

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033887**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.05

(51) Int. Cl. **C22B 15/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201690630

(22) Дата подачи заявки
2014.10.22

(54) КУЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДИ

(31) 2013/08223

(56) WO-A1-2012001501

(32) 2013.10.23

US-A-5622615

(33) ZA

US-A-4739973

(43) 2016.11.30

US-A1-2011303051

(86) PCT/IB2014/002193

WO-A1-2014030048

(87) WO 2015/059551 2015.04.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БиЭйчПи ЧИЛИ ИНК. (CL)

(72) Изобретатель:
Ротенбак Георг Фредерик (CL)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Предложен гидрометаллургический способ выщелачивания меди из кучи руды, включающий (a) агломерацию руды с выщелачивающим раствором и формирование кучи из агломерированной руды; (b) осуществление этапа выстаивания сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий по меньшей мере 0,5 г/л растворимой меди, находится в контакте с рудой, причем этап выстаивания имеет продолжительность от 20 ч до 50 дней; и (c) осуществление этапа орошения сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий от 100 до 190 г/л хлорид-ионов, наносят на руду.

033887

B1

033887

B1

Уровень техники

Изобретение относится к гидрометаллургическому способу кучного выщелачивания меди, в основном из халькопирита или халькопирита в смеси с трудноскрываемыми оксидами минералов, например оксидами меди и марганца $((\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Fe})_x(\text{O}, \text{OH})_x)$ и вторичными сульфидными минералами, например халькозином, ковеллином, энаргитом и борнитом. Способ согласно изобретению также можно применять для выщелачивания медьсодержащих глинистых минералов $(\text{Cu}_x \cdot (\text{K}, \text{Fe}, \text{Mg})_x \cdot \text{Al}_x \cdot \text{Six} \cdot (\text{OH})_x)$, трудноскрываемых при обычном кучном выщелачивании, применяемом для обработки оксидных руд и вторичных сульфидных руд.

Задачей изобретения является повышение скорости извлечения меди, в основном из халькопирита, содержащегося в дробленной руде, и снижение эксплуатационных расходов за счет уменьшения соответствующего действующему промышленному стандарту объема выщелачивающего раствора, который наносят на кучу для выполнения цикла выщелачивания.

Краткое описание изобретения

Изобретение относится к гидрометаллургическому способу выщелачивания меди из руды, включающий (a) агломерацию руды с выщелачивающим раствором и формирование кучи из агломерированной руды; (b) осуществление этапа выстаивания сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий по меньшей мере 0,5 г/л растворимой меди, находится в контакте с рудой, причем этап выстаивания имеет продолжительность от 20 ч до 50 дней; и (c) осуществление этапа орошения сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий от 100 до 190 г/л хлорид-ионов, наносят на руду.

При этом множество чередующихся этапов выстаивания и орошения в цикле выщелачивания меди из руды в среде с высоким содержанием хлорида усиливает кинетику выщелачивания меди за счет предотвращения или уменьшения пассивирования меди.

Настоящее изобретение, в первую очередь, основано на неожиданном открытии того, что выщелачивание халькопирита можно значительно улучшить, подвергая поверхности халькопирита воздействию "застойного" или "медленно движущегося" выщелачивающего раствора, содержащего ионы меди и хлорида. Фаза застойного или медленно движущегося раствора обеспечивается одним этапом выстаивания или многократными этапами выстаивания, за которыми следует этап орошения или этапы в цикле кучного выщелачивания.

Используемый в данном документе термин "куча" включает в себя кучу, отвал, открытый резервуар, колонну или другое образование, содержащее руду, которое должно быть обработано.

Используемый в данном документе термин "этап нанесения раствора" относится к этапу орошения или к добавлению выщелачивающего или раствора для орошения во время этапа агломерации.

Цикл кучного выщелачивания может начинаться с начального периода выстаивания после формирования кучи, за которым следует непрерывное орошение или он может начинаться с этапа нанесения раствора, за которым следует этап выстаивания, за которым затем могут следовать многократные чередующиеся этапы орошения и последующие этапы выстаивания, все из которых выполняют в цикле кучного выщелачивания.

Используемый в данном документе термин "многократные этапы выстаивания" относится более чем к одному этапу выстаивания.

Используемый в данном документе термин "этап агломерации" относится только к однократному применению технологии агломерации в цикле кучного выщелачивания, для нанесения выщелачивающего раствора на руду до или в процессе формирования кучи. Данный этап, однако, не является существенным для применения способа по настоящему изобретению. Куча может быть создана без использования технологии агломерации.

В способе согласно изобретению руду подвергают по меньшей мере одному этапу выстаивания и последующему этапу орошения в цикле кучного выщелачивания. Начальный период выстаивания после агломерации руды (если используется) и формирования кучи можно рассматривать как первый этап выстаивания. Как указано, руду можно подвергать многократным этапам выстаивания и последующим этапам орошения.

Во время этапа выстаивания предпочтительным является следующее:

- 1) выщелачивающий раствор не наносят на кучу;
- 2) в результате агломерации руды или на первом этапе орошения, выщелачивающий раствор в куче неподвижен или движется по поверхностям халькопирита в куче руды с меньшей скоростью, чем во время этапа орошения;
- 3) стекающая из кучи внутренняя влага, которая может появляться, необязательно содержится в резервуаре для насыщенного раствора (называемом как "резервуар PLS");
- 4) концентрация хлорид-ионов в выщелачивающем растворе, приведенной в контакт с рудой, составляет от 100 до 190 г/л;
- 5) выщелачивающий раствор, приведенный в контакт с рудой, в любой момент времени на этапе выстаивания содержит растворимую медь в количестве по меньшей мере 0,5 г/л;

б) количество меди в выщелачивающем растворе, приведенном в контакт с поверхностями халькопирита, возрастает до большей концентрации, чем в выщелачивающем растворе, приведенном в контакт с поверхностью халькопирита во время этапа орошения, благодаря неподвижному раствору или медленно движущемуся по поверхностям халькопирита раствору; и

7) продолжительность этапа выстаивания составляет от 20 ч до 50 дней;

Показатель pH выщелачивающего раствора, приводимого в контакт с рудой, может возрастать до величины pH более 1,5 в результате потребления кислоты вследствие растворения безрудных минералов. Увеличение pH выщелачивающего раствора является функцией свойств кислотоемкости руды и продолжительности этапа выстаивания. Можно ожидать, что pH раствора, приведенного в контакт с рудой, находится в пределах диапазона pH 0-3,5. Диапазон pH указан только в качестве примера и не ограничен в способе согласно настоящему изобретению. Скорость извлечения меди возрастает при увеличенном pH раствора в диапазоне от pH 1,0 до pH 3,0.

Увеличение pH выщелачивающего раствора может привести к осаждению ярозита или иной формы сульфата железа и/или гидроксихлорида железа. Это позволяет применять технологию для снижения уровней примесей, например сульфата, железа, калия и натрия в контуре выщелачивания.

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает применение по меньшей мере одного этапа выстаивания в цикле кучного выщелачивания. Как было указано, начальный период после агломерации руды и формирования кучи можно рассматривать в качестве первого или единственного этапа выстаивания до начала многократных этапов орошения и выстаивания или только непрерывного орошения. Количество этапов выстаивания не ограничено и зависит от приращения величины извлечения меди, достигаемого в ходе каждого этапа выстаивания и общей целевой величины извлечения меди, или от максимально достижимой величины извлечения меди.

На этапе выстаивания куча может подвергаться аэрации. Обычная интенсивность аэрации составляет порядка $0,01 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну.

Осуществление способа согласно настоящему изобретению не требует добавления непосредственно к руде какого-либо источника твердых хлоридов до или в процессе агломерации.

"Этап орошения" включает применение оросительной сети, благодаря которой выщелачивающий раствор наносят на всю кучу непосредственно после формирования кучи или после каждого этапа выстаивания. Оросительная сеть может размещаться на поверхности кучи или внутри кучи, или может быть использовано сочетание обеих видов конструкции.

Оросительная сеть может быть сконструирована или эксплуатироваться таким образом, что выщелачивающий раствор можно наносить согласно потребности только на выбранную часть или части кучи.

Резервуар можно использовать для удерживания орошающего или выщелачивающего раствора, который используют во время этапа нанесения раствора. Данный резервуар в данном документе называется как "резервуар для наносимого раствора".

При непрерывном орошении или для каждого этапа орошения предпочтительно следующее:

1) концентрация серной кислоты в растворе, наносимом на руду (данный раствор в данном документе также называется как "рафинат"), составляет от 4 до 100 г/л;

2) концентрация хлорид-ионов в растворе составляет от 100 до 190 г/л;

3) стекающая из кучи жидкость необязательно содержится в резервуаре PLS;

4) медь можно извлекать, по меньшей мере частично из раствора в резервуаре PLS при помощи этапа экстракции растворителем, совместно, по меньшей мере, с этапом промывки органической фазы, содержащей медь, для поддержания концентрации хлорид-ионов электролита ниже 50 частей на миллион.

Раствор, наносимый на руду из резервуара для наносимого раствора, может быть получен, по меньшей мере, частично с помощью этапа извлечения растворителем.

Количество выщелачивающего раствора, наносимого на кучу, не должно превышать 3 м^3 на тонну руды в течение полного цикла выщелачивания. Это значение является только примерным и не ограничивающим и не включает в себя жидкость, появляющуюся при промывке кучи после цикла выщелачивания.

Кислота в промывочном растворе вступает в реакцию с безрудными минералами в руде, приводя, например, к кислотному выщелачиванию хлорита и биотита.

При данном типе реакции выделяется тепло, и, регулируя интенсивность орошения и концентрацию кислоты, можно значительно повысить температуру руды, что, помимо прочего, зависит от содержания в руде химически реакционноспособных безрудных минералов. Повышенная температура способствует более высоким скоростям окисления минералов и, как следствие, ведет к увеличению извлечения металла и сокращению продолжительности цикла выщелачивания.

Повышение температуры особенно важно для увеличения скорости выщелачивания труднодоступных оксидов меди; например "черных окислов" $((\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Fe})_x(\text{O}, \text{OH})_x)$ и медьсодержащих глинистых минералов $(\text{Cu}_x, (\text{K}, \text{Fe}, \text{Mg})_x\text{Al}_x\text{Six}(\text{OH})_x)$. Повышенная температура преодолевает или уменьшает энергию активации, которая требуется для выщелачивания труднодоступных оксидов меди, и это приводит к увеличению скорости и степени растворения меди.

Растворение минералов сульфида меди, например халькопирита, улучшается за счет аэрации кучи. Аэрация обеспечивает кислород, который значительно увеличивает скорость и степень растворения меди. Аэрацию можно выполнять во время этапа орошения. Интенсивность аэрации, равная $0,01 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну, является типичной, но данное значение является примерным и не ограничивающим.

Термин "часть кучи", используемый в данном документе, относится к сегменту кучи, характеризующемуся меньшей площадью поверхности, чем целая куча.

Используемый в данном документе термин "контур кучного выщелачивания меди" относится по меньшей мере к одной куче, созданной на облицованной площадке, которая облегчает стекание раствора из кучи в систему сбора раствора, включающую в себя по меньшей мере один резервуар, соединенный посредством трубопровода с процессом извлечения растворителем и электровосстановлением для извлечения меди из стекающего раствора из кучи (обычно называемого "насыщенным выщелачивающим раствором"). Раствор с пониженным содержанием меди и повышенным содержанием кислоты, полученный в процессе извлечения растворителем (который обычно называют рафинат), используют, по меньшей мере, частично для орошения кучи.

Используемый в данном документе термин "контур динамического кучного выщелачивания меди" относится к контуру для кучного выщелачивания меди, в котором выщелоченный материал удаляют из контура после завершения цикла кучного выщелачивания. Такое удаление также называется "регенерация".

В случае контура динамического кучного выщелачивания меди, после вышеупомянутых одного или многократных этапов выстаивания и орошения, в конце цикла выщелачивания может быть добавлен этап промывки, имеющий целью извлечение растворимой меди и хлорида из выщелоченного материала до процесса регенерации выщелоченного материала или материала пустой породы из контура выщелачивания.

На этапе промывки:

1) промывочный раствор можно наносить на всю кучу или на часть кучи, которая должна быть регенерирована, непосредственно после этапа промывки;

2) внутренняя влага может удаляться из всей кучи или части кучи в зависимости от обстоятельств перед нанесением промывочного раствора;

3) промывочный раствор может быть приготовлен в промывочном резервуаре и может состоять по меньшей мере в основном из воды, полученной с помощью процесса обратного осмоса, морской воды, воды из природного источника, или любой доступной технологической воды, или любой комбинации вышеизложенного; и

4) промывочный раствор может содержать менее 100 г/л хлорид-ионов;

Промывочный раствор может содержать меньше серной кислоты, чем раствор, который наносят на руду во время этапа орошения.

Стекающий раствор из кучи или из части кучи, полученный в результате орошения промывочным раствором во время этапа промывки, может содержаться, по меньшей мере, частично в резервуаре PLS. Данный этап можно применять, в частности, если начальный стекающий раствор имеет концентрации меди и хлорида, которые считаются приемлемыми для смешивания с раствором в резервуаре PLS.

Альтернативно раствор, вытекающий из кучи или части кучи в результате орошения промывочным раствором во время или после этапа промывки, может содержаться, по меньшей мере, частично в резервуаре, который в данном документе упоминается как "промежуточный резервуар".

Для достижения оптимальной производительности период промывки не должен превышать 50 дней. Это значение, однако, является примерным и не ограничивающим.

Интенсивность орошения промывочным раствором не должна превышать 7 л , наносимых на квадратный метр поверхности кучи в день. Однако можно использовать более высокую интенсивность орошения.

На этапе промывки кучу можно не подвергать аэрации.

Для выщелачивания меди из какого-либо сульфидного медного минерала не используют этап промывки.

Этап промывки может быть реализован с использованием той же оросительной сети, которую используют для этапа орошения.

Для поддержания баланса воды в контуре выщелачивания раствор, полученный в результате процесса извлечения растворителем, или раствор, содержащийся в резервуаре для наносимого раствора, можно добавлять в раствор, содержащийся в промежуточном резервуаре.

Хлорид-ионы можно вводить в контур выщелачивания путем добавления к содержащемуся в промежуточном резервуаре раствору одного или более из следующего: NaCl , MgCl_2 , KCl и AlCl_3 .

По меньшей мере часть раствора, содержащегося в промежуточном резервуаре, можно перемещать в резервуар PLS.

По меньшей мере часть раствора, содержащегося в промежуточном резервуаре, можно перемещать в резервуар для наносимого раствора.

По меньшей мере часть раствора, содержащегося в резервуаре PLS, можно перемещать в резервуар для наносимого раствора напрямую, не подвергая этапу извлечения растворителем.

Краткое описание чертежей

Изобретение далее описано с помощью примера со ссылкой на сопровождающие чертежи, на которых:

- на фиг. 1 представлена упрощенная карта динамического технологического процесса, иллюстрирующая один путь, которым можно осуществить способ согласно изобретению;
- на фиг. 2 показаны кривые зависимости накопленного объема наносимого раствора от рудной массы во времени для четырех тестов выщелачивания;
- фиг. 3 отражает процентное содержание меди, извлеченной в тестах выщелачивания, упомянутых в связи с фиг. 2;
- на фиг. 4 представлены концентрации серной кислоты выщелачивающих растворов;
- на фиг. 5 - концентрации хлорид-ионов в выщелачивающих и стекающих растворах;
- на фиг. 6 - концентрации меди в выщелачивающем растворе во время этапа орошения и во время последующего стекания;
- фиг. 7 содержит графики величины извлечения меди как функции отношения накопленного объема наносимого раствора к массе руды для трех тестов выщелачивания;
- на фиг. 8 приведено извлечение меди в зависимости от времени периода выщелачивания;
- фиг. 9 показывает концентрацию меди в PLS и рафинате в зависимости от времени;
- фиг. 10 - пиковые переходные значения заряда электродов в зависимости от концентрации хлорид-ионов;
- фиг. 11 - толщину пленки раствора на поверхности частиц руды как функцию объема раствора в тестовой колонне;
- фиг. 12 - начальные и конечные измеренные значения восстановительного потенциала (Eh) в зависимости от толщины слоя раствора;
- фиг. 13 - скорость переноса кислорода как функцию площади поверхности соприкосновения раствора с воздухом и рабочего объема;
- на фиг. 14 изображена энергия, вырабатываемая из хлорита минерала, как функция подачи кислоты;
- фиг. 15 показывает температуры в тестовой колонне в зависимости от продолжительности и интенсивности орошения;
- на фиг. 16 - профиль температуры от верхней к нижней части колонны в циклах выщелачивания и промывки;
- на фиг. 17 - значения потенциала раствора рафината и PLS в зависимости от времени;
- на фиг. 18 - концентрация сульфата в рафинате и в PLS;
- на фиг. 19 - значения концентрации хлорид-ионов в PLS в течение этапа промывки;
- на фиг. 20 - парциальные и накопленные значения извлечения меди из халькопирита в зависимости от времени;
- на фиг. 21 - зависимости интенсивности аэрации от продолжительности этапов выщелачивания и орошения;
- на фиг. 22 изображены значения использования кислорода;
- на фиг. 23 представлены скорости извлечения меди;
- на фиг. 24 - скорости извлечения меди в зависимости от отношения раствор/руда;
- на фиг. 25 - скорости извлечения меди от времени;
- на фиг. 26 - средние дневные интенсивности;
- на фиг. 27 - концентрации меди в PLS и рафинате;
- на фиг. 28 - значения потенциала PLS и раствора рафината в PLS и рафинате в зависимости от времени;
- на фиг. 29 - значения концентрации кислоты в PLS и рафинате;
- на фиг. 30 - значения потребления чистой кислоты, достигнутые при концентрациях кислоты, показанных на фиг. 29;
- на фиг. 31 - профили показателя pH PLS и рафината;
- на фиг. 32 - значения извлечения меди, достигнутые во времени;
- на фиг. 33 - приблизительные плотности анодного тока, записанные при 0,7 В для электрода из халькопирита, подвергнутого воздействию различных pH;
- на фиг. 34 приведены концентрации меди в PLS, полученные во время этапа промывки. Также показаны полученные значения массы раствора в процентах, %;
- на фиг. 35 - концентрации меди в PLS, полученные во время этапа промывки в зависимости от отношения раствор/руда;
- на фиг. 36 представлены полученные значения извлечений меди в зависимости от увеличения концентраций хлорид-ионов, используемых в рафинате во время этапов орошения;
- фиг. 37 определяет константы скорости извлечения меди, рассчитанные на основе набора данных, представленных на фиг. 36;

на фиг. 38 изображены значения извлечения меди, оцененные по анализам кислорода из отходящих газов, и значения, измеренные по образцам раствора;

на фиг. 39 - значения извлечения меди в зависимости от периода выщелачивания для теста шестиметровой колонны, в котором применяется комбинация этапов выстаивания и этапов орошения и непрерывного орошения.

Описание предпочтительного варианта осуществления изобретения

На фиг. 1 представлена упрощенная динамическая технологическая схема способа согласно изобретению. В данном документе не описаны общие функциональные аспекты контура кучного выщелачивания, включающие в себя извлечение растворителем, электровосстановление, агломерацию, отсыпку и регенерацию руды.

Контур кучи охарактеризован тем, что руда в нем содержит в основном минерал халькопирит, который может быть смешан со вторичными минералами сульфида меди, например халькоцитом, ковеллитом, энаргитом и борнитом. Во-вторых, используют выщелачивающий раствор, имеющий высокое содержание хлорида (между 100 г/л Cl⁻ и 190 г/л Cl⁻). Описание не ограничено выщелачиванием руд, содержащих халькопирит, и аналогичный способ можно применять для трудноскрываемых оксидных минералов, например оксидам меди марганца ((Cu, Mn, Co, Ni, Ca, Zn, Fe)_x (O, OH)_x) и вторичных сульфидных минералов, например, халькозина, ковеллина, энаргита и борнита. Способ по настоящему изобретению можно также применять для выщелачивания медьсодержащих глинистых минералов (Cu_x(K, Fe, Mg)_x.Al_x.Six.(OH)_x), которые являются трудноскрываемыми при обычном кучном выщелачивании, применяемом для обработки оксидных руд и вторичных сульфидных руд.

Фиг. 1 иллюстрирует принцип регулирования раствора для сведения к минимуму потребления реагента, например хлорид-ионов, и поддержания концентрации меди на этапе нанесения раствора с целью достижения концентрации меди в растворе, приведенном в контакт с поверхностями халькопирита во время этапа выстаивания, выше 0,5 г/л.

Руду 10 агломерируют при помощи раствора 12 из резервуара 14 для наносимого раствора, и в процессе отсыпки 18 руды создается куча 16.

Вслед за формированием кучу 16 после агломерации подвергают этапу выстаивания, за которым следует непрерывное орошение или этапы многократного орошения и последующего выстаивания в пределах цикла кучного выщелачивания.

В данном примере куча 16 считается частью серии куч, созданных на разных стадиях работы в цикле кучного выщелачивания, называемых, последовательно, как 16D, 16C, 16B, 16A и т.д.

Раствор, наносимый на кучу 16A во время этапа орошения, забирают из резервуара 14 для наносимого раствора. Стекающий раствор 20 из кучи 16A, являющийся результатом этапа орошения, содержится в резервуаре 22 для продуктивного выщелачивающего раствора (резервуар PLS).

Внутренняя влага 26 из предыдущей кучи 16B стекает в резервуар 22 PLS после заключительного цикла орошения перед применением промывочного раствора 30.

Медь извлекают из раствора, содержащегося в резервуаре PLS, пропуская раствор или по меньшей мере часть раствора через экстракцию растворителем и электровосстановлением на этапе 32.

Часть раствора, содержащегося в резервуаре 22 PLS, направляют непосредственно в резервуар 14 для наносимого раствора.

Промывочный раствор 30, который применяется к предыдущей части 16C кучи, берут из резервуара 36 промывки. Промывочный раствор имеет концентрацию хлорид-ионов, меньшую чем 100 г/л, и готовится с водой, полученной с помощью процесса обратного осмоса, морской водой, водой из природного источника, или любой другой доступной технологической воды, или любой комбинации вышеизложенного.

Промывочный раствор 30 можно подкислять путем добавления серной кислоты 40, чтобы предотвратить осаждение меди во время этапа промывки. Первоначальный стекающий раствор 42, полученный в результате применения промывочного раствора 30 в части 16C кучи, собирается в резервуаре 22 PLS. Стекающий раствор 44, полученный в результате нанесения промывочного раствора 30 на предыдущую часть 16D кучи, собирается в промежуточном резервуаре 46 перед выполнением процесса 50 регенерации.

Добавление или доливку соли 52 выполняют в промежуточном резервуаре 46. Раствор из данного резервуара направляют непосредственно в резервуар 14 для наносимого раствора. Раствор 54, полученный в процессе извлечения 32 растворителем, может быть направлен в промежуточный резервуар 46 для поддержания баланса воды в контуре выщелачивания.

Типичную кучу 16A можно подвергать аэрации во время этапа выстаивания и этапа орошения с использованием системы 60 аэрации (показана условно), которая расположена в основании кучи над стекающим слоем. Интенсивность аэрации 0,01 Нм³/ч на тонну является типичной, но может быть в диапазоне от 0,002 до 0,05 Нм³/ч на тонну в зависимости от содержания сульфидного минерала.

Используемое в дальнейшем описании слово "соль" относится к данным, генерируемым в пределах параметров, которые описаны в данном документе.

На фиг. 2 представлена зависимость отношения накопленного объема наносимого раствора к массе руды (выраженное в $\text{м}^3/\text{т}$) от времени для четырех тестов выщелачивания, имеющих целью извлечение меди из дробленой руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)), содержащей 85% халькопирита с общим содержанием меди в руде 0,6 мас.%. Четыре набора данных включают в себя биовыщелачивание с пошаговым увеличением температуры, выщелачивание на основе ионов хлорида (обычный Cl) при температуре окружающей среды (25°C) (как описано в WO 2007/134343 A2) и два теста многократного выстаивания и выщелачивания на основе отверждения при температуре окружающей среды (25°C), проведенные в пределах параметров, описанных в данном документе, упоминаемых как соль Q1 и Q2. Окончательное отношение объема к массе руды для соли Q1 составляло менее 3 $\text{м}^3/\text{т}$. Оба Q1 и Q2 использовали 10-дневный цикл выстаивания с основным отличием, заключающемся в объеме выщелачивающего раствора, добавляемого во время цикла орошения. В наборы данных не вошли никакие циклы промывки.

Процентное содержание меди, извлеченной в тестах выщелачивания, показанных на фиг. 2, представлено на фиг. 3 в виде функции отношения аккумулярованного объема наносимого раствора к массе руды. Также показано пошаговое повышение температуры в тесте биовыщелачивания. Известно, что скорость извлечения меди из халькопирита усиливается при повышенной температуре - значительно выше 25°C . Таким образом, повышение скорости извлечения меди, достигнутое тестами с солями Q1 и Q2 при температуре 25°C , должно быть отмечено, как значительное улучшение, которое достигнуто за счет применения способа согласно изобретению. Тест Q1 с меньшим объемом наносимого раствора показал более высокую скорость извлечения меди, чем тест Q2, который превысил отношение верхнего предела объема наносимого раствора к массе руды, составляющее 3 $\text{м}^3/\text{т}$, как это установлено в данном документе.

Концентрации серной кислоты в растворах, наносимых на руду на этапах орошения с вышеупомянутыми солями Q1 и Q2, представлены на фиг. 4 (соль Q1 и Q2 Раф.).

Концентрации хлорид-ионов в растворе, наносимом на руду во время этапов орошения (соль Q1 и Q2 Раф.) и последующего стекания (соль Q1 и Q2 PLS) представлены на фиг. 5.

На фиг. 6 представлены концентрации меди в растворе, наносимом на руду во время этапов орошения (соль Q1 и Q2 Раф.) и последующего стекания (соль Q1 и Q2 PLS). Концентрации меди в стекающем растворе уменьшаются от начала каждого цикла орошения до окончания. Концентрации меди, полученные из начального стекающего раствора во время цикла орошения, представляют собой, в разумных пределах, концентрации меди, приведенной в контакт с поверхностью минерала халькопирита в конце цикла выстаивания. Соль Q1 с пониженным отношением раствора к руде показали повышенные значения концентрации меди в PLS после каждого этапа выстаивания.

На фиг. 7 представлена зависимость величины извлечения меди от отношения накопленного объема наносимого раствора к массе руды (выраженное в $\text{м}^3/\text{т}$) для трех тестов выщелачивания, имеющих целью извлечение меди из дробленой руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)), содержащей 90% халькопирита с общим содержанием меди 0,4 мас.%. Три набора данных включают в себя выщелачивание на основе хлорид-ионов (обычный Cl) при температуре окружающей среды (25°C) (как описано в WO 2007/134343 A2) и "многократное выстаивание и отверждение" на основе тестов выщелачивания при двух температурах окружающей среды (25°C), проведенных в пределах параметров, описанных в данном документе, называемых 10-дневным выстаиванием (длительность этапа выстаивания) и 0,5-дневным выстаиванием соли. Цикл промывки проводили при условиях 10-дневного выстаивания при отношении объема наносимого раствора к массе руды 2 $\text{м}^3/\text{т}$ на 145 день цикла выщелачивания, как показано на фиг. 8, на которой представлены зависимости извлечения меди для одних и тех же тестов от периода выщелачивания в днях.

Концентрации меди в PLS и рафинате во время цикла промывки показаны на фиг. 9. Эффективность промывки меди, превышающая 90%, была получена за 12 дней.

Электроды из халькопирита подвергали воздействию различных потенциалов разомкнутой цепи, создаваемых с помощью различных растворов, содержащих одинаковые концентрации меди и железа, но возрастающие концентрации хлорид-ионов. Затем к каждому электроду прикладывали потенциал в диапазоне и выводился пиковый скачок заряда, выраженный в $\text{мА}/\text{см}^2$ (и эквивалентный скорости растворения минерала), как функция концентрации хлорид-ионов (фиг. 10). Диапазон концентрации хлорид-ионов, установленный в данном документе между 100 и 190 г/л, считается допустимой концентрацией, чтобы достичь удовлетворительной скорости растворения халькопирита в условиях, описанных для способа по настоящему изобретению.

Множество фракций известного количества просеянной руды с крупностью от 1,2 до 6,4 мм смешивали и загружали в колонну с площадью, приблизительно равной площади поверхности руды. Колонну подвергали непрерывному нанесению раствора с интенсивностью, обычно используемой в промышленности. Кривая на фиг. 11 показывает увеличение рассчитанной толщины пленки раствора (мм) на частицах руды как функцию объема раствора, удерживаемого в колонне. Благодаря свойствам удерживания раствора руды в системах, связанных с кучным выщелачиванием, общепризнано, что увеличение отно-

шения объема раствора к массе руды в пределах одинакового периода выщелачивания может привести к повышенному удерживанию объема раствора, что, в свою очередь, может увеличить толщину слоя, окружающего частицы руды. Отношение объема раствора к массе руды может быть увеличено таким образом, что все пустоты между частицами руды могут быть заполнены раствором, достигая насыщения. Противоположное можно рассматривать при уменьшении отношения объема раствора к массе руды. Способ по настоящему изобретению, использующий периоды выстаивания, позволяет минимизировать отношение объема раствора к массе руды так, что слой раствора, окружающий частицы руды, также сводится к минимуму, тем самым повышая скорости переноса приведенных в контакт соединений, например, кислоты, кислорода, ионов окисного железа и ионов окисной меди к поверхности руды так, что скорости растворения минералов увеличиваются.

Было получено четыре отдельных набора данных окисления меди(I), каждый при увеличенном объеме подкисленного раствора, содержащего фиксированную начальную концентрацию меди(I) и 150 г/л хлорид-ионов, добавленного в большой плоский лоток с известной площадью поверхности. Большой объем в каждом тесте соответствует увеличению толщины слоя раствора между 1,5 и 4,5 мм. Тесты на окисление проводили при температуре 20°C и давлении в системе в 1 атм. Потенциал раствора измеряли с течением времени как показатель окисления меди. Время окисления (1,5 ч) было ограничено таким образом, что потенциал раствора оставался в пределах от 500 до 580 мВ по SHE (стандартный водородный электрод). Начальные и заключительные результаты измерения восстановительного потенциала (Eh) представлены на фиг. 12. Также показаны скорости окисления меди в массе с течением времени. Они оставались неизменными с увеличением объема или толщины поверхности, в то время как окончательный потенциал раствора уменьшился. Данные скорости окисления меди использовали для расчета скорости переноса кислорода как функции площади поверхности раствор/воздух (кг/день на м²) и рабочего объема (кг/день на м³) (фиг. 13). Количество или масса окисленной меди в конкретной системе была ограничена скоростью переноса кислорода. Снижение скорости волюметрического переноса кислорода практически вызвало снижение отношения Cu(II)/Cu(I) при увеличенном объеме или толщине слоя, что привело к более медленному увеличению потенциала раствора.

Возможность генерации тепла рудой, содержащей хлорит минерала (90% халькопирита, 0,3 мас.% CuT и размером 80% частиц, проходящих через сито 3,81 см (1 1/2 дюйма)) оценивали для условий, определенных в данном документе. Следующие цифры соответствуют данным, полученным в устройстве для моделирования кучного выщелачивания типа, описанного в WO 2005/061741. Руду, загруженную в колонну или устройство для моделирования, подвергали многократным этапам орошения (10 дней) и выстаивания (15 дней) с общим отношением объема раствора к массе руды в цикле выщелачивания ниже 0,6 м³/т. Выщелачивающий раствор, используемый во время циклов орошения, содержал 100 г/л серной кислоты, 150 г/л хлорид-ионов, 1 г/л растворимого железа и 5 г/л меди(II). Энергию (Вт на м³ руды), сгенерированную из хлоритового минерала в течение циклов орошения, рассчитывали с использованием скорости растворения магнезии и наносили на график как функцию подачи кислоты в килограммах на тонну руды (фиг. 14). Промывочный цикл с высоким содержанием кислоты (100 г/л H₂SO₄ в промывочном растворе) был применен после 85-го дня.

Средние, максимальные и значения температуры в верхней части части, полученные в колонне, представлены на фиг. 15 и нанесены на график вместе с интенсивностью орошения. Очевидно, что повышение температуры было получено только во время цикла орошения и является функцией подачи кислоты (фиг. 14). На фиг. 16 показаны профили температуры от верхней части колонны до нижней части на протяжении циклов выщелачивания и промывки. Тепло в основном сохранялось в середине колонны и применялась постоянная интенсивность аэрации 0,03 Нм³/ч на тонну руды.

Значения потенциала раствора рафината и PLS показаны на фиг. 17.

При различной концентрации сульфата в рафинате и PLS очевидно выпадение сульфатного осадка, которое особенно значительно во время этапов выстаивания, как видно из pH стекающего раствора, превышающего pH 1,5 (фиг. 18). Высокая концентрация кислоты в промывочном растворе (такая же, как в рафинате) оказала нежелательный эффект растворимости осажденных соединений сульфатов, что можно видеть из значительного превышения концентрации сульфата PLS над концентрацией сульфата промывочного раствора (фиг. 18). Поэтому в данном документе предусмотрено, что промывочный раствор может содержать меньше серной кислоты, чем раствор, наносимый на руду во время циклов орошения (рафинат), чтобы регулировать pH таким образом, что осадок сульфата не растворяется.

Использованный промывочный раствор содержал хлорид-ионы в объеме менее 1 г/л. Значения концентрации хлорид-ионов в PLS во время этапа промывки показаны на фиг. 19. Эффективность промывки хлорид-ионов, превышающая 90%, была получена приблизительно за 30 дней.

Величины парциального и накопленного извлечения меди из руды, содержащей халькопирит, представлены на фиг. 20; они превышают 60% за 120 дней, включая цикл промывки (с 85 по 120 день). Из-за большого количества медного остатка, образованного в слое руды на этапах орошения и выстаивания, цикл промывки считается критическим при извлечении меди и, как это установлено в данном документе, для лучшей производительности должен быть завершен в течение 50 дней, но не ограничен данным периодом.

Потребность в кислороде для описанной в данном документе концепции оценивали в системах выщелачивания с крупноразмерными колоннами, используя анализы кислорода на входе и выходе на дробленой руде (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)), содержащей 75% халькопирита и 25% вторичных сульфидных минералов с высоким общим содержанием меди в руде, равным 0,8 мас.%. При тестах выщелачивания в колоннах поддерживали постоянную температуру руды 25°C. Руду агломерировали и загружали, после чего следовал этап выстаивания в течение 48 дней и последующие этапы 10-дневного орошения и 15-дневного выстаивания. В двух тестах колонн во время данных этапов выстаивания и орошения применяли низкую ($0,002 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну) и высокую ($0,05 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну) интенсивность аэрации (фиг. 21).

Величины использования кислорода для окисления сульфидов в двух системах выражены в виде ежедневной (парциальной) процентной разницы между входящим и выходящим кислородом на фиг. 22. В условиях неинтенсивной аэрации существовал недостаток кислорода (использование $>90\%$) и это проявлялось в пониженной скорости извлечения меди из сульфидных минералов по сравнению с условиями интенсивной аэрации. На фиг. 23 показаны скорости извлечения меди с момента начала первого этапа орошения после первого этапа выстаивания в течение 45 дней. Был также выполнен тест выщелачивания в колонне, работающей в атмосфере азота, который показал значительно более низкую скорость извлечения меди, чем в условиях неинтенсивной аэрации. Условие интенсивной аэрации продемонстрировало неинтенсивное использование кислорода, составляющего примерно 5% в течение времени работы. Интенсивности аэрации, поддерживающие от 25 до 50% использования кислорода, можно рассматривать в качестве наилучшего применения для коммерческого кучного выщелачивания. Интенсивность аэрации $0,01 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну, таким образом, можно считать достаточной для данной конкретной руды в описанных условиях.

На фиг. 24 представлено отношение накопленного объема нанесения раствора к массе руды (выраженное в $\text{м}^3/\text{т}$) в течение времени для испытаний выщелачивания в трех колоннах высотой шесть метров, имеющих целью извлечение меди (%) из трех различных образцов дробленной руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)), содержащей более 88% халькопирита (остальная медь присутствовала в виде вторичных сульфидных минералов) с общим содержанием меди между 0,45-0,65 мас.%. Результаты извлечения меди, достигнутые с течением времени для тестов трех колонн, показаны на фиг. 25. Образцы руды, загруженной в колонны, пропитывались концентрированной кислотой и раствором, содержащим 150 г/л хлорид-ионов, за которым следует этап выстаивания в течение 50 дней для каждого теста колонны. Тестирования колонн выполнялись при постоянной температуре 25°C после агломерации. Если иное не оговорено, тесты во всех примерах, описанных ниже, проводились при 25°C после агломерации. После первого этапа выстаивания в течение 50 дней, использовали многократные этапы орошения (10 ч каждый) и многократные чередующиеся этапы выстаивания (14 ч каждый) для каждого теста колонны (извлечение меди отражено после дня 0 на фиг. 25). Один этап выстаивания следовал за одним этапом орошения. Во время этапов орошения для каждого теста в колонне интенсивность расхода раствора поддерживали на уровне 6 литров в час на квадратный метр поверхности руды (6 л/ч на м^2). Оросительный раствор ("рафинат"), использованный в процессе этапов орошения, содержал приблизительно 150 г/л хлорид-ионов, приготовленных из хлорида натрия, и около 20 г/л серной кислоты. Среднедневные значения удельного расхода раствора показаны на фиг. 26, начиная непосредственно с момента загрузки колонны. Колонны подвергали аэрации $0,01 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ на тонну на всех вышеупомянутых этапах выстаивания и орошения. Циклы промывки не были включены в наборы данных. Концентрации меди в рафинате и PLS в процессе вышеупомянутых тестов колонн показаны на фиг. 27. Значения потенциала раствора (в зависимости от стандартного водородного электрода) в рафинате и PLS в процессе вышеупомянутых тестов колонн показаны на фиг. 28.

Потребление кислоты кислотопоглощающими нерудными минералами может быть сведено к минимуму за счет использования меньшего количества кислоты в рафинате, используемом на этапе(ах) орошения. Для теста выщелачивания в шестиметровую колонну был загружен образец дробленной руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)), содержащей свыше 90% халькопирита и 0,37 мас.% общего содержания меди. После агломерации при помощи 8 кг серной кислоты на тонну руды и раствора рафината, содержащего 150 г/л хлорид-ионов, был применен 40-дневный этап выстаивания. Затем применяли многократные этапы орошения (10 ч каждый) и чередующиеся этапы выстаивания (14 ч каждый). Во время этапов орошения, в течение первых 20 дней использовали рафинат, содержащий приблизительно 20 г/л кислоты и 150 г/л хлорид-ионов. В остальной части этапов орошения использовали рафинат с пониженным содержанием кислоты, содержащий 5 г/л серной кислоты и 150 г/л

хлорид-ионов (фиг. 29). Потребление чистой кислоты в кг на тонну руды, профили pH и значения извлечения меди показаны на фиг. 30, 31 и 32 соответственно.

Халькопиритовые электроды выдерживали в течение 3 мин в деаэрированном 5M NaCl растворе с pH 0, 1, 2 и 3 (при 25°C). После выдержки записывали анодные вольтамперограммы с разверткой между 0,4 и 1 В при 1 мВ/с. Приблизительные плотности анодного тока, записанные при 0,7 В для каждого электрода, подвергнутого воздействию различных показателей pH, представлены на фиг. 33. На ней показано, что анодная реакция минерала в вышеуказанных условиях увеличилась как функция увеличения pH, что указывает на увеличение скорости растворения при увеличении pH раствора.

Тест на выщелачивание в колонне высотой десять метров выполняли на образце дробленой руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,59 см (5/8 дюйма)) в соответствии с условиями, описанными в данном документе. После этапов орошения и выстаивания излишкам раствора обеспечили возможность стекания из системы в течение 15 дней (без орошения). Через 15 дней стекания был выполнен этап промывки для извлечения растворимой меди, оставшейся в колонне. Промывочный раствор представлял собой подкисленную воду, содержащую 20 г/л серной кислоты. Систему подвергали орошению с интенсивностью нанесения раствора 6 литров в час на квадратный метр в течение 5 ч в день. Система выстаивалась в течение 19 ч в день. Концентрации меди для периода 50 дней в PLS (в том числе меди на этапе промывки) представлены на фиг. 34. Количество накопленного PLS из системы выщелачивания также представлено на фиг. 34 как зависимость веса в % (рассчитанного по плотности раствора) от массы сухой руды, загруженной в колонну выщелачивания. Накопленный объем PLS на тонну загруженной руды и концентрации меди представлены на фиг. 35.

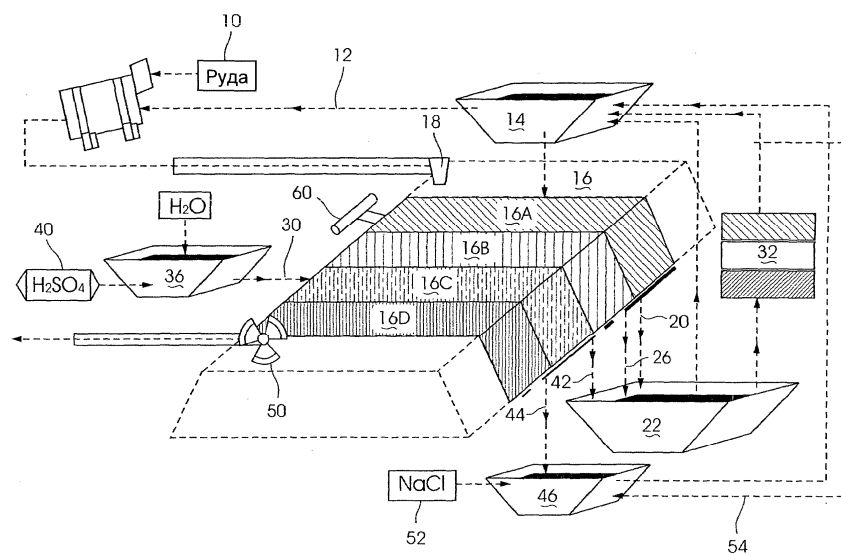
Четыре теста выщелачивания в колоннах проводили на образцах дробленой руды (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)) трудноскрываемого 98% халькопирита (0,45 мас.% Cu). Образцы агломерировали с использованием концентрированной серной кислоты и растворов, содержащих 80, 100, 130 и 150 г/л хлорид-ионов. Для всех четырех тестов выщелачивания в течение 45 дней выполняли этап первоначального выстаивания, за которым следуют многократные этапы орошения (10 дней) и чередующиеся этапы выстаивания (10 дней). Во время этапов орошения для нанесения раствора использовали рафинат, содержащий соответственно 80, 100, 130 и 150 г/л хлорид-ионов. После агломерации колонны подвергали аэрации. Результат извлечения меди, полученный для каждой концентрации хлорида в зависимости от времени, представлен на фиг. 36. Для каждого состояния хлорида на основе общих аппроксимированных параметров с использованием обобщенной формулы скорости выщелачивания колонны были получены константы скорости (фиг. 37).

Сульфидную медную руду (1 мас.%) подвергали тесту выщелачивания в колонне высотой шесть метров, эксплуатируемой в условиях, описанных в данном документе. После агломерации с использованием концентрированной серной кислоты и рафината, содержащего 130 г/л хлорид-ионов, выполняли 30-дневный этап начального выстаивания и систему аэрировали. Во время данного начального этапа выстаивания измерения концентрации кислорода проводили на входящем воздухе (в нижней части колонны) и на выходящем воздухе (в верхней части). Величина извлечения меди во время данного начального этапа выстаивания, оцененная (фиг. 38) с использованием данных по кислороду, составила через 30 дней примерно 45%. В случаях, например, представленных на фиг. 38, в которых разумные количества меди выщелачивают в течение начального периода выстаивания, для извлечения меди можно использовать непрерывное орошение (без дополнительного выстаивания) с более коротким периодом времени удерживания раствора. Данный способ может сократить продолжительность цикла выщелачивания. Извлечение меди (окисление сульфида) может продолжаться в течение данного единственного этапа орошения, как представлено на фиг. 38. Отношение раствор/руда может оставаться менее 3 м³ на тонну руды в течение полного цикла выщелачивания.

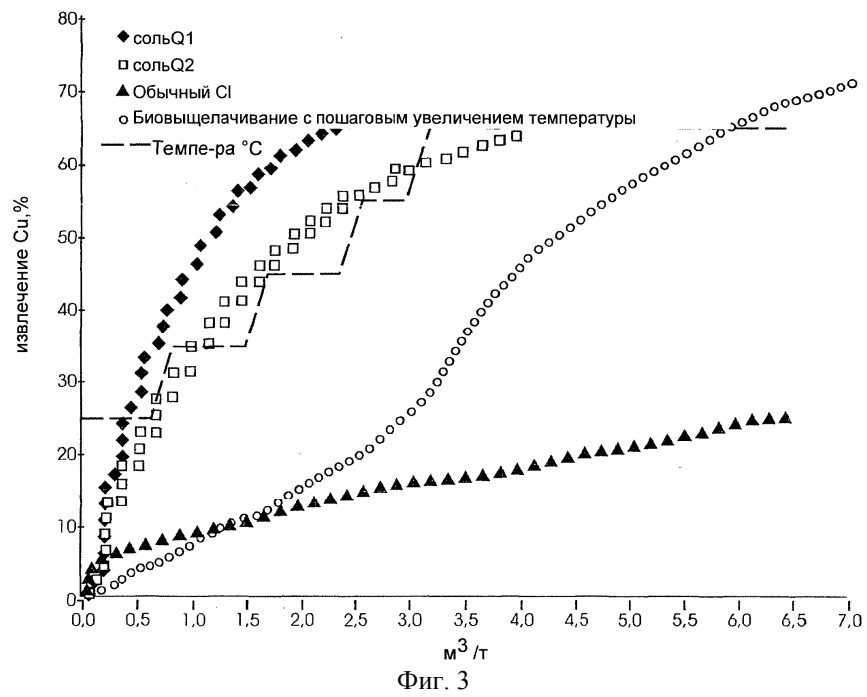
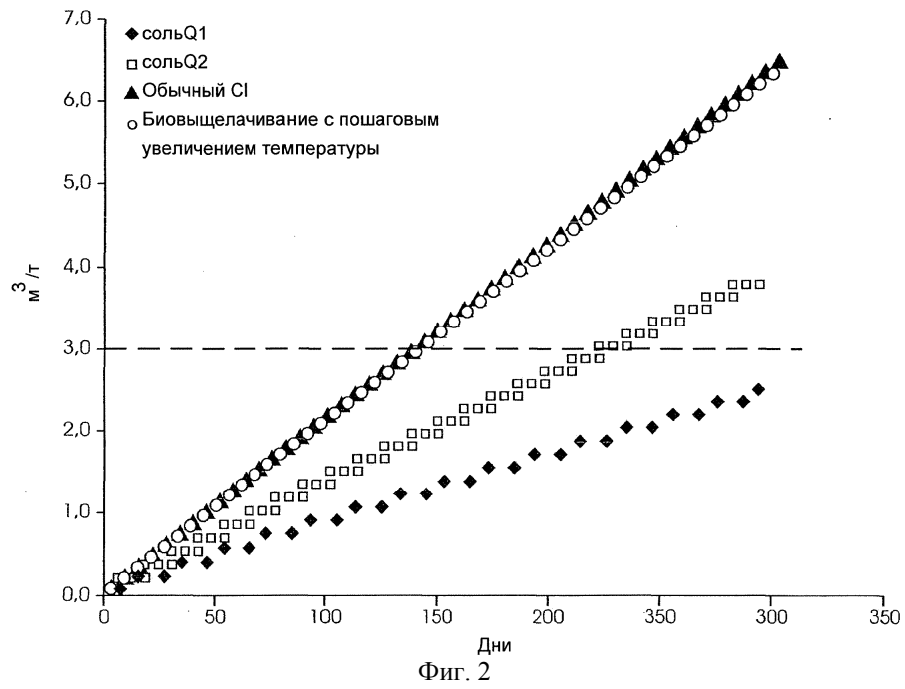
Дробленую руду (80% которой проходит через сито с отверстиями 1,27 см (1/2 дюйма)) халькопирита (95%, 0,36 мас.% Cu) подвергали тесту выщелачивания в шестиметровой колонне, эксплуатируемой в условиях, описанных в данном документе. После агломерации с использованием концентрированной серной кислоты и рафината, содержащего 150 г/л хлорид-ионов, применяли начальный этап выстаивания в течение 47 дней. Систему подвергали аэрации в течение всего времени работы колонны. После начального периода выстаивания выполняли многократные этапы орошения (10 ч во включенном состоянии при 6 л/ч на м²) и многократные чередующиеся этапы выстаивания (14 ч каждый) в течение 100 дней. Через 100 дней технологию, включающую в себя этапы орошения и выстаивания, заменили непрерывным (24 ч во включенном состоянии) орошением 6 л/ч на м² в течение 30 дней. Воздействие данного изменения технологии представлено на кривой извлечения меди, показанной на фиг. 39. В течение следующих 20 дней та же вышеупомянутая технология, включающая в себя этапы выстаивания/орошения, была возобновлена и отмечено воздействие на извлечение меди (фиг. 39). На 158 день в колонне начата процедура стекания в течение 15 дней (без нанесения раствора). После 15 дней стекания была вновь реализована вышеупомянутая методика, включающая в себя этапы выстаивания/орошения, и отмечено влияние на извлечение меди. Важно отметить, что во всех изменениях в технологии работы кислотность поддерживали так, что pH PLS варьировалось лишь незначительно от приблизительно pH 1,5 до 1,7.

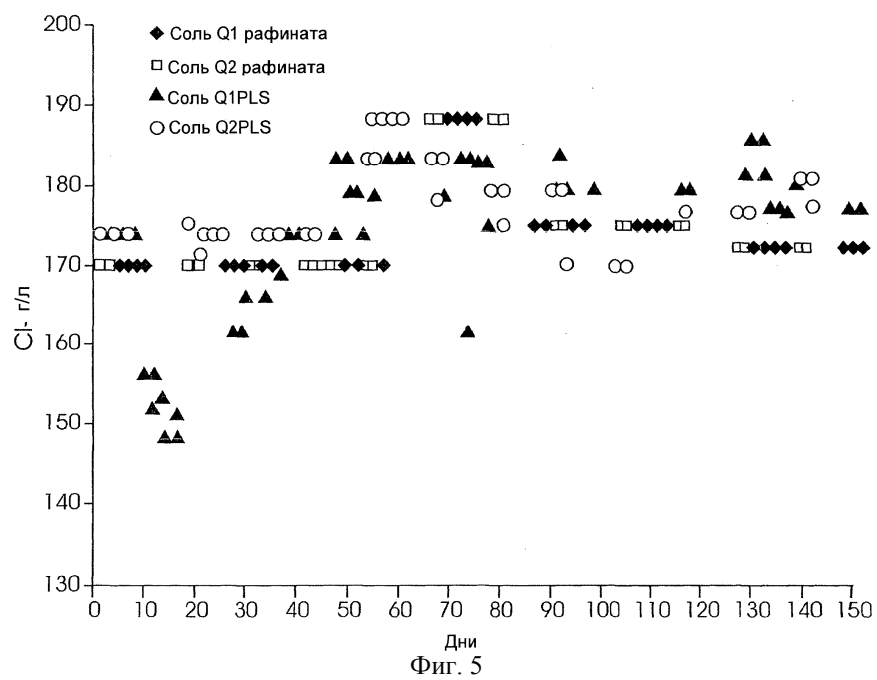
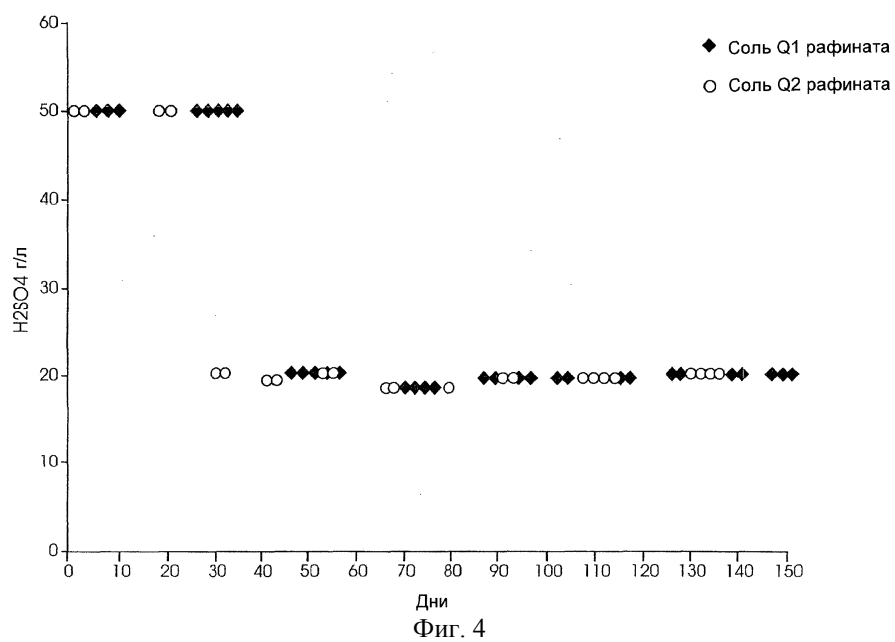
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

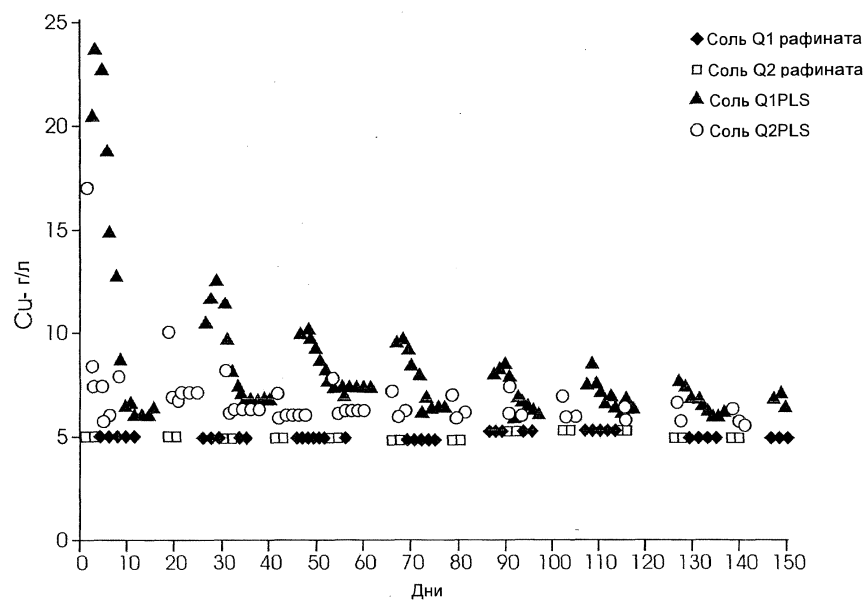
1. Гидрометаллургический способ выщелачивания меди из руды, включающий:
 - (а) агломерацию руды с выщелачивающим раствором и формирование кучи из агломерированной руды;
 - (b) осуществление этапа выстаивания сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий по меньшей мере 0,5 г/л растворимой меди, находится в контакте с рудой, причем этап выстаивания имеет продолжительность от 20 ч до 50 дней; и
 - (с) осуществление этапа орошения сформированной кучи, во время которого выщелачивающий раствор, содержащий от 100 до 190 г/л хлорид-ионов, наносят на руду.
2. Способ по п.1, в котором во время этапа орошения концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе составляет от 4 до 100 г/л.
3. Способ по п.1 или 2, в котором во время или после этапа орошения из раствора, стекающего из кучи, извлекают медь посредством проведения этапа экстракции растворителем и этапа электровосстановления по меньшей мере части указанного раствора.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором за этапом орошения следует множество дополнительных этапов выстаивания и множество дополнительных этапов орошения, причем за каждым дополнительным этапом выстаивания следует соответствующий дополнительный этап орошения.
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором на этапе выстаивания концентрация хлорид-ионов в выщелачивающем растворе, контактирующем с рудой, составляет от 100 до 190 г/л.
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором для улучшения растворения руды во время этапа выстаивания выщелачивающий раствор имеет значение показателя pH менее pH 3,5.
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором для улучшения растворения руды кучу подвергают аэрации во время этапа выстаивания.
8. Способ по любому из пп.1-7, в котором во время этапа орошения кучу орошают с применением сети, расположенной на поверхности кучи или внутри кучи.
9. Способ по п.8, в котором сеть конструируют или эксплуатируют так, что выщелачивающий раствор наносят только на выбранный участок кучи.
10. Способ по любому из пп.1-9, в котором для улучшения растворения руды во время этапа орошения выщелачивающий раствор наносят на кучу с интенсивностью, меньшей чем 3 м³/т руды.
11. Способ по любому из пп.1-10, в котором для улучшения растворения руды кучу подвергают аэрации во время этапа орошения.
12. Способ по любому из пп.1-11, в котором руда содержит по меньшей мере одно из следующих: халькопирит; трудновскрываемые минералы оксида меди; халькозин; борнит; энаргит; ковеллин; и медь-содержащие глинистые минералы.
13. Способ по любому из пп.1-12, в котором после этапа орошения проводят этап промывки для извлечения растворимой меди и хлорида из кучи.
14. Способ по п.13, в котором этап промывки длится в течение периода, составляющего менее 50 дней.
15. Способ по любому из пп.1-14, в котором руда представляет собой халькопирит.



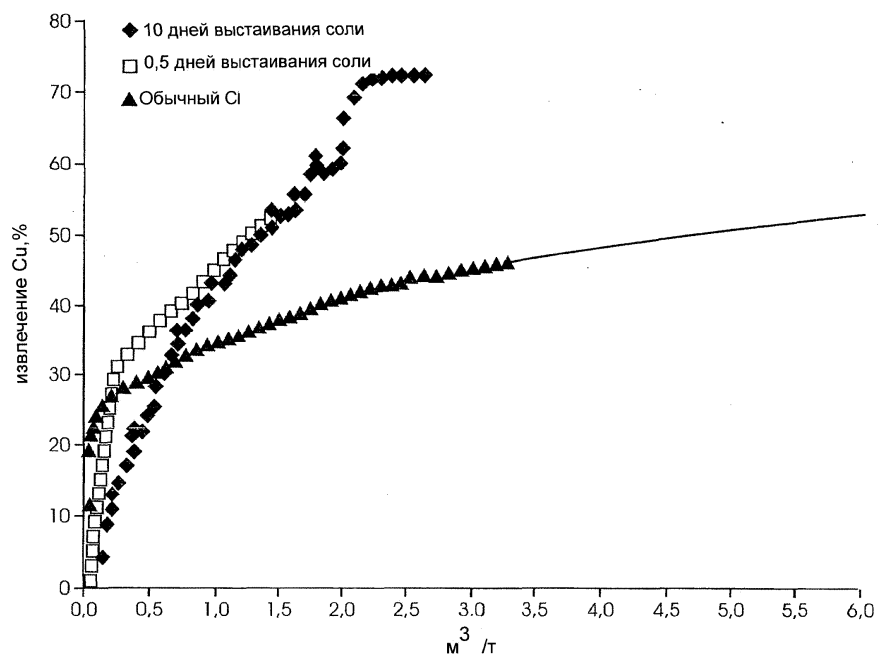
Фиг. 1



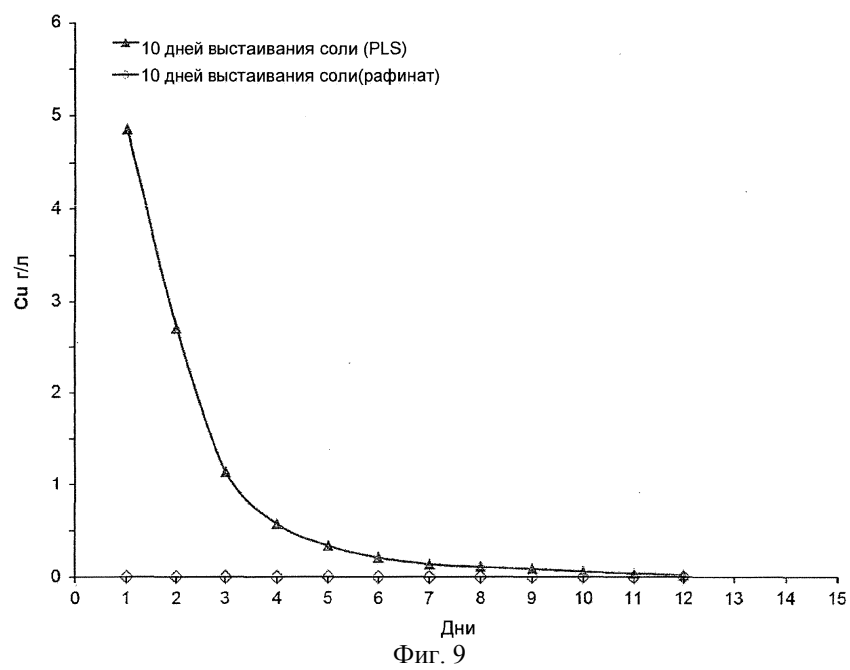
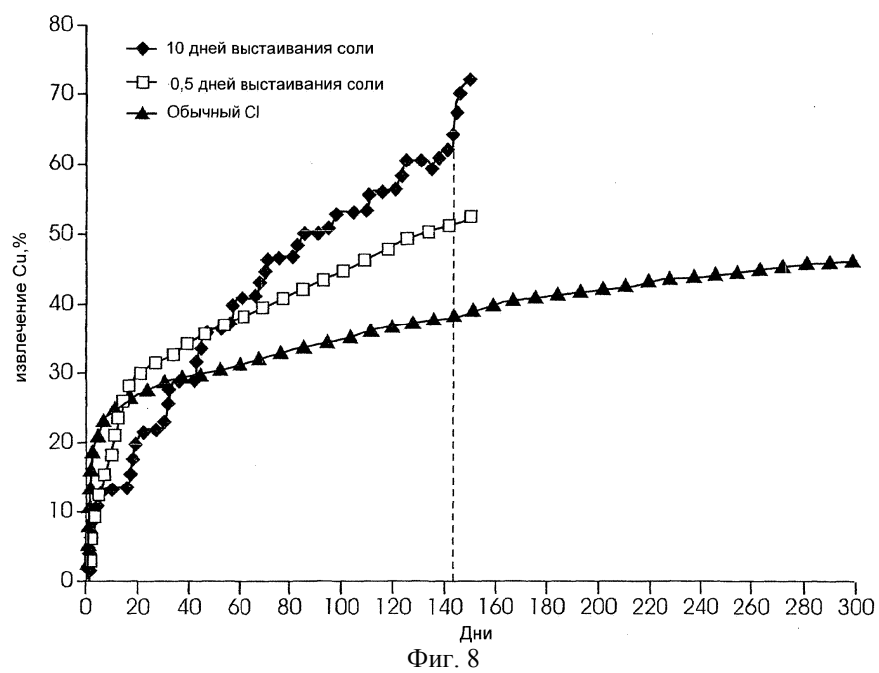


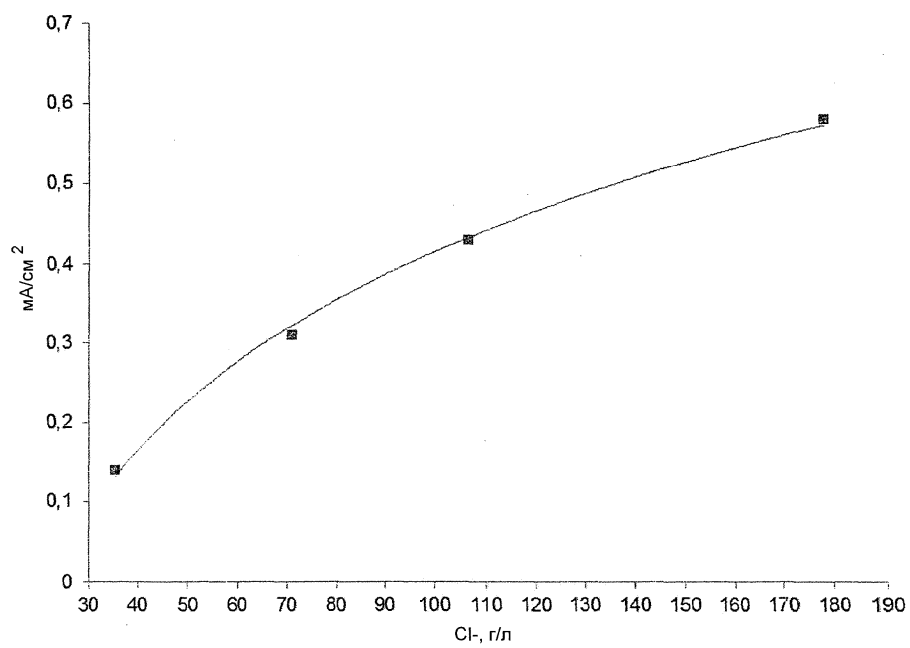


Фиг. 6

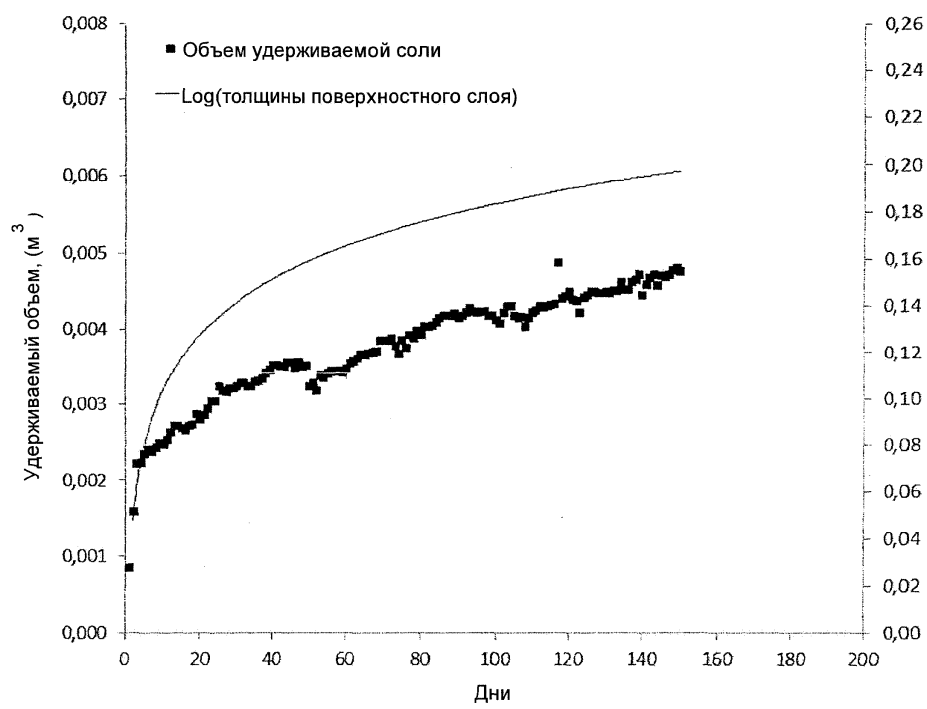


Фиг. 7

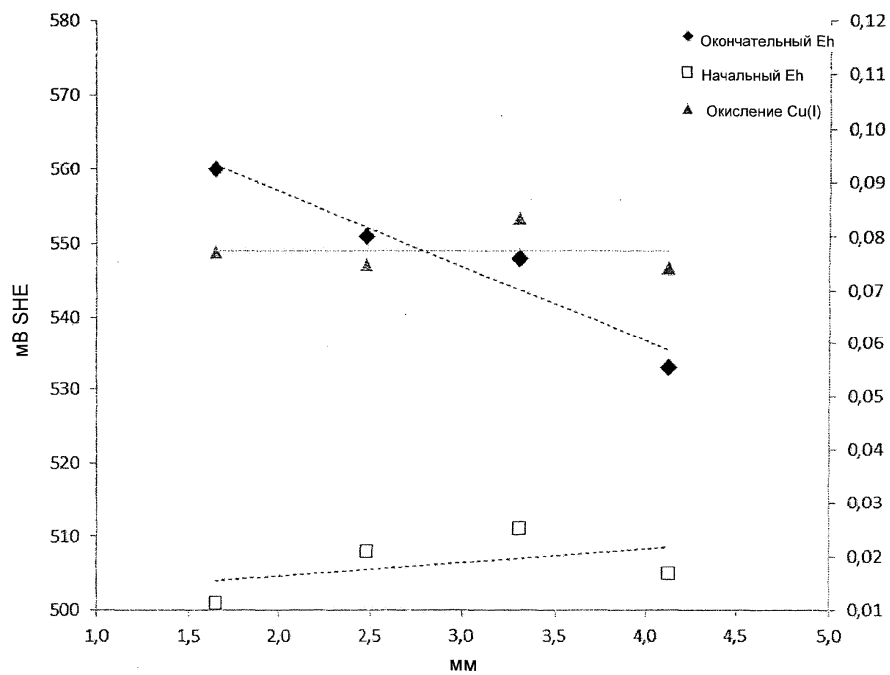




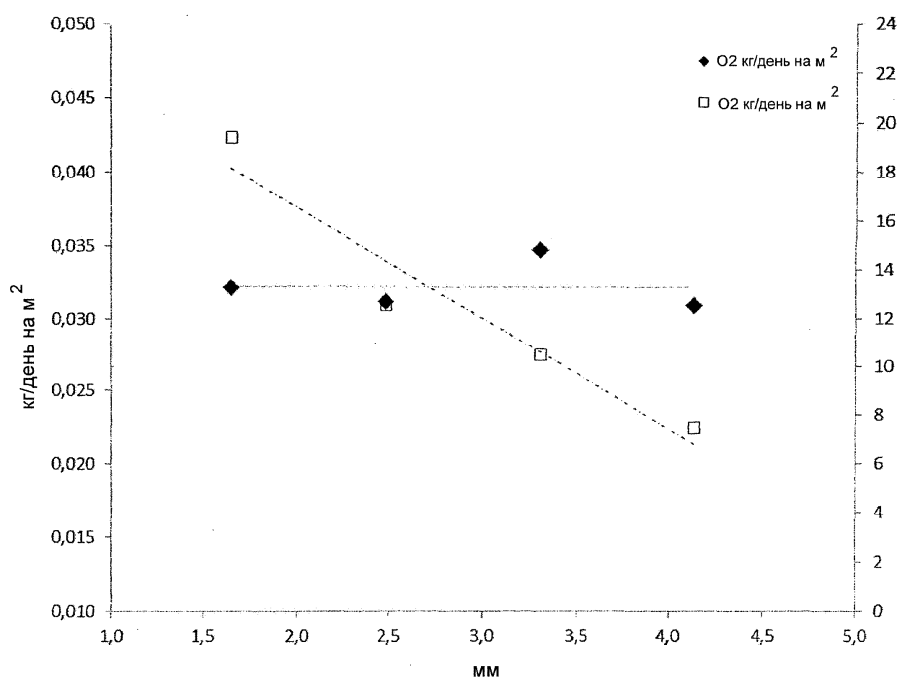
Фиг. 10



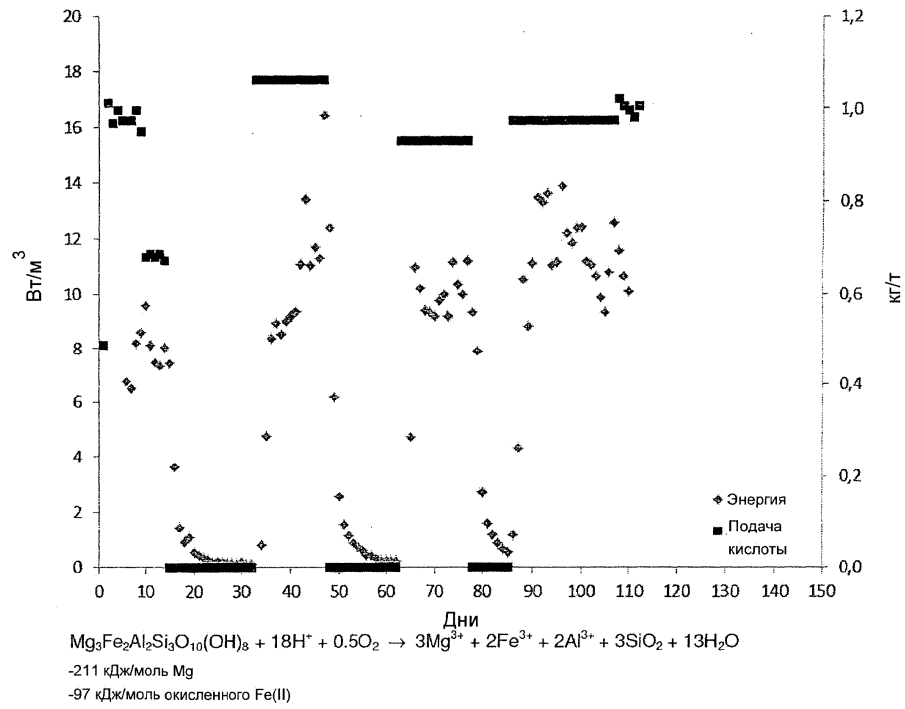
Фиг. 11



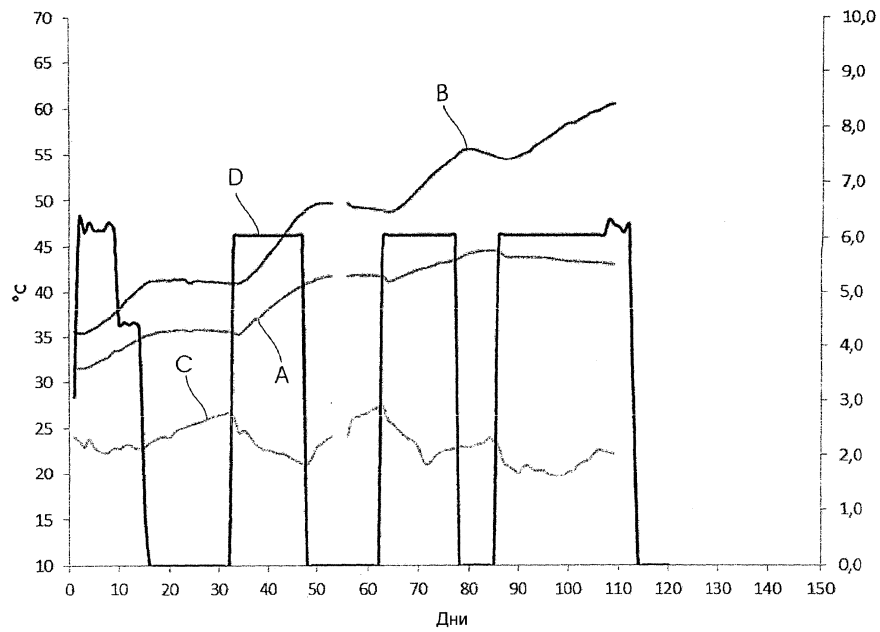
Фиг. 12



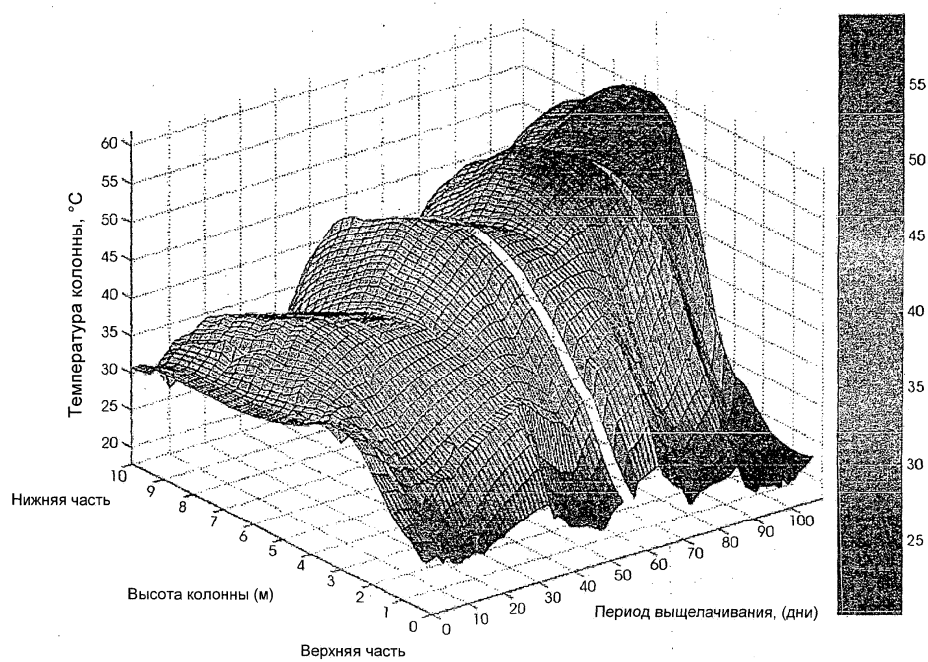
Фиг. 13



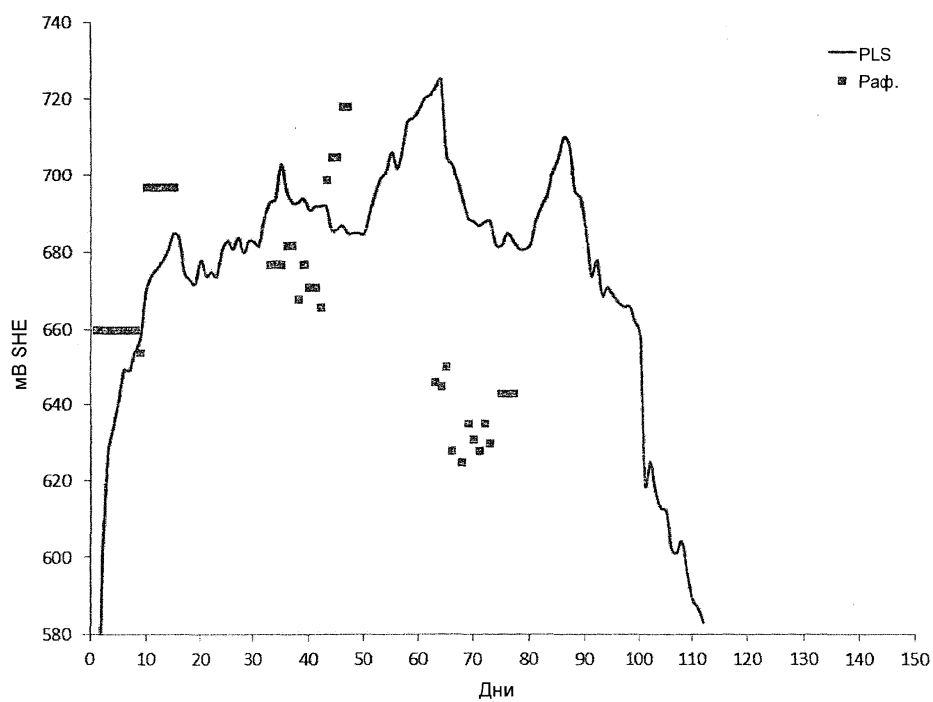
Фиг. 14



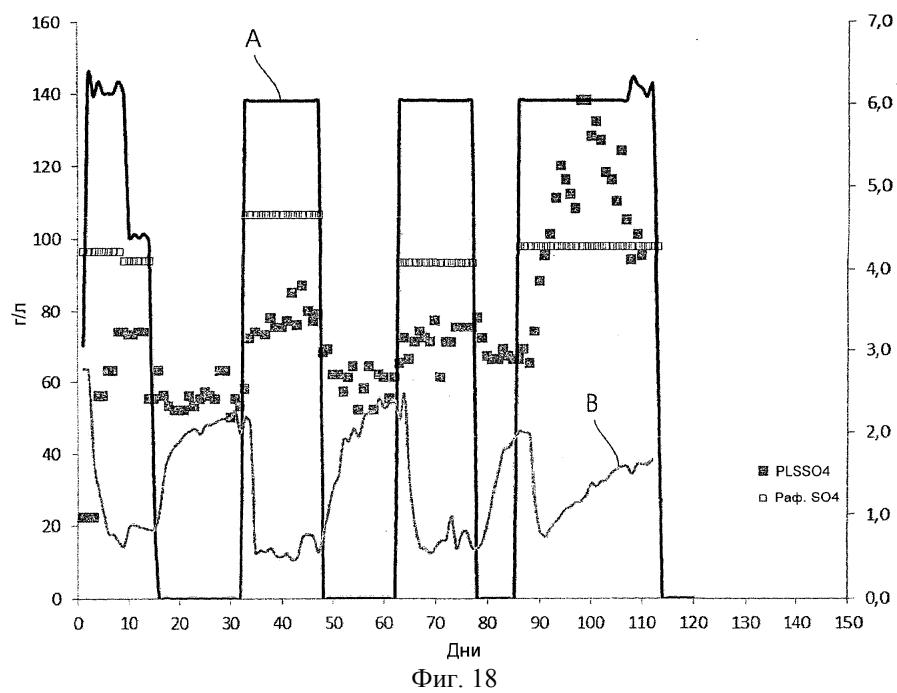
Фиг. 15



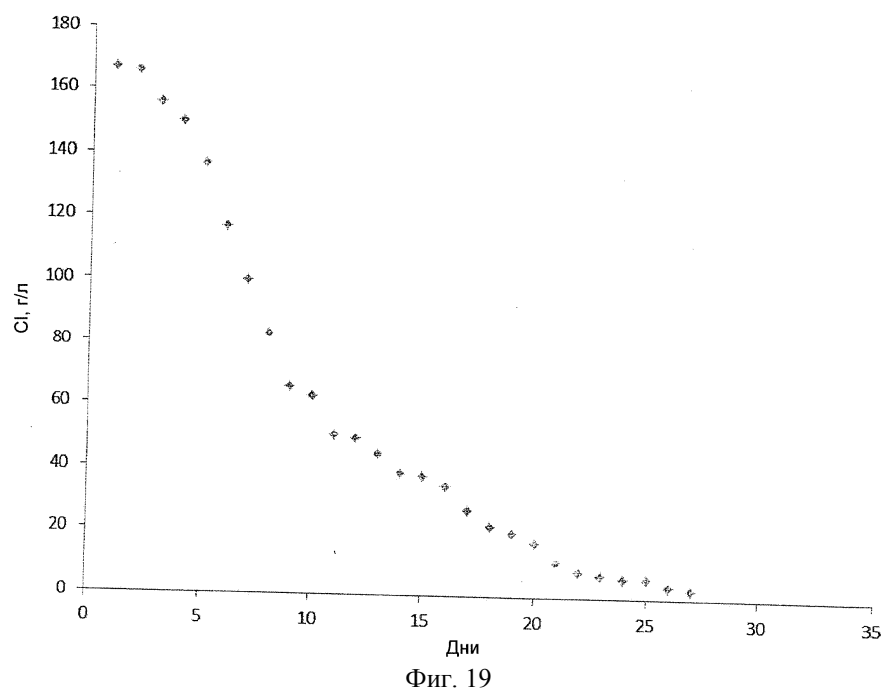
Фиг. 16



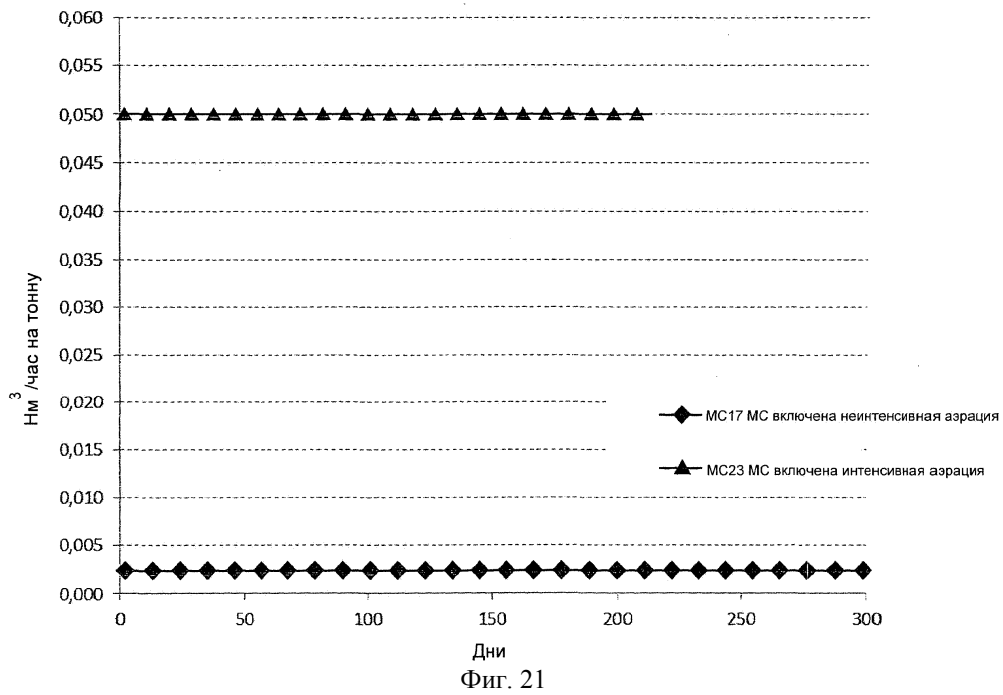
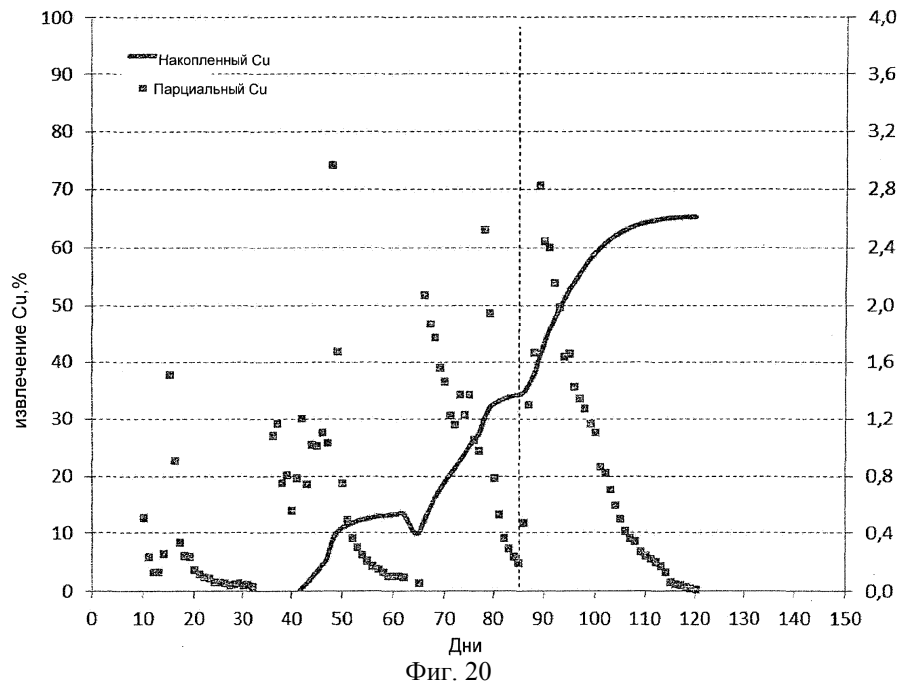
Фиг. 17

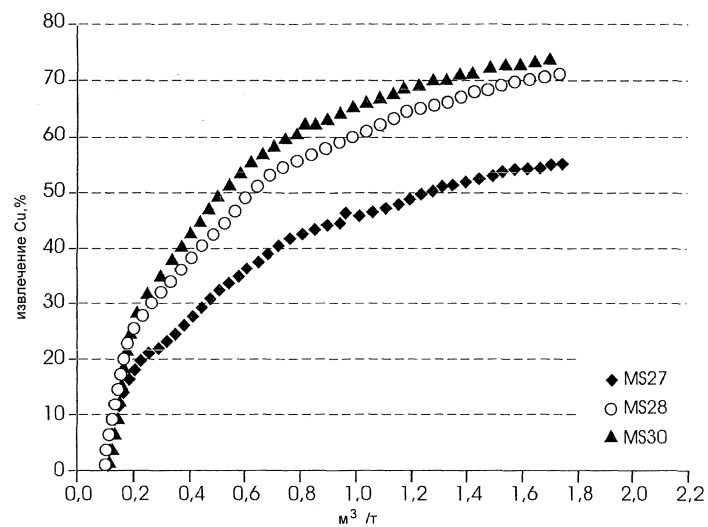
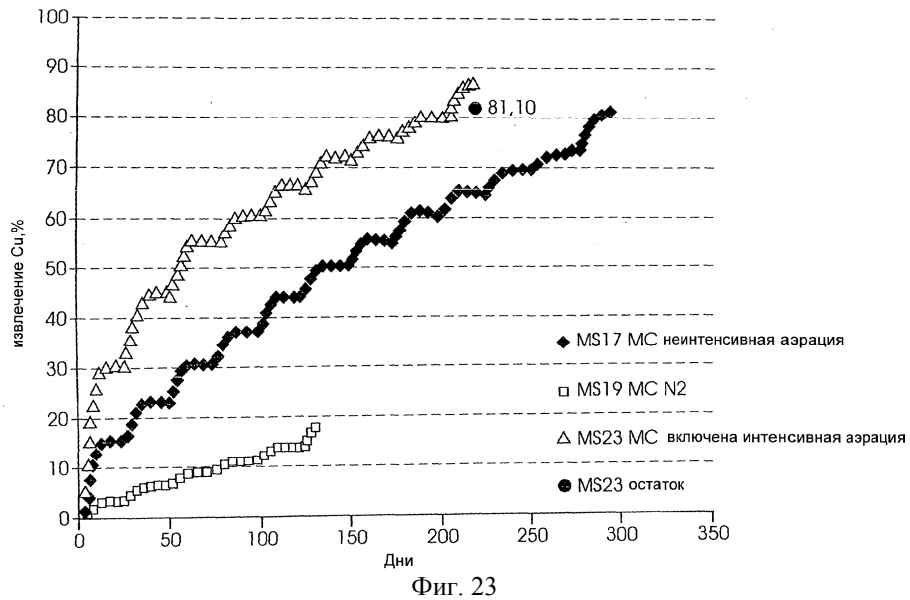
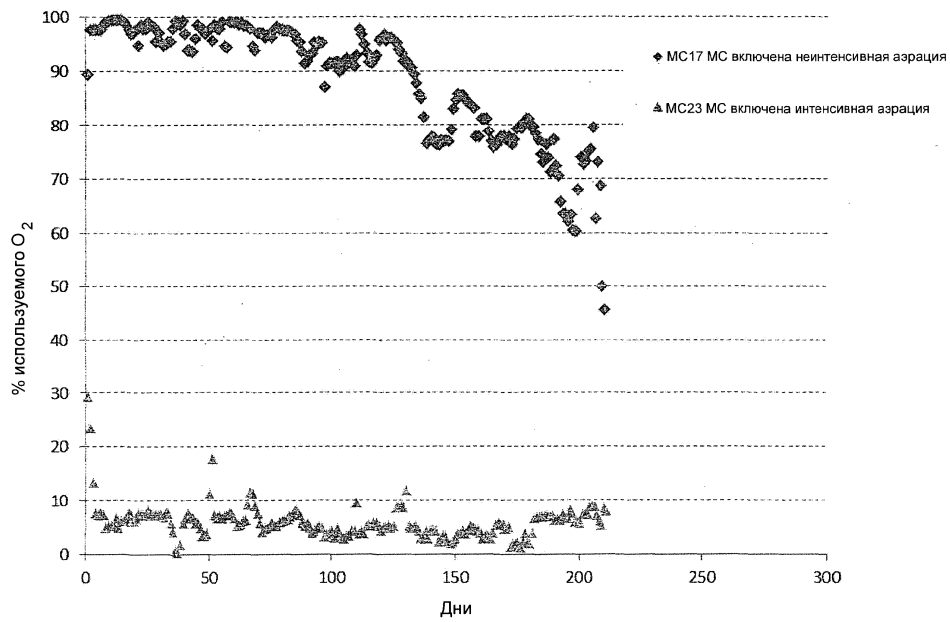


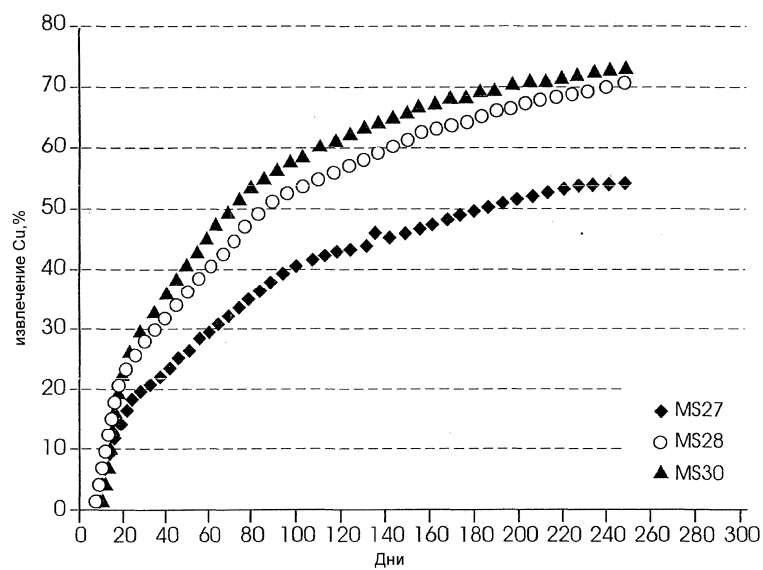
Фиг. 18



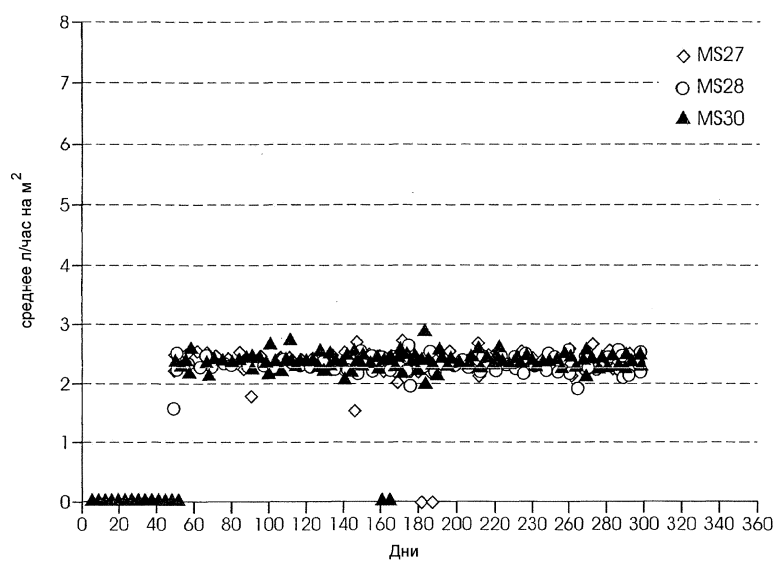
Фиг. 19



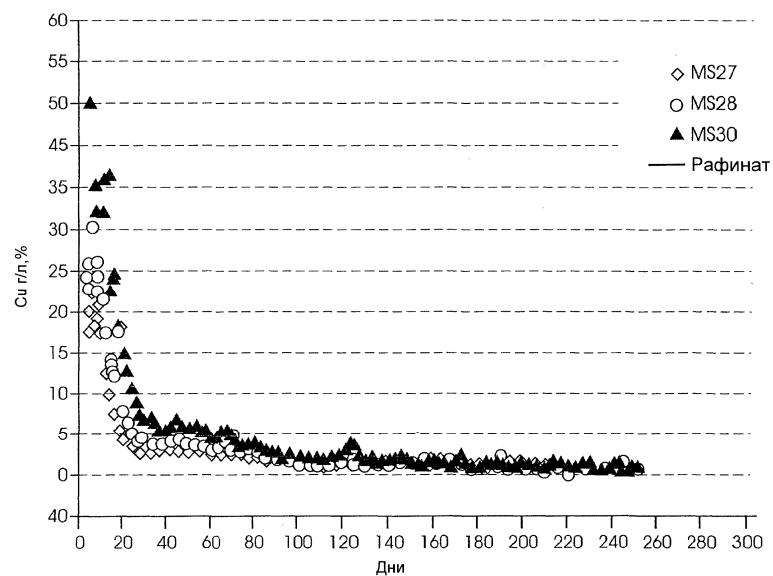




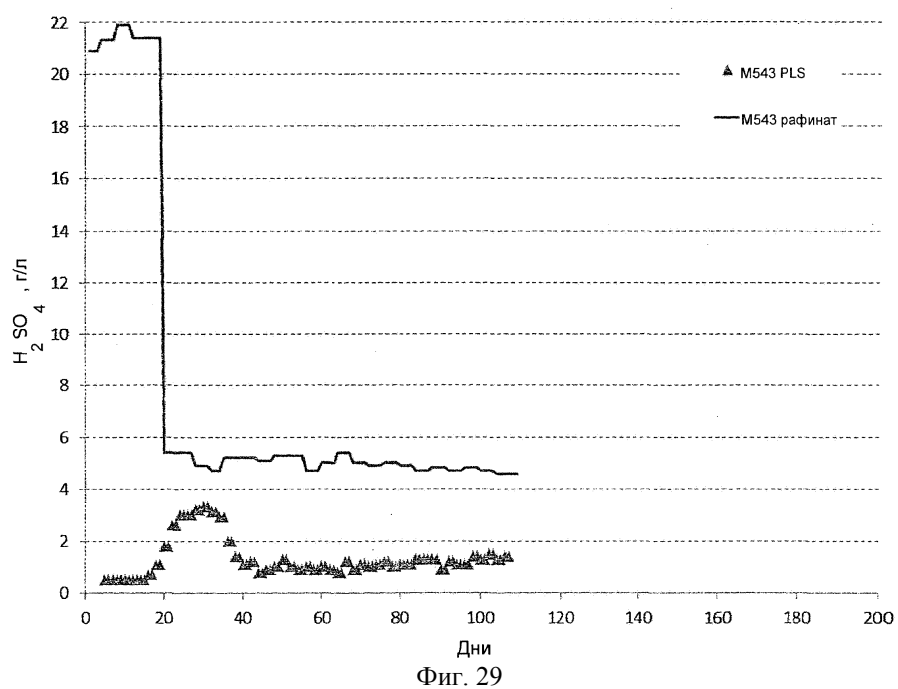
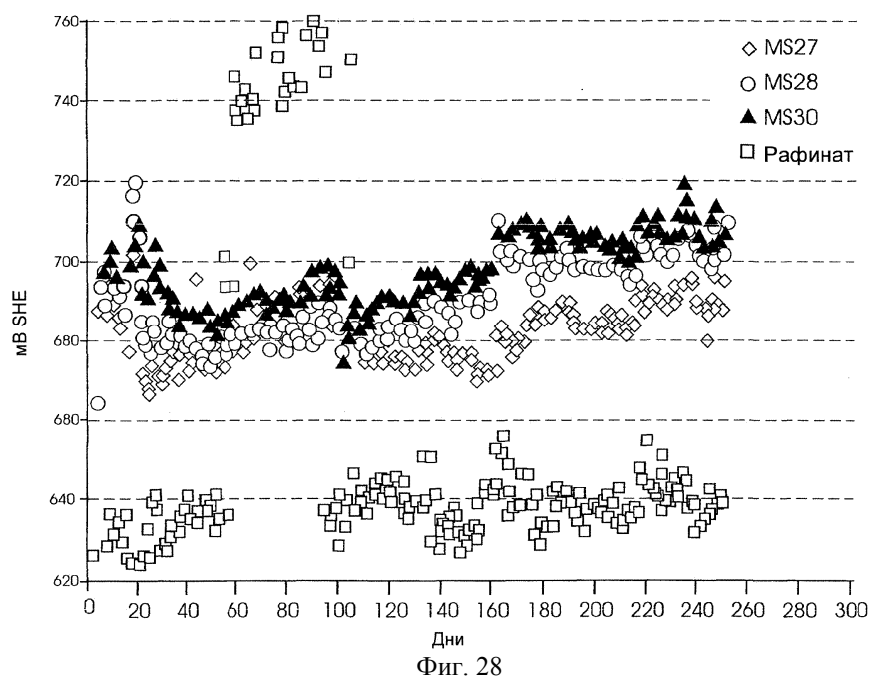
Фиг. 25

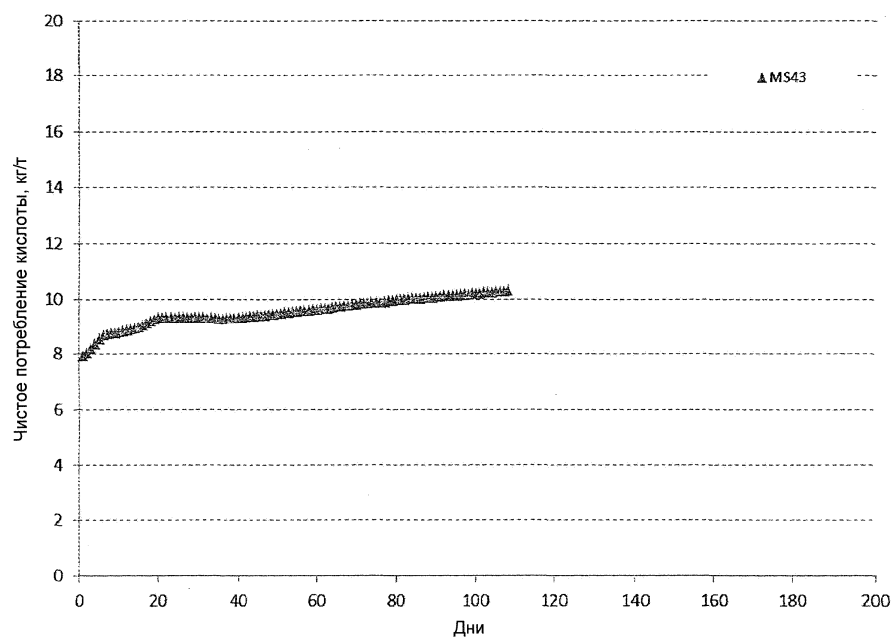


Фиг. 26

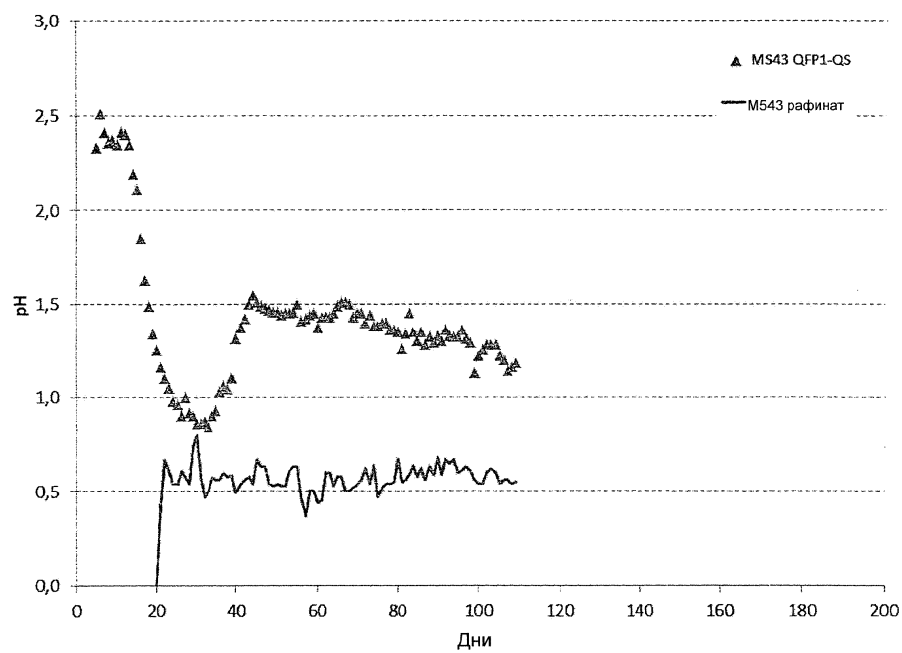


Фиг. 27

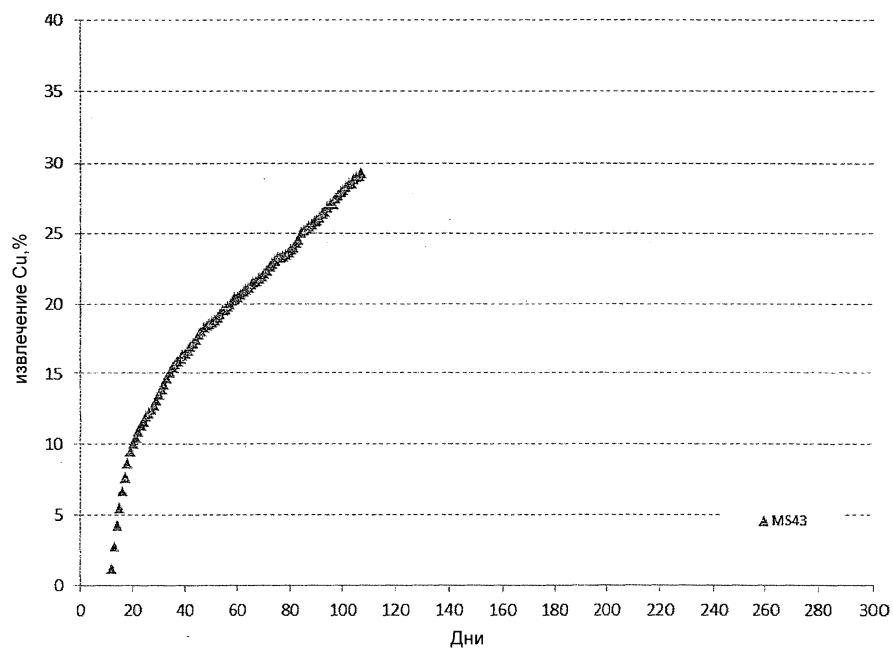




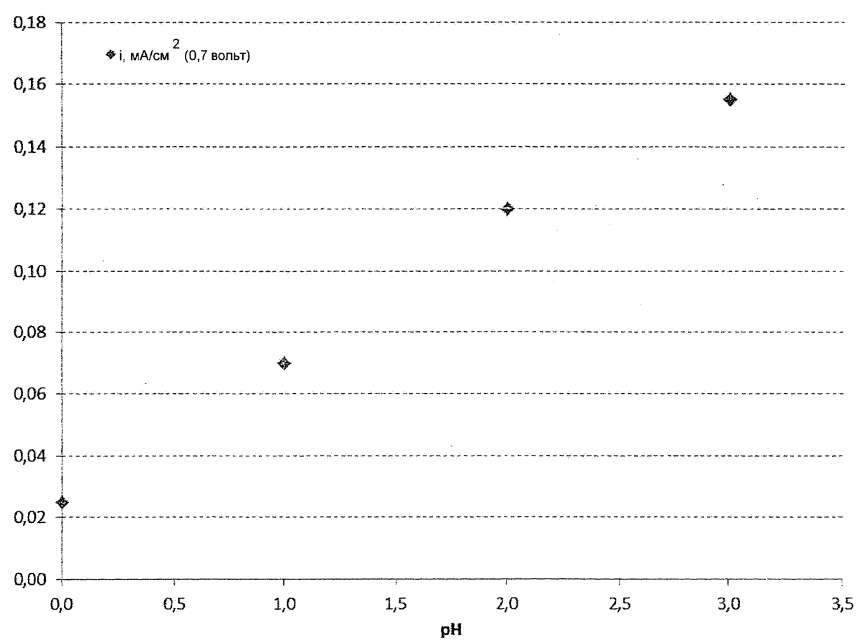
Фиг. 30



Фиг. 31



Фиг. 32



Фиг. 33

