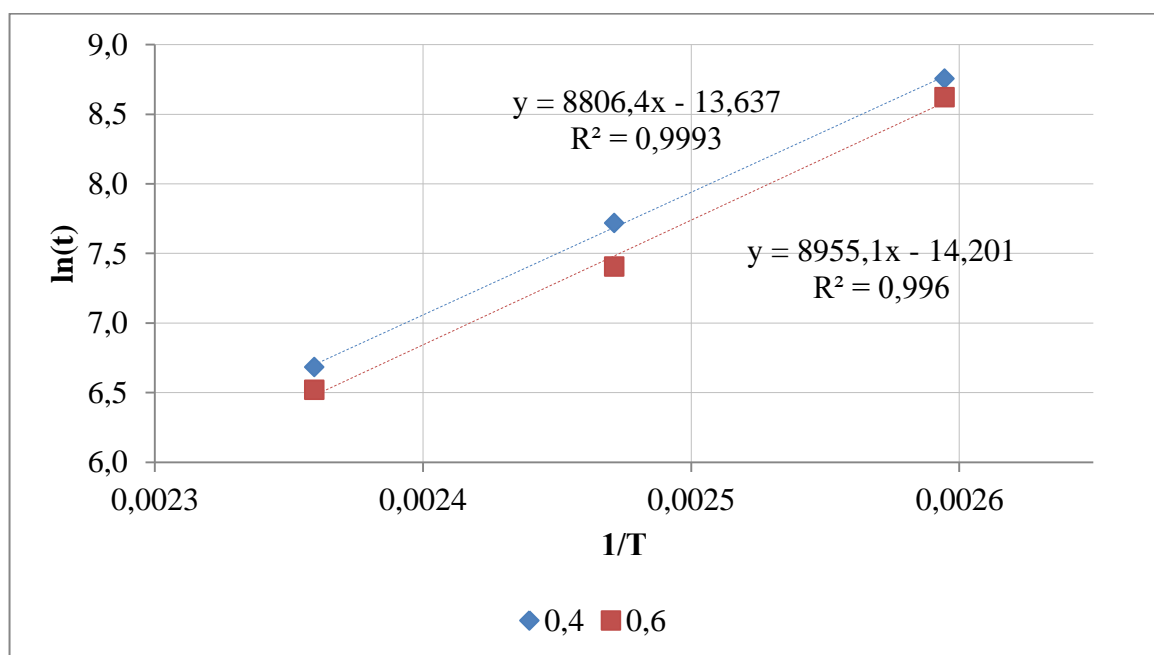


Рисунок 2.13 – Кинетические кривые выщелачивания меди от времени при различных температурах и $P(O_2) = 0,6$ МПа

Таблица 2.9 – Данные для построения графиков $\ln\tau=f(1/T)$

α	$P(O_2)$, МПа	τ , сек	T , К	$\ln\tau$	$1/T$
0,6	0,4	6350	393	8,756	0,0025
		2250	413	7,719	0,0024
		800	433	6,685	0,0023
	0,6	5552	393	8,622	0,0025
		1645	413	7,405	0,0024
		679	433	6,521	0,0023

Рисунок 2.14 – Зависимости вида $\ln\tau=f(1/T)$ для нахождения кажущейся энергии активации

Таким образом, кажущаяся энергия активации, рассчитанная по классическому методу, составила 73,2 кДж/моль при давлении кислорода 0,4 МПа, и 74,4 кДж/моль при давлении кислорода 0,6 МПа.

2.5.2. Определение кажущейся энергии активации по модели «сжимающегося ядра»

Для определения кажущегося порядка реакции на основании экспериментальных данных были получены зависимости $f(\tau) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$, $f(\tau) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ и $f(\tau) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ следующего вида (Рисунок 2.15 – 2.20).

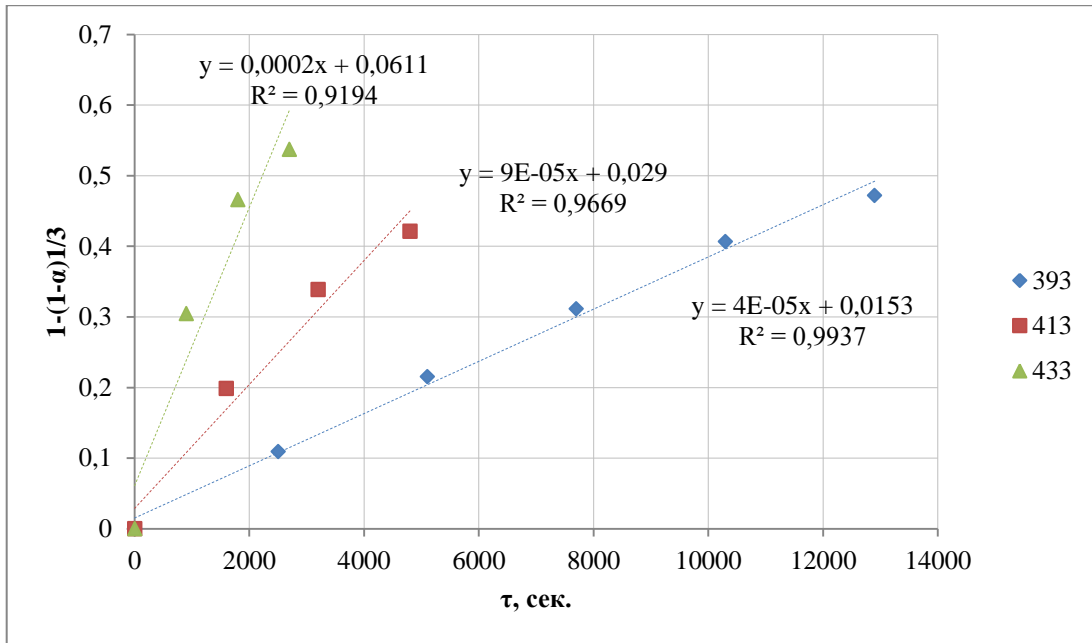


Рисунок 2.15 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,4$ МПа

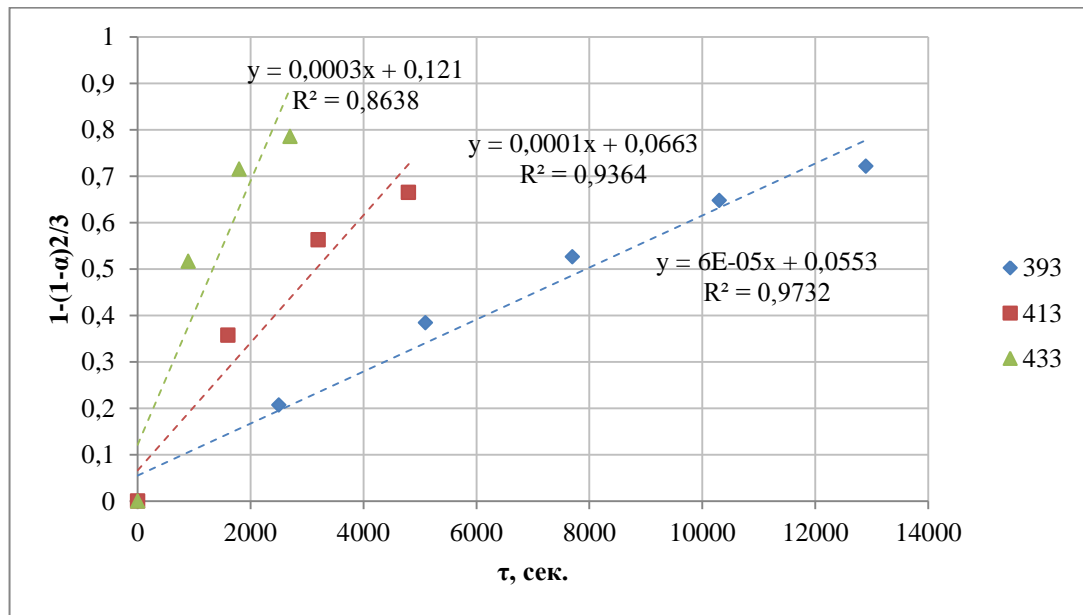


Рисунок 2.16 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,4$ МПа

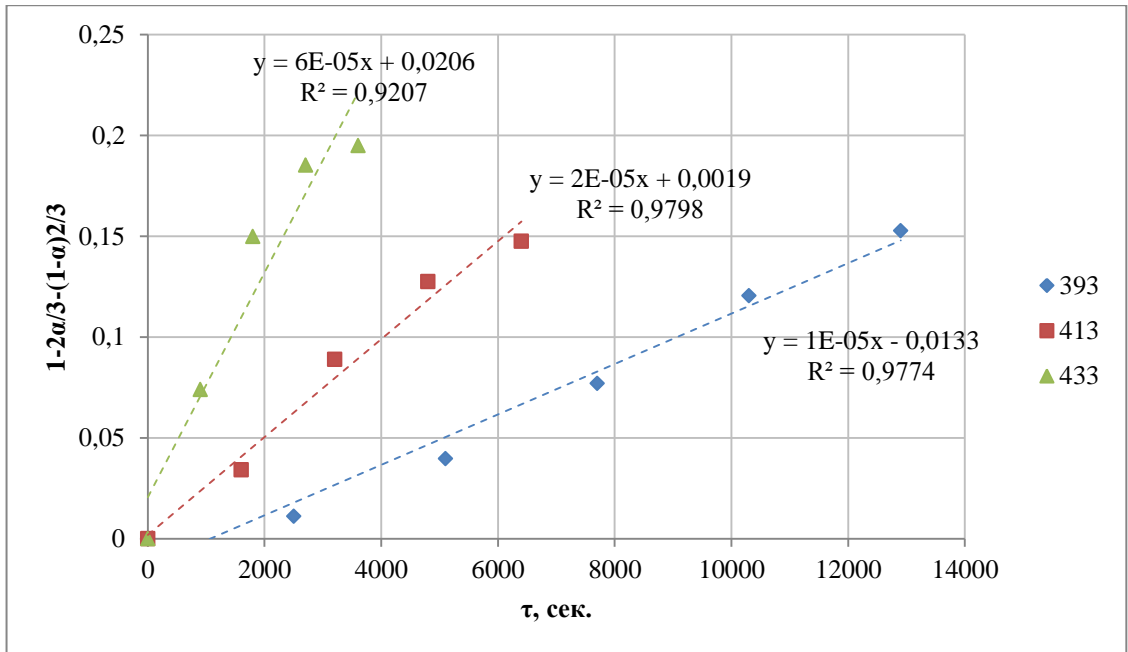


Рисунок 2.17 - Зависимость $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,4$ МПа

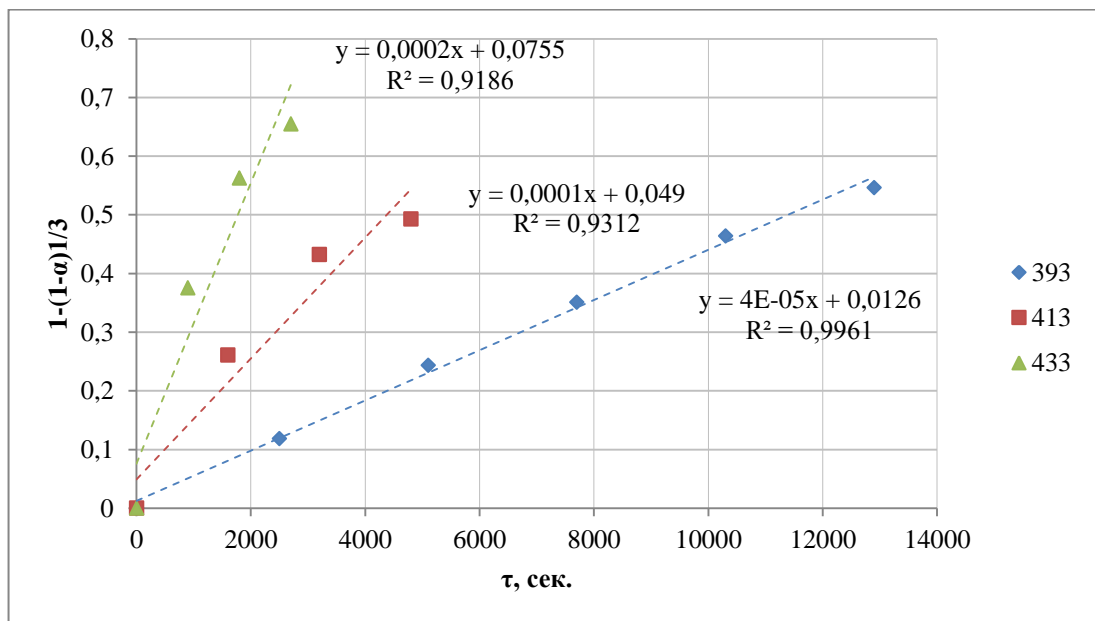


Рисунок 2.18 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,6$ МПа

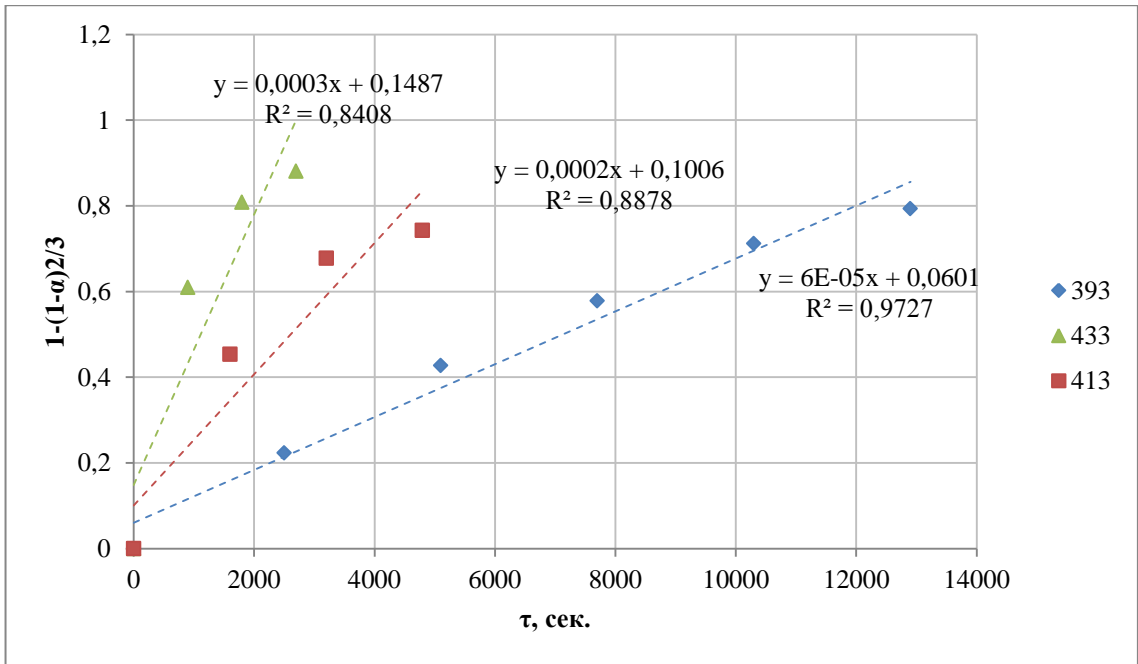


Рисунок 2.19 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,6$ МПа

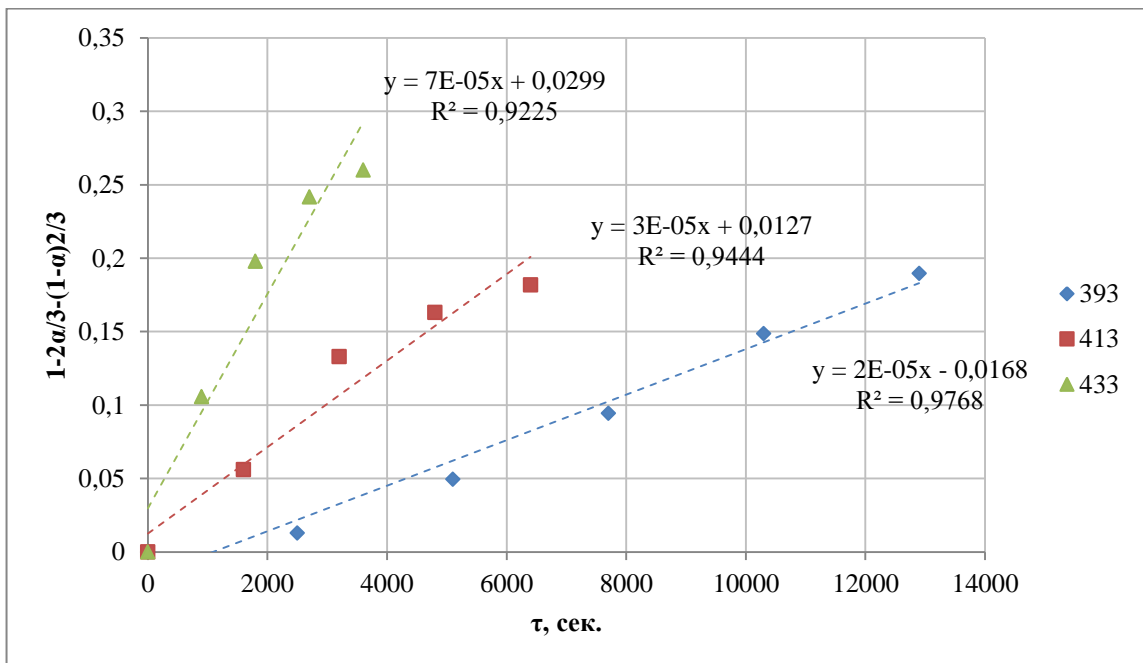


Рисунок 2.20 - Зависимость $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ для определения кажущейся энергии активации при $P(O_2)=0,6$ МПа

Степень достоверности аппроксимирующих прямых для зависимости $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ выше, чем для зависимостей $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ и $1-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ при всех исследуемых температуре и давлении кислорода.

Для определения значения кажущейся энергии активации построим график в координатах $\ln(k)=1/T$, где k - коэффициенты наклона прямых зависимости вида $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ (Рисунок 2.21).

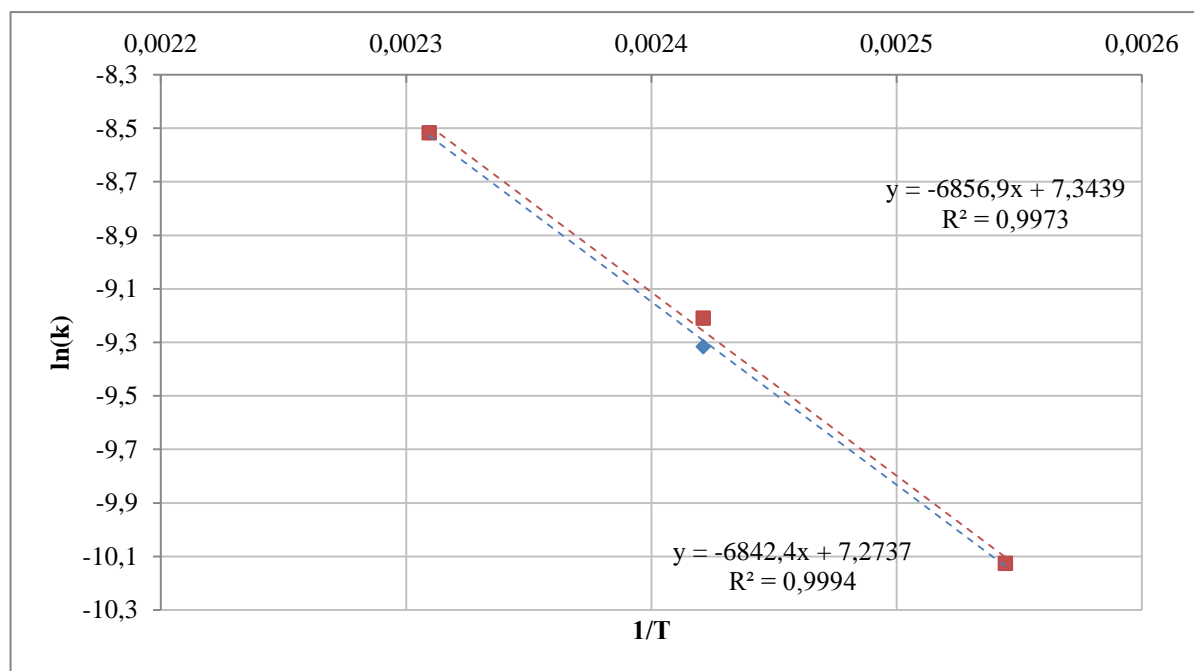


Рисунок 2.21 - Зависимости вида $\ln(k)=f(1/T)$ для нахождения кажущейся энергии активации

Таким образом, кажущаяся энергия активации, рассчитанная по методу сжимающегося ядра, составила 57,0 кДж/моль при давлении кислорода 0,4 МПа, и 56,9 кДж/моль при давлении кислорода 0,6 МПа.

2.6. Определение кажущегося порядка реакции по кислороду

В таблице 2.10 представлены условия проведения опытов и основные результаты.

По данным представленным в таблице 2.10 можно сделать вывод, что выщелачивание при температуре процесса 453 К и давлении кислорода 0,8 МПа нецелесообразно, так как разница в извлечении меди в раствор невелика.

Таблица 2.10 – Результаты опытов по определению степени выщелачивания меди от продолжительности при различном парциальном давлении кислорода

Температура выщелачивания, К		413	433	453
Давление кислорода, МПа	Время выщелачивания, сек.	Степень выщелачивания меди	Степень выщелачивания меди	Степень выщелачивания меди
0,2	0	0,000	0,000	0,000
	1600	0,285	0,309	0,913
	3200	0,514	0,558	0,562
	4800	0,659	0,703	0,711
	6400	0,753	0,828	0,832
	8100	0,775	0,873	0,876
0,4	0	0,000	0,000	0,000
	1600	0,485	0,664	0,669
	3200	0,711	0,848	0,852
	4800	0,806	0,901	0,908
	6400	0,844	0,913	0,918
	8100	0,866	0,918	0,921
0,6	0	0,000	0,000	0,000
	1600	0,596	0,757	0,761
	3200	0,843	0,917	0,921
	4800	0,897	0,959	0,962
	6400	0,917	0,972	0,976
	8100	0,917	0,972	0,976
0,8	0	0,000	0,000	0,000
	1600	0,601	0,761	0,766
	3200	0,849	0,921	0,928
	4800	0,901	0,962	0,967
	6400	0,919	0,979	0,982
	8100	0,919	0,979	0,982

2.6.1. Определение кажущегося порядка по кислороду по классическому методу

На основании экспериментальных данных построим графики зависимостей степени выщелачивания меди от времени при различном парциальном давлении кислорода (Рисунок 2.22, 2.23).

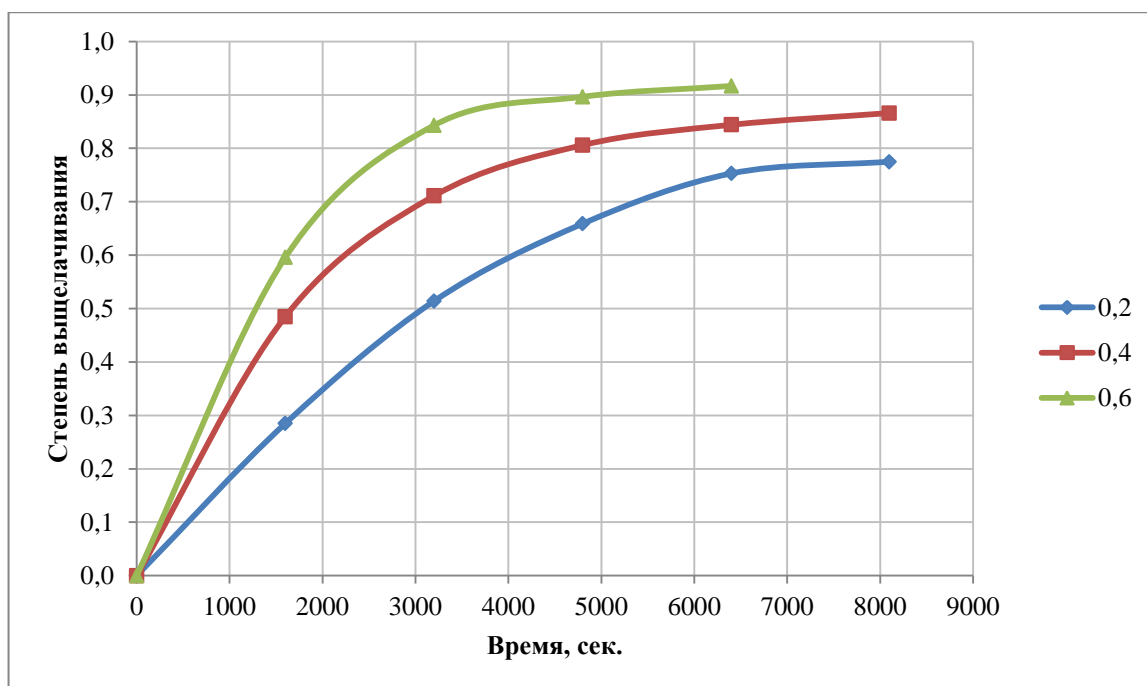


Рисунок 2.22 – Кинетические кривые выщелачивания меди при различном давлении кислорода и $T = 413\text{K}$

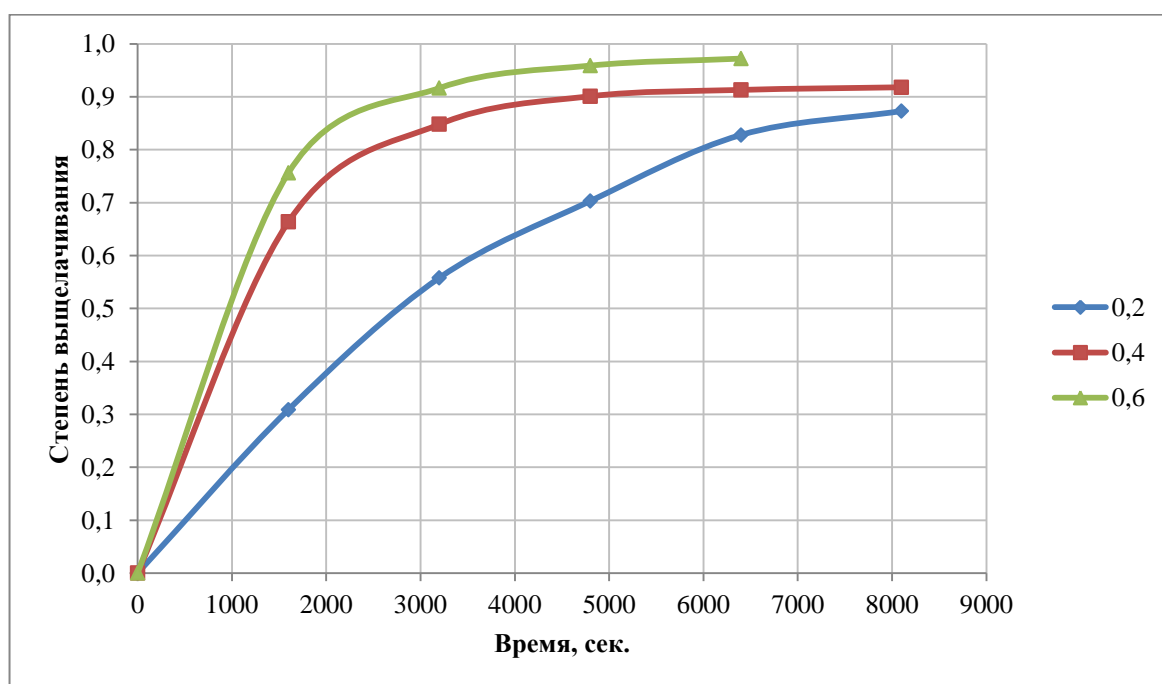


Рисунок 2.23 – Кинетические кривые выщелачивания меди при различном давлении кислорода и $T=433\text{K}$

Согласно уравнению (2.13) кажущийся порядок по реагенту можно найти как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg(\tau) - \lg(C_0)$, таким образом, необходимо найти концентрацию кислорода в растворе при заданном парциальном давлении. В работе [101] предложена следующая зависимость,

описывающая влияние температуры и давления на молярную растворимость кислорода при $T=273-616$ К и $P(O_2) \leq 6,0$ МПа:

$$C_{aq} = P_{O_2} \exp \left\{ \frac{0.046T^2 + 203.357T \ln\left(\frac{T}{298}\right) - (298.378 + 0.092T)(T - 298) - 20.591 \cdot 10^3}{8.3144 \cdot T} \right\}, \quad (2.15)$$

где C_{aq} – растворимость кислорода в воде, моль/л;

P_{O_2} – парциальное давление кислорода, атм.;

T – температура, К.

Воспользуемся уравнением (2.15) и найдем молярную растворимость кислорода при парциальном давлении кислорода 2, 4 и 6 атм. и температуре 413 и 433 К (Таблица 2.11).

Таблица 2.11 – Растворимость кислорода в воде при различных температуре и давлении

T, К	413	433
$P(O_2)$, атм.	$C(O_2)$, моль/л	$C(O_2)$, моль/л
2	0,00183	0,00208
4	0,00367	0,00416
6	0,00550	0,00625

Согласно полученным данным найдем продолжительность выщелачивания необходимую для достижения степени выщелачивания $\alpha = 0,6$ при различных температурах и давлении построим графические зависимости $\lg(\tau) - \lg(C_0)$ (Таблица 2.12, Рисунок 2.24) и найдем величину кажущегося порядка реакции по кислороду.

Таблица 2.12 – Данные для построения графиков $\lg(\tau) - \lg(C_0)$

α	T, К	τ , сек	$P(O_2)$, атм.	$\lg \tau$	$\lg(C_0)$
0,6	413	4085	2	3,611	-2,737
		2243	4	3,351	-2,436
		1556	6	3,192	-2,260
	433	3459	2	3,539	-2,682
		1575	4	3,197	-2,381
		1278	6	3,107	-2,204

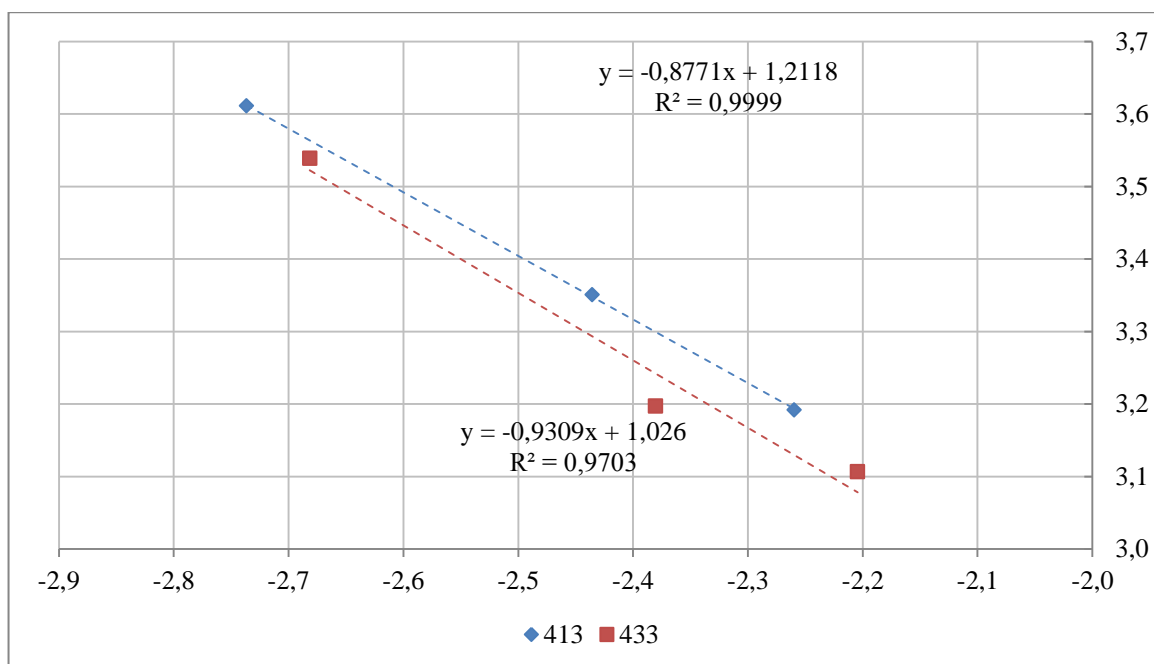


Рисунок 2.24 - Зависимости вида $\lg(\tau) = f[\lg(C_0)]$ для нахождения кажущегося порядка реакции по кислороду

Таким образом, кажущийся порядок реакции по кислороду рассчитанный по классическому методу составил 0,88 при температуре 413 К, и 0,93 при температуре 433 К.

2.6.2. Определение кажущегося порядка по кислороду по модели «сжимающегося ядра»

Для определения кажущегося порядка реакции на основании экспериментальных данных были получены зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(\tau)$ следующего вида (Рисунок 2.25, 2.26).

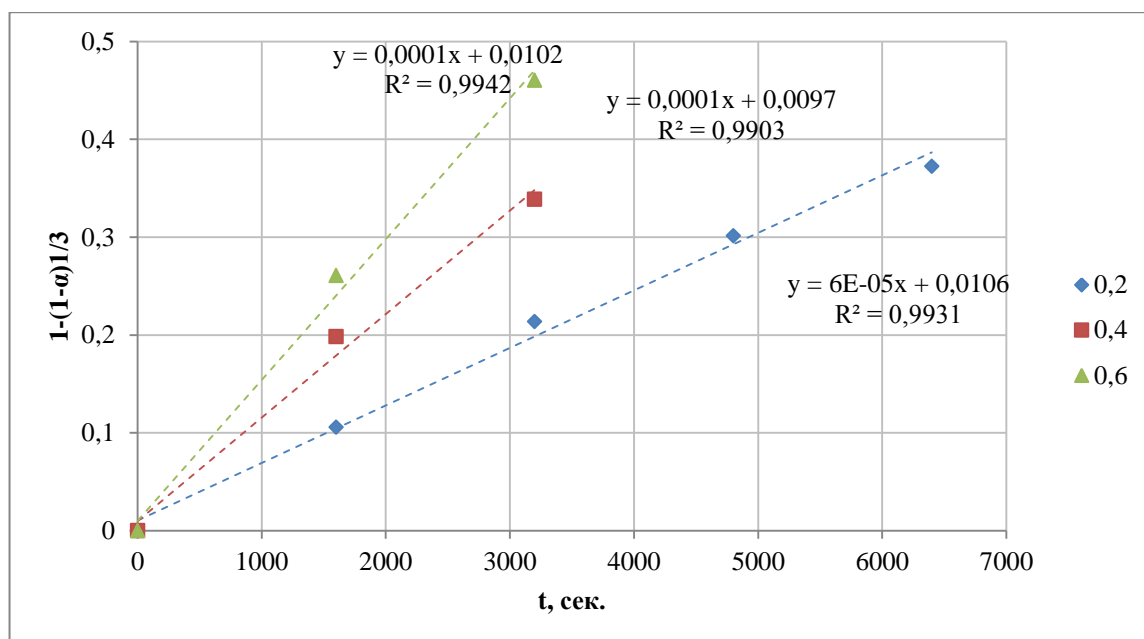


Рисунок 2.25 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ для определения кажущегося порядка по кислороду при 413 К

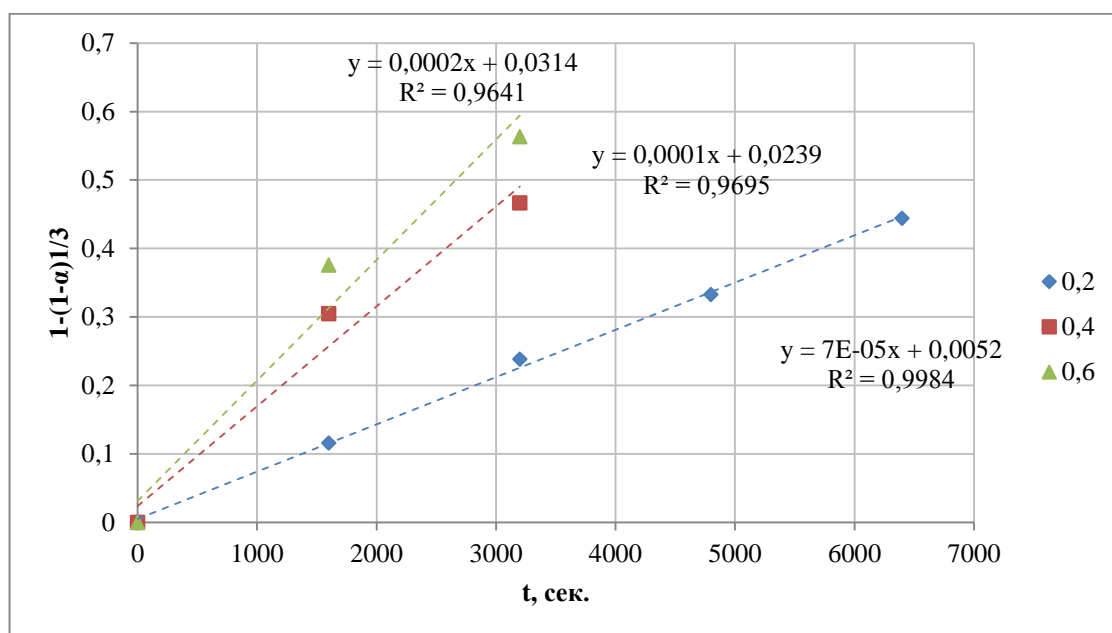


Рисунок 2.26 - Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ для определения кажущегося порядка по кислороду при 433 К

Для определения значения кажущейся энергии активации построим график в координатах $\ln(k)=\ln(P)$, где k - коэффициенты наклона прямых зависимости вида $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau)$ (Рисунок 2.27).

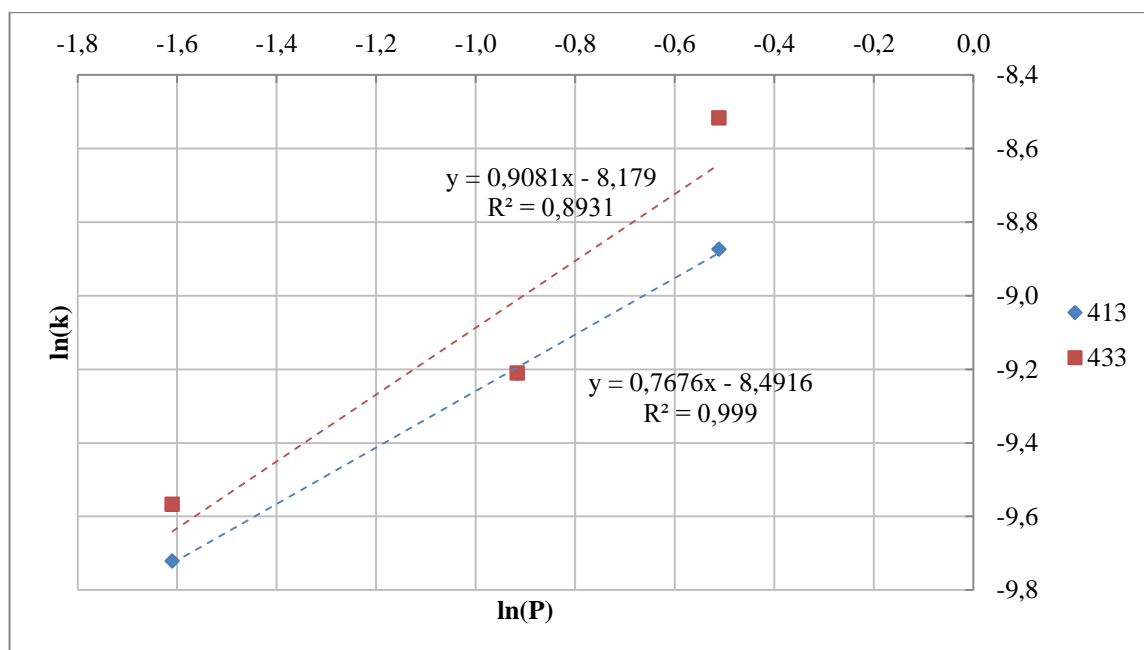


Рисунок 2.27 – Зависимости вида $\ln(k) = f[\ln(P)]$ для нахождения кажущегося порядка реакции по кислороду

Таким образом, кажущийся порядок реакции по кислороду рассчитанный по модели «сжимающегося ядра» составил 0,77 при температуре 413 К, и 0,90 при температуре 433 К.

2.7. Обсуждение результатов

На основании расчета кинетических характеристик процесса автоклавного выщелачивания меди из низкокачественного концентрата медистых песчаников по классическому методу и по модели «сжимающегося ядра» получены следующие значения кажущейся энергии активации в диапазоне температур 120-160 °С (393 - 433 К) (Таблица 2.13) и кажущегося порядка реакции по кислороду в диапазоне давления 0,2-0,6 МПа (Таблица 2.14).

Таблица 2.13 – Кажущаяся энергия активации, кДж/моль

Давление кислорода, МПа	Классический метод	Метод по модели "сжимающегося ядра"
0,4	73,2	57
0,6	74,4	56,9

Таблица 2.14 – Кажущийся порядок реакции по кислороду

Температура, К	Классический метод	Метод по модели "сжимающегося ядра"
413	0,88	0,77
433	0,93	0,90

По обоим методам получены близкие результаты, что позволяет сделать вывод о достоверности полученных данных. Высокие значения величины кажущейся энергии активации свидетельствуют о протекании процесса окисления халькопирита, борнита и халькозина в кинетической области, скорость процесса лимитируется скоростью протекания химической реакции [19, 22]. Это также подтверждается дробными значениями кажущегося порядка реакции по кислороду, что соответствует протеканию процесса в кинетической области.

При расчете уравнений (2.3.3), (2.3.4), (2.3.5) по модели «сжимающегося ядра» наиболее достоверно описывает процесс зависимость вида $1-(1-\alpha)^{1/3} = f(\tau)$. Это подтверждает вывод о протекании процесса окисления халькопирита, борнита и халькозина в кинетической области. Процесс описывается механизмом со свободным выносом продуктов реакции в раствор без диффузионных сопротивлений, связанных с образованием каких-либо пленок на поверхности материала.

2.8. Методика проведения автоклавного вскрытия некондиционного медного концентрата

Для проведения экспериментального исследования по вскрытию некондиционного медного концентрата использовалась лабораторная установка (рисунок 2.28), оснащенная реактором емкостью 1000 мл, двухуровневой лопастной мешалкой с автоматическим регулированием числа оборотов в пределах 0 – 800 об/мин и блоком автоматического регулирования температуры. Фиксация параметров процесса (температура, давление, расход газообразного

реагента) ведется при помощи программного обеспечения с выводом на компьютер.

Последовательность действий при подготовке опыта:

- Загрузка в автоклав пульпы с заданным отношением Ж/Т;
- Герметизация и опрессовка автоклава азотом из баллона на рабочее давление, устранение утечек газа в системе при необходимости;
- Трехкратная продувка кислородом (в отсутствие перемешивания) при достижении температуры 100 °С;
- Нагрев автоклава до заданной температуры и подача кислорода в автоклав. Время подачи кислорода считается началом процесса;
- Через каждые 30 минут после начала подачи газообразного реагента осуществляется отбор проб на анализ.

Автоклавная установка оснащена автоматической регулировкой давления за счет подачи газообразного реагента. Во время аммиачного автоклавного выщелачивания кислород, расходуемый на окисление минералов меди перманентно восполнялся, что давало возможность отследить время окончания процесса по прекращению подачи КВС в автоклав.

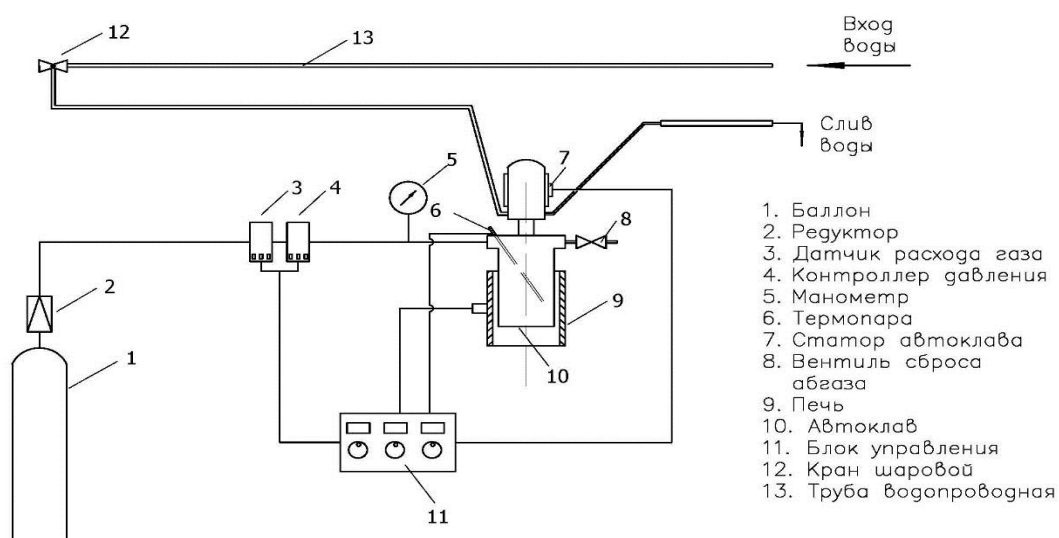


Рисунок 2.28 – Схема автоклавной установки

2.9. Влияние технологических параметров на извлечение меди, серебра и рения в раствор

На данном этапе работы оценивалось влияние различных параметров аммиачного автоклавного выщелачивания на полноту извлечения рассматриваемых металлов в раствор. Условия проведения экспериментов и основные технологические параметры представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Условия проведения экспериментов и основные технологические параметры

№	Исходные данные					Конечные результаты		
	P(O ₂) МПа	T, °C	Ж/Т	[NH ₃], моль/дм ³	[(NH ₄) ₂ SO ₄], г/дм ³	Расход O ₂ , нл/г	Время, мин	Выход кека, %
1	0,6	140	10	1,11	-	0,043	35	95,08
2		160	10	1,11	-	0,0492	64	97,22
3		140	10	2,19	-	0,047	105	93,02
4		140	10	3,23	-	0,0442	61	93
5		140	10	2,19	20	0,0488	95	91,6
6		140	10	2,19	40	0,0438	84	90,28
7		140	10	2,19	50	0,046	68	90,4
8		140	3	1,84	50	0,0464	133	91,25
9		140	3	2,08	50	0,0471	80	90,47
10		140	3	2,33	50	0,0496	163	91,08
11		140	3	2,55	50	0,0461	134	91,67
12		140	3	2,79	50	0,0418	120	91,59
13		140	3	7,02	50	0,0523	149	90,86
14		140	3	2,55	60	0,0355	114	91,07
15		140	3	2,79	70	0,0357	131	91,67
16		120	3	2,55	60	0,0277	215	91,74

Эксперименты осуществлялись при следующих параметрах процесса: температура 120÷160 °C, давление кислорода 0,6 МПа, отношение Ж/Т=3÷10 (25-9 % твердого), скорость перемешивания – 10 с⁻¹. В опытах 11, 12, 14-16 для исследований использовалась проба концентрата ЖК-0/1. Для обеспечения достоверности полученных результатов были проведены параллельные опыты во всех исследованных режимах выщелачивания.

Согласно литературным данным переход меди в раствор начинается при температуре 90°C и давлении $P(\text{O}_2)=0,3-0,6$ МПа. Однако, извлечение благородных металлов в раствор начинается только при температуре $135-180^{\circ}\text{C}$. Таким образом, для исследований был выбран интервал температур $120-160^{\circ}\text{C}$, который должен обеспечивать извлечение в раствор меди, серебра и рения.

2.9.1. Потребление кислорода

В кинетическом режиме ($\text{Ж}/\text{T}=10$) удельный расход кислорода на необходимые для окисления концентрата составляет $0,04-0,05$ нл/г концентрата и не зависит от технологических параметров (концентрация NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, температура). (Рисунок 2.29).

При отношении $\text{Ж}/\text{T}=3$ величины удельного расхода кислорода в основном также находятся в интервале $0,04-0,05$ нл/г концентрата. При увеличении концентрации сульфата аммония выше равновесной (50 г/л) и уменьшении температуры, удельный расход кислорода снижается до $0,027-0,035$ нл/г, что на наш взгляд обусловлено меньшей степенью окисления серы до сульфатной как в связи со снижением температуры, так и с повышением концентрации сульфат-иона введенного с исходным раствором. (Рисунок 2.30).

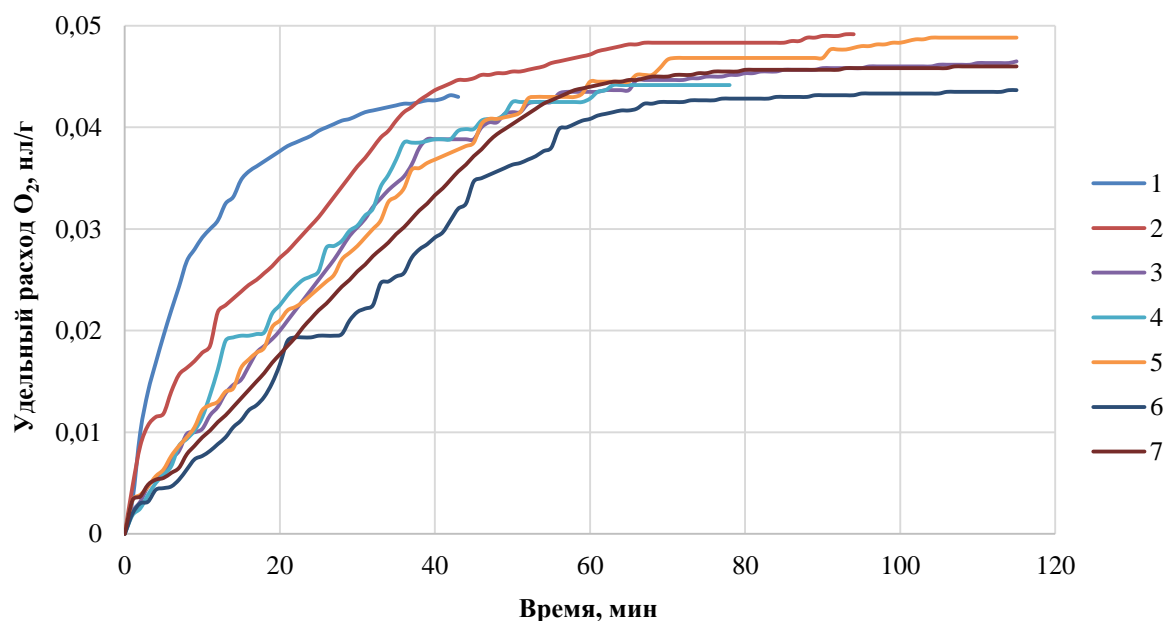


Рисунок 2.29 - Кривые потребления кислорода при $\text{Ж}/\text{T}=10$

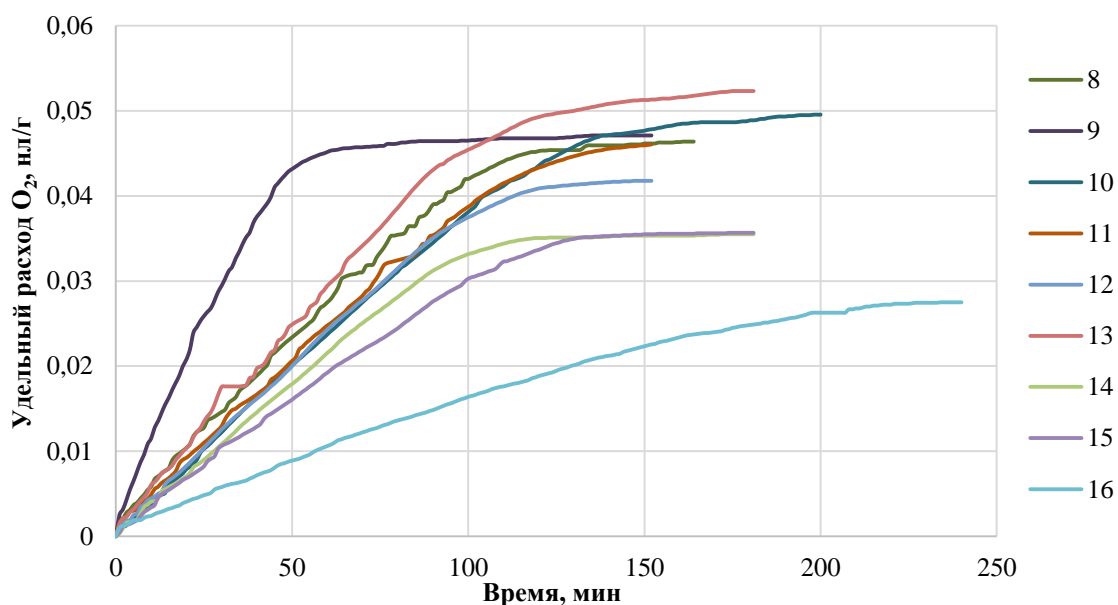


Рисунок 2.30 - Кривые потребления кислорода при Ж/Т=3

2.9.2. Концентрация аммиака и сульфата аммония

Степень выщелачивания меди в аммиачных растворах не превышает 59% в отсутствии сульфата аммония (Рисунок 2.31).

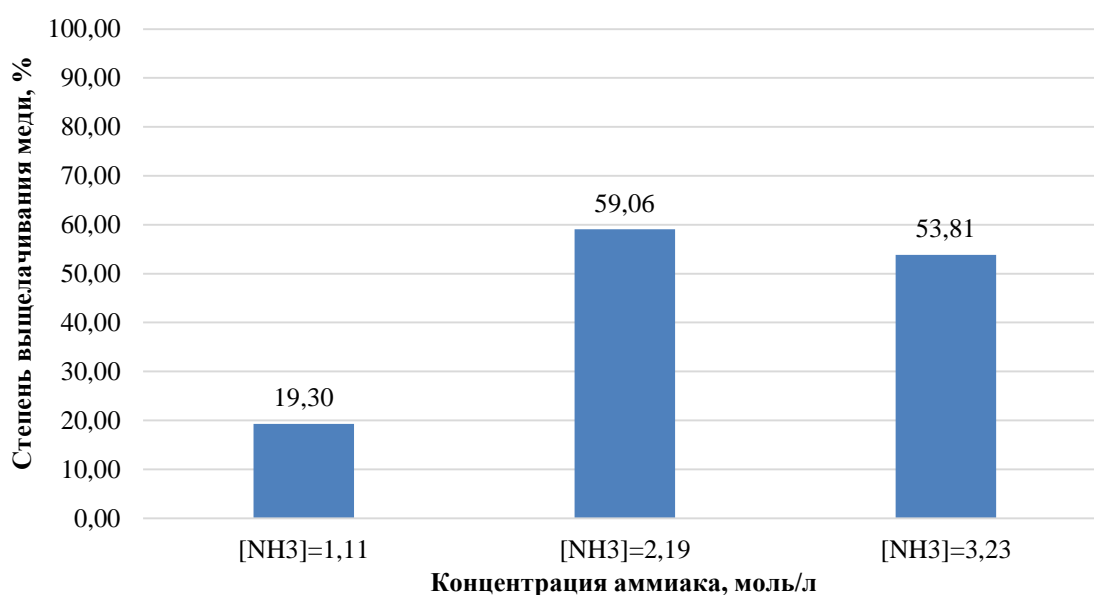


Рисунок 2.31 – Гистограмма извлечения меди в раствор при различной концентрации аммиака

Из литературного обзора известно, что сульфат аммония увеличивает устойчивость аммиачных растворов и положительно влияет на степень извлечения меди, так как аммиакаты меди склонны к гидролизу и для повышения устойчивости их растворов выжно присутствие сульфата аммония как буферного

реагента [35]. На рисунке 2.32 приведено влияние концентрации сульфата аммония на степень выщелачивания меди в диапазоне концентраций аммиака, моль/л: 2,19-2,79.

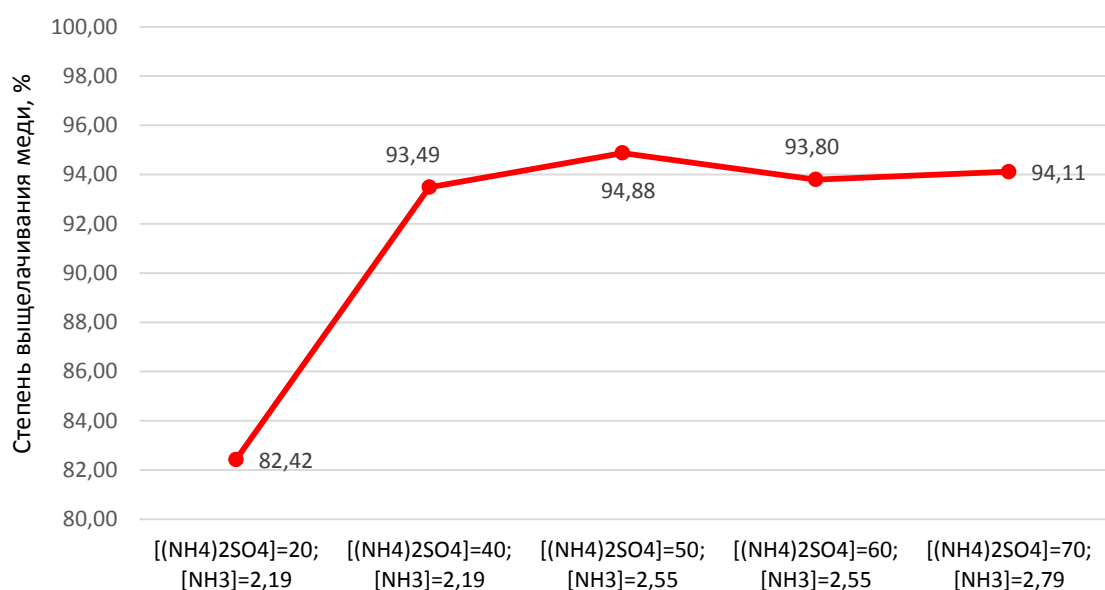


Рисунок 2.32– График зависимости извлечения меди в раствор в от концентрации сульфата аммония

Добавка сульфата аммония положительно сказывается на степени выщелачивания меди, обеспечивая ее извлечение в раствор на уровне 93-95%. Увеличение концентрации сульфата аммония (СА) выше 50 г/л не приводит к улучшению показателей извлечения меди, поэтому дальнейшее повышение концентрации СА нецелесообразно.

Следующим этапом исследований было определения влияния концентрации аммиака при оптимальной концентрации СА (50 г/л) в растворе. Результаты исследования представлены на рисунке 2.33.

Увеличение концентрации аммиака в растворе с 1,84 до 2,55 моль/дм³ способствует более полному переходу меди в раствор, дальнейшее увеличение концентрации до 7,02 моль/дм³ не оказывает значительного влияния, таким образом, концентрацию аммиака 2,55 моль/дм³ можно считать оптимальной.

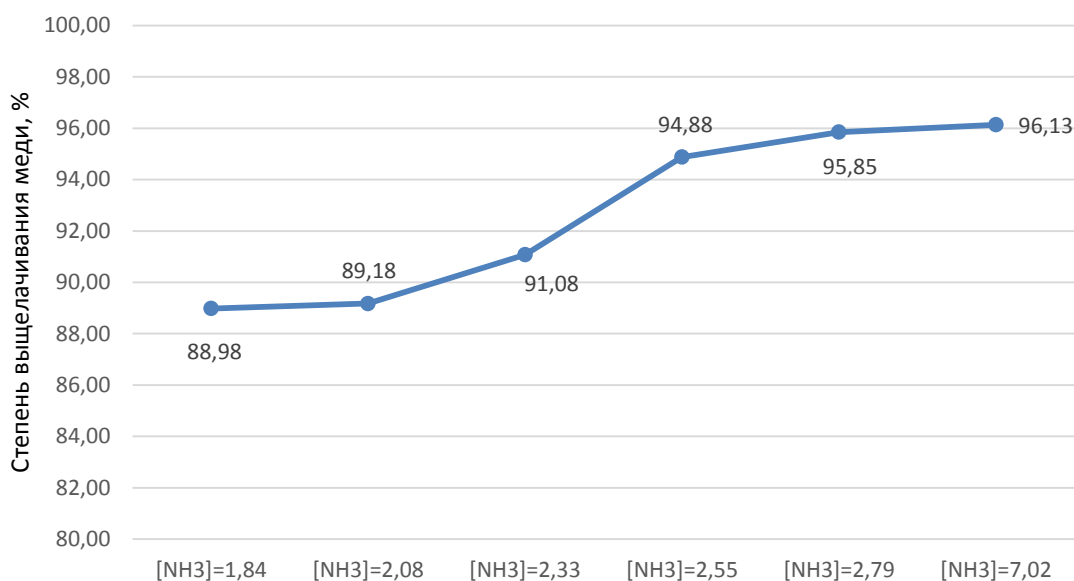


Рисунок 2.33 – График зависимости извлечения меди в раствор от концентрации аммиака при $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=50$ г/л

В результате проведенных исследований определены параметры процесса, позволяющие достичь достаточно высокое извлечение меди, серебра и рения в раствор. Сравнительные результаты представлены на рисунке 2.34.

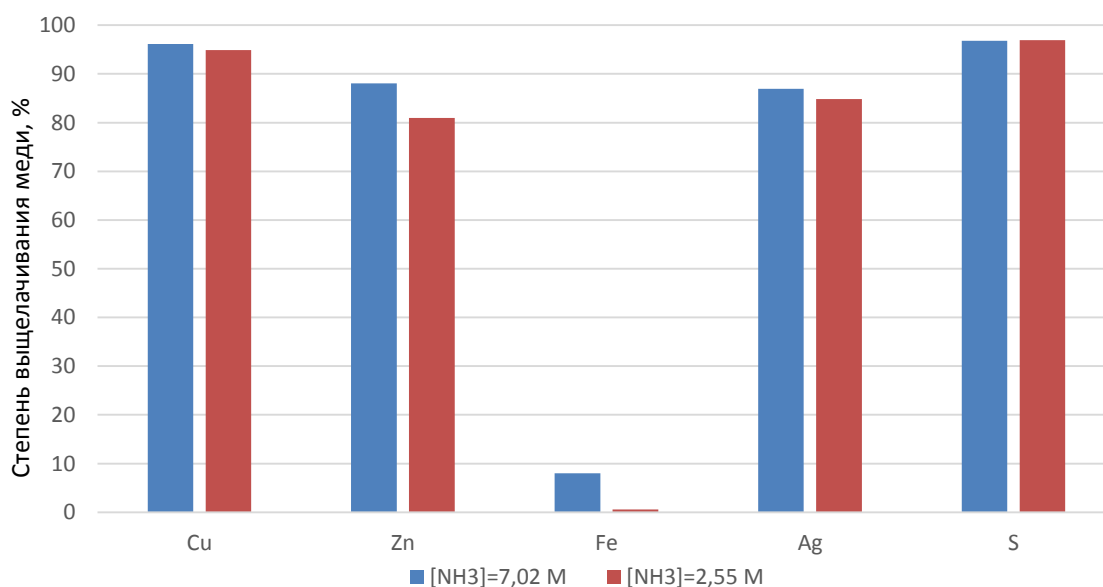


Рисунок 2.34 – Зависимость извлечения рассматриваемых металлов в раствор при $[\text{NH}_3]=7,02$ и $2,55$ моль/л и $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=50$ г/л

При концентрации аммиака равной $2,55$ моль/л обеспечивется достаточно полное извлечение основных меди, серебра и рения в раствор, минимальное

извлечение железа, невысокий расход реагентов, уменьшается опасность образования взрыво-пожароопасной смеси аммиака кислородом.

Твердым продуктом автоклавного выщелачивания при выбранных параметрах (удельный расход кислорода ~50 нл/кг к-та, $T=140^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2)=0,6$ МПа, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=50$ г/л) является отвальный кек следующего химического состава (Таблица 2.16, 2.17).

Таблица 2.16 – Химический состав отвального кека при $[\text{NH}_3]=7,02$ М

Элемент	Cu	Zn	Fe	S	Ag, г/т	Re, г/т	Выход, %
Содержание, %	0,2	0,1	4,81	0,087	12,1	0,36	90,86
Извлечение в раствор, %	96,13	88,04	7,99	96,81	86,93	90,65	

Таблица 2.17 – Химический состав отвального кека при $[\text{NH}_3]=2,55$ М

Элемент	Cu	Zn	Fe	S	Ag, г/т	Re, г/т	Выход, %
Содержание, %	0,28	0,16	4,76	0,088	13,9	0,32	91,67
Извлечение в раствор, %	94,88	80,95	0,6	96,93	84,81	91,62	

Жидким продуктом выщелачивания при выбранных параметрах является аммиачный медьсодержащий раствор состав которого представлен в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Состав растворов после аммиачного выщелачивания

Концентрация аммиака	Содержание, г/дм ³			Содержание, мг/дм ³		
	Cu	Zn	SO ₄ ²⁻	Fe	Pb	Re
$[\text{NH}_3]=7,02$ М	20,2	2,8	83,2	0,21	<0,1	1,7
$[\text{NH}_3]=2,55$ М	17,4	2,3	61,8	<0,1	<0,1	1,0

2.10. Выводы ко 2 главе

1. В изученной пробе низкокачественного концентрата Жезказганской обогатительной фабрики основная масса меди сконцентрирована в трех широко распространенных минералах - халькопирите, борните и халькозине. Свинцовая минерализация представлена галенитом, а цинковая - сфалеритом. Серебро присутствует в рудах в виде самостоятельных минералов (в том числе и самородное серебро) или же входит в виде изоморфной примеси в решетки сульфидов. Сереброносность возрастает в следующем ряду минералов: галенит - халькопирит - борнит - халькозин. Учитывая характер и особенности минерального состава сырья, повышение его качества исключительно методами механического обогащения затруднительно;
2. Определение кинетических характеристик процесса автоклавного выщелачивания низкокачественного концентрата (температура 120-180 °С, давление кислорода 0,2-0,8 МПа) классическим методом и по модели «сжимающегося ядра» дают практически идентичные результаты: значения кажущейся энергии активации окисления сфалерита находятся в интервале 57,1-74,4 кДж/моль; порядок реакции по кислороду - в интервале 0,77-0,93;
3. Значение кажущейся энергии активации и кажущегося порядка реакции по кислороду свидетельствуют о протекании процесса автоклавного окисления халькопирита в кинетической области; скорость процесса лимитируется скоростью протекания химической реакции. Согласно кинетическим расчетам по модели «сжимающегося ядра» процесс автоклавного выщелачивания меди описывается механизмом со свободным выносом продуктов реакции в раствор без диффузионных сопротивлений;
4. Автоклавное выщелачивание меди из низкокачественного медного концентрата Жезказганского месторождения в диапазоне температур 120-160 °С, концентрации аммиака 2,55-7 моль/л и парциальном давлении

кислорода 0,4-0,6 МПа сопровождается практически полным окислением халькопирита, халькозина и борнита и переходом меди в аммиачный раствор;

5. Окончание расхода кислорода на окисление сульфидов меди при аммиачном автоклавном выщелачивании свидетельствует об окончании процесса и позволяет с точностью до ± 1 минуты отследить время протекания вскрытия.

ГЛАВА 3 ПЕРЕРАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Аммиакаты – это комплексные соединения, в которых функции лигандов выполняют молекулы аммиака NH_3 . Более точное название комплексов, содержащих аммиак во внутренней сфере – аммины; однако молекулы NH_3 могут находиться не только во внутренней, но и во внешней сфере соединения – аммиаката.

Соли аммония и аммиакаты обычно рассматривают как два близких по составу и многим свойствам вида комплексных соединений, первые – аммиака с кислотами, вторые – аммиака с солями преимущественно тяжелых металлов.

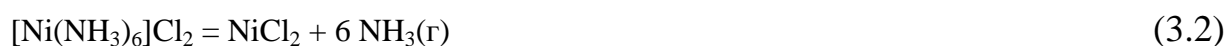
Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с аммиаком в водных или неводных растворах, либо обработкой тех же солей в кристаллическом состоянии газообразным аммиаком. Например, аммиачный комплекс меди образуется в результате реакции:

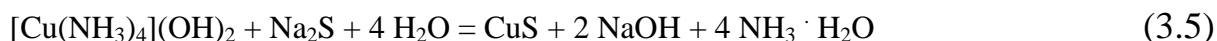
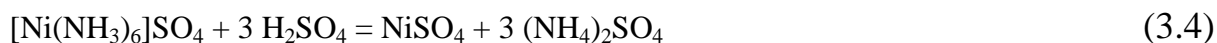
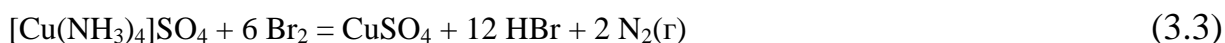


Химическая связь молекул аммиака с комплексообразователем устанавливается через атом азота, который служит донором неподеленной пары электронов.

Самые устойчивые среди аммиачных комплексов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($b_6 = 1,6 \cdot 10^{35}$), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($b_4 = 7,9 \cdot 10^{12}$), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($b_4 = 4,2 \cdot 10^9$) и некоторые другие.

Аммиакаты разрушаются при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (действием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда), либо связывают центральный атом комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:





Медь с аммиаком образует большое число комплексных ионов с различными координационными числами. В растворе преобладают $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, последний в большем количестве.

При нагревании (в зависимости от давления – от 80 до 140 °С) и пониженном давлении аммиакаты меди могут терять аммиак и переходить из формы тетрааммиаката к диаммиакату.

В процессе автоклавного аммиачного выщелачивания происходит образование аммиакатов сульфата меди. Содержание рения в руде незначительно и отдельная операция его извлечения из растворов выщелачивания может оказаться не оправданной. Однако нельзя исключить возможность повышения его концентрации в растворе в результате многократного оборота и целесообразность его экстракции на стадиях вывода раствора из цикла. Такая возможность может быть рассмотрена на стадии промышленного освоения, поскольку процесс экстракции в целом отработан. [40]

Цель данной части работы – изучение процесса отгонки аммиака из медь содержащих растворов с получением оксида меди, гидроксида меди и насыщенного раствора аммиака для возвращения на стадию выщелачивания.

Следует отметить, что гидроксид меди нестабилен и при нагревании переходит в CuO , отщепляя молекулу воды [13, 19].

3.1. Методика термического разложения аммиакатов

В работе использовалась лабораторная установка, которая включала в себя:

- Лабораторная колба объемом 1000 мл - 1 шт;
- Лабораторная колба объемом 500 мл – 2 шт;
- Лабораторная колба объемом 300 мл – 1 шт;
- Компрессор – 1 шт;

- Магнитная мешалка с возможностью нагрева – 1 шт;
- Расходомер газа РГС-1 – 1 шт;
- Якорь магнитной мешалки – 1 шт;
- Барботер – 4 шт.

В качестве медьсодержащих растворов использовались модельные растворы, приготовленные из реактивов:

- Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки ХЧ (ГОСТ 4165-78);
- Аммиак водный NH_4OH марки ЧДА (ГОСТ 3760-79);
- Дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72).

Для проведения эксперимента использовался модельный раствор, приготовленный из пяти водного медного купороса (ХЧ), дистиллированной воды и водного раствора аммиака концентрацией 25%. Полученный раствор аммиакатов меди помещался в реакционную колбу объемом 1000 мл. Для обеспечения перемешивания раствора использовалась магнитная мешалка с возможностью нагрева. Реакционная колба соединялась посредством системы шлангов и трубок с расходомером и колбами абсорбции аммиака.

В колбы абсорбции отходящего аммиака заливался известный объем дистиллированной воды, в колбу санитарной очистки газов тоже заливалась дистиллированная вода. Нагрев раствора аммиакатов меди вели при включенном перемешивании, а шланги подачи и отвода газов пережимали, для нивелирования потерь аммиака. При достижении температуры шланги подачи и отвода газа открывались, и включался барботаж воздухом с заданным расходом. Процесс вели заданное количество времени. Каждый эксперимент повторяли 2 раза (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – параметры проведения термического разложения аммиакатов

№	x_1	x_2	x_3
	T, °C	t, min	Q, дм ³ /мин
1,9	90	240	0,07
2,1	70	240	0,07
3,11	90	120	0,07
4,12	70	120	0,07
5,13	90	240	0,01
6,14	70	240	0,01
7,15	90	120	0,01
8,16	70	120	0,01

По окончании процесса твердую и жидкую фазу разделяли при помощи лабораторного вакуум-фильтра и фильтровальной установки. После фильтрации измеряли объем раствора, массу высушенного осадка. Твердая фаза анализировалась качественно при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab-3 и количественно с помощью бескалибровочной методики EQUA_Ruda на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре S2 Ranger компании Bruker, а также в режиме Mining Plus на РФЭДС X5000 компании Innov. Растворы из абсорбционных и санитарной колб анализировались на содержание аммиака титриметрическим методом согласно методики представленной в ГОСТ 3760-79.

3.2. Математическое планирование эксперимента

Исследование выполнялось с использованием математического планирования экспериментов на основе линейной матрицы для полного факторного эксперимента вида 2^3 . Анализ доступной информации [10, 12, 18, 30, 42] и имеющийся опыт исследования гидрometаллургических процессов при участии газовой фазы позволили отобрать следующие технологически значимые факторы, оказывающие влияние на показатели процесса термического разложения аммиакатов меди:

- X1 – температура ведения процесса, °С;
- X2 – скорость подачи воздуха, дм³/мин;
- X3 – продолжительность эксперимента, мин.

При помощи литературных данных и пробных экспериментов по термическому разложению аммиакатов был выбраны следующие интервалы варьирования (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Интервалы варьирования факторов в условиях многофакторного эксперимента

Характеристика плана	X1	X2	X3
Нулевой уровень	80	180	0,035
Интервал варьирования	10	60	0,025
Верхний уровень	90	240	0,07
Нижний уровень	70	120	0,01

3.3. Расчет математической модели процесса отгонки аммиака

Анализ имеющихся сведений об объекте свидетельствует, о том, что наибольший интерес представляют линейные эффекты и парные взаимодействия. Поэтому модель объекта имеет вид:

$$Y = b + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (3.6)$$

Наиболее простой план, допускающий оценку всех коэффициентов такой модели (s=7), - ПФЭ типа 2³ с N=8.

Постановка опытов выполнялась в соответствии с матрицей планирования, приведенной в таблице 3.2

В таблице 3.4 приведены результаты опытов (при m=2), расчетные средние значения и дисперсия отклика в каждой точке опыта. Последовательность проведения опытов (от 1-го до 16-го) удовлетворяет требованию рандомизации, т.е. организации случайной последовательности опытов, позволяющей минимизировать влияние помех.

Таблица 3.4 - Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации

№ опыта	Фактор			Отклик		Оценка	
	x1	x2	x3	Y ₁	Y ₂	Y _{ср}	D _y
	T, °C	t, min	Q, дм ³ /мин	E(NH ₃), %	E(NH ₃), %		
1,9	1	1	1	98,6	99,96	99,28	0,68
2,1	-1	1	1	37,68	38,35	38,015	0,335
3,11	1	-1	1	58,2	57,69	57,945	0,255
4,12	-1	-1	1	8,53	8,27	8,4	0,13
5,13	1	1	-1	74,3	73,28	73,79	0,51
6,14	-1	1	-1	24,89	24,39	24,64	0,25
7,15	1	-1	-1	43,25	43,62	43,435	0,185
8,16	-1	-1	-1	6,51	6,95	6,73	0,22
$\sum_{i=1}^N D_{y_i}$							2,565
Y _{ср}						44,03	

По данным таблицы 3.4 определим критерий Кохрена:

$$G = D_{y, \max} / \sum_{i=1}^N D_{y_i} \quad (3.7)$$

$$G = 0,68/2,565 = 0,27 \quad (3.8)$$

Табличное значение G_T при $m-1=1$ и $N=8$ равно 0,680. Так как $G < G_T$, гипотеза равноточности не отвергается. При этом дисперсия опыта равна:

$$D_{\bar{y}_0} = \frac{1}{mN} \sum_{i=1}^N D_{y_i} \quad (3.9)$$

$$D_{\bar{y}_0} = 2,565/(2 \cdot 8) = 0,16 \quad (3.10)$$

Для определения коэффициентов регрессии воспользуемся выражениями:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N Y_u X_{iu} \quad (3.11)$$

$$b_0 = (99,28 + 38,015 + 57,945 + 8,4 + 73,79 + 24,64 + 43,44 + 6,73)/8 = 44,03 \quad (3.12)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N Y_u X_{iu} X_{ju} \quad (3.13)$$

Тогда:

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов регрессии

b0	b1	b2	b3	b12	b13	b23
44,03	24,10	14,90	6,88	3,02	3,12	3,12

Подставив найденные значения коэффициентов регрессии в аппроксимирующий полином, получим:

$$Y = 44,03 + 24,58 x_1 + 14,9 x_2 + 6,88 x_3 + 3,02 x_1 x_2 + 3,12 x_1 x_3 + 3,12 x_2 x_3 \quad (3.14)$$

Воспользовавшись приведенной зависимостью (3.14), составим таблицу 3.6 и по ее данным вычислим дисперсию адекватности:

Таблица 3.6 – Результаты расчета Y и сравнение с экспериментальным

№ оп.	Y _{ср}	Y _р	Y _р -Y _{ср}	(Y _р -Y _{ср}) ²
1	99,28	99,17	-0,1076	0,0116
2	38,015	38,69	0,6751	0,4558
3	57,945	57,09	-0,8564	0,7334
4	8,4	8,69	0,2889	0,0835
5	73,79	72,93	-0,8564	0,7334
6	24,64	24,93	0,2889	0,0835
7	43,435	43,33	-0,1076	0,0116
8	6,73	7,41	0,6751	0,4558
$\sum_{u=1}^N \Delta Y_u^2$				2,5686

$$D_{ya} = \frac{1}{N-s} \sum_{u=1}^N \Delta Y_u^2 \quad (3.15)$$

$$D_{ya} = 0,7098 / (8-7) = 0,7098 \quad (3.16)$$

Для проверки гипотезы адекватности найдем значение критерия Фишера:

$$F = \frac{D_{ya}}{D_{\bar{y}_0}} \quad (3.17)$$

$$F = 0,7098 / 0,16 = 4,43 \quad (3.18)$$

При числе степеней свободы N-s=8-7=1 и N·(m-1)=8·(2-1)=8.

Имеем F < F_T = 4,43 < 5,32

Следовательно, гипотеза об адекватности выбранной модели не отвергается. Найдем значимые коэффициенты регрессии. Дисперсии коэффициентов равны:

$$D_{b_i} = D_{\bar{y}_0} / N \quad (3.19)$$

$$D_{b_i} = 0,16/8 = 0,02 \quad (3.20)$$

Среднее квадратичное отклонение равно:

$$\sigma_{b_i} = \sqrt{D_{b_i}} \quad (3.21)$$

$$\sigma_{b_i} = \sqrt{0,02} = 0,1415 \quad (3.22)$$

Расчетное значение критерия Стьюдента для коэффициентов:

$$t_l = \frac{|a_l|}{\sigma_l} \quad (3.23)$$

$$t_0 = 44,03/0,14=311,03 \quad (3.24)$$

t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}
311,03	173,66	105,27	48,61	21,34	22,04	22,04

Табличное значение критерия Стьюдента для числа степеней свободы $v=N(m-1)=8 \cdot (2-1) = 8$ составляет $t_T = 2,31$.

Сравнение расчетных значений t-критерия с табличным позволяет сделать заключение, что все коэффициенты значимы.

Тогда аппроксимирующий полином остается неизменным и примет вид:

$$Y = 44,03 + 24,58 x_1 + 14,9 x_2 + 6,88 x_3 + 3,02 x_1 x_2 + 3,12 x_1 x_3 + 3,12 x_2 x_3 \quad (3.25)$$

Описанная модель процесса позволяет определить оптимальные условия его протекания. На основании априорных сведений известно, что наиболее качественные показатели процесса получались при $x_1 = 0,5 \div 1,5$; $x_2 = 0,4 \div 1,0$; $x_3 = 0,33 \div 1,0$. Исходя из требований практики достаточно исследовать

уравнения для температур 80, 85, 90 °С, т.е. при $x_1 = 0; 0,5$ и $1,0$.

Поочередно подставив указанные значения x_1 в уравнение регрессии и положив $Y=100$, что соответствует оптимальному протеканию процесса имеем:

Из уравнений (3.26 и 3.27) следует, что даже при $x_1 = \pm 1$ имеем $x_3 > 1$, т.е. фактор x_3 выходит за заданный интервал. Поэтому для определения оптимальных условий работы можно воспользоваться только уравнением (3.28).

Приняв $x_1 = 1$, получим $x_3 = (31,39 - 17,92)/13,12 = 1,04$.

Найдем натуральные значения факторов:

$$x_1 = 0; \quad 14,9 x_2 + 6,88 x_3 + 3,12 x_2 x_3 = 55,97 \quad (3.26)$$

$$x_1=0,5; \quad 16,41 x_2 + 8,44 x_3 + 3,12 x_2 x_3 = 43,68 \quad (3.27)$$

$$x_1=1; \quad 17,92 x_2 + 10 x_3 + 3,12 x_2 x_3 = 31,39 \quad (3.28)$$

$$X_i = x_i \cdot I_i + X_{cp} \quad (3.29)$$

Оптимальные параметры процесса следующие (Таблица 3.7):

Таблица 3.7 – Оптимальные параметры процесса термического разложения аммиакатов

T, °C	t, min	Q, дм ³ /мин
x_1	x_2	x_3
90	240	0,035

3.4. Влияние технологических параметров на извлечение меди в концентрат и выщелачивание обратным раствором

По результатам проведенной серии экспериментов были получены раствор с остаточным содержанием аммиакатов, твердый остаток (таблица 3.8) и водный раствор аммиака.

Таблица 3.8 - состав твердых остатков термического разложения аммиакатов

№	Продукт	Содержание, %			
		Cu	Ni	Zn	Fe
1	CuO	77,2	0,53	0,14	0,5
2	CuO + Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	70,1	0,76	-	0,2

Качественный анализ твердого остатка после термического разложения аммиакатов меди проводился при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab-3 (рисунок 3.1 и рисунок 3.2)

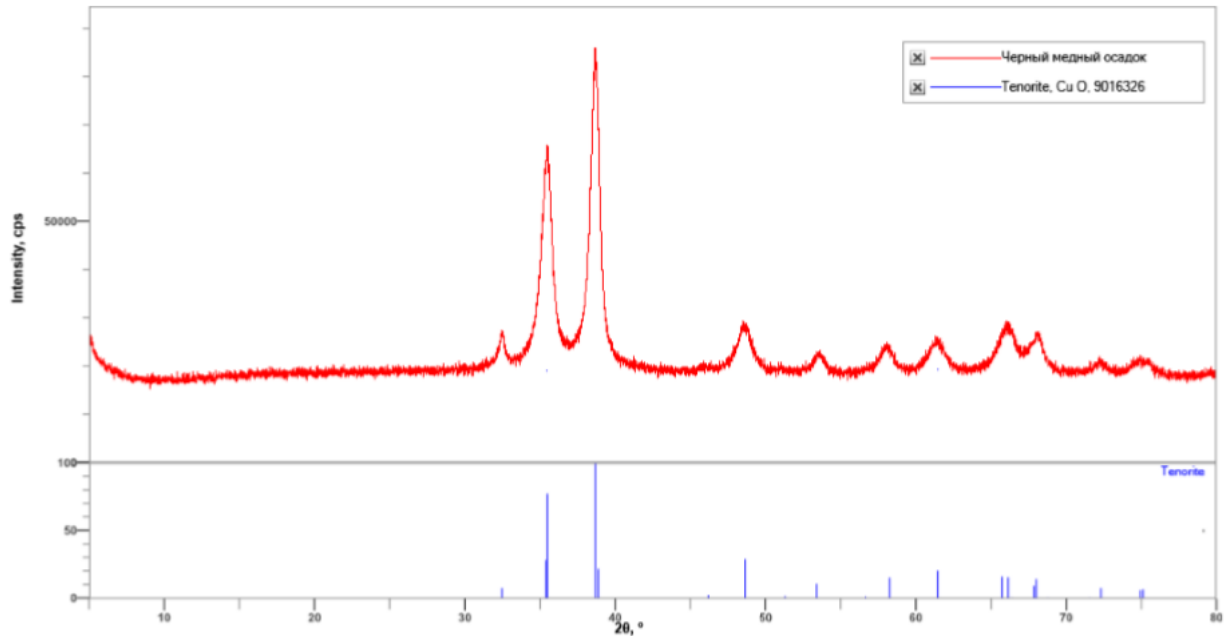


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма твердого остатка при $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120 \text{ мин}$ и $Q = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$

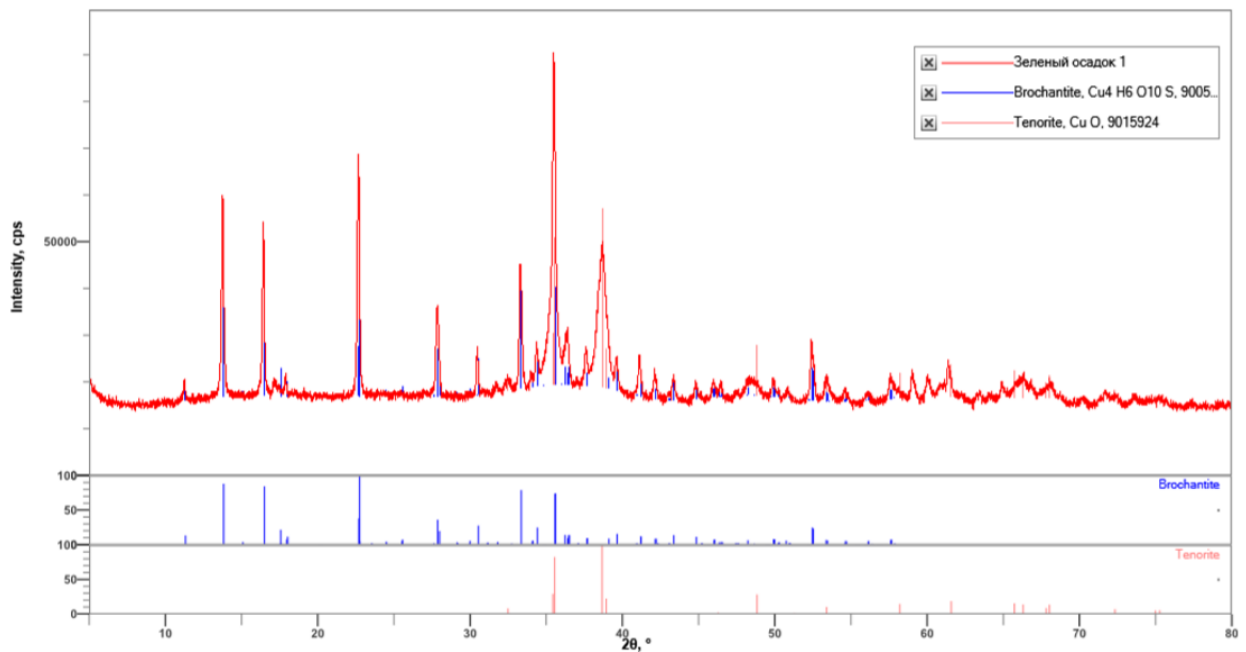


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма твердого остатка при $T = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 240 \text{ мин}$ и $Q = 0,07 \text{ дм}^3/\text{мин}$

В зависимости от параметров процесса термического разложения аммиакатов были получены осадки 2 типов. Рентгенофазовый анализ показал, что

при более щадящих условиях проведения процесса медь осаждается в нерастворимый осадок в виде оксида, однако извлечение не превышает 35,83% по меди и 36,53% по аммиаку. При увеличении длительности процесса, температуры и скорости барботажа раствора извлечение достигает 99% как по меди, так и по NH_3 . Однако при более высоких параметрах процесса медь осаждается из раствора не только в виде оксида, но и в виде тетрамеди (II) гексагидрооксид-сульфата $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$.

Степень осаждения меди в из растворов в нерастворимый остаток анализировалась методом бескалибровочной методики EQUA_Ruda на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре S2 Ranger компании Bruker, а также в режиме Mining Plus на РФЭДС X5000 компании Innov (рисунок 3.3 – 3.5)

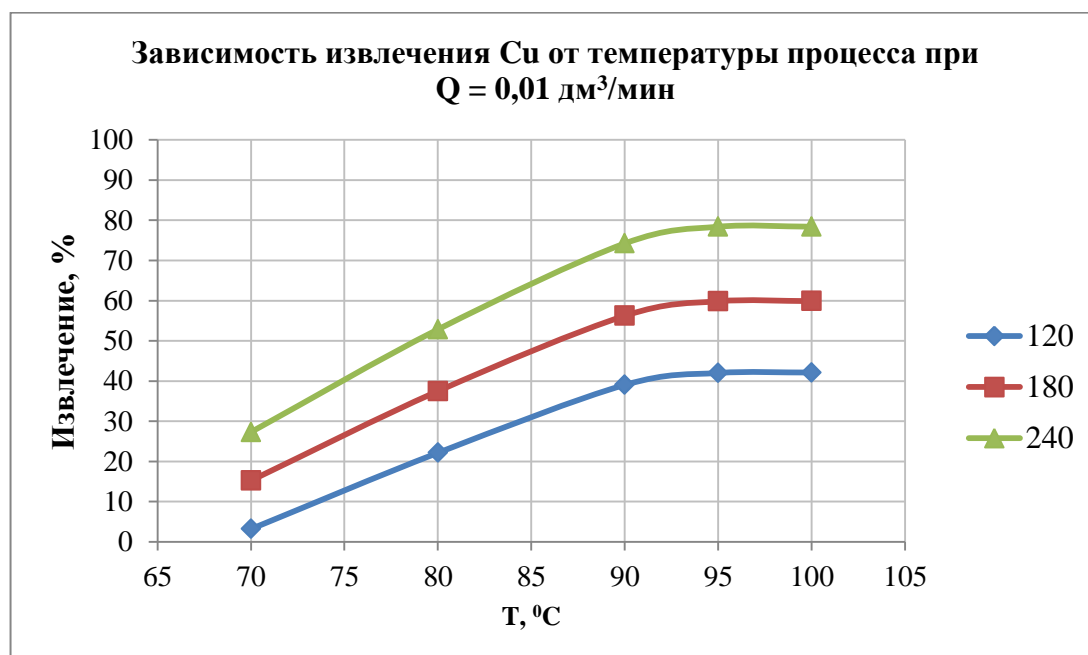


Рисунок 3.3 - Зависимость извлечения Cu от температуры процесса при $Q = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$

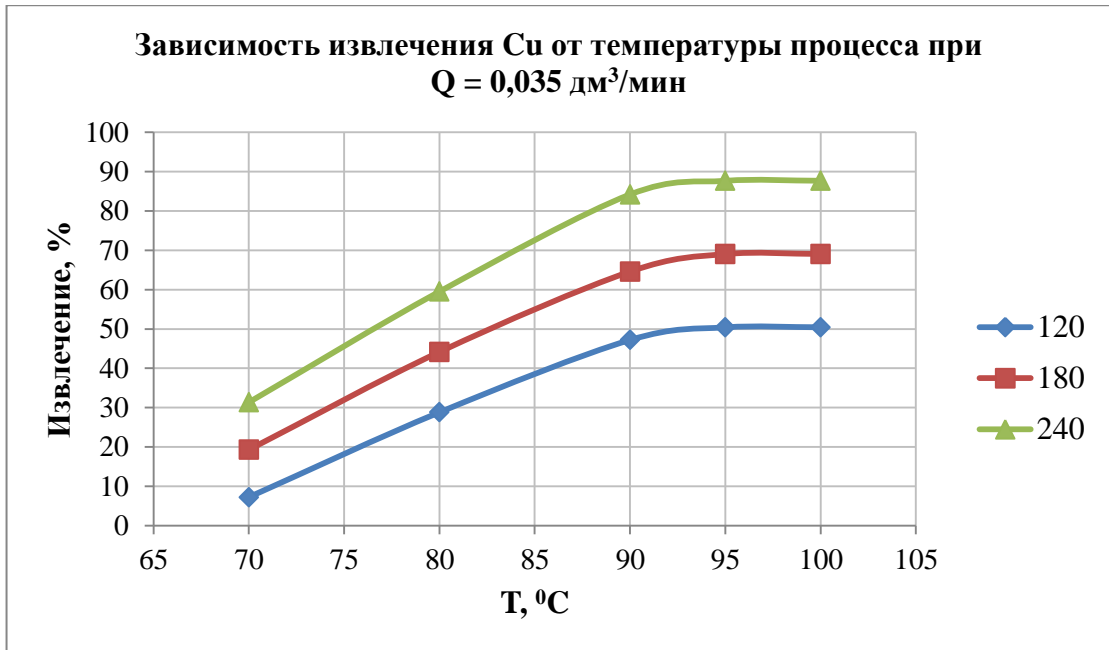


Рисунок 3.4 - Зависимость извлечения Cu от температуры процесса при $Q = 0,035 \text{ дм}^3/\text{мин}$

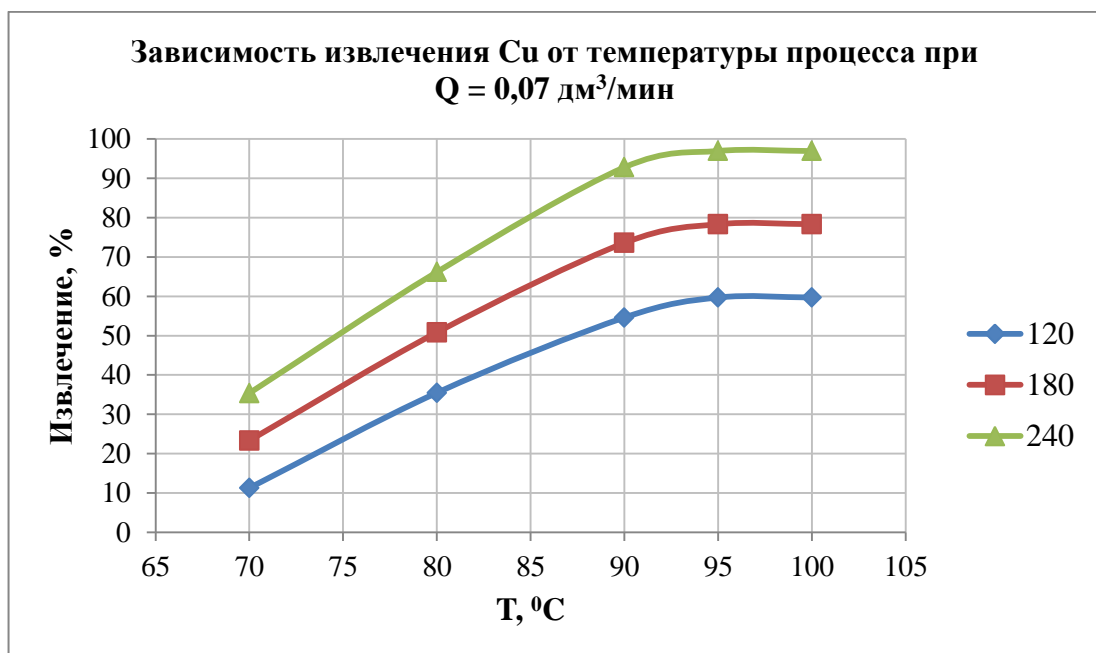


Рисунок 3.5 - Зависимость извлечения Cu от температуры процесса при $Q = 0,07 \text{ дм}^3/\text{мин}$

В первой части эксперимента для абсорбции отходящих газов аммиака использовалась дистиллированная вода при этом из 99% отогнанного аммиака абсорбировалось лишь 60 %. Для предотвращения проскока, было принято

решение использовать в последней колбе абсорбции раствор серной кислоты для санитарной очистки газа, чтобы не связавшийся в 1 и 2 колбе абсорбции NH_3 связывался серной кислотой на санитарной очистке.

3.5. Аммиачное автоклавное выщелачивание абсорбционным раствором

Для сокращения объемов используемой дистиллированной воды в 1 и 2 колбе абсорбции газов использовался оборотный раствор после термического разложения аммиакатов. Для выщелачивания исходного сырья оборотным раствором насыщенным аммиаком с остаточным содержанием аммиакатов необходимо достичь концентрации NH_3 в растворе минимум 4,5 %.

Вторая часть экспериментов по термическому разложению аммиакатов меди проводилась с целью получения насыщенного аммиаком оборотного раствора. В качестве параметров проведения процесса послужил режим, выбранный в первой серии.

По результатам второй части были получены оборотные растворы с содержанием свободного аммиака, представленным в таблице 3.9:

Таблица 3.9 - содержание свободного аммиака в оборотных растворах, гр/дм^3

№ колбы	№ эксперимента			
	1	2	3	4
1	3,2	4,8	8,4	9,2
2	0	5,2	11,2	18,12

Низкая концентрация в первой колбе абсорбции объясняется нагревом раствора за счет температуры отходящей газовой фазы из реакционной колбы. При нагреве абсорбированный аммиак возгоняется в газовую фазу и улетучивается дальше во вторую колбу, где абсорбируется в виду более благоприятных условий.

По достижении необходимой концентрации свободного аммиака в оборотном растворе после термического разложения аммиакатов меди, раствор направляется на выщелачивание некондиционного концентрата при следующих параметрах аммиачного автоклавного выщелачивания:

- Температура выщелачивания, °С – 140;
- Удельный расход кислорода, нл/г – 0,05;
- Парциальное давление кислорода, МПа – 0,6;
- Продолжительность процесса выщелачивания, мин – 120;
- Концентрация аммиака, моль/дм³ – 2,55;
- Концентрация сульфата аммония, г/дм³ – 50.

Установкой для проведения выщелачивания на оборотном растворе после термического разложения аммиакатов послужил автоклав фирмы Parr объемом 1000 мл с возможностью автоматического регулирования температуры процесса, скорости перемешивающего устройства и подачи газообразного реагента.

В реактор автоклава загружались: навеска исходного сырья массой 160 гр., оборотный раствор после термического разложения аммиакатов меди с содержанием свободного NH_4OH – 4,5%, сульфат аммония.

По результатам аммиачного автоклавного выщелачивания на оборотном растворе с содержанием свободного аммиака 4,5% было достигнуто извлечение меди, серебра и рения в раствор для первого опыта (Рисунок 3.6): медь – 91,01%; серебро – 86,43%; рений – 90,15%; во втором опыте: медь – 93,56%; серебро – 87,15%; рений – 90,50%.

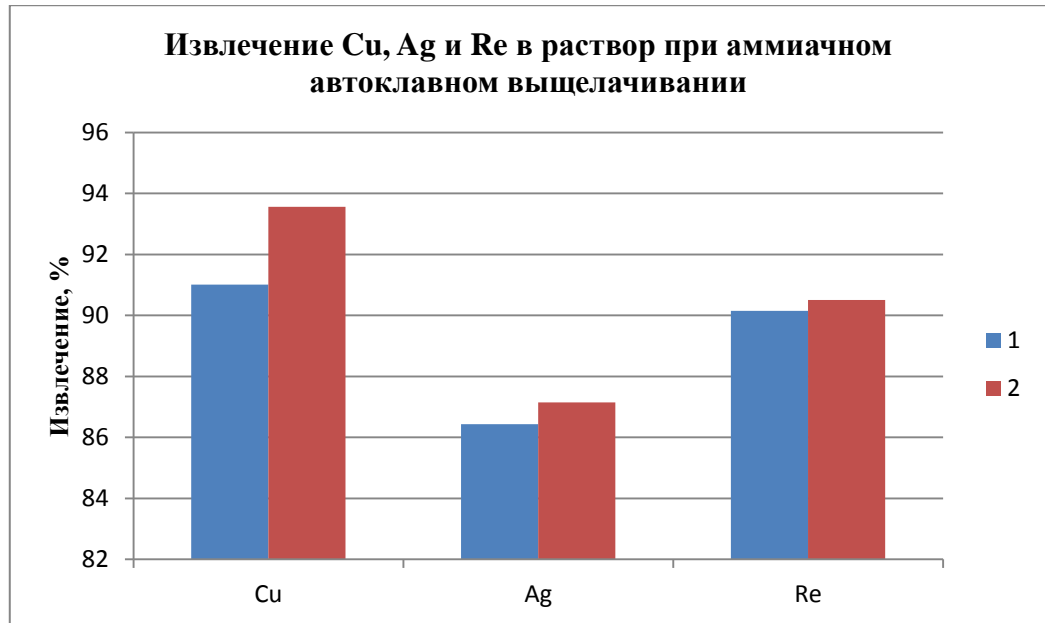


Рисунок 3.6 – Гистограмма извлечения Cu, Ag и Re при выщелачивании на оборотном растворе

Аммиачное автоклавное выщелачивание на оборотном растворе после отгонки аммиака и осаждения меди в нерастворимый осадок позволит существенно сократить расход дистиллированной воды в технологии и сократить потери ценного компонента при термическом разложении.

3.6. Выводы к 3 главе

1. Термическое разложение аммиакатов меди из растворов автоклавного выщелачивания низкокачественного концентрата Жезказганской обогатительной фабрики при температуре 90 °С и расходе воздуха 0,07 дм³/ч сопровождается практически полным осаждением меди в виде оксида и отгонкой 99% аммиака в газовую фазу;
2. Полином, полученный в ходе математического моделирования процесса термического разложения аммиакатов раствора после автоклавного выщелачивания низкокачественного концентрата (температура 70-90 °С, расход воздуха 0,01-0,07 дм³/ч и продолжительности процесса 120-180 мин.), позволяет предсказывать влияние технологических параметров процесса на степень отгонки аммиака с высокой точностью;
3. Процесс термического разложения аммиакатов позволяет получить оборотный аммиачный раствор пригодный для выщелачивания исходного сырья с целью снижения потребления чистой воды и аммиака, а также снижения потерь рассматриваемых в работе цветных металлов.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

4.1. Разработка технологической схемы переработки низкокачественных медных концентратов

На основании проведенных лабораторных исследований и полученных экспериментальных данных разработана и предложена технологическая схема переработки некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников (Рисунок 4.1).

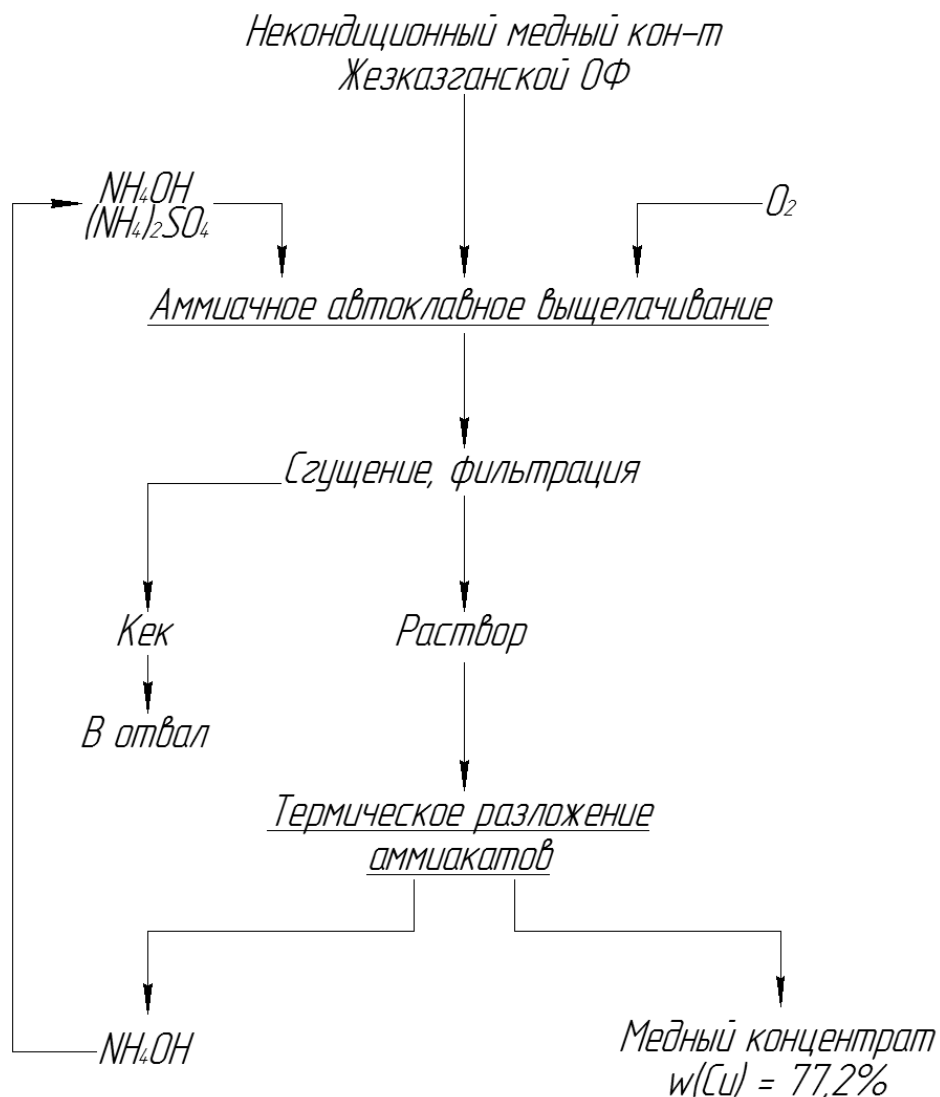


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема переработки некондиционного медного концентрата

Разработанная технологическая схема включает в себя следующие основные операции:

- Приготовление пульпы некондиционного медного концентрата, с определенным отношением жидкого к твердому и загрузка ее в автоклав;
- Аммиачное автоклавное выщелачивание некондиционного медного концентрата (удельный расход кислорода 46100 нл/кг к-та, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 0,6\text{ МПа}$) в батарее горизонтальных автоклавов, с получением раствора насыщенного аммиачными комплексами меди, серебра и рения;
- Термическое разложение аммиакатов с получением высококачественного медного концентрата.

4.1.1. Исходные данные для проектирования предприятия по гидрометаллургической переработке низкокачественного медного концентрата.

Для исследованного концентрата, по результатам проведенных лабораторных исследований были получены составы конечных и промежуточных продуктов, основные параметры и показатели технологических операций (Таблица 4.1) автоклавной технологии, которые использовались для расчета схемы материальных потоков (Рисунок 4.2).

Таблица 4.1 – Параметры проведения основных операций

Параметры и показатели операции	Единицы измерения	Значение
1	2	3
Производительность по исходному концентрату	т/год	400000,00
Коэффициент рабочего времени	%	90,00
Число рабочих часов в году	ч	7884,00
Содержание основных компонентов:		
Cu	%	5,00
Ag	гр/т	70,00
Re	гр/т	3,50
$S_{\text{общ}}$	%	6,30

Параметры и показатели операции	Единицы измерения	Значение
Подача пульпы в автоклав		
Содержание твердого в пульпе	%	25,00
Температура пульпы	%	20,00
Плотность пульпы исх.	т/м ³	1,33
Автоклавное выщелачивание		
Извлечение в медный концентрат:		
Cu	%	96,13
Ag	%	86,93
Re	%	90,65
Выход твердого	%	91,67
Продолжительность выщелачивания	ч	2,00
Температура выщелачивания	°С	140,00
Парциальное давление кислорода	МПа	0,60
Общее давление	МПа	0,98
Удельный расход кислорода	нм ³ /т	46,10
Плотность пульпы кон.	т/м ³	1,36
Плотность фильтрата	т/м ³	1,15
Содержание твердого в пульпе после выщелачивания	%	26,63
Фильтрация пульпы		
Масса пульпы	т/год	1600000,00
Масса раствора	т/год	1233320,00
Плотность раствора	т/м ³	1,15
Масса кека	т/год	366680,00
Подача раствора на разложение		
Температура раствора	%	80,00
Плотность раствора	т/м ³	1,15
Масса раствора	т	1233320,00
Термическое разложение аммиаков		
Извлечение в медный концентрат:		
Cu	%	96,96
Извлечение аммиака в оборотный раствор:		
NH ₃	%	99,20
Плотность оборотного раствора	т/м ³	
Масса концентрата	т/год	24807,58
Масса CuO	т/год	23992,09
Масса Cu	т/год	19151,45

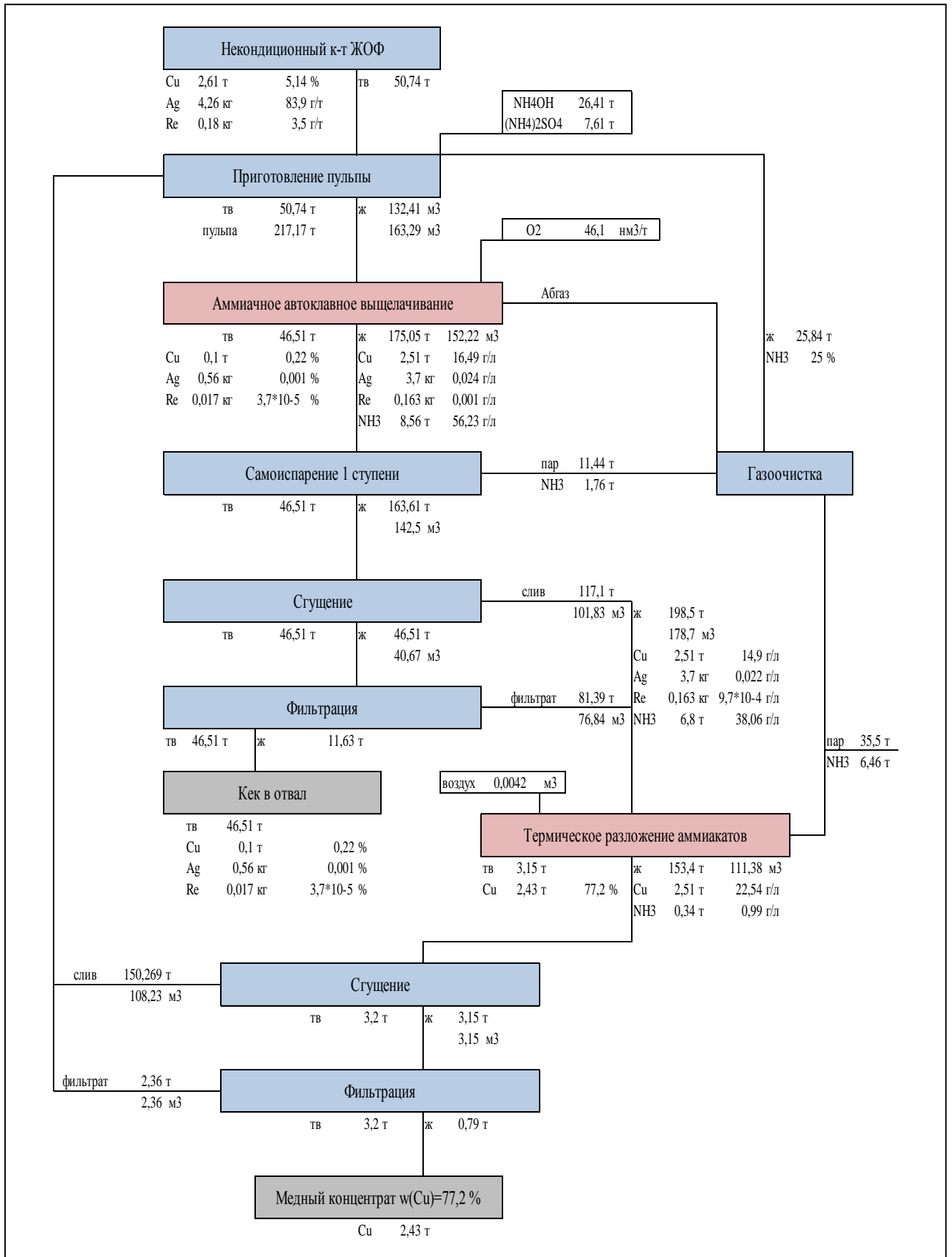


Рисунок 4.2 – Схема материальных потоков (часовая)

На основании результатов расчета материальных потоков была составлена аппаратная схема, представленная на рисунке 4.3. В таблице 4.2 приведена характеристика основного оборудования.

Таблица 4.2 – Характеристика основного оборудования

№ поз.	Операция	Наименование оборудования	Поток	Количество аппаратов, шт.
1	Приготовление пульпы	Реактор с механическим перемешиванием $V = 200 \text{ м}^3$	$163,29 \text{ м}^3/\text{ч}$	4
2	Подача пульпы в автоклав	Насос шнековый высокого давления ($Q = 174 \text{ м}^3/\text{ч}$)	$163,29 \text{ м}^3/\text{ч}$	6
3	Аммиачное автоклавное выщелачивание	Автоклав горизонтальный с механическим перемешиванием $V_o=125 \text{ м}^3$	$163,29 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($217,17 \text{ т/ч}$)	4
4	Очистка абгаза и пара самоиспарителей	Скруббер	96 т/ч	1
5	Охлаждение пульпы самоиспарением	Расширительный сосуд	$221,56 \text{ т/ч}$	4
6	Сгущение пульпы после выщелачивания	Сгуститель (площадь осаждения 176 м^2 , диаметр 18 м , объем чана 850 м^3)	$142,5 \text{ м}^3/\text{ч}$	2
7	Фильтрация пульпы после выщелачивания	Автоматический башенный фильтр-пресс, площадь фильтрации 120 м^2	$46,51 \text{ т/ч}$ по твердому	2
8	Термическое разложение аммиаков	Герметичный реактор с механическим перемешиванием $V_o=125 \text{ м}^3$	$178,7 \text{ м}^3/\text{ч}$	7
9	Сгущение пульпы после разложения	Сгуститель (площадь осаждения 176 м^2 , диаметр 18 м , объем чана 850 м^3)	$153,4 \text{ т/ч}$	1
10	Фильтрация пульпы после разложения	Автоматический башенный фильтр-пресс, площадь фильтрации 45 м^2	$3,2 \text{ т/ч}$ по твердому	1

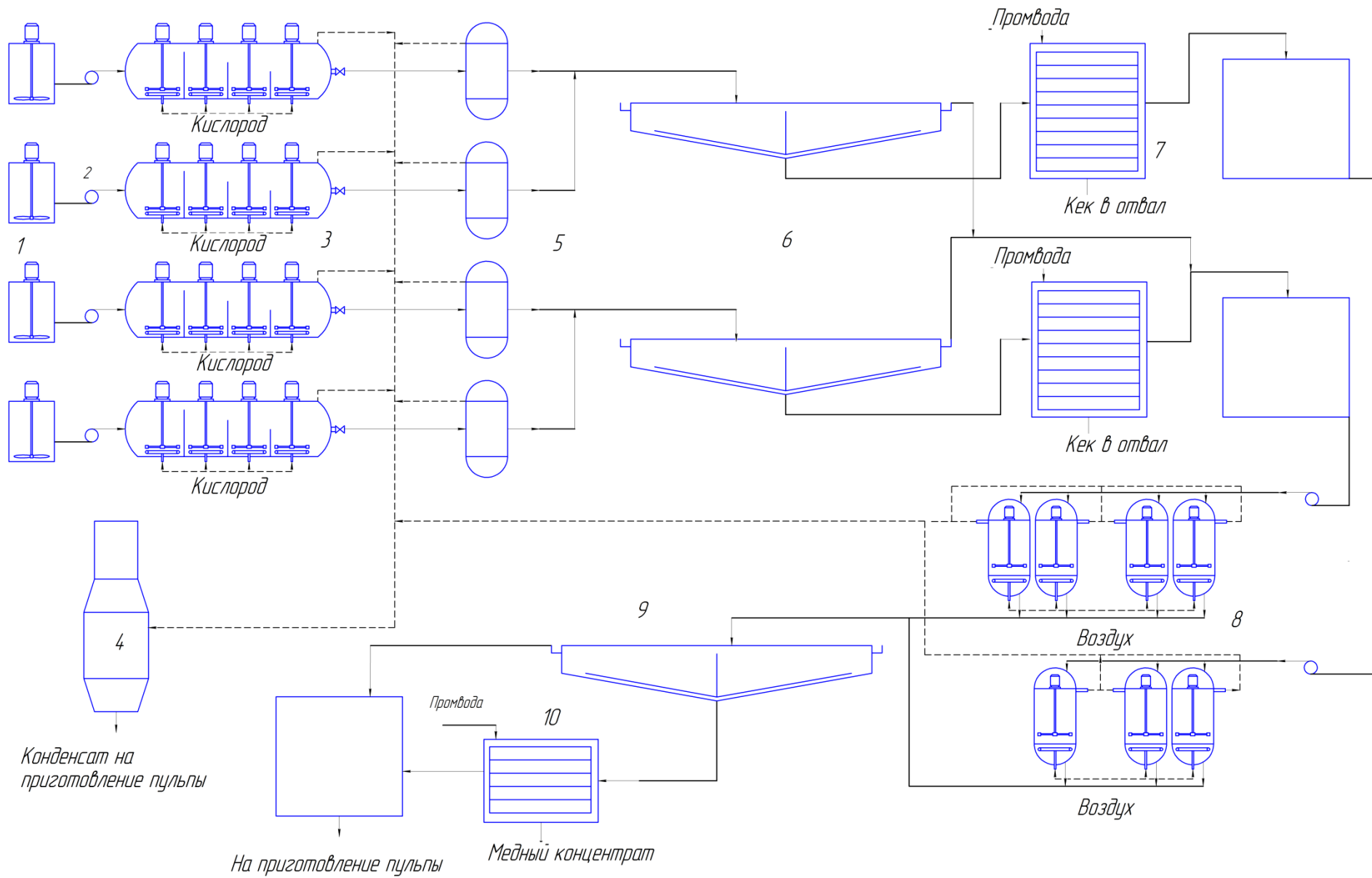


Рисунок 4.3 – Аппаратурно-технологическая схема

4.2. Экономические показатели предприятия по гидрометаллургической переработке низкокачественного медного концентрата

Расчёт капитальных затрат технологии (Таблица 4.3) показал, что для реализации технологии по переработке некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников на предприятии производительностью 400 тыс. тонн в год необходимы капитальные вложения в размере около 129 млн. долл.

На основании данных схемы материальных потоков и результатов экспериментов была рассчитана примерная цеховая стоимость производства медного концентрата (Таблица 4.4).

Таблица 4.3 – Сводный расчет капитальных затрат

№	Наименование работ, затрат	Стоимость, млн. руб.
1	Установка по переработке некондиционного медного концентрата	3000,00
2	Неучтенное оборудование	300,00
3	Трубопроводы и арматура	300,00
4	Автоматика и электрика	150,00
5	Итого стоимость оборудования	3750,00
6	Транспортно-заготовительные расходы	600,00
7	Итого	4350,00
8	Врем. Здания и сооружения 2,56% от п.1	76,80
9	Удорожание в зимнее время 3 % от п.1	90,00
10	ПИР 7 % от п.5	262,50
11	Прочие расходы 5 % от п.5	187,50
12	Итого	4966,80
13	Непредвиденные затраты - 10 % от итога	496,68
14	ВСЕГО	5463,48
15	НДС 18 %	983,43
16	ВСЕГО с НДС	6446,91

Цены на сульфат аммония и аммиак взяты с открытых источников [2, 52]. Цена на фильтровальную ткань взята как средняя по информации из источников [54]. Тарифы на энергетические затраты приняты в соответствии с данными [53].

Таблица 4.4 – Цеховая себестоимость

№	Наименование статей расходов	Часовой расход	Единицы измерения	Стоимость, руб.		Годовая млн. руб.
				Единицы	Часовая	
1	Реагенты					
1,1	Сульфат аммония	7,61	т	10500	79905	629,97
1,2	Аммиак (водный 25%)	26,61	т	19500	518895	4090,97
2	Расходные материалы					
2,1	Фильтровальная ткань КС-34	285	м ²	250	71250	561,74
2,2	Вода на технологические цели	132,41	м ³	4,42	585,25	4,61
3	Энергетические затраты					
3,1	На нагрев	5	Гкал	1078,14	5390,7	42,5
3,2	На работу	250	кВт	3,84	960	7,57
4	Затраты на оплату труда рабочих с учетом налогов	15	Человеко-час	300	4500	35,48
5	Дополнительные затраты на оплату труда (20 % от пункта 4)				900	7,09
6	Транспортные расходы				4000	31,54
7	Амортизация оборудования				20000	157,68
8	Общепроизводственные расходы				2197,3	17,32
9	Общехозяйственные расходы (налог на имущество)				1757,9	13,86
Итого					710341,15	5600,33

4.3. Выводы к 4 главе

1. Разработана и предложена технологическая схема переработки некондиционного медного концентрата, включающая автоклавное выщелачивание, термическое разложение аммиаков с осаждением меди в виде оксида из раствора автоклавного выщелачивания.
2. Для исследованного некондиционного концентрата, по результатам проведенных лабораторных исследований были получены основные параметры и показатели технологических операций, которые использовались для расчета аппаратурно-технологической схемы и экономической эффективности предприятия.
3. Для рассчитанной схемы материальных потоков и выбранного оборудования были проведены расчеты экономических показателей. Экономическим эффектом от реализации технологии по гидрометаллургической переработке некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников станет выпуск дополнительной товарной продукции и годовой прирост денежного потока на 898,33 млн. руб. Простой срок окупаемости предприятия по гидрометаллургической переработке некондиционного медного концентрата составит 7,2 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой поставлена и решена актуальная задача по гидрометаллургической переработке некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников, что позволит расширить сырьевую базу тяжелых цветных металлов.

Выполненные исследования позволили установить, что:

1. В некондиционном медном концентрате Жезказганского месторождения медь представлена в трех широко распространенных минералах - халькопирите, борните и халькозине. Для руды Жезказганского месторождения характерно присутствие свинца, цинка, серебра и рения.

2. В исследованном диапазоне температур и давлений определены основные кинетические характеристики аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного концентрата обогащения медистых песчаников, энергия активации находится в интервале (57,1÷74,4) кДж/моль, порядок реакции по кислороду - в интервале (0,77÷0,93). Термодинамическая оценка вероятности протекания процесса показала, что значения энергии Гиббса отрицательны как при 298 К так и при 413 К, что свидетельствует о возможности аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата.

3. Установлены параметры ведения операции аммиачного автоклавного выщелачивания ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$; удельный расход кислорода – $46,1\text{ нм}^3/\text{ч}$; $P(\text{O}_2) = 0,6\text{ МПа}$) позволяющие достичь наиболее полного извлечения меди, серебра и рения в раствор в виде аммиачных комплексов при низком переходе железа, что дает возможность организации одностадийного процесса аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников.

4. Предложен метод переработки растворов автоклавного выщелачивания основанный на термическом разложении аммиакатов,

позволяющий осаждать медь в виде оксида и содержанием меди не менее 70 %. Экспериментально определена модель процесса термического разложения аммиакатов в диапазоне температур $(70\div 90)^\circ\text{C}$; расходе воздуха $(0,01\div 0,07)$ $\text{дм}^3/\text{мин}$ и продолжительности процесса $(120\div 240)$ мин.

5. По результатам проведенных экспериментальных и теоретических изысканий представлена принципиальная технологическая схема переработки некондиционного медного концентрата обогащения медистых песчаников, включающая аммиачное автоклавное выщелачивания, термическое разложение аммиакатов раствора автоклавного выщелачивания.

6. Для представленной схемы материальных потоков цеха с производительность по исходному сырью 400 000 т/год и выбранного оборудования были проведены расчеты экономических показателей. Экономическим эффектом от практического применения технологии по гидрометаллургической переработки некондиционных концентратов обогащения медистых песчаников, в случае внедрения в существующую технологию, станет выпуск богатого медного концентрата с содержанием меди не менее 70 % и дополнительный ежегодный доход - 898, 33 млн. руб. Таким образом срок окупаемости цеха по гидрометаллургической переработке некондиционных концентратов обогащения медистых песчаников составит 7,2 года.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ICP-MS	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
SX-EW	Экстракция растворителем – электроэкстракция
КНР	Китайская Народная Республика
ЕС	Европейский Союз
АТР	Азиатско-тихоокеанский регион
ГОК	Горно-обогатительный комбинат
ПВП	Печь с выдвижным подом
КФП	Кислородно-взвешенная плавка
ПЖВ	Печь Ванюкова
АШП	Автогенная шахтная плавка
ТЭО	Технико-экономическая оценка
LT POX	Низкотемпературный автоклавный процесс
ЖОФ	Жезказганская обогатительная фабрика
Еа	Энергия активации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтушкин, И.А. Инновации в металлургии меди на примере реализации проекта реконструкции ЗАО «Карабашмедь» / И.А. Алтушкин, Ю.А. Король, А.Н. Голов // Цветные металлы. - 2012. - №8. - С.25-34
2. Аммиак водный в Санкт-Петербурге [Электронный ресурс] // PromPortal.ru [сайт] – Режим доступа: <http://sanktpeterburg.promportal.ru/tags/14600/ammiak-vodniy/>
3. Байбатша, А.Б. О моделях образования и промышленных типах месторождений меди Казахстана / Н.Т. Кулкашев, А.А. Бекботаева, Ж.М. Байгожина // Вестник КазНТУ. - 2011. - № 4(86). - С. 12-19.
4. Байбатша, А.Б. О моделях образования и промышленных типах месторождений меди Казахстана / А.Б. Байбатша, Н.Т. Кулкашев, А.А. Бекботаева, Ж.М. Байгожина // Вестник КазНТУ. - 2011. - № 4(86). - С. 12-19.
5. Байбатша, А.Б. Перспективы Казахстана на выявление нетрадиционных типов месторождений цветных и благородных металлов / А.Б. Байбатша, Н.Т. Кулкашев, А.А. Бекботаева, Г.С. Шакирова // Материалы Международной конференции: Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых. - 2010. – С. 402-404.
6. Батсайхан, Ш. Показатели аммиачного автоклавного выщелачивания медного полиметаллического концентрата / Ш. Батсайхан, С.С. Набойченко // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1992. - №5-6. - С.38-48
7. Бахтдавлатов, Р.Д. Полезные ископаемые Таджикистана [Электронный ресурс] / Р.Д. Бахтдавлатов // Центральный азиатский геопортал. - Режим доступа: http://geoportal-tj.org/ru/images/pi_tjk.pdf
8. Беспаяев, Х.А. Атлас моделей месторождений полезных ископаемых / Х.А. Беспаяев, Л.А. Мирошниченко // Алматы: Наука. - 2004. – 135 с.

9. Бодуэн, А.Я. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд / А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, А.Ю. Спыну, И.И. Мардарь // *Металлург.* - 2014. - №1. - С. 83-85
10. Власов, К.П. Методы научных исследований и организации эксперимента. СПб., СПГГИ. 2000 г., 116 с.
11. Гагарина, Т.Б. Изучение зависимости давления аммиака над совместным раствором аммиака и хлорида аммония от состава раствора / Т.Б. Гагарина, Н.В. Ксандров, О.Р. Ожогина, Т.Н. Казанкова // *Современные проблемы науки и образования.* — 2014. — № 3. — С. 8-13.
12. Грейвер, Т.Н.. Основы методов постановки и решения технологических задач цветной металлургии. М., ГУП ИД «Руда и металлы». 1999. 147 с.
13. Гринберг, А.А. Введение в химию комплексных соединений / А.А. Гринберг. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1986. – 632 с.
14. Девенпорт, У. Г. Взвешенная плавка: контроль, анализ и оптимизация / У.Г. Девенпорт, Д.М. Джоунс, М.Дж. Кинг : пер. с англ. -М. :МИСИС, 2006.
15. Евсеев, А.А. Местонахождения минералов Узбекистана и прилегающих территорий [Электронный ресурс] / А.А. Евсеев - Режим доступа: <http://site1.20091731.brim.ru/ru/109-vse/uzbekistan/120-poleznye-iskopaemye>
16. Еропкин, Ю.И. Обогащение оруднелых песчаников. / Ю.И. Еропкин //СПб.: Наука. - 1999. - С.71 – 72.
17. Еропкин, Ю.И. Опыт обогащения медистых песчаников на примере медных и комплексных руд Жезказгана. / Ю.И. Еропкин // *Обогащение руд.* - 2003. - № 6. - С.7 - 9.
18. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А.Ю. Закгейм - М., Химия. - 1982. 287 с.
19. Иванов, Б.С. Автоклавное окислительное выщелачивание медного флотационного концентрата Ново-Шемурского месторождения / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, С.Б. Фокина // *Цветная металлургия.* - 2015. - №1. - С. 19-25

20. Иванов, Б.С. Возможность гидрометаллургического кондиционирования низкосортных концентратов, полученных при переработке медно-цинковых колчеданных руд / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, Ю.Р. Ягудина, О.В. Черемисина // Цветные металлы. - 2014. - № 11. - С.42-46.
21. Иванов, Б.С. Возможность применения гидрометаллургических методов для повышения качества сульфидных медных концентратов / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, И.В. Украинцев // Цветные металлы. – 2014. - № 11. - С.37-41.
22. Иванов, Б.С. Особенности кинетических закономерностей автоклавного окислительного выщелачивания медных цинксодержащих флотоконцентратов / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров и др. // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6. – С.33-37.
23. Иванов, Б.С. Отечественные медно-цинковые колчеданные руды: проблемы переработки и технологические перспективы / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров // Обогащение руд № 3. - 2014. - С.7-13.
24. Иванов, Б.С. Применение комбинации методов гидрометаллургии и обогащения для повышения качества низкосортных медных концентратов / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн // Записки Горного института, т.196. - 2012. - С.128-131.
25. Каковский, И.А. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко. — Алма-Ата: Наука. - 1986. — 272 с.
26. Каримова, Л.М. Дополнение и опытная проверка вероятностной модели измельчения забалансовой медносульфидной руды применительно к мокрому измельчению в шаровых мельницах / Л.М. Каримова, Р.М. Каримов, Е.Т. Кайралапов //КИМС. - 2013. - № 1. - С 18 – 28.
27. Каримова, Л.М. О возможности применения кинетической модели измельчения с использованием забалансовой медносульфидной руды Жезказганского месторождения / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Альянс наук: вчений – вченому: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, Дніпропетровськ. - 2013. - Т.4. – С.13-17.

28. Каримова, Л.М. Об использовании вероятностной модели измельчения руды к работе в лабораторной шаровой мельнице / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // БУДУЩЕЕ НАУКИ – 2013: Материалы Межд. молодежной научн.конф., Курск. - 2013. - Т.3. – С.38-41.
29. Каримова, Л.М., Е.Т. Кайралапов. Исследования по измельчению забалансовой медносульфидной руды Жезказганского месторождения / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Материалы Международной молодежной научной школы. М: ИПКОН РАН. - 2012. - Том 2.– С. 425-428.
30. Кафаров, В.В. Принципы математического моделирования химико-технологических систем / В.В. Кафаров, В.Л. Перов – М., Химия. 1974. 344с.
31. Кулкашев, Н.Т. О генетической классификации месторождений полезных ископаемых/ Н.Т. Кулкашев, А.Б. Байбатша // Сатпаевские чтения: Проблемы геологии и минерагении развития минерально-сырьевых ресурсов. – 2010. - С. 192-198.
32. Металлические полезные ископаемые Беларуси [Электронный ресурс] // Мир знаний [сайт]. - Режим доступа:
33. Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь [Электронный ресурс] // EXPORT.RU мировая экономика [сайт]. - Режим доступа: <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm>
34. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Л.П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ – УПИ. - 2002. – 940 с.
35. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев // – Екатеринбург: ГОУ УГТУ – УПИ. - 2008. – Т.1. – С. 145-147.
36. Набойченко, С.С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов / С.С. Набойченко. - М.: Metallurgia, 1989. - 112 с.
37. Наркелюн, Л.Ф. Геология и оруденение Джекказганского месторождения / Л.Ф. Наркелюн // Тр. ИГЕМ, Изд-во АН СССР. - 1962. - № 87.

38. Никонова, Л.И. Количественный минералогический анализ технологических проб медистых песчаников / Л.И. Никонова // Тр. Ирриредмета, Госгортехиздат. - 1963. - № 11.
39. Петров, Г.В. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, Б.С. Иванов, М.А. Серебряков // Цветные металлы. – 2016. - №10. – С.23-28
40. Подчайнова, В. Н. Аналитическая химия меди / В. Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. - М.: Наука, 1990. – 279 с.
41. Полезные ископаемые Казахстана. Объяснительная записка к карте полезных ископаемых Казахстана масштаба 1:1000000/ И.И. Никтиченко Кокшетау, 2002. – 188 с.
42. Протосеня, А.Г. Выбор оптимального варианта технологий металлургического процесса / А.Г. Протосеня, Т.Н. Горшунова – Ленинград, ЛГИ, 1985, с.68.
43. Разенкова, Н.И. К вопросу о форме нахождения рения в рудах Джекказганского месторождения. / Н.И. Разенкова, Е.М. Поплавко // «Геохимия». – 1963. - № 8
44. Российская Федерация. Министерство природных ресурсов и экологии. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году». Москва, 2016. – 344 с.
45. Сайт "Химические наука и образование в России". [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>,
46. Сатпаева, Т.А. Минералогические особенности месторождений типа медистых песчаников. - Алма-Ата : Изд-во Акад. наук КазССР. - 1958. - 243с.
47. Серебряков, М.А. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / М.А. Серебряков, С.Б. Фокина, Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн // III международная научно-практическая конференция «промышленная безопасность предприятий

- минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» Тезисы докладов. — 2016. — С. 127-128
48. Серебряков, М.А. Применение автоклавного выщелачивания для некондиционных рудных концентратов, содержащих медь и цинк / А.Я. Бодуэн, К.В. Лешукова, М.А. Серебряков // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием. Институт металлургии, машиностроения и транспорта. Часть 1. — 2017. — С. 95-97
49. Снурников, А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии / А.П. Снурников. - М: Металлургия, 1977. - 272 с.
50. Солоденко, А.А. Исследования аммиачного автоклавного выщелачивания применительно к некондиционным медным концентратам Жезказганского месторождения / А.А. Солоденко, В.В. Васильев, А.Б. Солоденко, М.А. Серебряков // Устойчивое развитие горных территорий. – 2018. - №2. – С. 266-276
51. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. — Л.: Химия. - 1971. — 1168 с.;
52. Сульфат аммония в Санкт-Петербурге [Электронный ресурс] // PromPortal.ru [сайт] – Режим доступа: <http://sanktpeterburg.promportal.ru/tags/14378/sulfat-ammoniya/>
53. Тарифы на электроэнергию по Санкт-Петербургу [Электронный ресурс] // Петербургская сбытовая компания [сайт] - Режим доступа: https://www.pes.spb.ru/for_customers/electricity_tariffs/electricity_tariffs_for_st_petersburg/
54. Ткань полипропиленовая ТФП-92М [Электронный ресурс] // компания "Техноткань" [сайт] – Режим доступа: http://tkan.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=32&Itemid=311;
55. Ужкенов, Б.С. Свойства, потребление и производство основных видов минерального сырья: монография/ А.К. Мазуров, Е.М. Селифонов, Г.Г. Фрейман, И.Г. Лапаев. – Кокшетау: Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов РК, 2003. – 252 с.;

56. Худяков, И. Ф. *Металлургия меди, никеля и кобальта. Т. 1.* / И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов, С.С. Набойченко, В.И. Деев — 2-е изд., перераб. — М.: *Металлургия*, 1977.
57. Шнеерсон, Я.М. Автоклавный метод для вскрытия упорного золота / Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев // *Металлы Евразии*. - 2011. - № 2.
58. Шнеерсон, Я.М. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов / Я.М. Шнеерсон, С.С. Набойченко // *Цветные металлы*. - 2011. - № 3. - С.15–20.
59. Anderson, C.G. Applications of NSC pressure leaching // *Pressure Hydrometallurgy 2004: 34th Annual Hydrometallurgy Meeting of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy & Petroleum*. — Banff, Alberta, 2004. P. 855–886.
60. Anderson, C.G. Industrial NSC hydrometallurgical precious metals recycle / C.G. Anderson // *SOJ Materials Science & Engineering*. - 2013. - Vol. 1, - №1.
61. Baba, A. A. Characterization and kinetic study on ammonia leaching of complex copper ore / A.A. Baba, M.K. Ghosh, S.R. Pradhan, D.S. Rao, A. Baral, F. Adekola // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – Vol.24.- 2014. - P.1587–1595.
62. Baldwin, S.A. Mathematical Modeling of the Zinc Pressure Leach Process / S.A. Baldwin, G.P. Demopoulos, V.G. Papangelakis // *Metallurgical and Materials Transaction B*. - 1995. - Vol. 26B. - P.1035-1047
63. Baxter, K. The Sepon Copper Project: Development of a flowsheet / K. Baxter, D. Dreisinger, G. Pratt // *Hydrometallurgy 2003. Proceedings of the 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie. Vol. 2 : Electrometallurgy and environmental hydrometallurgy*. — Warrendale, PA : TMS Publishers, 2003. P. 1487–1503.
64. Baxter, K.G. Testing and modelling a novel iron control concept in a two-stage ferric leach/pressure oxidation process for the Sepon Copper Project / K.G. Baxter, A.G. Pavlides, D.G. Dixon // *Ibid*. P. 57–76.

65. Bell M. Design, construction and commissioning of the Sepon Copper POX II circuit / M. Hoey, M. Liu // Proc. of ALTA 2010 Nickel-Cobalt-Copper, Uranium and Gold Conference. — Perth, Australia, 24–29 may 2010.
66. Chadwick J. Great mines — Zambia. Kansanshi // International Mining. 2011. No. 8. P. 8–20.
67. Chmielewski, T. Development of a hydrometallurgical technology for production of metals from KGHM Polska Miedz S.A. Concentrates // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2015. Vol. 51, No. 1. P. 335–350.
68. Curlook, W. Pressure acid leaching of non-ferrous smelter slags for the recovery of their base metal values / W. Curlook, V.G. Papangelakis, M. Baghalha // Pressure Hydrometallurgy 2004: 34th Annual Hydrometallurgy Meeting of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy & Petroleum. — Banff, Alberta, 2004. P. 823–838.
69. Defreyne, J., Early copper production results from Vale's hydrometallurgical CESL refinery // Proc. of ALTA 2009 Nickel-Cobalt-Copper, Uranium and Gold Conference. — Perth, 25–30 may 2009.
70. Dreisinger D., The recovery of nickel, cobalt from the NorthMet deposit using bulk flotation and chloride assisted pressure leaching / D. Dreisinger, R. Molnar, A. Mezei, K. Baxter, M. Wardell-Johnson // Proc. of ALTA 2010 Nickel-Cobalt-Copper, Uranium and Gold Conference. — Perth, Australia, 24–29 may 2010.
71. Dreisinger, D. Case study flowsheets: Copper-gold concentrate treatment // Developments in Mineral Processing. 2005. Vol. 15. P. 825–848.
72. Dreisinger, D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper // Hydrometallurgy. - 2006. - Vol. 83, №. 1–4. - P. 10–20.
73. Dreisinger, D. Keynote address: Hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. - 2009. - Vol. 109. - P. 253–271.
74. Dreisinger, D. New development in Cu and Ni hydrometallurgy. Presentation to JOGMEC (Japan). — Vancouver : University of British Columbia, 2006. — 120 p.

75. Dreisinger, D. New developments in the atmospheric and pressure leaching of copper ores and concentrates / D. Dreisinger // PERUMIN 32 Convencion minera. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.convencionminera.com/>
76. Evans, D.J.I. Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy / D.J.I. Evans, S. Romanchuk, V.N. Mackiw // Canadian mining and metallurgical bulletin. - 1964. - Vol. 57. №628. - P. 857-886.
77. Ferron, C.J. Platsol treatment of the NorthMet copper-nickel-PGM bulk concentrate — pilot plant results / C.J. Ferron, C.A. Fleming, D.B. Dreisinger, P.T. O’Kane // SGS Mineral Services. Technical Bulletin. - 2001. - №5. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.sgs.com/>
78. Ferron, C.J. The effect of the mineralogy of the platinum group metals on their leachability during the Platsol leach process / C.J. Ferron, C.C. Hamilton, O. Valeyev, N. McKay // SGS Mineral Services. Technical Paper. - 2006. - №3. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.sgs.com/>
79. Fuentes, G. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates / G. Fuentes, J. Vinals, O. Herreros // Hydrometallurgy 95, Issues 1–2. - 2009. - P. 113–120.;
80. Georgiou, D. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics / D. Georgiou, V.G Papangelakis // Hydrometallurgy, 49. - 1998. - P.23–46
81. Habashi, F. Recent trends in extractive metallurgy / F. Habashi // Journal of Mining and Metallurgy. - 2009. - Vol. 45B. № 1. - P. 1-13.
<http://mirznanii.com/a/306991/metallicheskie-poleznye-iskopaemye-belarusi>
82. Jang, H.J. Kinetics of hydrothermal enrichment of chalcopyrite. / H.J. Jang, M.E. Wadsworth // Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Vol. 550, Chapter 4. - 1994. - P.45–58;
83. Javed, T. Thermal behaviour of medium temperature sulphide concentrate leach residues / T. Javed, E. Asselin // Proc. of the 7th International Symposium Hydrometallurgy 2014. — Victoria, BC, Canada, - 2014. - P.113–126.

84. Karimova, L. Study of the preparation of draft copper concentrate Annensky deposit for roasting / L. Karimova, Y. Kayralapov, K. Zhumashev // *Journal of Materials Science and Engineering A2* (9) (2012). USA - P.602-609.
85. Koyama, K. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution / K. Koyama, M. Tanaka, J. Lee // *Materials Transactions*. — 2006. — Vol. 47, № 7. — pp. 1798-1792.;
86. Liptay, G. *Atlas of Thermoanalytical Curves* / G. Liptay. — Budapest, Hungary: Akademiai Kiado. - 1976. — 160 c.;
87. Marsden, J.O. *Copper Concentrate Leaching Developments by Phelps Dodge Corporation* / J.O. Marsden, R.E. Brewer, N. Hazen // *Hydrometallurgy 2003. Proceedings of the 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie. Vol. 2: Electrometallurgy and environmental hydrometallurgy*. — Warrendale, PA: TMS Publishers. - 2003. - P. 1429–1446.
88. Marsden, J.O. *Keynote Address: Lessons learned from the copper industry applied to gold extraction* // *World Gold 2009 Conference*. — Johannesburg, South Africa. - 2009. - P. 231–240.
89. Milbourne, J. *Use of hydrometallurgy in direct processing in base metals* / J. Milbourne, M. Tomlinson, L. Gormely // *Hydrometallurgy. Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. Volume 1: Leaching and Solution Purification*. - Warrendale, PA: TMS Publishers, 2003. P. 617-630
90. Munnik, E. *Development and implementation of a novel pressure leach process for the recovery of cobalt and copper at Chambishi, Zambia* / E. Munnik, H. Singh, T. Uys, M. Bellino, B. Harris, K. Fraser, J. du Plessis // *Hydrometallurgy 2003. Proceedings of the 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie. Vol. 1 : Leaching and Solution Purification*. — Warrendale, PA: TMS Publishers. - 2003. - P. 631–644.
91. Mwale, M. *Development of effective solvent-extraction process control — Low cost implementation value-addition to hydrometallurgical copper operations* / M. Mwale, D.C. Megaw // *Proceedings of the 6th Southern African Base Metals Conference*. — Phalaborwa, South Africa. - 2011. - P. 353–366.

92. Ochromowicz, K. Copper(II) extraction from ammonia leach solution / K. Ochromowicz, M. Jeziorek, K. Wejman // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. — 2014. — Vol. 50, № 1. — pp. 327-335.;
93. Papangelakis, V.G. Acid Pressure Oxidation of Arsenopyrite: parts I, II. / V.G. Papangelakis, G.P. Demopoulos // *Can. Met. Quart* 29. - 1990. - №1. - P. 1-13
94. Stanczyk Martin, H. Oxidation leaching of copper sulfides in acidic pulps at elevated temperatures and pressures / H. Stanczyk Martin, C. Rampacek // *Report of Investigations RI 6193, U.S. Bureau of Mines*. - 1963. - 15 p.;
95. Serebryakov, M.A. A study of a possibility of a one-stage selective extraction of Ag, Cu and Re from low-quality copper-containing feed stream into a solution / M.A. Serebryakov, G.V. Petrov, A.Ya. Boduen // *67th berg- und huttenmannischer tag 2016*. — 2016. — C.63-65
96. Taylor, A. Hydrometallurgical treatment fo copper sulphides — Are we on the brink? / A. Taylor, M.L. Jansen // *Proceedings of ALTA 2002 Copper Conference*. — Perth : ALTAMET, 2002. P. 1–8.
97. Taylor, A. What's happening in copper hydromet // *AusIMM Melbourne Technical Meeting*. — Melbourne. - 2013.
98. The Kansanshi Copper Project Northwestern Province Zambia // *InfoMine — Mining Intelligence and Technology [Электронный ресурс]*. — Режим доступа: <http://www.infomine.com/index/pr/Pa127070.pdf>
99. Thomas, K.G. Barrick Gold — autoclaving & roasting of refractory ores / K.G. Thomas, A. Cole, R.A. Williams // *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control. Proceedings. Vol. 1*. — New York : Society for Mining, Metallurgy and Exploration. - 2002. - P. 1531–1539.
100. Thomas, K.G. Pressure oxidation overview / K.G. Thomas // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. - P.346-369.;
101. Tromans, D. Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis / D. Tromans // *Hydrometallurgy*. - 1998. – 48. - P.327–342

102. Wilmot, J.C. Concentrate leach plant startup, operation and optimization at the Phelps Dodge Bagdad mine in Arizona / J.C. Wilmot, R.J. Smith, R.E. Brewer // Pressure Hydrometallurgy 2004: 34th Annual Hydrometallurgy Meeting of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy & Petroleum. — Banff, Alberta. - 2004. - P. 77–89.