

УДК 622.234.42:553.434(574.3)
DOI: 10.36979/1694-500X-2023-23-8-138-144

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД ЖЕЗКАЗГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.Ж. Жалгасулы, У.А. Бектибаев, А.А. Исмаилова

Аннотация. Приведены результаты исследований применения кучного выщелачивания медистых песчаников из различных типов рудного сырья на Жезказганском месторождении и определены растворители, интенсифицирующие этот процесс. Исследованы способы воздействия на процесс выщелачивания постоянного электрического поля и ультразвука, позволяющих интенсифицировать получение медных и других металлов. Эксперименты показали, что действие постоянных электрических токов повышает активность молекул, снижает энергию активации, ускоряя процесс растворения минералов. Постоянное электрическое поле ускоряет растворимость халькозиновой руды в 1,5–2 раза и практически не воздействует на халькопиритовую. Интенсивные ультразвуковые колебания являются эффективным фактором воздействия на вещество. Они способны его диспергировать, коагулировать и эмульгировать, изменять скорость, характер растворения и кристаллизации, производить химические изменения веществ и значительно ускорять гетерогенно-диффузионные реакции. Процесс растворения меди из хризоколлы при воздействии ультразвука идет значительно быстрее (ускорение от 1,8 до 3,5 раз), чем при механическом перемешивании.

Ключевые слова: медная руда; выщелачивание; интенсификация; электрическое поле; ультразвуковое воздействие.

ЖЕЗКАЗГАН КЕНИНИН ЖЕЗ РУДАЛАРЫН ҮЙҮП ЩЕЛОЧТОО ПРОЦЕССИН ИНТЕНСИФИКАЦИЯЛОО

Н.Ж. Жалгасулы, У.А. Бектибаев, А.А. Исмаилова

Аннотация. Жезказган кенинде кен сырьесунун ар кандай типтеринен жез кумдуктарды үйүп шакардоо боюнча изилдөөлөрдүн жыйынтыктары келтирилди жана бул процессти интенсивдештирүүчү эриткичтер аныкталды. Жезди жана башка металлдарды өндүрүүнү күчөтүүгө мүмкүндүк берген туруктуу электр талаасынын жана ультра үндүн щелочтоо процессине таасир этүү жолдору изилденген. Эксперименттер көрсөткөндөй, туруктуу электр агымдарынын аракетин молекулалардын активдүүлүгүн жогорулатат, активдештирүү энергиясын азайтып, минералдардын эрүү процессин тездетет. Туруктуу электр талаасы халькозин кенинин эригичтигин 1,5–2 эсеге тездетет жана халькопиритке дээрлик таасир этпейт. Интенсивдүү ультра үн термелүүсү затка таасир этүүчү натыйжалуу фактор болуп саналат. Алар аны таркатууга, коагуляциялоого жана эмульсиялоого, ылдамдыгын, эрүү жана кристаллдашуу мүнөзүн өзгөртүүгө, заттардын химиялык өзгөрүүлөрүн жаратууга жана гетерогендик диффузиялык реакцияларды тездетүүгө жөндөмдүү. Жезди хризоколладан эритүү процесси ультра үн менен таасир эткенде механикалык аралаштырууга караганда кыйла тезирээк (1,8-3,5 эсе ылдам).

Түйүндүү сөздөр: жез кени; эритүү; интенсификация; электр талаасы; ультра үн таасири.

INTENSIFICATION OF THE PROCESS OF HEAP LEACHING OF COPPER ORES OF THE ZHEZKAZGAN DEPOSIT

N.Z. Zhalgasuly, U.A. Bektibaev, A.A. Ismailova

Abstract. The results of studies on the use of heap leaching of copper sandstones from various types of ore raw materials at the Zhezkazgan deposit are presented and the solvents that intensify this process are determined. The methods of influencing the leaching process of a constant electric field and ultrasound, allowing to intensify the production of copper and other metals, are investigated. Experiments have shown that the action of constant electric

currents increases the activity of molecules, reduces the activation energy, accelerating the process of dissolution of minerals. A constant electric field accelerates the solubility of chalcosine ore by 1.5–2 times and practically does not affect chalcopyrite ore. Intense ultrasonic vibrations are an effective factor of influence on the substance. They are able to disperse, coagulate and emulsify it, change the rate and nature of dissolution and crystallization, produce chemical changes in substances and significantly accelerate heterogeneous diffusion reactions. The process of dissolving copper from chrysocolla under the influence of ultrasound is much faster (acceleration from 1.8 to 3.5 times) than with mechanical stirring.

Keywords: copper ore; leaching; intensification; electric field; ultrasonic action.

Введение. Современное состояние разработки месторождений полезных ископаемых характеризуется рядом особенностей: увеличением глубины разработки; усложнением горно-геологических условий; снижением качества минерального сырья; ухудшением безопасности и комфортности условий труда; вредным влиянием на природную среду. Все это обуславливает значительную трудоемкость и капиталоемкость горного производства, большие потери и растущую стоимость добычи [1].

Постоянное снижение среднего содержания металлов в исходном сырье, наличие больших запасов некондиционных руд, промышленных отходов, отвалов вскрышных пород, проблема их использования, а также охрана окружающей среды заставляют искать нетрадиционные пути для переработки этих продуктов [2].

Повысить эффективность добычи возможно созданием и применением геотехнологических методов разработки месторождений – подземным и кучным выщелачиванием, скважинной добычей и др.

При кучном выщелачивании не требуется строительства дорогих заводов, можно одновременно обрабатывать громадную массу руды, не требуется больших затрат высококвалифицированного труда. Однако применение кучного выщелачивания ограничивается определенными требованиями к составу и подготовке руд: руда должна быть по возможности пористой, с микроскопическими каналами, способствующими проникновению растворов, порода должна растрескиваться, рассыпаться при действии раствора. Вторичные сульфиды (халькозин и ковелин) успешно обрабатываются. Первичные же колчеданы не поддаются растворению. Процесс требует благоприятных климатических условий – сухости климата и высокой среднегодовой температуры. Большое значение имеет подготовка непроницаемого основания кучи под отвалом [3].

Результаты опытов, проведенных в Институте горного дела имени Д.А. Кунаева (Казахстан) показали, что при некачественном основании извлечение меди может уменьшиться на 30–40 %, поэтому основание куч должно быть прочным, непроницаемым и с уклоном от 3,5° до 8°. Основание кучи обыкновенно готовят из слоя глины или илов обогатительных фабрик, смоченных нефтью, а затем просушенных (эту операцию повторяют несколько раз), либо сооружают железобетонное основание и др.

Материалы и методы исследования. Общеизвестно, что для получения медистых растворов, пригодных для дальнейшего выделения из них меди, применяют следующие методы выщелачивания медных руд: 1) выщелачивание в кучах и подземное выщелачивание; 2) выщелачивание в чанах просачиванием растворителя через руду (перколяция); 3) выщелачивание пульпы в чанах с перемешиванием руды [4].

Были проведены эксперименты по кучному выщелачиванию окисленных руд Жезказганского месторождения с использованием постоянного электрического поля и ультразвука для интенсификации процесса.

Окисленные медные руды плохо подвергаются обогащению, поэтому их перерабатывают преимущественно гидрометаллургическими способами. Они также находят широкое применение для смешанных окисленно-сульфидных руд, при извлечении меди из рудных отвалов, хвостов обогатительных фабрик и рудничных вод [5–9]. Процесс гидрометаллургической переработки сырья состоит из трех операций: выщелачивания, подготовки растворов и экстракции металла из раствора. В качестве растворителей при выщелачивании медьсодержащего сырья применяется разбавленная серная кислота или подкисленные серной кислотой растворы сульфата окиси железа, а также аммиачные растворы.

Разбавленная серная кислота хорошо растворяет почти все природные окисленные соединения меди (закись меди и самородную медь растворяется только в присутствии кислорода воздуха).

Исследование влияния постоянного тока на растворимость хризоколловых, халькозиновых и халькопиритовых руд проводились в Московском горном институте [10]. Растворимость хризоколлы в 50 %-ном растворе серной кислоты сравнивали в обычных условиях при механическом перемешивании и в поле постоянного тока.

Для сравнения определяли при разных условиях константы скорости реакции K , энергию активации E и температурный коэффициент γ .

Константу скорости реакции определяли на основании уравнения Богусского:

$$K = \frac{\Delta C \cdot V}{a \cdot S \cdot \tau} \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где ΔC – прирост концентрации, мг/л за время τ опыта, сек; V – объем раствора, л; a – атомный вес металла; S – поверхность образца, см².

Энергию активации определяли по преобразованному уравнению Аррениуса:

$$E = 4.575 \frac{\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (2)$$

где K_{T_1} , K_{T_2} – константы скорости реакции, соответствующие температурам T_1 , T_2 .

Температурный коэффициент определяли по выражению:

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T}, \quad (3)$$

где K_T , K_{T+10} – константы скорости реакции соответственно при температуре T , $(T+10)$ °С.

При изучении влияния постоянного электрического поля на растворимость халькозина и халькопирита использовали раствор, содержащий 5 % сульфата окиси железа и 2 % серной кислоты. Выщелачивание проводили в ваннах при соотношении твердого к жидкому 1:5, при весе пробы 50 грамм.

Изучение влияния ультразвука на процесс выщелачивания меди из различных типов медьсодержащих руд выполнялось в Московском горном институте [11, 12]. Выщелачиванию в ультразвуковом поле подвергались руды, содержащие хризоколлу, халькозин и халькопирит. Источником ультразвука являлся магнитострикционный преобразователь типа ПМС-6, для питания которого использовался ультразвуковой генератор типа УЗГ-10М с излучателем, работающим на частоте (18–20 кГц).

Методика исследований состояла в обработке выщелачиваемой пульпы ультразвуковым воздействием в тонкостенном стеклянном стакане, помещенном на дне ванны. Через определенные промежутки времени определяли содержание меди, перешедшей в раствор. Параллельно проводили опыты без применения ультразвука с использованием механической мешалки, имеющей 500 оборотов в минуту. Отношение твердой и жидкой фаз в пульпе при проведении экспериментов Т:Ж = 1:5. Аппаратура позволяла проводить обработку пульпы ультразвуком частотой 18,8 кГц и интенсивностью порядка 2,8 Вт/см. Температура пульпы фиксировалась термометром в начале и в конце каждого опыта и поддерживалась на постоянном уровне. Продолжительность ультразвукового воздействия на процесс выщелачивания меди из медьсодержащих руд составляла от 5 до 60 минут. В качестве растворителей применялись растворы серной кислоты и подкисленные растворы сульфата окиси железа. Навеска руды во всех опытах составляла 50 грамм. Растворимость меди определялась на 5 образцах руды при ультразвуковом воздействии и в обычных условиях.

Результаты и обсуждение. Проведены лабораторные исследования по изучению влияния электрического поля и ультразвука на процесс интенсификации выщелачивания меди из окисленных, смешанных и сульфидных руд Жезказганского месторождения.

Результаты экспериментов по изучению воздействия постоянного электрического поля на физико-химические характеристики растворения хризоколлы приведены в таблице 1.

Как показали результаты экспериментов, действие постоянных электрических токов повышает активность молекул, снижает энергию активации, тем самым ускоряя процесс растворения минералов.

Результаты опытов по оценке растворимости смешанных (халькозин) и сульфидных (халькопирит) руд в постоянных электрических полях и обычных условиях приведены в таблице 2.

Как видно из данных таблицы, постоянное электрическое поле ускоряет растворимость халькозиновой руды в 1,5–2 раза, а на растворимость халькопирита практически не влияет.

Таблица 1 – Влияние постоянного электрического поля на характеристики процесса растворения хризоколлы

Показатель	Условия опытов	Температура, °С			Среднее значение
		20–30	30–40	40–50	
E, кал/моль	В обычных условиях	6681,4	5054,8	3866,1	5300,7
	С постоянным электрическим полем	2583,2	2273,4	2062,8	2306,5
γ	В обычных условиях	1,46	1,30	1,19	1,32
	С постоянным электрическим полем	1,15	1,13	1,11	1,13

Таблица 2 – Влияние постоянного электрического поля на растворимость халькозина и халькопирита

Крупность руды, мм	Сила тока	Время действия тока, мин	Извлечение, %	
			халькозиновая руда,	халькопиритовая руда
Обычные условия		22,8	-	
–2+1	10	30	39,6	1,96
		45	42,2	2,97
		60	43,10	7,60
–2+1	20	10	41,20	3,71
		20	46,80	8,10
		30	48,50	16,89
–2+1	30	3	24,10	3,70
		5	26,90	4,05
		7	31,70	30,33
Обычные условия		27,90	-	
–0,15 +0,25	10	30	42,40	2,16
		45	44,10	4,05
		60	46,80	9,12
–0,15 +0,25	20	10	43,50	4,45
		20	49,90	8,65
		30	55,10	18,24
–0,15 +0,25	30	3	25,00	4,05
		5	30,80	4,56
		7	33,70	10,90

Был также проведен лабораторный эксперимент по извлечению меди из кусков халькопиритовой руды с размером порядка 10×15 см, которые полностью погрузили в 20 % раствор соляной кислоты. В результате глубина проникновения раствора составила всего 6 мм за 360 дней, поэтому проведение дальнейших работ по извлечению меди методом выщелачивания из халькопиритовой руды Жезказганского месторождения сочли нецелесообразным.

Характеристика скорости и полноты растворения меди в зависимости от величины частиц хризокolloвой руды при выщелачивании 5 % раствором серной кислоты с ультразвуковым воздействием (УВ) и механическом перемешивании (МП) пульпы, представлены в таблице 3. Температура раствора поддерживалась в пределах 50 °С.

Реакция растворения хризокolloлы в серной кислоте протекала по следующему уравнению:



Данные таблицы 3 показывают, что процесс растворения меди из хризокolloлы при воздействии ультразвука идет значительно быстрее, чем при механическом перемешивании. Так, процесс при воздействии ультразвука ускоряет растворимость от 1,8 до 3,5 раз по сравнению с растворимостью при механическом перемешивании пульпы.

Следует отметить, что величина частиц руды является наиболее важным фактором, определяющим извлечение меди в процессе выщелачивания. Скорость выщелачивания во время проведения опыта непостоянна. В начальный период, когда растворение происходит с поверхности руды, процесс протекает более интенсивно, чем в последующее время. Дальнейшее растворение меди затрудняется в результате образования в растворе кремневой кислоты, которая обволакивает поверхность руды, тем самым препятствует проникновению раствора вглубь.

Влияние концентрации растворителя на переход меди в раствор из хризокolloвой руды крупностью –0,5 +0,25 мм с воздействием ультразвука исследовалось в 1,0; 2,5 и 5,0 % растворах серной кислоты (таблица 4).

Таблица 3 – Извлечение меди в раствор из хризокolloлы в зависимости от крупности частиц и продолжительности ультразвукового воздействия

Время, мин	Крупность частиц руды, мм							
	–2 +1		–1+0,5		–0,5+0,25		–0,25	
	УВ	МП	УВ	МП	УВ	МП	УВ	МП
Извлечение меди в раствор, %								
5	29,5	9,8	50,0	14,5	58,8	15,5	67,5	19,0
10	45,5	16,0	61,2	20,0	67,0	23,3	77,0	27,1
20	65,1	22,3	82,0	29,1	32,2	95,0	42,0	
30	77,0	29,0	90,5	38,3	95,0	42,5	99,8	50,7
40	79,0	32,2	94,5	42,0	98,0	50,0	-	59,0
50	84,2	38,0	98,0	50,2	-	-	64,2	-
60	85,0	40,9	99,7	54,5	-	-	-	70,1

Таблица 4 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение меди в раствор из хризокolloвой руды при ультразвуковом воздействии

Концентрация серной кислоты, %	Извлечение меди в раствор, %
1,0	44,80
2,5	86,30
5,0	99,80

Данные таблицы 4 показывают, что с увеличением концентрации серной кислоты с I до 5 %, извлечение меди в раствор возрастает в 2,2 раза.

Данные о влиянии растворов сульфата окиси железа на извлечение меди в раствор из хризокolloвой руды крупностью $-0,5 + 0,25$ мм при воздействии ультразвука, приведены в таблице 5. Продолжительность ультразвукового воздействия во время эксперимента составляла 30 мин.

Из приведенных данных видно, что растворение меди из хризокolloвой руды под воздействием ультразвука происходит наиболее интенсивно в подкисленных растворах сульфата окиси железа. Не подкисленный раствор сульфата окиси железа обеспечивает незначительный процент растворения меди, в связи с чем он не может быть рекомендован для данных целей.

Определение влияния температуры раствора на извлечение меди из хризокolloлы исследовалось при механическом перемешивании (МП) и ультразвуковом воздействии (УВ). Зависимость извлечения меди в раствор из хризокolloлы от температуры растворителя приведена в таблице 6.

Результаты экспериментов показывают, что извлечению меди в раствор из руды соответствует вполне определенная оптимальная температура раствора. Это значит, что при превышении этой температуры эффекта растворения не произойдет. Для хризокolloвой руды оптимальная температура как при механическом перемешивании, так и при ультразвуковом воздействии, равна 50 °С.

При повышении температуры процесс растворения меди при воздействии ультразвука происходит интенсивнее, чем при механическом перемешивании для одной и той же температуры.

Интенсивные ультразвуковые колебания являются эффективным фактором воздействия на вещество. Они способны его диспергировать, коагулировать и эмульгировать, изменять скорость, характер растворения и кристаллизации, производить химические изменения веществ и значительно ускорять гетерогенно-диффузионные реакции. Разрушающее действие ультразвука зависит от ряда факторов: свойств жидкости, частоты ультразвуковых волн и длительности воздействия, от твердости, однородности веществ, их химической стойкости.

Выводы.

Воздействие электрическими полями постоянного тока и ультразвуком интенсифицирует процессы выщелачивания хризотилитовых и халькозиновых руд Жезказганского месторождения, но практически не влияет на халькопиритовые, а воздействие постоянных электрических полей на хризокolloвую руду способствует снижению энергии активации процесса выщелачивания более чем в два раза.

Таблица 5 – Влияние сульфата окиси железа на извлечение из хризокolloвой руды меди в раствор

Время начала опыта, мин	Состав исходного растворителя		
	1% р-р $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2% р-р $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 1% р-р H_2SO_4	2% р-р $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 2% р-р H_2SO_4
	Извлечение меди в раствор, %		
5	1,9	52,3	58,2
10	3,7	60,0	72,5
20	6,3	70,1	83,0
30	8,9	73,3	90,0

Таблица 6 – Определение влияния температуры раствора на извлечение меди из хризокolloлы

Температура раствора, °С	Извлечение меди в раствор, %	
	УВ	МП
20	30,30	21,90
35	85,10	43,30
50	99,75	50,60

Воздействие ультразвуком ускоряет процесс растворения меди из хризоколлы в 1,8–3,5 раз, по сравнению с обычным механическим перемешиванием, а в сочетании с подкисленным раствором сульфата окиси железа для извлечения из хризоколлаовой руды, позволяет повысить растворимость меди. При выщелачивании хризоколлаовой руды с использованием ультразвукового воздействия и повышения температуры увеличивается выход металла, при этом наилучшие показатели достигаются при температуре 50 °С.

Результаты исследований по выщелачиванию мелкокрупных упорных руд Жезказганского месторождения дают возможность их использования на других медных месторождениях страны.

Статья подготовлена в рамках грантового финансирования научных и (или) научно-технических проектов «Технология получения препарата-адаптогена на основе гуматов из угля и экстрактов дикорастущих растений для создания устойчивого растительного покрова на техногенных объектах (AP14871298).

Поступила: 30.06.23; рецензирована: 15.07.23; принята: 19.07.23.

Литература

1. *Рогов А.Е.* Кинетика подземного скважинного выщелачивания урана / А.Е. Рогов, Е. Жатканбаев. Алматы, 2009. 204 с.
2. *Бейсембаев Б.Б.* Теория и практика кучного выщелачивания меди / Б.Б. Бейсембаев, А.М. Кунаев, Б.К. Кенжалиев. Алматы: Гылым, 1998. 348 с.
3. *Аренс В.Ж.* Физико-химическая геотехнология: учеб. пособие / В.Ж. Аренс. М.: Изд-во МГГУ, 2001. 656 с.
4. Методы выщелачивания медных руд. URL: <https://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1500-metody-vysshelachivaniya-mednyh-rud.htm> (дата обращения: 25.03.2023).
5. *Шевко В.М.* Хлоридно-электротермическая переработка оксидных медьсодержащих руд: моногр. / В.М. Шевко, Д.К. Айткулов, Б.Д. Айткулов. LAP LAMBERT Academic Publishing (Германия), 2014. 287 с.
6. *Robert W. Bartlett.* Metal extraction from ores by heap leaching / W. Robert // Metallurgical and Materials Transactions. 1997. Vol. 28. Pp. 529–545.
7. *Bar D.E.* Statistical approach to the experimental of the leaching of sulfide copper from the ores using lixiviant sulfuric acid / D.E. Bar, D.A. Barkat // Journal of mining science. Vol. 52. Iss. 3. DOI: 10.1134/S1062739116030849, Published: May 2016. Pp. 569–575.
8. *Jochen Petersen.* Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – a brief overview / Petersen Jochen // Hydrometallurgy. Vol. 165. Part 1. October 2016. Pp. 206–212. URL: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.001>.
9. *Xi-liang Sun* <https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-009-0156-6> - auth-Xi_yun-Yang. Technological conditions and kinetics of leaching copper from complex copper oxide ore / Xi-liang Sun, Bai-zhen Chen <https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-009-0156-6> - auth-Xi_yun-Yang & You-yuan Liu // Journal of Central South University of Technology. Vol. 16. December 2009. Pp. 936–941.
10. *Каплунов Д.Р.* Комбинированная геотехнология / Д.Р. Каплунов, В.Н. Калмыков, М.В. Рыльникова. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. 560 с.
11. *Жалгасулы Н.* Физико-химические способы интенсификации выщелачивания цветных металлов / Н. Жалгасулы, М.Ж. Битимбаев, Г.М. Черный, В.А. Тумаков // ГИАБ, Моск. гос. горный ун-т. 2004. № 2. С. 269–272.
12. *Жалгасулы Н.* Подземное выщелачивание меди с направленным гидродинамическим потоком растворителей / Н. Жалгасулы, А.В. Когут, А.А. Исмаилова, У.А. Бектибаев // Докл. на межд. науч.-практ. конф., посв. 70-летию чл.-корр. НАН КР К.Ч. Кожогулова. Бишкек, 2020. № 41(3). С. 65–79.