


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ЗАХАРЬЯН Семен Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО МЕДНО-СУЛЬФИДНОГО
СЫРЬЯ ЖЕЗКАЗГАНСКОГО РЕГИОНА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕДИ И
СОПУТСТВУЮЩИХ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ СОРБЦИОННЫМ
МЕТОДОМ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в научно-исследовательском центре инновационных технологий ТОО «КазГидроМедь»

Научный консультант –

доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты:

Блохин Александр Андреевич,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)», г. Санкт-Петербург, заведующий
кафедрой технологии редких элементов и
наноматериалов на их основе;

Мальцев Геннадий Иванович,
доктор технических наук, старший научный
сотрудник, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя
Пышма Свердловской обл., главный специалист
Исследовательского центра;

Свиридов Владислав Владимирович,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Уральский государственный лесотехнический
университет», г. Екатеринбург, профессор
кафедры химической технологии древесины,
биотехнологии и наноматериалов.

Защита диссертации состоится «15» мая 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1126>

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наиболее распространенным способом производства меди из сульфидных руд является обогащение с получением медно-сульфидных концентратов, которые подвергаются плавке с последующим рафинированием черновой меди и получением медных катодов. Этот способ основан на использовании богатых по меди концентратов. При переработке некондиционного сырья эта технология характеризуется низким извлечением ценных компонентов, низким уровнем экологической безопасности.

Наряду с пиromеталлургическим способом разработано большое количество гидрометаллургических методов, отличающихся используемыми реагентами для перевода меди в раствор. Предложено использовать растворы серной кислоты или карбоната аммония для окисленных медных руд; растворы трехвалентного железа (особенно сульфат) в качестве окислителя сульфидов меди в серноокислой среде; минеральные кислоты – соляную, азотную и концентрированную серную; хлоридные растворы ионов железа (III) и ионов меди (II); кислород в качестве окислителя сульфидов в автоклавах; для низкосортных руд используют бактериальное выщелачивание.

Применяют чановое, кучное и подземное выщелачивание медьсодержащих руд. После выщелачивания растворы, содержащие медь и примеси, концентрируют ионообменными, в настоящее время в большей мере – экстракционными методами, с последующей электроэкстракцией меди, либо применяют цементационные приемы получения металлической меди, например, с применением железной стружки.

Гидрометаллургические процессы в общем объеме производства меди составляют 15-20%. В будущем роль гидрометаллургии должна повыситься, - и это требования не только экономической эффективности, но и экологии. Промышленное получение меди будет основано на разумном сочетании пиро- и гидрометаллургических операций.

Жезказганское медное месторождение является одним из основных медных месторождений Республики Казахстан, регионообразующим. Неизбежным следствием интенсивной эксплуатации Жезказганского месторождения является то, что из его недр в настоящее время извлечено более 1 млрд. т руды, что составляет 75% общего количества балансовых запасов. Наблюдается количественное и качественное истощение сырьевой базы действующих рудников, увеличение выработанных пространств в недрах, накопление на поверхности отходов обогатительного производства.

Актуальность проблемы состоит в том, что разработанная гидрометаллургическая технология переработки медно-сульфидного сырья, основанная на использовании сорбционных процессов, способствует расширению минерально-сырьевой базы Жезказганского месторождения за счет вовлечения медьсодержащего сырья, ранее не вовлекавшегося в переработку (забалансовые по содержанию меди сульфидные руды, руды в обрушенных зонах, целиках различного назначения, смешанные и окисленные руды, а также накопленное техногенное сырье). Отработка этих запасов восполняет выбывающие мощности рудников, способствует стабилизации геомеханической ситуации и оказывает комплексное влияние на состояние окружающей среды в регионе. Разработка экологичной гидрометаллургической технологии переработки всех видов медьсодержащего сырья Жезказганского месторождения позволит восполнить сырьевую базу, решить важнейшую социально-экономическую задачу с сохранением объемов производства и рабочих мест.

Степень разработанности проблемы исследования. Многочисленные исследования в области сорбционных технологий извлечения металлов из растворов при комплексной переработке минерального сырья нашли свое отражение в множестве трудов российских, казахстанских и зарубежных ученых. Большой вклад в развитие сорбционных методов внесли научные работники таких организаций, как Институт ГИИЦВЕТМЕТ, г. Москва; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва; Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, г. Москва; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, г. Москва и других ведущих научных организаций.

В то же время в мире сейчас наблюдается интенсивное развитие в области синтеза сорбентов нового поколения, селективных к тем или иным ионам и соединениям, что позволяет вести исследования и разрабатывать технологии производства тяжелых цветных металлов с использованием сорбционных процессов, как основных.

Результаты данной диссертационной работы направлены на создание эффективной технологии получения цветных, редких и драгоценных металлов сорбционными методами из забалансового сырья в промышленных масштабах.

Цель работы. Исследование и разработка гидрометаллургической технологии извлечения меди и сопутствующих ценных компонентов (рения, серебра и др.) при комплексной переработке черновых медно-сульфидных концентратов, полученных из сырья Жезказганского региона (бедных по содержанию меди сульфидных, смешанных и окисленных руд, накопленного техногенного сырья и т.п.), основанной на использовании сорбционных процессов с применением комплексообразующих ионообменных смол, их научное обоснование и внедрение в производство.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

- оптимизировать процесс азотнокислого выщелачивания бедных медно-сульфидных концентратов путем управления показателями вскрытия на основе математической модели, включающей материальные и тепловые балансы. Обосновать эффективность окислительного выщелачивания бедных концентратов с применением азотной кислоты. Исследовать поведение сопутствующих ценных компонентов – рения, серебра, цинка и др. в процессе вскрытия медного сырья;
- исследовать процессы сорбции путем выбора сорбента и изучения физико-химических основ ионообменного извлечения меди (II) на комплексообразующих ионитах, изучить зависимость показателей сорбции от концентраций ионов водорода и меди в растворе. Исследовать механизм сорбции меди (II) на основе анализа изотерм сорбции. Изучить кинетические зависимости сорбционного извлечения меди с определением лимитирующих стадий сорбции. Изучить влияние ионной формы комплексообразующего ионита на коэффициенты диффузии и профили кривых сорбции меди (II). Изучить поведение примесей и построить ряды селективности по отношению к комплексообразующему иониту;
- исследовать поведения рения в процессах сорбции макропористыми низкоосновными анионитами из технологических растворов выщелачивания; изучить

механизм сорбции рения путем анализа равновесных кривых распределения и кинетических зависимостей с целью интенсификации сорбционных процессов извлечения рения из сложных по составу растворов. Изучить поведение примесей в процессе сорбции аниона перрената и построить ряды селективности применительно к монофункциональным анионитам макропористой структуры;

- исследовать процесс ионообменного извлечения серебра (I) с применением сорбентов с хелатообразующими функциональными группами, изучить химизм сорбции и определить условия, обеспечивающие максимальное и селективное извлечение серебра из раствора. Проанализировать механизм сорбции серебра (I) комплексообразующими сорбентами на основе исследования кинетических закономерностей. Выявить лимитирующие стадии сорбции;

- разработать процесс фронтально-градиентной очистки фазы насыщенного ионита от примесей с целью повышения качества товарных соединений меди, рения, серебра и др., основанный на переработке оборотных монометалльных растворов, подаваемых в плотный слой и обеспечивающих максимальное вытеснение примесей из фазы ионита, направляемого затем на получение товарных соединений;

- исследовать десорбционные процессы применительно к комплексообразующим ионитам, насыщенным медью, низкоосновным анионитам макропористой структуры с рением, комплексообразующим смолам, рекомендованным для серебра, с целью разработки высокоскоростных процессов применительно к переработке обедненных медно-серных концентратов;

- разработать процесс сернокислрой десорбции меди для получения элюата, направляемого на электроосаждение; скоростной аммиачной десорбции рения с получением товарной фракции элюата, используемого на получения аммония рениевокислого; скоростной десорбции серебра для получения элюата, направляемого на электроосаждение;

- разработать промышленную технологию переработки бедных медно-сульфидных концентратов Жезказганского региона с получением ликвидных товарных продуктов - меди и сопутствующих ценных компонентов, основанную на использовании гидрометаллургических, в том числе сорбционных процессов, с рекомендациями по аппаратурному оформлению технологических процессов.

Научная новизна:

- Разработаны и дополнены физико-химические основы гидрометаллургических процессов переработки медьсодержащего сырья Жезказганского региона, в частности обедненных медно-сульфидных концентратов, до настоящего времени не имевших промышленной реализации в связи с низким содержанием ценных компонентов и отсутствием комплексного подхода к возможности получения широкой номенклатуры продукции за счет внедрения высокотехнологичных и высокоэкологичных процессов.

- Научно обоснована перспективность использования в качестве выщелачивающего агента азотной кислоты в смеси с хлорсодержащими реагентами, что позволяет значительно интенсифицировать процессы вскрытия упорных материалов за счет высокой энергетической эффективности протекающих химических реакций, высокого окислительного потенциала системы, возможности утилизации

образующихся нитрозных газов с регенерацией азотной кислоты и возвратом хлор-иона в процесс.

- Впервые для извлечения меди из азотно-серноокислых хлорсодержащих растворов рекомендованы хелатные сорбенты с иминодиацетатными функциональными группами, обладающие повышенной избирательностью по отношению к катионам меди (II), полнотой десорбции меди серноокислыми десорбентами.

- Впервые установлены коэффициенты диффузии ионов меди (II) в фазах ионитов, рассчитанные по одним и тем же критериям – для традиционных ионитов $0,56 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, для сорбента мелкого класса 35-53 мкм - $\bar{D} = 0,52 \cdot 10^{-7}$ см²/сек.

- Установлено, что для хелатного ионита Purolite MTS9300 в начальный период времени скорость десорбции меди (II) серноокислым десорбирующим раствором лимитируется внутридиффузионной кинетикой. Рассчитанные значения температурных коэффициентов 1,4-1,5 и кажущейся энергии активации ~ 12 кДж/моль также указывают на диффузионный характер процессов. Установлена высокая сходимость величин коэффициентов внутренней диффузии для иона меди (II), полученных на операциях сорбции и серноокислой десорбции, –соответственно $(0,56-1,2) \cdot 10^{-8}$ см²/сек и $(1,4-1,5) \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

- Впервые на примере сорбции рения предложено феноменологическое уравнение сорбции целевых компонентов, которое позволяет прогнозировать результаты при изменении входных и выходных параметров, и которое можно использовать для инженерной оценки выходных параметров динамики плотного слоя с коэффициентами продольного перемешивания, близкими к нулю (применительно к извлечению меди, рения, серебра и др. из водных растворов).

- Установлено, что в механизме поглощения перренат-ионов анионитами лимитирующей стадией сорбции рения из исследуемого раствора является диффузия перренат-иона в зерне. Коэффициенты внутренней диффузии перренат-анионов для изопористого сорбента Puromet MTA1701 равны $\bar{D} = 3,89 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

- Впервые рассчитанные кинетические характеристики ионита Puromet MTA1701 (традиционного зернения и мелкого класса) для гелевой и пленочной кинетики позволили установить, что время полусорбции рения для ионита зернения 0,8 мм составило 13 часов, а для того же сорбента фракции 35-53 мкм – 8 минут; коэффициенты диффузии рения для гелевой и пленочной кинетики $(4,1 \cdot 10^{-9}$ см²/с и $0,27 \cdot 10^{-9}$ см²/с соответственно) различаются более чем на порядок, что подтверждает высокую скорость сорбции рения выбранным ионитом мелких фракций.

- Исследованы основные сорбционные характеристики ионитов для извлечения серебра из азотно-серноокислых хлорсодержащих растворов, изотермы и кинетические зависимости, динамика и статика сорбции; исследованы процессы десорбции серебра с насыщенных хелатных смол и подобраны составы десорбента.

- Впервые показано, что в механизме поглощения аниона серебра лимитирующей стадией сорбции является диффузия аниона серебра в зерне. Коэффициенты внутренней диффузии этих анионов на изопористом сорбенте Lewatit MonoPlus TP214 традиционного зернения равны $\bar{D} = 0,88 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

- Установленные кинетические закономерности сорбции серебра ионитами с тиомочевинными функциональными группами показали, что возможно сократить время

установления равновесия для индивидуальных растворов с 6 часов до 15-20 минут, а в случае растворов сложного солевого состава – от 15 суток и более до 30-40 минут при снижении фракции ионита до 30-50 мкм.

- Исследованы условия и предложена новая эффективная операция по очистке насыщенной смолы от примесей – фронтально-градиентная очистка, которая заключается в обработке насыщенного сорбента частью элюата после корректировки диапазона рН с целью удаления из плотного слоя смолы основных примесей.

Теоретическая значимость:

- Установленные параметры окислительного выщелачивания бедного медно-серного концентрата, полученного из руд Жезказганского региона, с использованием разработанной математической модели процесса, могут быть применены для прогнозирования и управления показателями выщелачивания медно-сульфидных концентратов других месторождений, что обеспечит интенсификацию процесса выщелачивания. Обоснована перспективность использования выщелачивающего агента – азотной кислоты, связанная с возможностью ее регенерации путем улавливания нитрозных газов с их последующей обработкой.

- Рекомендованный для извлечения меди (II) высокоселективный ионит с группами иминодиуксусной кислоты, который показал высокие кинетические и емкостные свойства при переработке растворов выщелачивания медьсодержащего сырья, а также эффективный процесс снятия меди с комплексообразующего ионита, можно характеризовать как новое направление в гидрометаллургии меди, основанное на экологически чистых процессах, и поэтому можно рекомендовать его для применения в разнообразных системах, полученных как при переработке рудного, так и техногенного сырья, причем как для богатого по меди сырья, так и бедного.

- Установлено, что разработанный процесс сорбции меди (II) из растворов выщелачивания может быть реализован как в аппаратах с перемешиванием ионообменных фаз, так и в аппаратах с плотным слоем ионита. Впервые разработана феноменологическая модель сорбции в аппаратах типа «пачук» и в колоннах с плотным слоем ионита. В компьютерную программу расчетов заложены такие параметры, как емкость ионита до проскока меди в растворе на выходе из колонны, число аппаратов сорбции (колонн или пачуков), емкость полного насыщения сорбента по меди, кинетика сорбции меди ионитом при заданной температуре, извлечение меди из раствора в фазу ионита, выход товарной фракции сернокислого элюата и другие параметры. Программа может быть использована не только для расчета единовременной загрузки ионита в процессе сорбции из растворов или пульпы, количества сорбционных колонн и т.п., но и для прогнозирования и управления показателями сорбционного передела.

- Выявлена технологическая возможность извлечения рения, присутствующего в медно-серных концентратах Жезказганского региона, как сопутствующего ценного компонента, с применением сорбционных процессов. При этом эффективность сорбции процесса распространяется на переработку растворов с ультранизкими содержаниями рения, и для этого варианта рекомендована напорная высокоскоростная аппаратура с плотным движущимся слоем сорбента.

- Установлено, что разработанный процесс фронтально-градиентной очистки смолы от примесей (ФГО), который рекомендовано проводить непосредственно после

полного насыщения анионита, позволит повысить качество товарного аммония рениевокислого по основным примесям. Установлено также, что процесс ФГО чрезвычайно эффективен в системах, содержащих наряду с медью селен, - в частности для количественного вытеснения анионов селена из фазы насыщенного рением анионита обратными ренийсодержащими растворами. Разработанный высокоскоростной процесс аммиачной десорбции рения с анионитов макропористой структуры позволяет в десятки раз сократить общую продолжительность процесса получения товарного продукта, что повышает общую технико-экономическую эффективность предложенной технологии.

- Выявлена технологическая возможность высокого извлечения микроконцентраций серебра с использованием сорбентов хелатного типа с функциональными группами тиомочевины. При этом селективность процесса сорбции обеспечивается путем связывания серебра в устойчивый хлоридный комплекс, который сорбируется рекомендованным типом ионита. Установлена возможность проведения процесса в системах с плотным слоем сорбента, что способствует использованию фронтально-градиентной очистки насыщенной ионами серебра смолы.

- Установлены базовые основы использования мелкодисперсных ионитов для извлечения металлов из водных растворов как перспективного сорбционного процесса, что позволило проводить технологический процесс на высоких скоростях сорбции и десорбции. Показано, что остаточная емкость смол по извлекаемым компонентам в разы меньше, чем при использовании ионитов традиционного зернения. Процесс проверен на рении: разработан сорбционно-фильтрационный вариант извлечения рения с получением высокочистого перрената аммония.

Практическая значимость. Разработана рентабельная технология переработки обедненных медно-сульфидных концентратов, что позволяет восполнить сырьевую базу Жезказганского меднорудного месторождения, значительно продлить срок службы рудников, обогатительных фабрик и металлургических предприятий с сохранением объемов производства и рабочих мест. Предлагаемая технология основана преимущественно на сорбционных процессах извлечения меди и сопутствующих ценных компонентов (серебра, рения).

Разработаны режимы и параметры процесса азотнокислого выщелачивания обедненного медно-сульфидного концентрата с регенерацией азотной кислоты. Процесс прошел балансовые пилотные испытания, которые позволили оценить технико-экономическую эффективность разработанной гидromеталлургической технологии.

Реализация предложенной двухстадийной технологии извлечения рения из растворов после выщелачивания медьсодержащего сырья с помощью анионита макропористой структуры позволяет получать высокочистый товарный продукт – перренат аммония, из различных медьсодержащих продуктов, в том числе при переработке техногенного сырья. Рекомендован промышленный анионит низкой основности и макропористой структуры для извлечения рения из водных растворов.

Метод высокоскоростной аммиачной десорбции рения, впервые разработанный применительно к системе ионит – промывная кислота СКЦ БМЗ, применен к десорбции рения с анионита Puromet МТА1701, насыщенного из продуктивных растворов от выщелачивания черновых медно-сульфидных концентратов. Показано, что процесс, проводимый при скорости пропускания десорбента 15-30 уд. об. в час, позволяет сократить общую продолжительность десорбции до 30-60 минут против 7-10 часов цикла десорбции

по традиционной схеме, сохраняя низкую остаточную емкость возвратного ионита по рению.

Разработан и включен в технологическую схему переработки медьсодержащего сырья фронтально-градиентный метод очистки фазы насыщенного ионита от сопутствующих примесей, который позволяет при несложных технологических операциях повысить качество товарных соединений. Метод ФГО успешно применен для очистки фазы макропористого анионита, насыщенного рением из продуктивных растворов выщелачивания медно-сульфидного концентрата. Укрупненные испытания подтвердили параметры, при которых обеспечивается практически полное удаление анионов-примесей из фазы смолы перед проведением аммиачной десорбции рения.

Разработана и прошла стадию пилотных испытаний технология попутного сорбционного извлечения серебра с использованием сорбентов с тиомочевинными функциональными группами. Предложен состав десорбирующего раствора для количественной десорбции серебра с насыщенного ионита, что обеспечивает многократное использование промышленных смол в технологических процессах. Использование комплексообразующей смолы Lewatit MonoPlus TP214 макропористой структуры с тиомочевинными функциональными группами обеспечивает на стадии сорбции высокие кинетические и динамические характеристики, а на стадии десорбции – предельно низкое остаточное содержание серебра в ионите; использование смолы в многоциклическом процессе не искажает изотерму сорбции серебра, особенно начальный ее период.

Рассмотрены перспективные совершенствования ионообменной технологии. В частности, использование мелкодисперсных ионитов для извлечения металлов из водных растворов (на примере рения) позволило сократить продолжительность процесса сорбции рения до 45-60 минут против 20-40 часового цикла сорбции по традиционной схеме; этот сорбционно-фильтрационный вариант осуществляется в стандартных аппаратах с коническим днищем, после чего первая стадия десорбции рения проводится в статическом варианте. Скорость поглощения ионов серебра увеличивается на 1-1,5 порядка при использовании мелкодисперсных смол в сравнении с ионитами традиционного зёрнения.

Технические решения защищены патентами Республики Казахстан.

Методология и методы исследования. В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, полярография, потенциометрия, рН-метрия, кулонометрия, кондуктометрия, минералогический, химический и рентгенофазовый анализ (ДРОН-2), масс-спектрометрия (ICP-MS HP 4500). Экспериментальная часть исследований проведена с использованием математических методов моделирования и планирования. Цель математической обработки экспериментальных данных состояла в определении стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций, констант равновесия или скорости и т.д. Расчеты выполнялись по методу наименьших квадратов. Для оценки доверительных интервалов констант использовали остаточную сумму квадратов отклонений. Обоснование научных положений проводилось методами математической статистики. Оптимизация процессов выполнена с использованием элементов нелинейного программирования.

Положения, выносимые на защиту:

- разработанная технологическая карта азотнокислого выщелачивания обедненного медно-серного концентрата (отношение Т:Ж, температура, продолжительность

окислительного выщелачивания) с последующей регенерацией избыточного количества кислоты;

- результаты изучения процесса стабилизации химического состава раствора перед сорбционным извлечением меди (II) посредством железо-кальциевой очистки с минимальными потерями меди и сопутствующих компонентов с целью повышения емкости смолы по меди и снижения загрязнения серноокислых элюатов примесями тяжелых металлов;

- методика выбора ионита для извлечения меди из растворов после кислотного выщелачивания с учетом физико-химических характеристик, кинетических, равновесных и динамических свойств сорбентов, устойчивости к окислительным и другим воздействиям в многоциклическом процессе;

- общие закономерности извлечения меди методом сорбции на комплексобразующих ионитах с учетом результатов исследования кинетических, динамических и десорбционных характеристик; параметры статического и динамического режимов сорбции соответственно в аппаратах типа «пачук» и аппаратах с плотным слоем сорбента с определением емкости смолы до проскока и полной динамической обменной емкости с выявлением условий и параметров повышения сорбционной емкости ионита путем вытеснения обратным медьсодержащим раствором межзерновой и внутризерновой жидкости; методика расчета единовременной загрузки ионита на операциях сорбции меди в аппаратах с плотным неподвижным слоем сорбента и в аппаратах типа «пачук»;

- результаты разработки промышленной технологии попутного извлечения рения из продуктивных растворов, включающей процессы сорбции рения, фронтально-градиентной очистки фазы ионита для повышения чистоты товарного перрената аммония;

- результаты разработки процесса скоростной десорбции рения аммиачными растворами, позволяющей в несколько раз сократить общую продолжительность десорбционного процесса;

- промышленная технология попутного извлечения серебра из растворов, аппаратное решение в статическом и динамическом вариантах сорбции, подбор селективного десорбента для количественного снятия металла с целью многократного использования единовременной загрузки сорбента в циклах сорбции-десорбции;

- результаты разработки перспективного промышленного варианта извлечения рения из растворов, основанного на использовании мелкой фракции (30-50 мкм) анионита Puromet MTA1701 и аппаратного оформления процессов сорбции и десорбции рения, что позволяет существенно сократить продолжительность процесса и остаточную емкость по рению после проведения десорбции.

Степень достоверности результатов. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, базируется на всестороннем анализе выполненных ранее работ по предмету исследования, обеспечивается использованием поверенной и аттестованной контрольно-измерительной аппаратуры, современных средств и методов проведения исследований (математическое моделирование и планирование эксперимента) подтверждается представительным объемом исходного материала, хорошей сходимостью результатов моделирования с экспериментальными данными. Достоверность полученных результатов подтверждается лабораторной и опытной апробацией разработанной технологии, соответствием теоретических расчетов и данных эксперимента, практически полного совпадения результатов лабораторных исследований и

пилотных представительных испытаний. Основные результаты исследований прошли апробацию на международных научно-практических конференциях, опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Личный вклад автора заключается в выборе и обосновании направлений исследований; разработке методик экспериментов; в непосредственном участии автора в выполнении научных экспериментов, разработке установок, математической обработке экспериментальных данных, подготовке основных публикаций, симпозиумов, научно-технических семинаров и обсуждении результатов работы с организациями, вовлеченными в работу по созданию технологии переработки сырья Жезказганского месторождения с получением ликвидных продуктов меди и сопутствующих ценных компонентов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на международных научно-практических конференциях: «Технеций и рений: изучение свойств и применение», (г. Москва, 2011); «Сера и серная кислота-2011», (г. Москва, 2011); «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», (г. Москва, 2011, 2013, 2014); «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов», (г. Москва, 2011); «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» », (г. Москва, 2011); «Горно-металлургический комплекс Казахстана: проблемы и перспективы инновационного развития», (г. Караганда, 2011); «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России», (г. Москва, 2012); «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции», (г. Санкт-Петербург, 2013); «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика», (г. Караганда, 2013); «Technetium and Rhenium: Science and Utilization», (France, 2014); «Управление научным потенциалом стран и регионов», (г. Копенгаген, 2014); «Инновации в комплексной переработке минерального сырья», (г. Алматы, 2016); «Проблемы и решения в экологии горного дела», (г. Москва 2017); «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017», (г. Москва 2017); «Интенсификация гидрOMETаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», (г. Санкт-Петербург, 2018); «Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья», (г. Москва, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликована 41 научная работа, в том числе 13 работ в журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, из них 8 работ в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных (Scopus, Web of Science), 1 монография, получено 7 патентов Республики Казахстан на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 362 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения, 6 приложений, в том числе 43 рисунка и 63 таблицы; список литературы включает 323 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены основные методы исследования, анализа и обработки данных. Приведена характеристика использованных в работе ионитов

Исследование сорбции меди, рения, серебра, а также примесей, проводили в статических и динамических условиях. Для изучения статики сорбции исследованы: отношение объема раствора к навеске сорбента, продолжительность контакта фаз, температура, зернение смол и т.п.

Изотермы сорбции снимали по методу изменения концентрации компонента в исходном растворе, продолжительность опыта при периодическом перемешивании составляла несколько суток. Для исследования кинетики сорбции использовали метод отдельных навесок или метод тонкого слоя; последний использовали применительно к очень разбавленным по извлекаемому компоненту растворам. В динамических условиях проводили опыты по снятию выходных кривых сорбции целевых компонентов путем пропускания с различными скоростями рабочего раствора через слой ионита, предварительно заряженного в требуемую форму. Как правило, отношение длины слоя ионита в колонне к внутреннему диаметру смолы в аппарате составляло 8-12.

Промывочные операции в динамике плотного слоя проводили водой или заменяли операцией фронтально-градиентной очистки (ФГО) фазы смолы от примесей, для чего использовали оборотные растворы целевого компонента при строго определенном диапазоне рН этих растворов. Процесс ФГО осуществляли таким образом, чтобы содержание целевого компонента в растворе после колонны с ионитом находилось бы на уровне «сбросного», в то время как примеси удалялись в максимальной степени из фазы смолы в раствор.

Исследования по десорбции металлов с ионитов традиционного зернения проводили как в статических, так и в динамических условиях. Смолы перед десорбцией насыщали целевым компонентом (или парой разделяемых элементов) из рабочего раствора. При проведении опытов в динамических условиях десорбирующий раствор пропускали через плотный слой ионита с заданной скоростью в направлении сверху вниз или наоборот, в зависимости от природы десорбента или при необходимости моделирования процесса в промышленном аппарате.

В статических условиях процесс десорбции осуществляли путем перемешивания смолы с десорбирующим раствором в несколько стадий, что обеспечивает глубину десорбции, определяемую по остаточному содержанию целевого компонента в фазе смолы. Применительно к ионитам, насыщенным рением, использовали метод скоростной десорбции, в котором в качестве десорбирующего раствора применяли разбавленные растворы аммиака. Исследования по десорбции металлов с дисперсных ионитов, насыщенных из растворов-имитантов или технологических растворов, проводили в статике путем перемешивания десорбента и насыщенного дисперсного ионита в течение определенного времени при комнатной или повышенной температуре. Отделение смолы от раствора проводили путем фильтрации на нутч-фильтрах, а в лабораторном масштабе – на воронке Бюхнера.

При изучении фазы ионитов использовали методы электронной микроскопии и адсорбции азота (метод БЭТ).

Экспериментальные исследования проводили в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабах.

При статистической обработке результатов определения коэффициентов распределения учитывалось, что устойчивы в среднем не абсолютные, а относительные ошибки (логарифмически нормальное распределение). Поэтому по результатам параллельных измерений рассчитывали среднее арифметическое значение коэффициента распределения и линейно связанных с ним величин. Соответственно показателем точности измерений служила дисперсия нормального закона распределения относительных ошибок. При линейном или нелинейном оценивании стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций применяли метод наименьших квадратов.

Приведены характеристики использованных в работе сорбентов, в том числе комплексобразующих смол нового поколения. Для извлечения рения на фоне сложного солевого фона взяты аниониты низкой основности макропористой структуры.

Во **второй главе** выполнены исследования процессов кислотного выщелачивания медьсодержащего сырья, результатом которого являются растворы, пригодные для ионообменной переработки.

Выполнен аналитический обзор литературы по основным методам выщелачивания меди из различного медьсодержащего сырья. Для переработки бедных медно-сульфидных концентратов наиболее эффективной является гидрометаллургическая технология, основанная на использовании ионообменных (экстракционных или сорбционных) методов извлечения меди из кислых растворов с последующим направлением кислого режстракта или элюата на электролиз для получения катодной меди.

Для интенсификации процесса выщелачивания предложено проводить предварительную механическую обработку поверхности чернового концентрата при следующих параметрах: плотность пульпы - 50-60 % твердого, скорость вращения импеллера 1400 об./мин., продолжительность 12-15 минут, а для снижения расхода азотной кислоты, применяемой для выщелачивания, предложена операция декарбонизации, которая осуществляется серной кислотой до pH 4, при отношении Ж:Т=1:1 и продолжительности процесса 15-30 минут.

Для проведения исследований по выщелачиванию использовали черновой концентрат следующего состава, %: 9,0 Cu; 8,09 Fe; 3,89 S; 0,02 Zn; 10,0 Al₂O₃; 59,7 SiO₂; 6,2 CaO; 0,89 Mg; 169,0 г/т Ag; 6,1 Re. Выщелачивание проводили в азотнокислом растворе с добавлением NaCl. Исследовали влияние расхода азотной кислоты, отношения Т:Ж, температуры, продолжительности выщелачивания, концентрации хлорида натрия. Установлено, что хлорид натрия играет важную роль в изучаемой системе, его концентрация в наибольшей степени влияет на извлечение серебра и железа в раствор. В результате, с увеличением концентрации хлор-иона до 30 г/дм³ происходит повышение извлечение серебра в раствор (с 88,0 % до 92,12 %), при дальнейшем добавлении хлорида натрия извлечение серебра не меняется.

Определена оптимальная концентрация азотной кислоты – 100 г/дм³, при увеличении концентрации HNO₃ от 40 г/дм³ до 100 г/дм³ извлечение меди увеличивается с 80,55 % до 99,17 %; серебра с 42,55 % до 92,12 %; железа с 42,14 % до 70,80 %.

С ростом температуры с 50 до 90 °С извлечение меди повышается с 93,56% до 99,17%, серебра - с 70,69% до 92,12%, железа - с 52,90% – 70,80%.

При изменении Ж:Т от 3:1 до 7:1 извлечение меди, серебра и железа в раствор возрастает, а при уменьшении соотношения Ж:Т извлечение снижается. Оптимальное значение Ж:Т = 4:1.

При концентрации азотной кислоты 100 г/дм^3 , концентрации хлор-иона 30 г/дм^3 , температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$, Ж:Т = 4:1 и продолжительности выщелачивания 60 минут достигаются следующие показатели извлечения из черного концентрата в раствор, %: 99,17 Cu, 92,12 Ag, 70,80 Fe, 99,2 Re..

Кек выщелачивания является отвальным продуктом технологии. Выход отвального кека составляет 75-76 %. Состав отвального кека, %: 0,04 Cu; 0,008 Zn; 2,1 Fe; 6,17 Al; 0,05 Ca; 0,6 Mg; 34,0 Si; 1,1 S; 4,2 г/т Ag; 0,8 г/т Re.

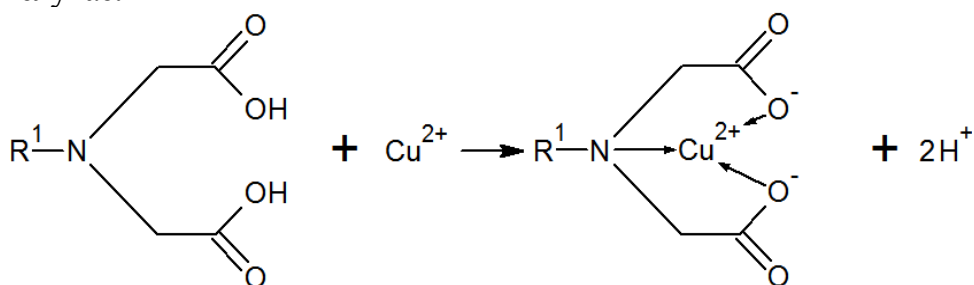
В **третьей главе** изучены ключевые закономерности сорбции меди и сопутствующих ценных компонентов, таких как рений и серебро.

Согласно литературным данным по сорбции меди из растворов за последние годы синтезирован ряд высокоселективных и высокоёмких сорбентов, создана сорбционная аппаратура.

Сорбция меди комплексообразующими ионитами. Исследовано влияние концентрации ионов водорода на сорбционные показатели по отношению к катиону меди (II). Зависимости коэффициентов распределения от концентрации ионов водорода обычно оказываются довольно сложными из-за изменения степени диссоциации функциональных групп ионитов, изменения форм металла в водном растворе вследствие гидролиза, комплексообразования или других процессов.

На рисунке 1 приведены результаты влияния pH кислого раствора на межфазное распределение ионов меди (II) комплексообразующими ионитами Lewatit MonoPlus TP220 XL (биспиколиламинные функциональные группы), Lewatit MonoPlus TP209 XL, Puromet MTS9300 (оба ионита с иминодиуксусными группами).

Из этих данных следует, что зависимость коэффициента распределения меди (II) от значения pH равновесной водной фазы при сорбции ионитом Lewatit MonoPlus TP209XL имеет экстремальный характер; коэффициент распределения достигает максимального значения при $\text{pH} \sim 2,5$ ($D \sim 31$). При повышении pH до ~ 3 коэффициент распределения уменьшается незначительно. Уменьшение коэффициента распределения меди при понижении pH справа от максимума обусловлено в основном тем, что ионы водорода становятся одним из продуктов реакции поглощения меди, в реакции сорбции на слабокислотных катионитах или слабоосновных анионитах всегда участвуют протоны, в нашем случае:



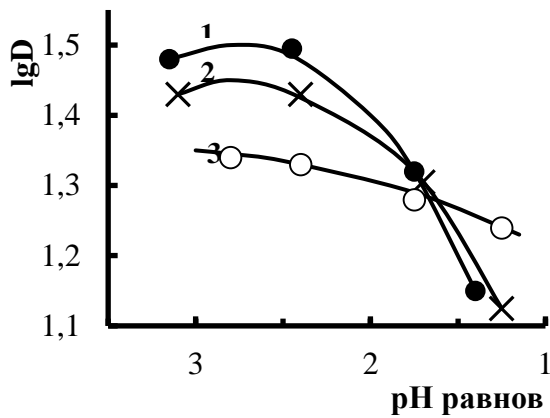


Рисунок 1 – Влияние pH на межфазное распределение меди при сорбции комплексообразующими ионитами Lewatit MonoPlus TP 209 XL (кривая 1), Puromet MTS 9300 (кривая 2) и Lewatit TP 220 (кривая 3) из кислых растворов, - полулогарифмическая зависимость.

Исходный раствор, моль/дм³: 0,03 Cu; 0,52 SO₄²⁻; 1,0 Cl⁻; 0,1 NO₃⁻.

Изотерма сорбции ограничивает область физически реализуемых в данной системе значений емкости по целевому компоненту и остаточной емкости смолы для каждого значения концентрации в равновесном растворе и сбросной концентрации после сорбции. Это и определяет ее влияние на основные параметры сорбции из растворов или пульпы, и, в частности, на число ступеней статика сорбции или на объем единовременной загрузки смолы в динамике сорбции.

В таблице 1 приведены экспериментальные значения изотермы сорбции меди комплексообразующими ионитами Lewatit MonoPlus TP209XL и Puromet MTS9300 из раствора, содержащего, моль/дм³: 0,03 Cu; 0,52 SO₄²⁻; 1,0 Cl⁻; 0,1 NO₃⁻ – логарифмическая зависимость при pH 3.

Таблица 1 - Изотерма сорбции меди комплексообразующими ионитами из раствора, содержащего моль/дм³: 0,03 Cu; 0,52 SO₄²⁻; 1,0 Cl⁻; 0,1 NO₃⁻ – логарифмическая зависимость при pH 3.

| Ионит Lewatit MonoPlus TP209XL | | | | | | |
|--------------------------------|--|--------|-------------------|--|--------|------------------------------------|
| в водной фазе | | | в фазе ионита | | | Коэф. распределен. D _{Cu} |
| г/дм ³ | г-ат/дм ³ , X 10 ³ | - lg X | г/дм ³ | г-ат/дм ³ , y 10 ³ | - lg y | |
| 0,06 | 0,945 | 3,02 | 10,9 | 171 | 2,23 | 180 |
| 0,003 | 0,047 | 4,33 | 15,0 | 235 | 2,37 | 5000 |
| 0,026 | 0,409 | 3,38 | 22,5 | 354 | 2,55 | 865 |
| 0,94 | 14,8 | 1,83 | 49,2 | 775 | 2,88 | 52,3 |
| Ионит Puromet MTS 9300 | | | | | | |
| в водной фазе | | | в фазе ионита | | | Коэф. распределен. D _{Cu} |
| г/дм ³ | г-ат/дм ³ , x 10 ³ | - lg X | г/дм ³ | г-ат/дм ³ , y 10 ² | - lg y | |
| 0,003 | 0,047 | 4,3 | 11,0 | 172 | 2,2 | 5733 |
| 0,001 | 0,0157 | 4,8 | 15,0 | 236 | 2,37 | 15000 |
| 0,063 | 0,099 | 4,0 | 12,8 | 205 | 2,3 | 325 |
| 0,74 | 11,65 | 1,9 | 48,4 | 762 | 2,88 | 103 |

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что сорбционная емкость исследованных комплексообразующих смол по меди даже при относительно низких

концентрациях металла имеет высокие значения. Так, для ионита Lewatit MonoPlus TP209XL сорбционная емкость смолы по меди при изменении равновесной концентрации меди с $0,003 \text{ г/дм}^3$ до умеренной концентрации, равной $0,94 \text{ г/дм}^3$, увеличивается примерно в 3 раза. Для остальных ионитов подобное повышение находится на уровне 3-4 раза.

На рисунке 2 представлена графическая зависимость начального участка изотермы сорбции меди ионитом Puromet MTS9300, из которого следует, что в этом достаточно небольшом диапазоне концентрации меди в равновесном растворе для исследованного комплексообразующего ионита механизм сорбции меди (II) представляет собой ионный обмен, но по химизму – с комплексообразованием с иминодиацетатными функциональными группами. На это указывает линейность участка сорбции меди в логарифмических координатах, а также угол наклона логарифмических зависимостей, близкий к единице. Подобная графическая зависимость характерна и для Lewatit MonoPlus TP209XL.

Анализ изотерм сорбции меди комплексообразующими ионитами в кислых средах показывает, что большое влияние на характер зависимости D_{Cu} оказывает концентрация металла в равновесном растворе. Как показано на рисунке 3, в области низких концентраций меди значения коэффициентов распределения резко возрастают, однако с повышением концентрации меди D_{Cu} для всех исследованных ионитов резко снижаются. Так, для ионита Puromet MTS 9300 значение D_{Cu} снизилось в 150 раз при повышении концентрации меди с $0,001 \text{ г/дм}^3$ до $0,7 \text{ г/дм}^3$, для ионита Lewatit MonoPlus TP209 XL – в 100 раз. Это свидетельствует о различном механизме сорбции меди комплексообразующими ионитами на начальном участке изотермы сорбции меди, ограниченном индикаторными концентрациями, и при более высоких равновесных концентрациях. Причем такую зависимость необходимо учитывать при выборе ионита для сорбции меди. При высоком значении D_{Cu} можно с уверенностью утверждать о высокой селективности исследуемого ионита по отношению к ионам меди в кислых растворах.

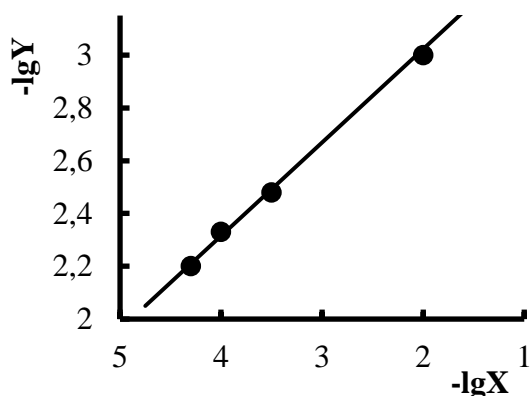


Рисунок 2 – Изотерма сорбции меди комплексообразующим ионитом Puromet MTS 9300 из кислого раствора, содержащего моль/дм³: 0,03 Cu; 0,52 SO₄²⁻; 1,0 Cl⁻; 0,1 NO₃⁻ (pH_{равн.} = 3,0) – логарифмическая зависимость.

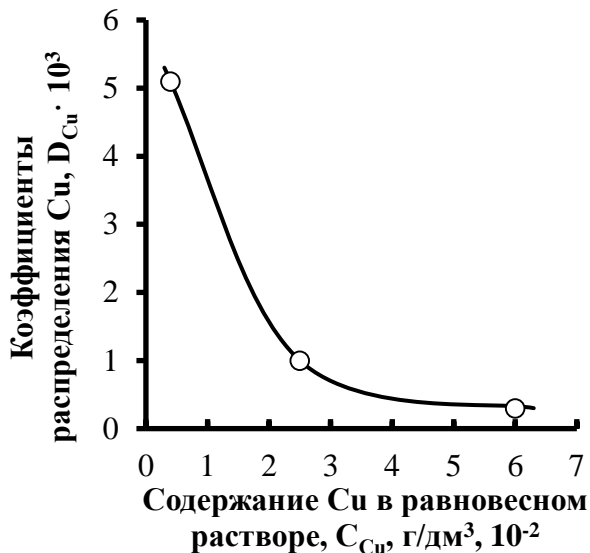


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента распределения меди (D_{Cu}) от содержания металла в равновесном растворе при сорбции комплексообразующим ионом Lewatit MonoPlus TP 209 XL из кислого раствора ($pH = 3$).

Исследование основных закономерностей сорбции рения анионитами низкой основности и макропористой структуры. В литературном обзоре отмечены высокие физико-химические и технологические свойства макропористого анионита низкой основности Puromet MTA1701, разработанного фирмой Purolite (Великобритания), наладившей промышленное производство ионита, который исследован в настоящей работе наряду с анионитом Lewatit K3375 фирмы Lanxess (Германия) для извлечения рения как сопутствующего меди компонента.

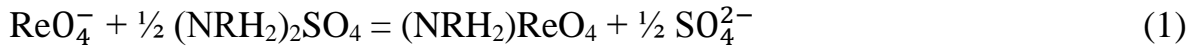
Исследование химизма сорбции рения анионитами на основе анализа равновесных кривых распределения (изотерм сорбции) проводили как на модельных, так и на технологических растворах. Цель исследований – подтвердить, что независимо от природы ренийсодержащего раствора химизм сорбции аниона рения на Puromet MTA1701 макропористой структуры остается неизменным, поэтому исследовались различные системы - промывные кислоты сернокислотных цехов Балхашского ($г/дм^3$: 0,0082 Re; 1,8 As; 0,001 Se; 43 H_2SO_4) и Жезказганского ($г/дм^3$: 0,24 Re; 0,52 As; 0,15 Cd; 0,43 Zn; 4,5 Cl; 0,85 F; 90 H_2SO_4) медеплавильных заводов, а также раствор выщелачивания черного медно-сульфидного концентрата ($г/дм^3$: 0,004 Re; 22,5 Cu; 1,5 Zn; 42,0 SO_4^{2-} ; 36,5 Cl; 5,0 NO_3^-).

Рассмотрение изотерм сорбции рения из различных производственных систем показало, что значение коэффициента распределения D_{Re} – постоянная величина как для промывной кислоты ЖМЗ, так и для растворов выщелачивания. Причем постоянство значений D_{Re} определено в широком диапазоне концентрации рения в равновесном растворе ЖМЗ – от индикаторных концентраций до исходных содержаний рения.

В насыщенной фазе ионита на один атом рения приходится один ион функциональной группы $-NHRH^+$. Изотермы сорбции при исследованных концентрациях ионов водорода линейны ($D_{Re} = 960$; $lg D_{Re} = 2,98 \pm 0,046$ – для растворов ЖМЗ) в широком интервале концентрации рения в водном растворе, включая индикаторные концентрации рения. В логарифмических координатах этим участкам изотерм сорбции соответствуют в обеих рассмотренных системах ионит-раствор прямые с угловыми коэффициентами, равными единице.

Линейная зависимость сорбции рения анионитом Puromet MTA1701 практически во всем диапазоне равновесной концентрации рения в технологической системе

свидетельствует о том, что ионные формы рения, распределенные между равновесными фазами раствора и ионита, являются идентичными, а также о том, что сорбируемый анион рения и образующееся в фазе смолы соединение входят в уравнение сорбции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами. В таком случае вполне закономерно записать уравнение сорбции рения в виде следующей обменной реакции:



Одним из важнейших технологических показателей, необходимых для создания промышленных схем переработки сырья, является выходная кривая сорбции, которая относится к работе аппаратов с плотным слоем сорбента. При рассмотрении влияния этого фактора применительно к аниониту Puromet MTA1701 показано, что оптимальной скоростью пропускания раствора промывной кислоты СКЦ Жезказганского медеплавильного завода является 5-8 уд. объемов в час. В этом случае извлечение рения на ионит составляет 99,5% при среднем содержании рения в фильтратах сорбции, равном 0,001 г/дм³.

В таблице 2 приведена выходная кривая сорбции рения на анионите Puromet MTA1701 из продуктивного раствора, полученного после кислотного выщелачивания черного медно-сульфидного концентрата и осаждения железо-кальциевого осадка.

Таблица 2 – Выходная кривая сорбции рения из продуктивного раствора после выщелачивания черного медно-сульфидного концентрата и очистки от железа. Состав раствора, г/дм³: 0,004 Re; 22,5 Cu; 1,5 Zn; 42,0 SO₄²⁻; 36,5 Cl; 5,0 NO₃⁻

| V _s /V _r | F, % | V _s /V _r | F, % | V _s /V _r | F, % |
|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| 280 | 1,6 | 925 | 8,0 | 1500 | 61,1 |
| 490 | 2,9 | 1025 | 15,3 | 2175 | 84,4 |

Из данных таблицы 2 следует, что извлечение рения на сбросном участке сорбции из раствора на ионит со скоростью пропускания раствора через слой ионита, равной 10 уд. об. в час, составило 99,8%, емкость смолы после насыщения по рению составила 13,8 г/дм³ сорбента. Таким образом, показано, что состав продуктивного раствора влияет на форму выходной кривой сорбции: сокращается сбросной участок по сравнению с кривыми, построенными на промывной серной кислоте Балхашского медеплавильного завода. И в том, и в другом случае на сорбцию рения оказывают влияние примеси: в медьсодержащем растворе хлор-ион, а во втором – селен.

Разработанный процесс фронтально-градиентной очистки насыщенной рением фазы анионита позволил вывести из системы значительное количество примесей. Эксперименты с анионитами Puromet MTA1701 и Lewatit K3375, показали, что при пропускании обратного ренийсодержащего раствора через насыщенный слой анионита в количестве 6-7 удельных объемов со скоростью 2-3 уд. об. в час, в раствор из смолы вытесняется 92% селена, содержащегося в ионите до начала процесса. Процесс ФГО селена раствором рения представляет собой ярко выраженную кривую Гаусса. Расчеты показали, что наряду с селеном, очистке подвергаются другие примеси: мышьяк – на 92%, калий на 95%, сера и полиотионаты – на 99%, хлор – на 99 %.

Выбор сорбентов для извлечения серебра и исследование основных закономерностей сорбции из растворов различной природы и солевого состава. При использовании азотной кислоты в качестве выщелачивающего агента для медно-сульфидных концентратов серебро переходит в жидкую фазу пульпы только в случае связывания его в анионный хлоридный комплекс $[AgCl_2]$, для чего в систему вводится хлор-ион в виде соляной кислоты или соли хлорида натрия. Поэтому важнейшей задачей сорбционной технологии является выбор сорбента для извлечения хлоридного комплекса серебра из раствора, полученного в результате выщелачивания меди и попутных ценных компонентов (рения, серебра и др.) из медно-сульфидного концентрата.

Согласно литературным данным по применению сорбентов для извлечения серебра использование анионитов для извлечения его анионных хлоридных комплексов имеет два существенных недостатка. Первый – это резкое снижение емкости анионитов (в том числе это касается и анионитов высокой основности) по серебру по мере повышения концентрации иона водорода в растворе. Было показано, что уже при $pH < 3$ емкость по серебру снижается в 2-3 раза в сравнении с более нейтральными значениями pH . Второй недостаток - в процессе десорбции серебра остаточное содержание в анионитах после десорбции повышенное, особенно для сильноосновных пористых смол. Высокая остаточная емкость деформирует выпуклую изотерму до S-образной на начальном участке сорбции, что может отразиться на всей технологии извлечения независимо от аппаратного оформления сорбционного процесса.

Для извлечения серебра из сложных по составу технологических растворов, какими являются растворы после азотнокислого выщелачивания медно-сульфидного концентрата, исследованы комплексообразующие иониты.

Процесс исследовали в статическом и динамическом режимах, изучали кинетику сорбции хлоридного комплекса серебра на модельном растворе, содержащем, $г/дм^3$: 8,2 Cu; 0,001 Fe; 0,245 Zn; 0,36 Pb; 0,119 Ag; 8,5 NO_3^- ; 36,4 Cl $^-$; 62,6 SO_4^{2-} ; $pH_{исх.}$ 3,2.

Наибольшими значениями сорбционной емкости обладали иониты с тиомочевинными функциональными группами (Lewatit MonoPlus TP214; Puromet MTS9140). При равновесной концентрации серебра равной 1 $мг/дм^3$, емкость насыщения, отмеченная у этих двух ионитов (близкая к 20 $мг/г$ сорбентов), предполагает отрицательную кривизну изотермы сорбции на начальных участках равновесных кривых распределения. Выпуклая форма изотермы сорбции является гарантией того, что содержание серебра в сбросных растворах сорбции будет низким, то есть извлечение серебра из продуктивного раствора будет поддерживаться на высоком уровне. Коэффициенты распределения серебра между раствором и ионитом достаточно высоки, что является дополнительным подтверждением высокой селективности исследованных смол комплексообразующего типа (особенно с группами тиомочевины) к анионным хлорокомплексам серебра. Показано, что коэффициенты распределения серебра при варьировании концентрации ионов водорода в растворе при сорбции на комплексообразующих ионитах изменяются незначительно.

Изотермы сорбции серебра исследовали на комплексообразующем ионите Lewatit MonoPlus TP214 с группами тиомочевины используя модельный раствор, содержащий, $г/дм^3$: 20,4 Cu; 68,2 SO_4^{2-} ; 34,7 Cl $^-$; 18,9 NO_3^- ; pH 4,06. Определено, что изотерма сорбции серебра из растворов линейна ($D = 1450$; $\lg D = 3,16 \pm 0,043$) в широком интервале концентрации серебра в водном растворе – от $\sim 5,7 \cdot 10^5$ $г-ат/дм^3$ до $7,2 \cdot 10^6$ $г-ат/дм^3$, то есть от очень низкой концентрации серебра до его высоких содержаний в равновесном растворе. В

логарифмических координатах этот участок изотермы сорбции описывается прямой линией с угловым коэффициентом, равным единице. Это показывает, что, во-первых, химизм сорбции серебра не зависит от концентрации серебра в равновесном растворе, а во-вторых, извлекаемый ион серебра и образующееся в фазе смолы соединение входят в уравнение сорбции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами, то есть в образовании молекулы сорбируемого соединения участвует один ион серебра.

Итак, по полученным данным основных сорбционных характеристик серебра можно сделать предварительные выводы:

- из исследованных ионитов для сорбции серебра рекомендованы комплексообразующие смолы с функциональными группами тиомочевины, показавшие высокие сорбционные показатели;

- значение коэффициента распределения серебра (I) остается практически постоянным в широком диапазоне концентрации ионов водорода;

- химизм сорбции серебра не зависит от концентрации его в равновесном растворе, при этом извлекаемый ион серебра и образующееся в фазе смолы его соединение входят в уравнение сорбции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами;

- показано, что изотерма сорбции серебра (I) в концентрационных логарифмических координатах представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным или близким к единице. Этот вывод имеет важное практическое значение, так как позволяет прогнозировать выходные параметры динамики сорбции серебра в колоннах с плотным слоем ионита при изменении входных параметров системы ионит-продуктивный раствор.

Кинетические особенности сорбции меди, рения и серебра ионитами из водных растворов. Для расчета сорбционных установок промышленного назначения и определения путей повышения эффективности их работы необходимы данные по влиянию ионной формы ионита на его кинетические свойства. Поскольку общее поведение катионитов в слабокислых средах практически идентично, то для исследования влияния ионной формы катионита на кинетические данные сорбции меди выбран промышленно выпускаемый монофункциональный сульфокатионит Lewatit MonoPlus SP112 (как в водородной, так и в натриевой форме). Для проведения исследований эти две формы ионита были измельчены для получения фракций 0,035-0,053 мм; ультрамелкие фракции были удалены при водной промывке. Основанием для использования дисперсных фракций сорбентов для проведения кинетических исследований послужило более отчетливое различие в поведении на операции сорбции, чем это наблюдали при применении ионитов традиционного зёрнения. Кинетические кривые снимали в статических условиях контакта медьсодержащего раствора и навесок сорбента; фазы разделяли фильтрованием и анализировали.

На рисунке 4 представлена зависимость степени насыщения сульфокатионита Lewatit MonoPlus SP112 макропористой структуры в различных ионных формах при сорбции меди (II) из раствора сульфата меди. Из этих данных следует, что скорость насыщения сульфогрупп катионита Lewatit MonoPlus SP112 изопористой структуры ионами меди (II) в значительной мере зависит от исходной формы катионита. В координатах « $F - \sqrt{t}$ » обе кривые представляют собой прямые с различным углом наклона к оси абсцисс, где F – степень насыщения ионита ионами меди (II), t – продолжительность сорбции. Прямолинейные зависимости свидетельствуют о том, что сорбционные процессы для меди на сульфокатионите лимитируются преимущественно гелевой кинетикой.

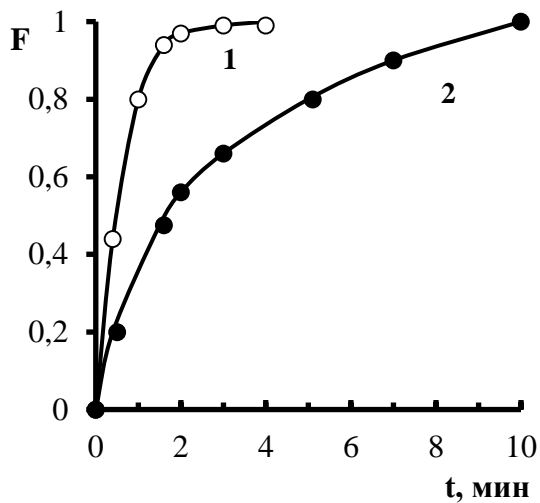


Рисунок 4 – Зависимость степени насыщения (F) сульфокатионита Lewatit MonoPlus SP 112 макропористой структуры в различных ионных формах (водородной и натриевой) при сорбции ионов меди (II) из 0,08-н. раствора CuSO_4 ($\text{pH}_{\text{исх.}} = 4,8$)
 1 – H^+ - форма смолы (коэфф. набухания $2,8 \text{ см}^3/\text{г}$), фракция 35-53 мкм;
 2 – Na^+ - форма смолы (коэфф. набухания $2,0 \text{ см}^3/\text{г}$), фракция 35-53 мкм.

Расчеты показали, что время полуобмена иона меди (II) для смолы в водородной форме (кривая 1) составило 28 секунд, в то время как для сульфокатионита в натриевой форме (кривая 2) – 80 секунд, то есть почти в 3 раза больше. Величины коэффициентов диффузии ионов меди (II) для разных форм одного ионита в режиме внутридиффузионной (гелевой) кинетики можно рассчитать, используя время полуобмена, полученное после преобразования известного уравнения Бойда, Адамсона и Майерса, описывающего зависимость степени протекания обмена во времени, по уравнению: $t_{0,5} = 0,03 \cdot r^2 / \bar{D}$, где r – средний радиус зерна сульфокатионита в набухшем состоянии; \bar{D} – коэффициент диффузии иона в зерне ионита.

Для расчетов зернения смолы использовали среднее значение радиуса ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$), которое с учетом коэффициента набухания данного сульфокатионита ($2,8 \text{ см}^3/\text{г}$ для водородной формы и $1,9 \text{ см}^3/\text{г}$ для натриевой формы) составило $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ и $4,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ соответственно. В этом случае значения коэффициентов диффузии ионов меди (II) при использовании водородной и натриевой форм составили соответственно $0,52 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и $0,08 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Иными словами скорость сорбции меди (II) на водородной форме сульфокатионита Lewatit MonoPlus SP112 примерно в 7 раз выше, чем при использовании сорбента в натриевой форме. Столь существенное различие в величинах коэффициентов диффузии можно объяснить различиями в подвижностях обменивающихся ионов.

Известно, что в растворах электролитов коэффициенты диффузии ионов-микрокомпонентов и коэффициенты самодиффузии уменьшаются с повышением концентрации внешнего раствора. Зерно ионита при анализе процессов переноса ионов часто рассматривают как каплю концентрированного раствора электролита, находящегося под давлением упругих сил растяжения каркаса. Однако некоторыми исследователями замечено, что в ионообменных смолах отмечается обратная тенденция: с увеличением концентрации внешнего раствора коэффициенты диффузии в ионитах увеличиваются. Поэтому одной из задач явилось изучение сорбции ионов меди (II) пористым сульфокатионитом.

На рисунке 5 представлена зависимость коэффициента диффузии иона меди (II) в фазе сульфокатионита Lewatit MonoPlus SP112 макропористой структуры (в водородной форме) от равновесной концентрации меди в растворе сульфата меди при pH 4.

Приготавливали растворы с различной концентрацией меди (0,03-н., 0,12-н., 0,21-н., 0,36-н., 0,48-н.) и снимали кинетические кривые сорбции в этих растворах при равных условиях постановки эксперимента (температура, скорость перемешивания ионообменных фаз, одинаковое зернение ионита, равное 35-53 мкм). Во всех точках определялись коэффициенты диффузии меди с использованием формулы для времени полуобмена.

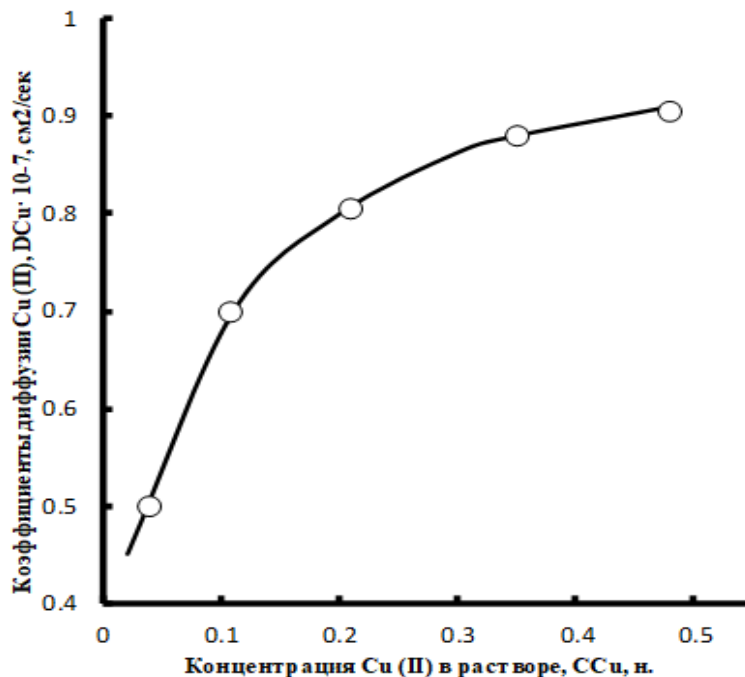


Рисунок 5 –
Зависимость
коэффициента
диффузии иона меди
(II) в фазе
сульфокатионита
Lewatit MonoPlus
SP112 макропористой
структуры (водородная
форма) от равновесной
концентрации меди в
сульфатном растворе
(60 г/дм³ SO₄²⁻ – иона,
рН 4)

Из полученных данных следует, что с увеличением концентрации меди в равновесном растворе коэффициенты диффузии иона меди (II) в фазе ионита макропористой структуры Lewatit MonoPlus SP112 увеличиваются; это подтверждается рядом исследований. Вывод об увеличении коэффициентов диффузии иона меди с повышением концентрации этого металла в растворе, поступающем на сорбцию, имеет важное практическое значение, так как обосновывает возможность переработки богатых по меди растворов на операции сорбции.

До сих пор были рассмотрены кинетические характеристики ионитов зернения 35-53 мкм, которые были получены путем измельчения смол. Механизм сорбции меди (II) изучен на смолах традиционного зернения марок Lewatit TP220, Lewatit TP209XL, Puromet MTS9300, Amberlite IRC-748 и Axionit 3S (Пермь, РФ).

Из рассмотрения данных кинетики сорбции меди (II) на указанных ионитах зернения диаметром 0,6-0,7 мм с целью определения коэффициентов диффузии ионов меди и сравнения с этими же величинами для мелкого класса сорбентов, следует, что значения коэффициентов диффузии ионов меди (II) в фазах ионитов, рассчитанные по одним и тем же критериям, составили для традиционных ионитов $0,56 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, в то время как для сорбента мелкого класса 35-53 мкм - $\bar{D} = 0,52 \cdot 10^{-7}$ см²/сек. Скорость насыщения смолы ионами меди (II) для ионитов мелкого класса на порядок выше, чем для ионитов традиционного зернения.

Кинетика сорбции рения анионитами макропористой структуры.

Для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции рения на анионите Puromet MTA1701 из растворов с различной концентрацией рения использованы результаты зависимости доли превращения F от \sqrt{t} , которые описываются прямой линией; коэффициент диффузии рассчитан по наклону прямой. Нелинейность кривой на графике (S-образная форма зависимости), что проявляется при уменьшении концентрации рения в растворе, является дополнительным подтверждением того факта, что определяющей скоростью стадией сорбции рения в методе ограниченного обмена, то есть кинетики в статике, является гелевая диффузия.

Используя выражение $\bar{D} = F_0 \cdot R^2 / t_{0,5}$, где F_0 – принимается 0,03 для шарообразной частицы, 0,06 для цилиндра и 0,049 для пластины, были рассчитаны значения коэффициентов диффузии процессов сорбции рения ионитом Puromet MTA1701. При времени полусорбции 80 минут, pH 1,2; $C_{Re} = 2,0$ г/дм³; 50 г/дм³ SO₄²⁻ он составил $1,1 \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

Кинетические зависимости для технологических растворов снимали с использованием метода тонкого слоя (кинетика в динамике). Это обусловлено сравнительно низким содержанием рения в продуктивных растворах выщелачивания ЧМК. Состав раствора содержал, г/дм³: 0,004 Re; 22,5 Cu; 1,5 Zn; 42,0 SO₄²⁻; 36,5 Cl⁻; 5,0 NO₃⁻.

Расчет кинетических параметров, необходимых для построения графической зависимости « $Vt-t$ » с целью выявления лимитирующей стадии поглощения перренат-ионов анионитом Puromet MTA1701, показал, что в координатах « $F - \sqrt{t}$ » получена линейная зависимость, которая подтверждает, что лимитирующей стадией сорбции рения является диффузия перренат-ионов в зерне смолы. Следовательно, для испытываемых растворов механизм сорбции носит ярко выраженный внутридиффузионный характер.

Таким образом, исследования кинетики сорбции рения анионитом Puromet MTA1701, проведенные как на модельных, так и на технологическом растворах, показали, что для растворов с высокой концентрацией рения скоростьопределяющей стадией сорбции на исследованном ионите является внутридиффузионная кинетика. Коэффициент внутренней диффузии для перренат-ионов при сорбции на изопористом анионите Puromet MTA 1701 при использовании динамического метода тонкого слоя составляет $= 3,89 \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

При концентрации рения меньше 0,004-0,005 г/дм³ механизм сорбции меняется на смешанно-диффузионный.

Исследования мелкого класса сорбента Puromet MTA1701 должны показать существенные различия в скорости сорбции рения по сравнению с этой же смолой традиционного зернения (рисунок 6). Кинетические кривые сорбции рения из модельного раствора (состав раствора: $Re = 2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; pH 1,35) получены на ионите Puromet MTA1701 макропористой структуры. Результаты изучения кинетики показали, что при снижении максимального размера частиц скорость сорбции рения резко возрастает: равновесие для рения устанавливается практически за 20 минут контакта ионообменных фаз ($C_{Re} = 0,0065$ мг-экв/дм³), а при этом смола в форме гранул заполняется лишь на 40-45%. Известно, что среднее время сорбции пропорционально r^2/\bar{D} , где r – радиус зерна сорбента, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии в зерне сорбента. Дальнейшее уменьшение

размеров частиц менее 53 мкм незначительно влияет на скорость сорбции, что можно объяснить переходом от гелевой к смешанной или пленочной кинетике сорбции.

Ниже приведена ориентировочная оценка скорости ионного обмена в режимах гелевой и пленочной кинетики в процессе сорбции рения анионитом Puromet MTA1701 макропористой структуры. Если уравнение обмена характеризуется диффузией в зерне ионита (диаметр зерна 0,8 мм), то в методе ограниченного обмена (кинетика в статике) зависимость F от \sqrt{t} должна быть представлена прямой линией, а коэффициент диффузии может быть рассчитан по наклону прямой. Действительно, эксперимент, проведенный по трем точкам ($t = 3600; 7200$ и 10800 сек.) при значениях F – степени приближения к равновесию, равных соответственно 0,433; 0,68 и 0,8, показал, что в координатах $F - \sqrt{t}$ получена прямая, по наклону которой можно рассчитать значение коэффициента диффузии рения в зерне ионита (гелевая кинетика). Полученное таким образом значение коэффициента диффузии в зерне (средний диаметр 0,8 мм) составило $\bar{D} = 4,1 \cdot 10^{-9}$ см²/сек.

Для оценки скорости ионного обмена в режиме пленочной кинетики можно использовать время полуобмена. Соответствующая формула, полученная из известного уравнения Бойда, Адамсона и Майерса для изотопного обмена, имеет вид: $t_{0,5} = 0,030 \tau^2 / \bar{D}$.

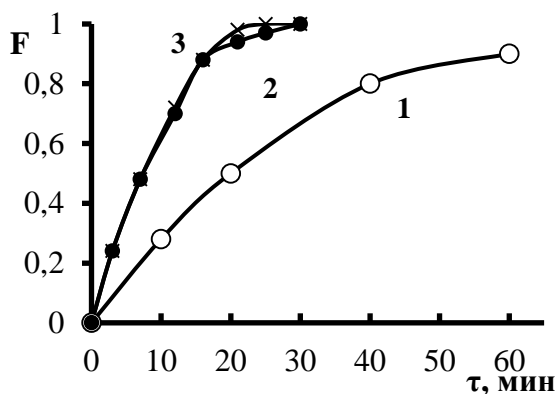


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции Re анионитом Puromet MTA1701 различного зренения.

F – степень приближения к равновесию;

τ – продолжительность сорбции.

1 - > 112 мкм; 2 – 35 – 53 мкм; 3 - < 35 мкм

Эта формула использована для определения коэффициентов диффузии рения в экспериментах с мелким классом смолы Puromet MTA1701. В экспериментах использовался анионит Puromet MTA1701 макропористой структуры зренения 35-53 мкм. Насыщение этой фракции анионита рением проводилось в статике путем контактирования навески смолы, измельченной до указанного размера с отмывкой от ультрамелкой фракции водой, при разной продолжительности. По кинетической кривой определено время полусорбции, значение которого использовано для определения коэффициента диффузии рения в режиме пленочной кинетики.

Значение коэффициента пленочной диффузии составило $\bar{D} = 0,17 \cdot 10^{-9}$ см²/с.

Основанием для сравнения величин коэффициентов диффузии рения в экспериментах с гелевой (зренение 0,8 мм) и пленочной (зренение минус 0,032-0,053 мм) кинетикой является одна марка исследованного анионита, но в различном фракционном составе, и проведение кинетических исследований в одних и тех же условиях и с использованием одного состава исходного ренийсодержащего раствора.

Основные выводы из сравнения коэффициентов диффузии гелевой и пленочной кинетики состоят в том, что

- время полусорбции рения для анионита Puomet МТА1701 зернения 0,8 мм составило 13 часов, а для того же сорбента, но фракции 35-53 мкм – 8 минут;
- значения коэффициентов диффузии рения ($4,1 \cdot 10^{-9}$ для гелевой и $0,27 \cdot 10^{-9}$ для пленочной кинетики) различаются более чем на порядок, что подтверждает высокую скорость сорбции рения анионитом Puomet МТА1701 мелких фракций из разбавленных по рению растворов.

Кинетические особенности поглощения серебра ионитами из водных растворов.

Анионные хлоридные комплексы обладают низкой устойчивостью в среде высокого солевого фона, низкими сорбционными показателями анионитов, в том числе сильноосновных, подавление сорбции анионных комплексов серебра нитратами, полиитонатами и другими анионами или анионными соединениями. Поэтому использование ионитов с тиомочевинными функциональными группами для избирательной сорбции серебра из сложных по составу растворов является обоснованным и перспективным.

Благодаря высокой прочности комплекса серебра с функциональной группой и ряду других особенностей комплексообразующие сорбенты с группами тиомочевинны проявляют высокую избирательность по отношению к ионам серебра. Этот класс сорбентов позволяет извлекать серебро из слабокислого и умеренно кислого раствора за счет комплексообразования, что позволяет отделить примеси щелочных, щелочноземельных металлов, тяжелых металлов (меди, никеля, кобальта, железа и др.), алюминия и ряда других катионов, не образующих прочных комплексов в выбранных условиях.

Исследовали кинетику сорбции серебра при его извлечении макропористыми ионитами с использованием модельных растворов и технологического раствора, полученного в результате азотнокислого выщелачивания медно-сульфидного некондиционного концентрата. При этом использовали иониты товарного зернения и мелкодисперсные фракции. В статических условиях сорбцию проводили при определенном отношении объема раствора к массе ионита V/m при заданной продолжительности контакта ионообменных фаз. Кинетику сорбции серебра на выбранных ионитах изучали с использованием метода ограниченного объема раствора. Ошибка опыта за счет отбора пробы на анализ не превышала 2%.

С целью определения лимитирующей стадии процесса изучали кинетику сорбции серебра на ионите с тиомочевинными группами Lewatit MonoPlus TP214 (средний радиус набухшего зерна 0,08 см). Приведенные результаты (рисунок 7) свидетельствуют о том, что время установления равновесия составляет 6 часов, то есть скорость процесса сравнительно невелика. Данные кинетического эксперимента обработаны по уравнению Бойда, Адамсона и Майерса, описывающему диффузию из ограниченного объема раствора:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_n \frac{1}{n^2} \exp(-Vt \cdot n^2) \quad (2)$$

где F – степень превращения, равная отношению величины сорбции целевого компонента (в данном случае – иона серебра) в момент времени t к равновесной величине сорбции;

$Vt = \bar{D} \pi^2 t / r^2$, где r – средний радиус зерна ионита; \bar{D} – коэффициент диффузии иона в зерне ионита, $\text{см}^2/\text{сек}$; t – время сорбции, сек. Используя известную для каждого значения F величину Vt , рассчитывали коэффициент диффузии серебра в зерне ионита. Значение его

для зерна ионита Lewatit MonoPlus TP214 радиусом 0,08 см составило $\bar{D} = 0,88 \cdot 10^{-7}$ см²/сек. Зная \bar{D} и средний радиус зерна ионита для заданного времени t , рассчитывали величину Vt и далее степень обмена F . Результаты расчета степени обмена F отражает кривая 1 на рисунке 7. Это были результаты в предположении о механизме гелевой кинетики.

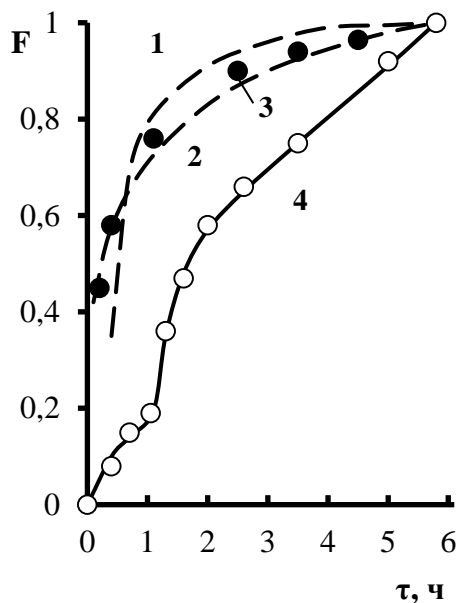


Рисунок 7 – Кинетические кривые сорбции серебра с использованием комплексообразующего ионита Lewatit MonoPlus TP214 – экспериментальные и рассчитанные по уравнениям диффузии Бойда, Адамсона и Майерса, а также эффект «диффузионной» памяти, - в статическом варианте сорбции хлор-комплекса серебра $[AgCl_2]$ из модельного раствора ($C_{Ag} = 126,8$ мг/дм³; pH 3,7; $C_{Cl^-} = 38,0$ г/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 47,5$ г/дм³).

1 – расчет по уравнению внутридиффузионной кинетики;
 2 – расчет по уравнению пленочной кинетики;
 3 – экспериментальные данные (точки);
 4 – данные эксперимента с прерыванием фаз на 60 минут.

Обработку экспериментальных данных, исходя из предположения о пленочной кинетике, проводили по уравнениям:

$$F = 1 - \exp(-K \cdot t); \quad (3)$$

$$K = 3 \cdot D / r \cdot \beta \cdot \alpha, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии целевого компонента в растворе, см²/сек; β – толщина диффузионного слоя, принятая равной 10^5 молекулярных слоев, то есть 0,001 см; r – средний радиус набухшего ионита, равный для условий сорбции иона серебра 0,08 см; α – коэффициент распределения, см³/г.

По известным значениям коэффициента распределения рассчитана величина F . Результаты расчета степени обмена F для пленочной кинетики сорбции серебра на ионите Lewatit MonoPlus TP214 отражает кривая 2 на рисунке 7. Расчет проведен, используя соответствующую компьютерную программу. Данные эксперимента (точки 3 на рисунке 7), проведенного на модельном растворе, находятся между расчетными значениями, полученными по уравнениям гелевой и пленочной кинетики, что позволяет сделать вывод о соизмеримом вкладе в кинетику сорбции серебра на исследованном комплексообразующем ионите Lewatit MonoPlus TP214 макропористой структуры как внешней, так и внутренней диффузии.

В эксперименте с прерыванием контакта ионообменных фаз на кинетической кривой заметно выражен эффект «диффузионной памяти» (рисунок 7, кривая 4): скорость процесса после прерывания контакта фаз через один час на 60 минут и помещения ионита в раствор вновь заметно возрастает. При изучении влияния скорости перемешивания в результате

изменения критерия Рейнольдса от 50 до 130 за 30 минут достигнуто увеличение скорости процесса в 2,5 раза, что является дополнительным аргументом в пользу сделанного вывода. Таким образом, для увеличения скорости сорбции серебра на выбранном комплексобразующем ионите Lewatit MonoPlus TP214 целесообразно более интенсивно перемешивать систему, а также применять мелкие фракции сорбента.

Задача извлечения серебра из растворов сложного солевого состава, в которых концентрация серебра в десятки и сотни раз меньше, чем макроионные составляющие (медь, железо, хлориды, нитраты, сульфаты и т.п.), может быть успешно решена с применением мелкодисперсных ионитов и стандартного оборудования.

На рисунке 8 представлены результаты исследования кинетики сорбции серебра ионитами мелкодисперсных фракций Lewatit MonoPlus TP214 и Puromet MTS9140 из технологического раствора с последующим выводом из системы основного количества железа. В результате удаления железа в форме железо-кальциевого осадка при pH 3,5-4,5 содержание основных компонентов составило, г/дм³: 0,058 Ag; 0,86 Fe; 34,5 Cl⁻ и 66,7 SO₄²⁻, pH 3,7. Содержание нитрата не превышало 16,0 г/дм³. Как следует из рисунка 8, время установления равновесия в системе ионит-технологический раствор составило 30-40 минут.

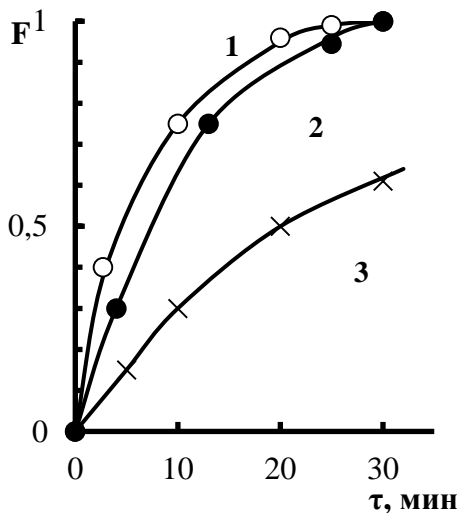


Рисунок 8 – Зависимость степени (F^1 – в долях единицы) достижения равновесия между комплексообразующими ионитами с тиомочевинными функциональными группами Lewatit MonoPlus TP214 и Puromet MTS9140 (в том числе Lewatit – различных фракций) и ионами серебра от продолжительности контакта. Состав раствора, г/дм³: 21,2 Cu; 0,86 Fe; 34,5 Cl; 66,7 SO₄; pH 3,7, в котором серебро связано в комплекс $[AgCl_2]^-$ ($C_{Ag} = 0,54$ мг-экв/дм³; $V/m = 500$). 1 – Lewatit MonoPlus TP214 – фракция минус 30-50 мкм; 2 – Puromet MTS9140 – фракция минус 30-50 мкм; 3 – Lewatit MonoPlus TP214 – фракция 0,6 мм.

Использование мелкодисперсных фракций для ионитов с тиомочевинными функциональными группами позволит сократить время установления равновесия для индивидуальных растворов с 6 часов до 15-20 минут, а в случае растворов сложного солевого состава – от 15 суток и более до 30-40 минут.

Четвертая глава посвящена разработке десорбционных процессов применительно к ионитам, насыщенным медью, рением, серебром.

Исследование и разработка условий десорбции меди с хелатных смол.

Исследовали следующие показатели кислотной десорбции меди (II) с хелатных смол:

- зависимость глубины десорбции меди (II) с хелатного ионита Lewatit MonoPlus TP209XL, насыщенного из серноокислого раствора, от зернения сорбента, для чего использовалось традиционное зернение этого ионита (0,6-0,7 мм в диаметре) и зернение минус 0,053 мм; процесс проводился в статическом варианте контактов ионообменных фаз;

- кинетику десорбции меди (II) с хелатного ионита MTS9300 (Purolite, Великобритания) и определение коэффициентов диффузии меди в зависимости от зернения

ионита с иминодиацетатными группами; процесс проводился в динамическом варианте десорбции, при котором насыщенную смолу в плотно упакованном виде в десорбционной колонке обрабатывали десорбирующим раствором (3-н. H_2SO_4).

В таблице 3 приведены результаты сернокислой десорбции меди с насыщенного ионита Lewatit MonoPlus TP-209XL в двух состояниях – в исходном зернении и зернении минус 53 мкм (смолу измельчали и отмывали от ультрамелкой фракции деионизованной водой). Процесс десорбции проводили в статических условиях при перемешивании навески ионита в объеме десорбирующего раствора при комнатной температуре в течение 30 минут.

Таблица 3 – Сравнительные данные по влиянию зернения ионита Lewatit MonoPlus TP-209XL на показатели десорбции меди при контакте насыщенного ионита (насыщение из модельного раствора, содержащего, г/дм³: 3,7 Cu; 60 SO_4^{2-} иона; pH 4,77) десорбирующим раствором (3-н H_2SO_4) в статических условиях в 2 стадии (продолжительность перемешивания фаз на каждой стадии – 30 минут, комн. температура)

| Зернение 0,6-0,7 мм; коэффициент набухания 2,39 см ³ /г; навеска ионита 0,5 г (1,2 см ³) | | | | | |
|--|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1-я стадия десорбции | | 2-я стадия десорбции | | Остат. ёмк. ионита по Cu, % | Ёмкость насыщения, мг Cu/г смолы |
| Сод. Cu в элюате, г/дм ³ | Извлечение Cu в элюат, % | Сод. Cu в элюате, г/дм ³ | Извлечение Cu в элюат, % | | |
| 5,85 | 91,37 | 0,53 | 8,27 | 0,045 | 128,0 |
| Зернение смолы минус 53 мкм (исходная смола измельчена и отмыта от ультрамелкой фракции дистиллированной водой), навеска ионита 0,5 г. | | | | | |
| 5,6 | 96,77 | 0,18 | 3,14 | 0,013 | 115,7 |

Согласно таблице 3, смола Lewatit MonoPlus TP209XL в измельченном виде характеризуется более глубокой степенью десорбции меди сернокислым раствором, (извлечение меди в элюаты 1-й стадии десорбции 91,3 % и 96,7 % соответственно в зерненом виде и измельченном, и содержание меди в элюатах 2-й стадии десорбции 0,53 и 0,18 г/дм³ соответственно, а остаточная емкость зерненого и измельченного ионита по меди 0,045 % и 0,013 %, соответственно).

На рисунке 9 представлена приведенная выходная кривая сернокислотной десорбции меди (II) с хелатного ионита Puromet MTS9300, полученная путем пропускания десорбирующего раствора через слой ионита в колонке (соотношение высоты слоя сорбента к диаметру колонны составляло (10) со скоростью 2 удельных объема в час; зернение сорбента 0,6-0,7 мм.

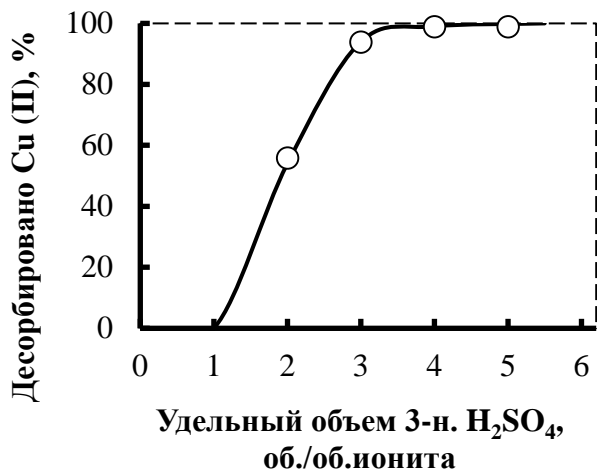


Рисунок 9 – Приведенная выходная кривая десорбции меди (II) с насыщенного хелатного ионита Puromet MTS9300 десорбирующим раствором (3-н. H₂SO₄). Скорость десорбции – 2 уд. об. в час, температура – комнатная; отношение высоты слоя ионита к внутреннему диаметру колонны – 10; зернение смолы 0,6 мм.

Из данных по десорбции меди следует, что первый объем элюата не содержит меди, а представляет собой так называемую поровую жидкость. Причем отсутствие меди в элюате на выходе из колонны продолжается до тех пор, пока не нарастет концентрация серной кислоты в фазе смолы, а до тех пор реализуется процесс сорбции меди (II) в результате понижения концентрации серной кислоты. Когда концентрация десорбента достигает в фазе насыщенного ионита максимума, медь переходит в элюат. При пропускании только одного удельного объема десорбента достигается стадия полуобмена, а весь процесс десорбции заканчивается при пропускании дополнительных 1,5-2-х уд. об. десорбента.

Процессы ионного обмена могут протекать по различным механизмам, без выяснения которых невозможно правильное описание ионообменной кинетики. В работе исследовали кинетику десорбции ионов меди из хелатных смол, которые используются в схемах переработки бедного медьсодержащего сырья.

В работе проведено сравнение значений коэффициентов диффузии элемента на стадии сорбции и на стадии десорбции. Опыты по ионообменной десорбции меди (II) проводили с использованием хелатного ионита Puromet MTS9300 с растворами ограниченного объема, для десорбции использовали раствор серной кислоты.

Для определения механизма процесса сернокислотной десорбции меди (II) варьировали температуру (25-45 °С), радиус зерен ионита (0,015-0,027 см), гидродинамические условия системы, «кинетическую память» ионита. Для подсчета коэффициентов внутренней диффузии меди (II) на операции десорбции использовали уравнение Бойда, Адамсона и Майерса.

Результаты десорбции показали, что в начальный период времени скорость десорбции меди (II) сернокислым раствором лимитируется внутридиффузионной кинетикой. Значения температурных коэффициентов (1,4-1,5) и «кажущихся» энергий активации (~12 кДж/моль) характерны для диффузионных процессов. По-видимому, в условиях проведенных опытов, на суммарную скорость процесса определенное влияние оказывает химическая кинетика. Следует отметить сравнительную близость величин коэффициентов внутренней диффузии для иона меди (II), полученных опытным путем на операциях сорбции и сернокислой десорбции, соответственно $(0,56-1,2) \cdot 10^{-8}$ см²/сек и $(1,4-1,5) \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

Десорбция рения с низкоосновных анионитов.

Разработка скоростной десорбции растворами аммиака проведена на промышленной системе СКЦ ЖМЗ путем насыщения смолы Puromet MTA1701 и последующей десорбции, проводимой с различными скоростями.

Результаты показали, что товарная фракция элюата при скоростной десорбции (9,0 уд. объемов в час) выводится при пропускании 3-х об./об. ионита и среднее содержание рения в ней составляет 21,0 г/дм³, а при традиционном варианте (скорость 2 уд. объема в час) среднее содержание рения в товарной фракции в 2,25 раза меньше, чем при скоростной десорбции.

Установлено, что:

- степень десорбции рения, равная 98,5-99,0 %, при скоростной десорбции наступает за 3 удельных объема, а при традиционной – за 6 об./об. ионита в час.

- продолжительность десорбционного цикла, состоящая в достижении степени извлечения рения из ионита в элюат, равного 98,5-99,0 %, достигается в скоростном процессе за 25-30 минут, при традиционном – за 180 минут. Иными словами, скоростной метод десорбции рения с насыщенного анионита Puromet MTA1701 сокращает продолжительность десорбционного цикла более чем в 6 раз.

Сорбционная емкость анионита Puromet MTA1701, рассчитанная по результатам десорбции, составила 64,5 г/дм³ сорбента или 153,5 мг/г ионита в пересчете на воздушно-сухое состояние; в скоростном варианте аммиачной десорбции рения отчетливо наблюдается повышение концентрации рения в товарном элюате, при этом выход товарной фракции в скоростном варианте сокращается практически вдвое.

Исследование условий десорбции серебра с насыщенных сорбентов.

Иониты типа Lewatit MonoPlus TP214 проявляют способность извлекать серебро даже из относительно кислого раствора в условиях протонирования функциональной группы (pH < 2,5) за счет комплексообразования, что позволяет отделить основную часть сопутствующих примесей на стадии сорбции, не образуя прочных комплексов в выбранных условиях.

Высокая комплексообразующая способность указанного класса ионитов по отношению к ионам серебра ставит задачу выбора десорбирующего агента с высокими параметрами десорбции и достижения при этом низкой остаточной емкости ионита по серебру, получения «сбросного» содержания серебра при повторном (и многократном) использовании единовременной загрузки ионита в аппаратах с плотным слоем сорбента.

Эффективными десорбентами для серебра с комплексообразующих ионитов, таких как Lewatit MonoPlus TP214, могут стать щелочные смеси, например, 40 г/дм³ тиомочевины с 0,2 М раствором NaOH. Этот процесс известен применительно к низкоосновным гелевым анионитам, причем для достижения извлечения серебра 96% со смолы требуется нагревание до 140 °С. Однако, в сорбционном цикле нежелательно использовать не только высокие температуры, но и растворы с разными средами, так как при изменении среды с кислой на щелочную и обратно в фазе смолы возникают значительные осмотические напряжения, что приводит к деструкции ионита. Поэтому в работе рассмотрен вариант десорбции с применением кислых десорбирующих растворов

На рисунке 10 приведена зависимость степени десорбции серебра с насыщенного ионита серноокислым раствором тиомочевины с различной концентрацией. В качестве объекта исследования выбран промышленный ионит Lewatit MonoPlus TP214 с

тиомочевинными функциональными группами. В качестве десорбента использовался сернокислый (0,4 М H_2SO_4) раствор с различным содержанием тиомочевины.

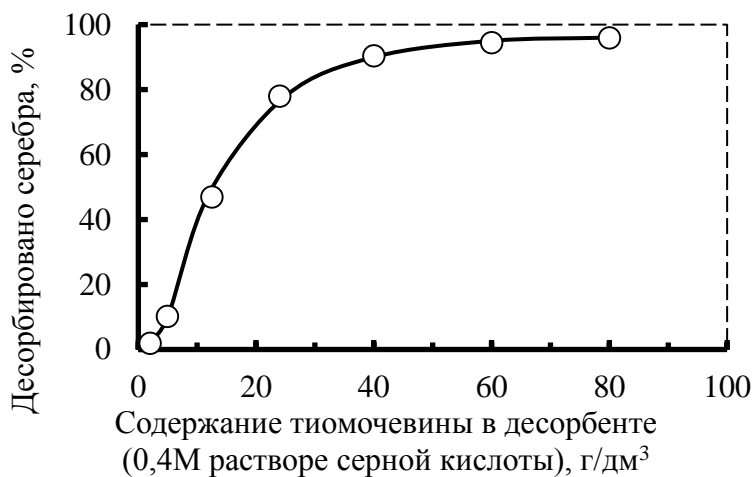


Рисунок 10 – Зависимость степени десорбции серебра (I) с насыщенного ионита Lewatit MonoPlus TP214 от содержания тиомочевины в десорбирующем растворе 0,4 М серной кислоты

Процесс десорбции осуществляли путем пропускания десорбирующих растворов с различным содержанием тиомочевины через колонку с плотным слоем насыщенного ионита и в каждом опыте определялось максимальное извлечение серебра в элюат с фиксацией остаточного содержания серебра в ионите после десорбции после пропускания 12 удельных объемов со скоростью 1 об./об. ионита в час. Остаточное содержание серебра определялось путем растворения навески ионита известного веса в смеси серной и хлорной кислот при повышенной температуре. После полного растворения раствор направлялся на анализ методом ИСР.

В пятой главе представлены укрупненно-лабораторные испытания по разработке технологической схемы переработки черновых концентратов из обедненного медно-сульфидного сырья с извлечением ценных компонентов методами сорбции промышленными ионитами.

Испытания проведены на черновом концентрате следующего состава, %: 8,89 Cu; 6,93 Fe; 0,21 Zn; 8,30 Al_2O_3 ; 60,00 SiO_2 ; 6,70 S; 4,20 CaO; 0,6 MgO; 150,7 г/т Ag; 7,39 г/т Re. Фазовые находения меди в черновом концентрате характеризуются следующими относительными %-ными содержаниями: борнит – 43,30; халькозин 27,13; халькопирит 27,83 и окисленные формы – 1,74. Удельная плотность чернового концентрата – 2,63 г/см³, влажность – 6%. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по выщелачиванию практически полностью подтвердили данные, полученные при лабораторных исследованиях.

В процессе выщелачивания чернового концентрата с предварительной механоактивацией получен продуктивный раствор и отвальный кек. Выход кека в этих условиях составил 77,0 % от чернового концентрата. Состав продуктивного раствора, г/дм³: 25,0 Cu; 2,0 Fe(II); 12,5 Fe(III); 1,6 Zn; 3,5 Ca; 22,3 Na; 0,2 K; 2,2 Al; 0,07 $[AgCl_2]$; 62,5 SO_4 ; 0,7 SiO_3 ; 15,6 NO_3 ; 31,4 Cl; 0,0028 ReO_4 ; 1,5 Mg; 0,8 г-экв/дм³ H^+ - иона. Состав отвального кека, %: 0,12 Cu; 1,98 г/т Ag; 1,18 Fe; 9,75 Al_2O_3 ; 64,5 SiO_2 ; 0,05 г/т Re. Раствор направлялся на сорбцию рения после удаления из системы железо-кальциевого осадка.

Последовательность извлечения ценных компонентов из продуктивного раствора (сначала рений, затем серебро и после этого – медь) можно обосновать солевым составом продуктивного раствора и селективностью рекомендованных смол по отношению к

извлекаемым компонентам. Анион перрената имеет высокие значения коэффициента распределения в этом катионном фоне, несмотря на присутствие нитрат-иона, который подавляет перренат в кислых средах, но в слабокислой среде его влияние существенно понижается. Серебро находится в растворе в связанном комплексе с хлор-ионом, этот комплекс достаточно устойчив для сорбции высокоселективной смолой с тиомочевинными группами. Поэтому потери рения и серебра в процессе сорбции в колонных аппаратах незначительны. Медь сорбируется также на селективной смоле с иминодиуксусными группами. Следовательно, предложенная очередность извлечения металлов вполне закономерна.

Разработка промышленной технологии извлечения рения.

В результате тщательных сравнительных исследований смол различной основности и структуры выделены для промышленного использования два сорбента – это Puromet MTA1701 производства одноименной фирмы и Lewatit K3375 - производство Lanxess, Германия; оба анионита имеют макропористую структуру. Для ионита Puromet MTA1701 отмечена достаточно эффективная десорбция рения 4-5 %-ными растворами NH_3 , при которой в товарную фракцию элюата, равную не более 2-2,5 об./об. ионита, извлекается более 92 % рения, содержащегося в ионите, однако остаточное содержание рения в ионите не снижается менее 0,05-0,07 %.

Достоинством этой смолы является возможность извлечения рения из растворов с высокой кислотностью. Анионит Lewatit K3375 может «работать» в достаточно кислых средах, причем остаточная емкость смолы по рению после аммиачной десорбции составляет 0,08-0,15%.

В двухстадийной технологии переработки растворов рения, которая применяет смолу традиционного зернения, элюат первой стадии направляется на сорбционное концентрирование, а аммиачный элюат второй стадии – на получение товарной продукции – перрената аммония. Аммиачная скоростная десорбция рения с зерненого анионита на стадии после сорбционного концентрирования проходит в течение не более 30 минут с получением элюата-2 (концентрация рения не должна превышать больше, чем 20-25 г/дм³ из-за возможности выпадения кристаллов в фазе смолы), направляемого на упаривание. После этого очищенный элюат упаривается с получением черновой соли рения (чернового перрената аммония – ЧПА) и фильтруется, а маточник и промвода являются обратными для сорбционного концентрирования. ЧПА направляется на перекристаллизацию, целью которой является получение 69,2 % рения в товарном перренате аммония. Маточник перекристаллизации служит для растворения ЧПА при нагревании. Рекомендуемая аппаратура – колонны с плотным неподвижным слоем сорбента.

Разработка промышленной технологии извлечения серебра. В основе данной разработки – способность серебра образовывать анионные хлоридные комплексы, которые затем сорбируются анионитами или хелатными комплексообразующими смолами. Следовательно, для связывания серебра в устойчивый сорбируемый комплекс следует иметь в продуктивном растворе достаточное количество хлор-иона. Это количество основывается на создании условий для перевода серебра в комплексные анионы. Исходя из значений констант ступенчатого комплексообразования наиболее устойчивым комплексом в растворе хлорида серебра является однозарядный комплексный анион $[\text{AgCl}_2]^-$.

Использование комплексообразующих ионитов с группами тиомочевинны типа Lewatit MonoPlus TP214 для сорбции хлорокомплексов серебра обосновано тем, что этот

сорбент обладает, как показали исследования динамики, статики и кинетики сорбции, а также десорбционные исследования, высокой селективностью по отношению к хлорокомплексам серебра в технологических медьсодержащих растворах.

Для сорбции серебра в качестве аппарата сорбции рекомендована колонна с неподвижным слоем ионита. Число колонн в цепочке аппаратов рассчитывается по выходной кривой сорбции и зависит от ряда факторов, из которых главным является кинетика сорбции серебра, или скорость пропускания раствора через слой ионита.

Если считать емкость смолы по серебру равной 2-4 г/дм³ сорбента, а при противоточной десорбции в статике удельный расход десорбента составляет 2,5 об./об. ионита, то содержание серебра в элюате-1 составит ориентировочно 0,5-0,8 г/дм³, который может быть переработан методом электролиза.

Насыщенная серебром головная колонна выводится из цикла сорбции и подвергается операции водной промывки и десорбции водным раствором тиомочевины (70 г/дм³) в сернокислотном растворе (50 г/дм³ H₂SO₄). Элюат подвергается электролизу с нерастворимыми анодами с получением металлического серебра. Разработан процесс регенерации тиокарбамида.

Разработка технологии извлечения меди из растворов выщелачивания ионитами

Решение задачи эффективного извлечения меди из растворов, полученных после окислительного выщелачивания концентратов азотной кислотой с последующим удалением из системы гидратного осадка железа с минимизацией потерь основного металла, можно рассматривать в двух вариантах – статическом и динамическом, то есть с использованием реакторов идеального смешения ионообменных фаз («пачуковый» процесс в статике) и колонн с плотным слоем ионита. Ниже приведен анализ обоих вариантов применительно к извлечению меди из растворов выщелачивания.

Следует отметить, что первоначальный вариант извлечения меди из медно-сульфидного сырья предусматривал сорбцию меди из кислого раствора после выщелачивания, то есть без предварительного удаления железа. Использовалась высокоселективная смола Lewatit MonoPlus TP220 с группами биспиколиламина и аммиачной десорбцией меди. Однако схема не стала приоритетной по следующим причинам: дороговизна смолы (свыше 60 долл. США/дм³), усложнение аппаратного решения при отгонке аммиака из элюатов десорбции, сильнейшее сжатие смолы при аммиачной десорбции, то есть высокая степень «дыхания» смолы. Но главный недостаток состоит в том, что при сорбции меди из хлорсодержащего раствора сорбируется хлор, который затем обнаруживается в медном электролите, что увеличивает вероятность образования порошкообразного катодного осадка.

К числу параметров, определяющих величину капитальных затрат и эксплуатационных расходов по операциям сорбционного извлечения целевого компонента из раствора или пульпы в статическом варианте, относятся: объем необходимого оборудования, зависящий от времени контакта раствора (пульпы) с единовременной загрузкой ионита; число ступеней сорбции, объем единовременной загрузки, величина сорбционной емкости ионита. Будучи производными от изотермы и кинетики сорбции, эти параметры определяют, в свою очередь, энергозатраты, расходы ионита, реагентов и т.п.

Из перечисленных параметров необходимое число ступеней сорбции является одной из основных технологических характеристик процесса сорбции из пульп (растворов) в аппаратах типа «пачук». Другой важнейший фактор процесса сорбции металла в статике –

это определение оптимальной продолжительности контакта на отдельной ступени сорбции. Правильный выбор значения τ_{cr} во многом определяет капитальные и эксплуатационные затраты на операции сорбционного извлечения ценного компонента. В общем виде задача определения оптимальной продолжительности контакта ионита может быть сведена к нахождению взаимосвязи между τ_{cr} , a_1 и «n» с последующим конкретным технико-экономическим анализом уравнения:

$$P = ba_1 - d(C_n + \alpha_n) - g \sum \tau_i \omega_{\text{ионита}} - h \pi - v \sum \tau_n \omega_n - l Q_1 \quad (5)$$

при постоянной величине потока ионита и постоянной исходной концентрации целевого компонента. Здесь P – критерий качества, а величины b, d, g, h, v, l – весовые коэффициенты, зависящие от конкретных условий (стоимость исходного сырья, направляемого на переработку, стоимость ионита, реагентов и материалов, энергозатрат и т.д.); π – расход ионита; τ_n – продолжительность контакта пульпы (раствора); ω_n – поток пульпы (раствора); Q – энергозатраты.

Первый член правой части уравнения характеризует затраты на реагенты и материалы на процесс сорбции-регенерации; второй – стоимость суммы потерь извлекаемого компонента с твердой и жидкой фазами; третий – стоимость единовременной загрузки ионита; четвертый – расход ионита; пятый – объем сорбционного оборудования; шестой – энергозатраты.

Для количественной оценки динамики сорбции меди (II) с использованием комплексообразующих ионитов предложена феноменологическая модель

$$L_{2\text{раб}} = L_{1\text{раб}} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{a_1 - a_{n+1}}{a_2 - a_{n+1}} \cdot \frac{c_{2\text{исх}} - c_n}{c_{1\text{исх}} - c_n} \cdot \frac{\omega_{2\text{р-ра}}}{\omega_{1\text{р-ра}}} \quad (6)$$

где a_1 – значение выводной емкости ионита;
 a_{n+1} – значение емкости при сбросной концентрации;
 ω – удельная производительность динамического аппарата по раствору;
 K_1 и K_2 – кинетические коэффициенты известного и неизвестного режимов;
 c_n – сбросная концентрация.

Полученное уравнение связывает основные параметры сорбции двух режимов: известного с индексом «1» и неизвестного с индексом «2», позволяя тем самым прогнозировать результаты при изменении входных ($C_{\text{исх}}$, a_{n+1}) и выходных (C_n ; a_1) параметров.

На практике более часто встречаются случаи, когда общая длина рабочего слоя остается величиной постоянной, тогда уравнение упрощается и будет иметь вид:

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{a_1 - a_{n+1}}{a_2 - a_{n+1}} \cdot \frac{c_{2\text{исх}} - c_n}{c_{1\text{исх}} - c_n} \cdot \frac{\omega_{2\text{р-ра}}}{\omega_{1\text{р-ра}}} = 1 \quad (7)$$

Проверка адекватности рассмотренных уравнений и реального процесса динамики сорбции меди ионитом Lewatit MonoPlus TP209XL проводилась на примере сорбции меди из модельного раствора, который приближенно имитировал состав раствора после кислотного окислительного вскрытия медно-сульфидного сырья и который разбавлен

оборотными растворами до того содержания меди, которое исследовалось в опыте. Из полученных данных следует, что адекватность разработанной динамической модели сорбции меди для рассматриваемых режимов следует считать достаточной.

Выведенные феноменологические уравнения могут быть использованы для инженерной оценки выходных параметров процесса динамики сорбции в аппаратах с плотным слоем сорбента с коэффициентом продольного перемешивания, близким или стремящимся к нулю. Из этих же соображений может быть построена система автоматического регулирования процесса. Так, при постоянной определенной концентрации C_i в сечении аппарата S_i может прогнозироваться, а следовательно, и регулироваться либо C_n , либо a_1 .

В **шестой главе** описаны пилотные испытания технологии переработки черновых концентратов с получением товарных продуктов.

Испытания проведены на пилотной установке опытно-промышленного участка Научно-исследовательского центра инновационных технологий ТОО «КазГидроМедь».

Для проведения пилотных испытаний использовали черновой медно-сульфидный концентрат, полученный из забалансовой руды Жезказганского месторождения на пилотной обогатительной установке. Химический состав исходной руды, %: 0,51 Cu; 3,57 Fe₂O₃; 65,04 SiO₂; 10,95 Al₂O₃; 0,32 S; 0,014 Zn; 9,06 г/т Ag; 0,8 г/т Re.

Химический состав чернового концентрата, полученного из руды, %: 8,89 Cu; 0,17 Zn; 6,93 Fe; 60,0 SiO₂; 6,7 S; 9,3 Al₂O₃; 154,1 г/т Ag; 9,61 г/т Re. Он направляется на азотнокислотное выщелачивание, пройдя предварительные стадии декарбонизации и отмывки. Медь в этом концентрате представлена халькопиритом, халькозином, борнитом и окисленными соединениями.

На рисунке 11 представлена разработанная схема гидрометаллургической переработки чернового медно-сульфидного концентрата с получением ликвидных товарных продуктов, а именно катодной меди, перрената аммония, серебра.

В ходе проведения пилотных испытаний по гидрометаллургической переработке чернового концентрата методом прямого азотнокислого выщелачивания с дальнейшей переработкой продуктивного раствора сорбционно-десорбционным способом были воспроизведены следующие технологические процессы:

- декарбонизация чернового концентрата и его выщелачивание азотнокислым раствором с добавлением хлорида натрия и возвратом отходящих нитрозных газов;
- корректировка pH известковым молоком и осаждение железисто-гипсового кека с последующей его фильтрацией;
- сорбционное извлечение рения из продуктивного раствора в колоннах с неподвижным слоем сорбента с последующей его аммиачной десорбцией, сорбционным концентрированием и кристаллизацией перрената аммония;
- сорбционное извлечение серебра из продуктивного раствора в колоннах с неподвижным слоем сорбента с последующей его десорбцией серноокислым раствором тиокарбамида и электролитическим выделением серебра из элюата в виде катодного осадка серебра (серебросодержащего концентрата) и регенерацией тиокарбамида;
- сорбционное извлечение меди в каскаде пачуков с движущимся слоем сорбента в противоточном режиме с последующей десорбцией меди отработанным электролитом в колоннах ПИК и электроосаждением меди в электролизных ваннах с нерастворимым анодом в замкнутом цикле;

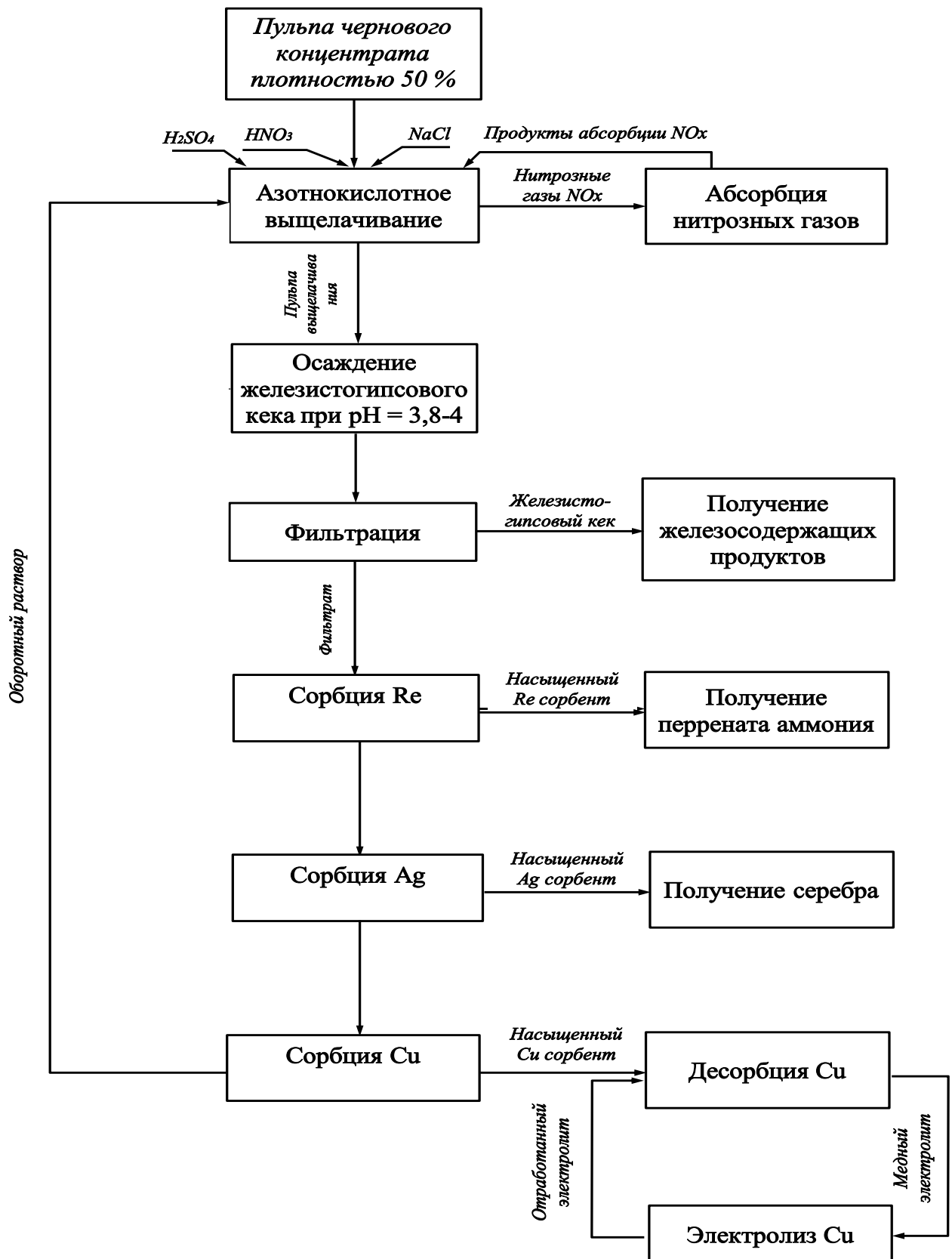


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема гидromеталлургической переработки черновых медно-сульфидных концентратов, полученных из бедных руд Жезказганского месторождения, с получением товарных продуктов

Помимо указанных технологических операций в ходе проведения пилотных испытаний были воспроизведены соответствующие процессы получения цинкового и железного купоросов, которые не включены в настоящую работу.

Данные, полученные в результате проведенных пилотных испытаний, использованы в расчете материального баланса распределения основных целевых компонентов (меди, серебра и рения) по продуктам технологии. Результаты балансового распределения меди и сопутствующих ценных компонентов, а также составы катодной меди марки М00к, серебросодержащего концентрата, содержащего 98,2 % серебра (0,02 % Cu; 0,01 Si; 0,2 Se; 0,1 Те и др.), перрената аммония ТУ 48-7-1-90 марки АР-0, сведены в таблицы, которые представлены в диссертации.

Основные показатели пилотных испытаний следующие.

Извлечение в черновой концентрат при обогащении составило, %: 94,3 меди, 92,00 серебра, 65,00 рения. Выход черного концентрата – 5,4 %.

Извлечение рения на сорбции из продуктивного медьсодержащего раствора – 95%, сорбционная емкость – 2,2 мг/г сорбента. Содержание рения в сбросе сорбции – 0,11 мг/дм³.

На стадии сорбции серебра использовался комплексобразующий ионит Lewatit MonoPlus TP214 с тиомочевинными функциональными группами. Остаточное содержание Ag после сорбции в колоннах с неподвижным слоем ионита 0,7 мг/дм³. Извлечение серебра на операции сорбции 98,1%. Емкость смолы 4,4 мг/г сорбента. Десорбент для серебра – серноокислый раствор тиокарбамида. Элюат направляется на электролиз серебра.

На стадии сорбции меди использован комплексобразующий ионит Lewatit MonoPlus TP209XL в аппаратах типа «пачук». Извлечение меди на смолу – 99,7 %. Десорбент – оборотный электролит – серноокислый медьсодержащий раствор. Содержание меди в элюате, направляемом на электролиз, - 50 г/дм³. Извлечение из элюата (электролита) в катодную медь 99,8 %. Показано, что продуктивные растворы для извлечения меди могут также успешно перерабатываться в колонных аппаратах с плотным слоем сорбента.

Показатели проведенных пилотных испытаний легли в основу сравнительной оценки эффективности гидрометаллургической технологии переработки медно-сульфидного концентрата и пирометаллургического процесса.

Технико-экономическая эффективность разработанной технологии переработки черного концентрата из бедных медно-сульфидных руд Жезказганского месторождения оценена по результатам балансовых пилотных испытаний. Показано, что переработка бедных медно-сульфидных руд по предлагаемой гидрометаллургической схеме, в основе которой сорбционные методы извлечения меди, рения, серебра и др., является экономически эффективной технологией с высокими параметрами экологической безопасности.

В таблице 4 приведено технико-экономическое сравнение двух технологий – разработанной гидрометаллургической и пирометаллургической. Сравнение проведено по результатам балансовых пилотных испытаний.

Таблица 4 – Ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии гидрометаллургической переработки медно-сульфидных концентратов, полученных из руд текущей добычи Жезказганского региона, в сравнении с пирометаллургическим способом

| Показатели | Предлагаемая технология | Существующая технология |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Объем концентрата, т | 964,8 (8,9 % Cu) | 209,7 (35 % Cu) |
| Сквозное извлечение в готовую продукцию, в т.ч.: | | |
| меди | 93,08 | 79,0 |
| серебра | 88,37 | 73,88 |
| рения | 61,13 | 19,05 |
| железа | 13,01 | 0,0 |
| Готовая продукция, в том числе: | | |
| катодная медь, т | 84,7 | 71,9 |
| серебро (гранулы металл.), кг | 140,4 | 117,2 |
| рений (в перренате аммония), кг | 9,37 | 2,92 |
| серная кислота, т | - | 70,0 |
| свинец в пылях, т | - | 1,2 |
| селен (технический), т | - | 8,9 |
| Доход от реализации, тыс. долл. США, в том числе: | 688,718 | 526,726 |
| катодная медь, тыс. долл. США | 531,477 | 451,113 |
| попутная продукция, тыс. долл. США | 157,2 | 75,6 |
| Производственные затраты, тыс. долл. США | 524,494 | 512,623 |
| Полная себестоимость с учетом попутной продукции, тыс. долл. США | 440,75 | 509,22 |

Из таблицы 4 следует, что сквозное извлечение в готовую продукцию по предлагаемой технологии: меди, %: 93,08; серебра 88,37; рения 61,13, а сквозное извлечение по существующей технологии, %: 79,0 меди; 73,88 серебра; 19,05 рения. Полная себестоимость с учетом производства попутных продуктов, тыс. долл. США/1 т меди – по предлагаемой гидрометаллургической схеме – 5,203, то же по пирометаллургической схеме, тыс. долл. США/1 т меди – 7,082.

Следует отметить, что сравнение двух технологий, приведенное в таблице 4, достаточно условно. И причина заключается в том, что действующая пирометаллургическая технология не позволяет перерабатывать бедные по содержанию меди черновые концентраты, и поэтому в условиях оскуднения запасов медных руд эта технология неприменима.

Таким образом, балансовыми пилотными испытаниями подтверждено очевидное технико-экономическое преимущество предлагаемой гидрометаллургической схемы по сравнению с действующей пирометаллургической при переработке медно-сульфидных концентратов. При этом дополнительным преимуществом гидрометаллургической схемы является высокий уровень экологической безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана экономически эффективная, с высоким экологическим уровнем безопасности промышленная гидрометаллургическая технология переработки черновых медно-сульфидных концентратов, полученных из забалансовых медных сульфидных руд и хвостов обогащения сырья Жезказганского региона (Республика Казахстан), основанная на азотнокислотном выщелачивании с последующим сорбционным извлечением из продуктивных растворов меди и сопутствующих ценных компонентов с использованием макропористых ионитов и получением ликвидных товарных продуктов – катодной меди и высокочистых соединений ценных металлов.

2. Определены оптимальные условия окислительного выщелачивания меди и попутных ценных компонентов ($t = 90$ °С, концентрация $\text{HNO}_3 = 100$ г/дм³, концентрация хлор-иона 30 г/дм³, $\tau = 60$ минут, Ж:Т = 4:1) из медно-сульфидного концентрата, позволяющие извлечь в раствор, %: 99,17 Cu, 92,12 Ag, 70,80 Fe, 99,2 Re.

3. Для регенерации азотной кислоты предложено использовать четырехступенчатую абсорбционную схему с использованием в качестве абсорбентов пульпы чернового концентрата, концентрированной серной кислоты, раствор карбоната натрия и оборотного раствора с возвратом продуктов абсорбции на стадию выщелачивания. При этом достигается не только максимальный возврат выщелачивающего агента в процесс, но и создаются благоприятные условия для проведения процессов сорбции меди и сопутствующих ценных компонентов.

4. Сорбционные процессы с использованием высокоселективных макропористых сорбентов нового поколения применимы для извлечения ценных компонентов как из растворов со сравнительно высокой концентрацией металла (на примере меди), так и с низкими концентрациями (рений, серебро). Для растворов с низким содержанием извлекаемого металла рекомендованы аппараты с плотным слоем сорбента. Очередность извлечения металлов из продуктивных растворов совпадает с их лиофильным рядом в исследуемых системах, что обеспечило минимальные потери ценных компонентов в предложенной схеме переработки медьсодержащего сырья.

5. При сорбционном извлечении меди (II) комплексобразующими ионитами из модельных и технологических растворов влияние концентрации иона водорода на ее межфазное распределение в процессе сорбции показано в координатах $\lg D - \text{pH}$. Для всех исследованных смол коэффициенты распределения снижаются с повышением концентрации иона водорода. Оптимальным диапазоном pH, в котором исследуемые смолы показали высокие сорбционные емкости, определен равным 3-4,5. Исследованные смолы имеют различную скорость поглощения катиона меди, которая существенным образом зависит от размеров зерен ионитов. На сульфокатионите макропористой структуры Lewatit MonoPlus SP1 12 с увеличением концентрации меди в равновесном растворе коэффициенты диффузии иона меди (II) в фазе ионита увеличиваются. Это позволяет перерабатывать сравнительно богатые по меди растворы, получаемые при выщелачивании концентратов, в аппаратах с плотным слоем сорбента.

6. Исследованы кинетические характеристики ионитов по отношению к ионам меди (II), рассчитаны коэффициенты диффузии для различных ионных форм сорбентов, включая мелкодисперсные смолы. Коэффициенты диффузии ионов меди (II) в фазах ионитов, рассчитанные по одним и тем же критериям, составили для ионитов

традиционного зернения $0,56 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, для сорбента мелкого класса 35-53 мкм - $\bar{D} = 0,52 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Скорость насыщения смолы ионами меди (II) для ионитов мелкого класса на порядок больше, чем для ионитов традиционного зернения. Хелатный ионит макропористой структуры с функциональными группами иминодиуксусной кислоты Lewatit MonoPlus TP209 XL, показавший наиболее высокие кинетические результаты и емкости насыщения по меди, выбран для дальнейших укрупненных и полупромышленных испытаний.

7. Для хелатообразующего ионита Lewatit MonoPlus TP209XL в области низких концентраций меди значения коэффициентов распределения резко возрастают, а с повышением концентрации меди (II) в равновесном растворе существенно снижаются. В логарифмических концентрационных координатах изотерма сорбции описывается прямой с угловым коэффициентом, близким к единице, что свидетельствует об ионообменном характере обмена катиона меди (II) с противоионами функциональных групп.

8. При сорбционном попутном извлечении рения в форме перренат-аниона из растворов выщелачивания с использованием ионитов макропористой структуры, несмотря на низкие концентрации рения в обрабатываемом растворе на фоне десятков граммов на дм^3 меди, рекомендованный анионит Puromet MTA1701 извлекает рений с высоким коэффициентом распределения. Выпуклая форма изотермы сорбции рения свидетельствует о высокой селективности рения к функциональным группам анионита. В логарифмических координатах эта кривая представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным единице, что свидетельствует от том, что ионные формы рения, распределенные между равновесными фазами ионита и раствора, являются идентичными. Сорбируемый анион рения и образующееся в фазе смолы соединение входит в уравнение сорбции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами.

9. По данным методик тонкого слоя (кинетика в динамике) и ограниченного обмена (кинетика в статике) в механизме поглощения перренат-ионов анионитами лимитирующей стадией сорбции рения из исследуемого раствора является диффузия перренат-иона в зерне. Коэффициент внутренней диффузии перренат-анионов для изопористого сорбента Puromet MTA1701 равен $\bar{D} = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Остаточное содержание рения после аммиачной десорбции в зеренных смолах и мелкодисперсных (десорбция зеренной смолы проводилась в динамике, а мелкодисперсной – в статике) существенно отличаются: 0,005 % в мелкодисперсной смоле Puromet MTA1701 против 0,05-0,08 % в смоле зернение 0,6 мм в диаметре. Поэтому оборот смолы с низкой емкостью по рению практически не деформирует изотерму сорбции, особенно в диапазоне низких равновесных концентраций.

Исследовано поведение основных примесей в процессах сорбции-десорбции рения и на основании полученных данных разработаны методы очистки ионообменных смол, содержащих рений, от спектра катионных и анионных форм примесей.

Разработан метод фронтально-градиентной очистки (ФГО) насыщенного рением анионита низкой основности макропористой структуры Puromet MTA1701 от примесей, который обеспечивает степень очистки фазы сорбента на уровне 92-99,8 % в зависимости от величин коэффициентов распределения этих примесей на стадии сорбции рения.

10. По данным пилотных испытаний продолжительность высокоскоростной аммиачной десорбции рения (после сорбции анионитом Puromet MTA1701 изопористой

структуры) более чем в 10 раз меньше (со 180 минут до 15 минут), а концентрация рения в элюате на 15-20 % больше, чем в случае с традиционным десорбционным методом.

11. Разработан способ сорбционного извлечения серебра из получаемых растворов используя введение в систему комплексообразующего агента (хлор-иона) для связывания серебра в устойчивое сорбируемое соединение. Достигнуты высокие значения коэффициентов распределения для комплексных анионов серебра с хлор-ионом на ионите Lewatit MonoPlus TP214 в диапазоне pH 3-4,5, что позволило обеспечить селективное извлечение серебра в фазу макропористого сорбента до 99,7 %.

По данным методик тонкого слоя (кинетика в динамике) и ограниченного обмена (кинетика в статике) в механизме поглощения аниона серебра сорбентом Lewatit MonoPlus TP214 лимитирующей стадией сорбции серебра является диффузия аниона серебра в зерне. Коэффициент внутренней диффузии этих анионов на изопористом сорбенте Lewatit MonoPlus TP214 традиционного зёрнения равен $\bar{D} = 0,88 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Кинетические характеристики ионита Lewatit MonoPlus TP214 – традиционного зёрнения и мелкого класса (30-50 мкм) – позволили определить, что время установления равновесия для индивидуальных растворов возможно сократить с 6 часов до 15-20 минут, а в случае растворов сложного солевого состава – от 15 суток и более до 30-40 минут при снижении фракции ионита.

12. При сернокислой десорбции меди с насыщенных ионитов с группами иминодиуксусной кислоты при пропускании только одного удельного объема десорбента через слой ионита Lewatit MonoPlus TP209 XL достигается стадия полуобмена, десорбция меди с этого ионита завершается при пропускании дополнительных 1,5-2 удельных объемов десорбента.

Для хелатного ионита MTS9300 в начальный период времени скорость десорбции меди (II) сернокислым десорбирующим раствором лимитируется внутридиффузионной кинетикой. Значения температурных коэффициентов (1,4-1,5) и «кажущихся» энергий активации (~12 кДж/моль) характерны для диффузионных процессов. Отмечена сравнительная близость величин коэффициентов внутренней диффузии для иона меди (II), полученных на операциях сорбции и сернокислой десорбции $(0,56-1,2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $(1,4-1,5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно.

Для мелкодисперсных фракций смолы Lewatit MonoPlus TP209XL достигнута более полная десорбция меди сернокислым раствором; извлечение меди в элюаты 1-й стадии десорбции (91,3 % в зерненном и 96,7% измельченном виде), и содержание меди в элюатах 2-й стадии десорбции (0,53 г/дм³ и 0,18 г/дм³, соответственно), остаточная емкость зерненого и измельченного ионита по меди (0,045 % и 0,013%, соответственно).

13. Для сорбционного извлечения меди (II) из растворов в статическом варианте сорбции характерны: выпуклая форма изотермы сорбции, оптимальная продолжительность контакта ионообменных фаз в пачуке сорбции (0,5 ч) и суммарная во всех аппаратах сорбции (2,0 ч), минимальный расход ионита, правильно рассчитанное число ступеней сорбции в противоточном каскаде аппаратов идеального смешения, оптимальная «выводная» емкость насыщения ионита.

Предложено феноменологическое уравнение для инженерной оценки динамики сорбции целевых компонентов в плотном слое сорбента, которое связывает основные параметры сорбции двух режимов: известного и неизвестного, позволяя прогнозировать результаты при изменении входных ($C_{\text{исх.}}$; a_{n+1}) и выходных (C_n ; a_1) параметров.

14. Балансовые пилотные испытания разработанной гидрометаллургической технологии переработки черновых концентратов из руд текущей добычи Жезказганского месторождения, проведенные в ТОО «КазГидроМедь» (г. Караганда), подтвердили данные лабораторных исследований и использованы при подготовке технологического регламента на проектирование промышленной схемы. Основные показатели:

Состав черного концентрата по основным компонентам, %: 8,89 Cu; 0,17 Zn; 6,93 Fe; 6,7 S; 9,3 Al₂O₃; а также, г/т концентрата: 154,1 Ag; 9,61 Re.

- извлечение меди из черного концентрата в катодную медь – 98,70 %;
- извлечение серебра из черного концентрата в катодный осадок – 96,05 %;
- извлечение рения из черного концентрата в перрената аммония - 94,05 %.

15. Пилотными испытаниями подтверждена высокая эффективность рекомендованных промышленных ионитов как по физико-химическим характеристикам, так и по технологическим результатам.

Эффективность гидрометаллургической переработки черновых концентратов из бедных по меди сульфидных руд (0,51 % Cu) выше эффективности пирометаллургической переработки кондиционных концентратов из руд текущей добычи (0,8 % Cu).

Разработанная гидрометаллургическая технология переработки черновых медно-сульфидных концентратов из бедных по меди сульфидных руд экологически более безопасна в сравнении с технологией пирометаллургической переработки подобного медьсодержащего сырья.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Разработанная гидрометаллургическая технология переработки некондиционных медно-сульфидных концентратов будет совершенствоваться в направлении снижения расхода реагентов за счет их регенерации, расхода сорбентов за счет повышения физико-химических свойств используемых ионитов, в направлении повышения извлечения меди и сопутствующих ценных компонентов, совершенствования аппаратов выщелачивания и сорбционной переработки растворов, а также в направлении повышения экологической безопасности технологии.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Захарьян, С. В. Автоклавное выщелачивание серебра из низкосортных медных концентратов / К. А. Каримов, Д. А. Рогожников, С. С. Набойченко, Л. М. Каримова, С. В. Захарьян // *Металлург.* – 2018. – № 8. – С. 53-57 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

Karimov, K. A. Autoclave Ammonia Leaching of Silver from Low-Grade Copper Concentrates / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, S. S. Naboichenko, L. M. Karimova, S. V. Zakharyan // Metallurgist. – 2018. – V. 62 – № 7-8. – P. 783-789 (Scopus, Web of Science).

2. Захарьян, С. В. Сорбционное извлечение меди на ионите LEWATIT MONOPLUS TP-220 из растворов азотнокислого выщелачивания медного концентрата / С. В. Захарьян, Л. М. Каримова, С. С. Набойченко, Д. А. Рогожников // *Вестник Иркутского государственного технического университета.* – 2018. – Т. 22. – № 6. – С. 204-212 (0.5 п.л./ 0.3 п.л.).

3. Захарьян, С. В. Исследование гидрометаллургической переработки растворов выщелачивания обожженного медного концентрата / С. В. Захарьян, Д. А. Рогожников,

Л. М. Каримова, С. С. Набойченко, О. А. Дизер // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – Т. 22. – № 5. – С. 207-213 (0.6 п.л./ 0.2 п.л.).

4. Захарьян, С. В. Хелатообразующий ионообменник для глубокой очистки кобальтовых растворов от примеси никеля / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, И. В. Терентьева, А. У. Серикбай // Цветные металлы. – 2018. – № 3. – С. 14-20 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

Gedgagov, E. I. Chelating ion-exchanger for fine cleaning of cobalt solutions from nickel impurities / E. I. Gedgagov, S. V. Zakharyan, I. V. Terenteva, A. U. Serikbay // Tsvetnye Metally. – 2018. – № 3. – P. 14-20 (Scopus).

5. Захарьян, С. В. Промышленный импрегнированный сорбент для извлечения кобальта из никелевых растворов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, И. В. Терентьева, А. У. Серикбай // Цветные металлы. – 2018. – № 2. – С. 15-22 (0.5 п.л./ 0.2 п.л.).

Gedgagov, E. I. Industrial impregnated Sorbent for cobalt extraction from nickel solutions / E. I. Gedgagov, S. V. Zakharyan, I. V. Terenteva, A. U. Serikbay // Tsvetnye Metally. – 2018. – № 2. – P. 15-22 (Scopus).

6. Захарьян, С. В. Повышение экологической безопасности на предприятиях цветной металлургии / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, А. Б. Юн // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22. – № 1. – С. 26-32 (0.4 п.л./ 0.3 п.л.).

Zakharyan, S. V. Increase in an ecological safety at the entities of non-ferrous metallurgy due to use of sorption processes / S. V. Zakharyan, E. I. Gedgagov, A. B. Yun // Ecology and Industry of Russia. – 2018. – V. 22. – № 1. – P. 26-32 (Scopus).

7. Захарьян, С. В. Очистка насыщенных ионитов от примесей методом фронтально-градиентного вытеснения в схемах извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, О. М. Синянская, Д. В. Захарьян // Химическая технология. – 2017. – № 11. – С. 504-514 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

Gedgagov, E. I. Removal of Impurities from Saturated Ion-Exchange Resins by Frontal-Gradient Purification in Schemes for Recovery of Nonferrous, Rare, and Rare Earth Metals / E. I. Gedgagov, S. V. Zakhar'yan, O. M. Sinyanskaya, D. V. Zakhar'yan // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2018. – V. 52. - № 5. – P. 920-927 (Scopus, Web of Science).

8. Захарьян, С. В. Поведение редких металлов при переработке забалансовых медно-сульфидных руд / С. В. Захарьян, И. Д. Трошкина, И. А. Ванин, А. У. Серикбай // Цветные металлы. – 2017. – № 11. – С. 82-88 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

Zakharyan, S. V. Rare metals behavior during the processing of off-balance copper-sulfide ores / S. V. Zakharyan, I. D. Troshkina, I. A. Vanin, A. U. Serikbay // Tsvetnye Metally. – 2017. – № 11. – P. 81-87 (Scopus).

9. Захарьян, С. В. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин / И. Д. Трошкина, О. А. Веселова, Ф. Я. Вацура, С. В. Захарьян, А. У. Серикбай // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2017. – № 5. – С. 42-49 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

Troshkina, I. D. Sorption of Rhenium from Sulfuric Acid Solutions with Trialkylamine-Containing Impregnates / I. D. Troshkina, O. A. Veselova, F. Ya. Vatsura, S. V. Zakharyan, A. U. Serikbay // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – V. 58 – № 6. – P. 608-613 (Scopus, Web of Science).

10. Захарьян, С. В. Глубокая очистка рения от полианионов на стадии селективной десорбции из сильноосновного анионита в схемах получения перрената

аммония / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, Д. В. Захарьян // Химическая технология. – 2017. – № 7. – С. 315-324 (0.6 п.л./ 0.2 п.л.).

11. Захарьян, С. В. Изучение процесса выщелачивания обожженного чернового медного концентрата в водном растворе хлоридов натрия и серной кислоты / А. Б. Юн, С. В. Захарьян, В. А. Чен, Л. М. Каримова, И. В. Терентьева // Химическая технология. – 2014. – № 12. – С. 3-9 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

12. Захарьян, С. В. Исследования по извлечению меди из смешанных руд месторождения Таскора / А. Б. Юн, С. В. Захарьян, В. А. Чен, Л. М. Каримова, И. В. Терентьева // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 6. – С. 377-381 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).

13. Захарьян, С. В. Анионообменное разделение рения и селена в схемах получения перрената аммония / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов // Химическая технология. – 2012. – № 7. – С. 420-428 (0.6 п.л./ 0.3 п.л.).

Zakharyan, S. V. Anion-exchange separation of rhenium and selenium in schemes for obtaining ammonium perrenate / S. V. Zakharyan, E. I. Gedgagov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2013. – V. 47. - № 5. – P. 637-643 (Scopus, Web of Science).

Монографии:

14. Захарьян, С. В. The recovery of rare metals from a sulphuric acid scrub solutions generated during the complex processing of copper sulphide ore / I. D. Troshkina, S. W. Zakharyan, A. B. Yun, E. I. Gedgagov // Advances in Chemistry Research. Ed. J.C. Taylor. – Nova Science Publishers Inc. – New-York. – 2018. – V. 45. – P. 43–76. (2.1 п.л. / 1.1 п.л.)

Патенты:

15. Способ получения аммония рениевокислого : пат. 28117 Республика Казахстан : МПК C01F 17/00 / Захарьян С. В., Гедгагов Э. И. – заявл. 12.12.2012 ; опубл. 17.02.2014, Бюл. № 2.

16. Способ элюации рения: пат. 28912 Республика Казахстан: МПК C22B 61/00, C01G 47/00 / Захарьян С.В., Гедгагов Э.И. – заявл. 15.08.2013 опубл. 15.09.2014, Бюл. № 9.

17. Обжиговая шахтная печь для непрерывной сушки, обжига и охлаждения гранулированных материалов: пат. 29308 Республика Казахстан: МПК F27B 1/10, C22B 30/04, F27B 1/00 / Мальшев В. П., Юн А.Б., Жумашев К.Ж., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Чен В.А., Терентьева И.В., Назаренко И.А., Макашева А.М., Айбеков Н.Ж. – заявл. 26.09.2013; опубл. 15.12.2014, Бюл. № 12.

18. Способ комплексной переработки черновых сульфидных концентратов: пат. 29515 Республика Казахстан: МПК C01G 3/12, C22B 1/06 / Юн А.Б., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Чен В.А., Терентьева И.В. – заявл. 14.05.2014; опубл. 16.02.2015, Бюл. № 2.

19. Способ комплексной переработки серебрясодержащих забалансовых сульфидных руд и концентратов: пат. 29606 Республика Казахстан: МПК C22B 1/06, C01G 3/12 / Юн А.Б., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Чен В.А., Терентьева И.В. – заявл. 14.05.2014; опубл. 16.03.2015, Бюл. № 3.

20. Способ переработки окисленных и смешанных медных руд: пат. 29755 Республика Казахстан: МПК C22B 3/14, C22B 15/00 / Юн А.Б., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Чен В.А., Терентьева И.В. – заявл. 14.05.2014; опубл. 15.04.2015, Бюл. № 4.

21. Гидрометаллургический способ переработки серебрясодержащих забалансовых медных сульфидных руд и концентратов: пат. 32506 Республика Казахстан:

МПК С22В 11/00, С22В 15/00, С22В 3/06, С22В 3/24 / Юн А.Б., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Терентьева И.В., Серикбай А.У. – заявл. 20.04.16; опубл. 30.11.2017, Бюл. № 22.

Другие публикации:

22. Захарьян, С. В. Разработка технологии получения высокочистого перрената аммония на Балхашском медеплавильном заводе Республики Казахстан / С. В. Захарьян, Е. А. Оспанов, Э. И. Гедгагов, Н. А. Оспанов // *Материалы 7-го международного симпозиума «Технеций и рений: изучение свойств и применение».* – 2011. – С. 75 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

23. Захарьян, С. В. Разработка технологии комплексного извлечения рения и селена методом сорбции ионитами в сернокислотном цехе Балхашского медеплавильного завода Metallurgical complex ТОО «Корпорация «КАЗАХМЫС» с получением высокочистого перрената аммония и элементарного селена / Е. А. Оспанов, С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, Е. Ж. Шарип, Н. А. Оспанов // *Материалы 2-й научно-практической конференции «Сера и серная кислота-2011».* – 2011. – С. 99-102 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

24. Захарьян, С. В. Выбор сорбента и исследование основных закономерностей сорбции рения из кислых растворов на примере промывной кислоты Жезказганского медеплавильного завода ТОО «Корпорация «КАЗАХМЫС» / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов, Л. А. Суворова // *Материалы 2-й научно-практической конференции «Сера и серная кислота-2011».* – 2011. – С. 102-104 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

25. Захарьян, С. В. Исследования по выбору сорбента для извлечения рения из кислых растворов / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов, Н. А. Оспанов // *Материалы VII-й международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии».* – 2011. – С. 115-119 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

26. Захарьян, С. В. Разработка условий эксплуатации ионообменных смол в гидрометаллургических процессах / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов, Е. Ж. Шарип // *Материалы VII-й международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии».* – 2011. – С. 120-126 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

27. Захарьян, С. В. Развитие сорбционных методов для разработки чистых технологий получения соединений некоторых тугоплавких металлов при переработке отходов / С. В. Захарьян, Н. А. Оспанов, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов, Е. Ж. Шарип // *Материалы VII-й международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии».* – 2011. – С. 127-131 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

28. Захарьян, С. В. Разработка высокоскоростных процессов извлечения металлов на примере технологии переработки ренийсодержащей промывной кислоты Балхашского медеплавильного завода МК ТОО «Корпорация «КАЗАХМЫС» / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов, Н. А. Оспанов, Л. А. Суворова, Е. Ж. Шарип // *Цветная металлургия.* – 2011. – №11. – С. 19-21 (0.4 п.л. / 0.2 п.л.).

29. Захарьян, С. В. Разработка сорбционных процессов для извлечения, очистки и разделения цветных, редких и редкоземельных металлов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, А. М. Мышковский, Н. А. Оспанов // *Материалы 1-й Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» (РЗМ-2011).* – 2011. – С. 45-48 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

30. Захарьян, С. В. Развитие сорбционных процессов – перспективное направление совершенствования технологий извлечения ценных компонентов на предприятиях ТОО «Корпорация «КАЗАХМЫС» на примере извлечения рения / С. В. Захарьян, Е. А. Оспанов, Л. А. Суворова // *Материалы международной научно-практической конференции «Горно-металлургический комплекс Казахстана»*. – 2011. – С. 77 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

31. Захарьян, С. В. Разработка сорбционной технологии переработки промывной кислоты сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода с получением перрената аммония / С. В. Захарьян // *Цветная металлургия*. – 2012. – № 2. – С. 44-52 (0.3 п.л. / 0.3 п.л.).

32. Захарьян, С. В. Совершенствование технологии и аппаратуры получения тугоплавких металлов на основе использования модифицированных и наноструктурированных сорбентов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян // *Материалы международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России»*. – 2012. С. 15 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

33. Захарьян, С. В. Исследование новых сорбентов концерна Lanxess (Германия) для извлечения и глубокой очистки цветных и редких металлов и перспективы применения для разделения редкоземельных элементов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян, И. И. Хайруллин, С. Л. Шилов // *Материалы 2-й Российской конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья»*. – 2013. – С. 25-27 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

34. Захарьян, С. В. Вторичная переработка отвалных хвостов Жезказганской обогатительной фабрики / А. Б. Юн, С. В. Захарьян, Л. М. Каримова, Е. Т. Кайралапов, К. Ж. Жумашев // *Материалы Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли»*. – 2013. – С. 319-320 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

35. Zakharyan, S. V. Study on rhenium sorption at high rate from washing acid of the sulfuric acid plant at Balkhash copper plant / S. V. Zakharyan, A. B. Yun, E. I. Gedgagov, I. V. Terentieva // *8th International Symposium of Technetium and Rhenium: Science and Utilization. La Baule*. – 2014. – P. 464-466 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

36. Zakharyan, S. V. Study on rhenium desorption at high rate from macroporous low base ionites / S. V. Zakharyan, A. B. Yun, E. I. Gedgagov, V. A. Chen // *8th International Symposium of Technetium and Rhenium: Science and Utilization. La Baule*. – 2014. – P. 467-471 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

37. Захарьян, С. В. Комплексная переработка лежалых хвостов Жезказганской обогатительной фабрики / А. Б. Юн, С. В. Захарьян, В. А. Чен, Л. М. Каримова, И. В. Терентьева // *Материалы Международного Научного Конгресса “Управление научным потенциалом стран и регионов”*. – 2014. – С.7-13 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

38. Захарьян, С. В. Исследование и разработка условий эксплуатации ионитов в гидromеталлургических схемах / С. В. Захарьян, А. Б. Юн, А. У. Серикбай, Л. М. Каримова // *Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017»*. – 2017. – С. 197-202 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

39. Захарьян, С. В. Скоростные сорбционные и десорбционные процессы в технологии извлечения рения / С. В. Захарьян, А. Б. Юн, А. У. Серикбай, Л. М. Каримова //

Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017». – 2017. – С. 203-209 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

40. Захарьян, С. В. Использование синтетических ионитов в технологических схемах гидрометаллургического извлечения меди / С. В. Захарьян, А. У. Серикбай, О. М. Синянская, А. М. Койшибаева, Д. В. Захарьян // Материалы международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». – 2018. – С. 205-207 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

41. Захарьян, С. В. Исследования по переработке смешанных медных руд с использованием флотационно-гидрометаллургической технологии / А. Б. Юн, С. В. Захарьян, О. М. Синянская, Л. М. Каримова, И. В. Терентьева // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. – № 6. – С. 67-73 (0.4 п.л./ 0.2 п.л.).