

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 041234

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.28

(21) Номер заявки
202091401

(22) Дата подачи заявки
2018.12.20

(51) Int. Cl. C22B 3/10 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

(54) КИСЛОТНЫЙ БАЛАНС ПРИ ХЛОРИДНОМ КУЧНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

(31) 2017/08731; 2018/00345

(32) 2017.12.21; 2018.01.18

(33) ZA

(43) 2020.12.16

(86) PCT/IB2018/060418

(87) WO 2019/123362 2019.06.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БИЭЙЧПИ ЧИЛИ ИНК (CL)

(72) Изобретатель:
Барнос Орменьо Дамасо, Чибвана
Клемент Чилова, Штраусс Йоханнес
Маттеус (CL), Рорке Гари Вернон (NZ)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) EP-A1-3246420
US-B2-6926753
WO-A1-2015059551
US-A1-2003230171

(57) Способ регулирования кислотного баланса в процессе кучного выщелачивания с высоким содержанием хлорида для максимизации растворения меди на стадии подсушивания и увеличения общего извлечения меди, который включает стадию окускования, на которой объединяют кислоту и технологические растворы с рудой перед складированием с образованием кучи, с последующим этапом подсушивания для выщелачивания части меди в руде в указанной куче, с последующим этапом выщелачивания орошением, во время которого выщелачивают остальные медные минералы и извлекают медь из продуктивного раствора выщелачивания на стадии экстракции растворителем, с последующей стадией электролитического выделения, причем концентрация кислоты в продуктивном растворе выщелачивания, которая поступает на стадию экстракции растворителем, составляет менее 10 г/л, для обеспечения эффективного извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания на стадии экстракции растворителем.

B1

041234

041234

B1

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к хлоридному выщелачиванию медных руд.

Кучное выщелачивание низкосортных сульфидных медных руд с использованием кислотно-сульфатных растворов с бактериями представляет собой традиционный промышленный способ, используемый во всем мире.

Недавно были разработаны способы хлоридного выщелачивания, обеспечивающие возможность выщелачивания сульфидных медных руд, включая халькопирит, с высокой ожидаемой производительностью без использования бактерий. В WO 2014/030048 и WO 2015/059551 описано, что применение высоких концентраций хлорида (от 100 до 230 г/л хлорида) преодолевает пассивацию халькопирита, обеспечивая возможность работы при окислительном потенциале раствора более 700 мВ, в отличие от SHE (стандартной электродной системы), что приводит к увеличению степени выщелачивания халькопирита и достижению более высокой степени извлечения меди.

На практике кучное выщелачивание медных руд в хлоридных растворах в промышленном масштабе ограничено требованиями, которые в случае их игнорирования ограничивают экономическую целесообразность процесса. В технологиях кучного выщелачивания используют различные конфигурации для оптимизации концентраций меди в соответствующих контурах. Это сделано для минимизации капитальных затрат на строительство и эксплуатацию мощностей по экстракции с применением растворителя, а также для снижения потерь меди. Технологические схемы кучного выщелачивания варьируются от систем с одиночными отстойниками до систем с несколькими отстойниками, которые включают отстойники, известные как ILS (для промежуточного выщелачивающего раствора). Их включают в общий процесс в качестве промежуточной стадии для повышения содержания меди в PLS (продуктивном растворе выщелачивания).

При выщелачивании сульфидных медных минералов с применением высококонцентрированных солевых растворов используют стадию предварительной солубилизации меди и снижения расхода кислоты для пустой породы посредством стадии предварительного выщелачивания (описанной в WO 2016/094956) или стадии выстаивания (описанной в WO 2015/059551), на которой руду и раствор оставляют в контакте на некоторый период времени для ускорения растворения реакционноспособных минералов руды до осуществления непрерывного орошения отвала. Затем в каждом случае осуществляют фазу выщелачивания орошением, которая предусматривает уравнивание кислоты в технологической схеме и сохранение приемлемой пониженной концентрации кислоты в PLS по сравнению с более традиционными кислотно-сульфатными системами. Пониженная концентрация кислоты необходима для обеспечения стабильного процесса эксплуатации с минимальным выпуском раствора из технологической схемы.

Определения

Следующие выражения, используемые в данном описании, имеют указанные значения, если из контекста очевидно не следует иное.

Руда и сорт:

Руда представляет собой тип горной породы, который содержит достаточное количество минералов с ценными элементами, включая металлы, которые могут быть экономически эффективно извлечены из породы (ссылка 1). Руда относится к добываемому материалу, а не к концентрату, который получают селективным разделением и извлечением рудных минералов из породы или из компонентов пустой породы руды. Указанный материал можно обрабатывать в том виде, в котором его добывают, т.е. в виде горной массы (ROM), или, после измельчения, в виде размолотой руды. Измельчение руды увеличивает обрабатываемую площадь поверхности рудных минералов и увеличивает степень извлечения содержащихся в них металлов в процессе кучного выщелачивания.

Традиционное окускование (агломерация) руды:

В процессе кучного выщелачивания обычной практикой является осуществление окускования измельченной руды с последующей стадией подсушивания (выдерживания) после создания отвала. Измельченные частицы руды смешивают с технологическим раствором и кислотой в барабане для окускования до постоянного содержания влаги. Стадия окускования обеспечивает получение мелких частиц, слипшихся с более крупными частицами вследствие образования жидких мостиков под действием поверхностного натяжения. Стадия подсушивания после создания отвала обеспечивает возможность взаимодействия кислоты, добавленной во время окускования руды, с рудными минералами и ускоряет растворение металлов из рудных минералов во время последующего орошения отвала. Традиционный процесс окускования приводит к образованию однородных агломератов частиц, в которых мелкие частицы являются слипшимися с более крупными частицами по всему объему кучи (штабеля) с образованием однородного и проницаемого слоя руды, что ускоряет движение потока для орошения отвала и растворение металлов в рудных минералах. При обработке руд, в которых трудно добиться получения однородных и стабильных агломератов частиц, на стадии окускования можно добавлять связующие агенты для связывания частиц друг с другом. Типичные связующие агенты для кислотного выщелачивания руд основаны на органических полимерах, таких как полиакриламида.

Технические факторы, имеющие отношение к настоящему изобретению

Цель окускования руды при хлоридном кучном выщелачивании меди:

В предложенном способе кучного выщелачивания меди, описанном далее, можно использовать процесс окускования для смешивания измельченных частиц руды с активными выщелачивающими реагентами, такими как серная кислота, хлорид, медь и железо. Смешивание реагентов с рудой для создания поверхностной пленки раствора вокруг частиц руды является главным преимуществом стадии окускования в предложенном способе кучного выщелачивания меди, описанном в настоящем документе. Образование рудных агломератов и взаимодействие кислоты с рудными минералами, происходящее при традиционном окусковании руд, имеет вторичное значение. Процесс окускования руды в предложенном способе кучного выщелачивания меди, описанном далее, обеспечивает возможность равномерного распределения реагентов в пленке раствора вокруг всех частиц руды. Пленка раствора создает большую площадь реакционноспособной поверхности вокруг частиц руды. После создания отвала из окускованной руды и во время первоначального периода выстаивания после аэрации, массовый перенос кислорода из воздуха на поверхность частиц руды существенно увеличивается благодаря поверхностным пленкам, окружающим частицы руды, и растворение металлов в рудных минералах существенно усиливается вследствие быстрого образования окислителей Fe(III) и Cu(II) в результате взаимодействия растворенного кислорода с Cu(I). Увеличенная площадь поверхности, доступная для окисления минерала и подвода кислоты, ускоряет выделение тепла и увеличивает температуру руды во время окускования руды.

Цикл смачивания руды:

После завершения стадии окускования руды хлоридное выщелачивание может включать пять стадий, а именно: стадии (а) подсушивания, (b) смачивания, (с) орошения, (d) выстаивания или дренирования и е) промывание и окончательного дренирования. Стадию смачивания руды осуществляют для предотвращения образования каналов движения орошающего раствора через отвал. После подсушивания руду периодически орошают рафинатным раствором или в течение периода времени от 10 до 50 дней, обычно 20 дней. В течение указанного периода время орошения постепенно увеличивают от 30 мин до 9 ч, одновременно присоединяя последовательность стадий подсушивания или выстаивания, как показано в таблице А. В табл. А показано, что для 12-часового цикла орошения в первый день отвал орошают в течение 30 мин утром, а затем руду оставляют подсыхать на 23,5 ч. Со 2 по 5 день отвал орошают в течение 30 мин утром и снова повторяют через 12 ч подсушивания в течение того же периода времени. Указанный процесс повторяют с соответствующим увеличением продолжительности цикла орошения/подсушивания до 20 дня, когда осуществляют 24-часовой цикл, состоящий из 12 ч орошения и 12 ч подсушивания.

Таблица А

День	Цикл		Общее время орошения (ч)
	Время орошения x время подсушивания	№ дня цикла	
1	0,5 x 23,5	1	0,5
2	0,5 x 11,5	2	1
3	0,5 x 11,5	2	1
4	0,5 x 11,5	2	1
5	0,5 x 11,5	2	1
6	0,5 x 7,5	3	1,5
7	0,5 x 7,5	3	1,5
8	0,5 x 7,5	3	1,5
9	0,5 x 7,5	3	1,5
10	0,5 x 3,5	6	3
11	0,5 x 3,5	6	3
12	0,5 x 2,5	8	4
13	0,5 x 2,5	8	4
14	0,5 x 2,5	8	4
15	0,5 x 1,5	12	6
16	0,5 x 1,5	12	6
17	0,5 x 1,0	16	8
18	0,5 x 1,0	16	8
19	0,5 x 1,0	16	8
20	0,5 x 0,5	24	12

Включение стадии смачивания в общий процесс является важным, поскольку она минимизирует предпочтительные потоки рафинатного раствора после начала орошения. Ее также можно использовать для восполнения кислоты в руде перед орошением; это особенно важно для более плотных руд, которые не образуют мелкие частицы на стадии подготовки и не поглощают достаточное количество влаги на стадии окускования. Кислота имеет решающее значение для предложенного процесса, и ее необходимо обеспечивать в достаточном количестве, необходимом для компенсации расхода вследствие растворения минералов пустой породы и минералов меди.

Полный цикл кучного выщелачивания из пяти стадий может включать следующие периоды, которые приведены в качестве примера, но не ограничения:

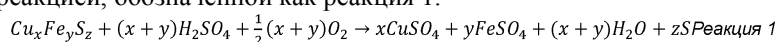
- первоначальное подсушивание руды или стадия выстаивания - 45 дней;
- смачивание руды - 20 дней;
- кучное орошение - 360 дней;
- стадия дренирования - 2-20 дней;

стадия промывания/обмыва - 20 дней;
дренирование - 30 дней;
общий цикл кучного выщелачивания - 495 дней.

Отвалы аэрируют во время цикла кучного выщелачивания, начиная с первоначальной стадии подсушивания руды и до завершения стадии орошения отвала. Аэрацию можно продолжать во время стадии промывания и окончательного дренирования отвала с целью создания благоприятных условий для высоких окислительных потенциалов растворов в технологической схеме. Скорость аэрации обычно составляет, но не ограничивается этим, от 0,05 до 2,0 $\text{Нм}^3/\text{ч.м}^2$ площади отвала для 6-метрового отвала, и предпочтительно от 0,1 до 0,4 $\text{Нм}^3/\text{ч.м}^2$ и около 0,45 $\text{Нм}^3/\text{ч.м}^2$ для выщелачивания сульфидных медных руд в кислотном растворе с высоким содержанием хлоридов. Скорость аэрации определяют по расходу кислорода для выщелачиваемых минералов, а также по высоте или массе руды, собранной в отвал.

Контроль кислоты

В технологической схеме выщелачивания с высокой степенью солёности процесс начинают с кислотного окисловывания и продолжают фазой подсушивания и выстаивания. В указанные периоды времени кислота расходуется в результате взаимодействия кислоты с пустой породой, а также в результате солёности меди в сульфидных медных минералах, таких как халькоцит, ковеллит и халькопирит, в соответствии с общей реакцией, обозначенной как реакция 1.

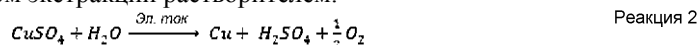


где x, y и z представляют собой

Минерал	x	y	z
Халькоцит	2	0	1
Ковеллит	1	0	1
Борнит	5	1	4
Халькопирит	1	1	2

В период подсушивания температура повышается, а концентрации реагентов становятся высокими, поэтому указанный период благоприятен для выщелачивания, поскольку оба фактора способствуют кинетике реакции. Это сокращает общее время, в течение которого необходимо выщелачивать руду, и экономит капитальные и эксплуатационные расходы. Чтобы реакция 1 протекала как можно полнее, необходимо обеспечивать достаточное количество кислоты, поскольку она является необходимым реагентом (в соответствии с реакцией 1). На указанной стадии подсушивания/выстаивания кислота также расходуется в реакциях с кислоторастворимыми минералами пустой породы. Скорость указанных реакций также увеличивается при повышенной температуре. Для ускорения выщелачивания меди необходимо достаточное количество кислоты для протекания указанных конкурирующих реакций с пустой породой.

По окончании периода подсушивания/выстаивания обычно (но не ограничиваясь этим) до 50% меди, которая предположительно должна быть растворена в указанном процессе, является солёнобилизированной, и основная часть легкорастворимых минералов пустой породы становится выщелоченной. На следующей фазе выщелачивания орошением указанную медь вместе с остальными 50% выщелачиваемой меди извлекают из раствора посредством экстракции растворителем (SX) в сочетании с электролитическим выделением (EW). В указанном процессе образуется 1 моль кислоты на каждый моль меди, осажденной при электролитическом выделении. Полученную кислоту возвращают в процесс кучного выщелачивания посредством экстракции растворителем.



Реакция 2

Таким образом, во время стадии выщелачивания орошением, на которой выделяют всю солёнобилизированную медь, может происходить нетто-положительное образование кислоты. В табл. 1 показан различный расход кислоты для различных типов минералов для выщелачивания 50% дополнительной меди и образование кислоты на стадии SX/EW для совокупной растворимой меди.

Таблица 1

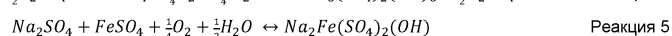
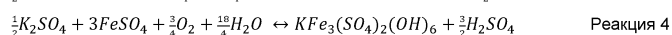
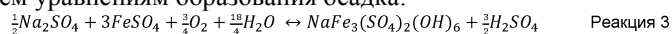
Если остаточный минерал после подсушивания представляет собой:	Моль кислоты на выщелачивание на ½ моль Cu, выщелоченной на фазе орошения (реакция 1)	Моль кислоты, образованной в процессе EW, на каждый моль осажденной Cu (реакция 2)	Нетто-образование кислоты, моль на моль осажденной Cu
Ковеллит/халькоцит	0,5	1,0	0,5
Борнит	0,6	1,0	0,4
Халькопирит	1,0	1,0	0,0

Результатом является то, что если вся остаточная медь представляет собой халькопирит, то в таком случае кислотный баланс является нейтральным, в противном случае, для всех остальных сульфидов меди, баланс является положительным по кислоте.

Нейтральность баланса для халькопирита на практике также не соответствует действительности. Это обусловлено тем, что на каждый моль выщелоченной меди из халькопирита выщелачивается также один моль железа. Например, сорта с низким исходным содержанием соответствуют примерно 0,4% меди. Если учитывать, что на указанной стадии орошения солёнобилизировается предположительно около 30% меди, то даже для такого низкого сорта это эквивалентно 1,2 $\text{кг}_{\text{Cu}}/\text{т}_{\text{руды}}$. В результате образуется 1,1

кг_{Fe(II)}/т_{руды}. Единственным выходом растворимого железа из указанного процесса является остаточная влага в выщелоченной руде (выщелоченный остаток), когда ее удаляют из выщелоченного отвала и отправляют в место сброса выщелоченного остатка.

Типичное содержание влаги составляет примерно 10% (об./мас.). Это означает, что в состоянии равновесия содержание железа в растворе должно составлять 11 г/л, чтобы образованное количество соответствовало выходящему количеству. Способ, описанный в WO 2015/059551, предусматривает стадию промывания по окончании выщелачивания. В процесс промывания обычно улавливают 70% растворенных солей. Такой способ является оптимизацией для снижения количества хлорида натрия, необходимого для данного процесса, а также предполагает, что равновесная концентрация железа должна составлять 36 г/л, чтобы образованное количество было равно количеству, выходящему из процесса. При тестировании было показано, что ограниченная растворимость обуславливает общее содержание растворимого железа в указанном процессе, которое уравнивается при значении около 5 г/л (см. фиг. 1). После промывания концентрация в отходах составляет 1,5 г/л (или 0,15 г/т_{руды}). Это означает, что из 1,1 кг/т_{руды} образованного железа 86% железа предположительно выпадает в осадок. Железо выпадает в осадок в описанной схеме по трем уравнениям образования осадка:



Железо (II) превращается в железо (III) и вступает в реакцию с образованием осадков по реакциям 3, 4 и 5. Реакции 3 и 4 представляют собой образование ярозитов. Указанные реакции приводят к нетто-образованию кислоты и предполагают общее нетто-образование кислоты вследствие растворения халькопирита на орошаемой фазе кучного выщелачивания, когда медь выделяют посредством комбинации экстракции растворителем (SX) и электролитического выделения (EW).

Реакция 5 представляет собой образование мета-сидеронатрита. Суммарная реакция протекает без образования кислоты. Коэффициент разделения между указанными тремя реакциями трудно прогнозировать. Он зависит от равновесного состояния, и от скорости реакции. В случае ярозита калия коэффициент разделения зависит от того, сколько калия выщелочено в раствор из других минералов, растворяющихся в данном процессе (например, из серицита).

Для другой руды количество ярозита, который образуется при обработке крупных образцов руды в амбарах (квадратные колонны 2 м×2 м) в процессе кучного выщелачивания с высокой концентрацией хлоридов, представлено в табл. 2.

Таблица 2. Ярозит в выщелоченном остатке после выщелачивания руды при испытании в открытом контуре

Номер экспериментального амбара и идентификатор руды	Процент ярозита, измеренный в выщелоченном остатке
Амбар 1 - А	0,5
Амбар 2 - В	0,4
Амбар 3 - С	1,4
Амбар 4 - D	1,0
Амбар 5 - E	1,0
Амбар 6 - F	1,2
Среднее	0,9

Испытания проводили в "открытой схеме", т.е. раствор однократно пропускали через экспериментальную колонну и не возвращали в цикл. Обычно это приводит к более слабому образованию осадка, поскольку концентрация железа в питающем растворе не превышает концентрацию насыщенного раствора (примерно 5 г/л), и существует лишь небольшое количество дополнительных общих растворенных солей (TDS), вводимых в колонну за один проход, поэтому 0,9% ярозита представляет собой минимальное количество железа, которое может выпадать из раствора в осадок.

0,9% ярозита соответствует примерно 3,3 кг/т_{руды} осажденного железа. Это в ~3 раза больше количества железа, получаемого из чистого халькопирита. Часть полученного железа образуется в результате выщелачивания железосодержащих минералов пустой породы. В случае осаждения ярозита, на каждый моль железа (II), которое окисляется и выпадает в осадок, образуется $\frac{1}{2}$ моль кислоты (H₂SO₄); таким образом, указанное количество ярозита обеспечивает получение 3 кг/т_{руды} кислоты. Чистый эффект заключается в том, что дополнительное количество железа, образующегося из халькопирита, вероятно, будет в некоторой степени зависеть от ярозита и, следовательно, кислотный баланс, представленный в табл. 1 для халькопирита, вместо нулевого будет в действительности положительным за счет кислоты, образованной в результате осаждения выщелоченного в форме ярозита железа.

Установлено, что при достаточно высокой степени растворения меди на первоначальной фазе подсушивания дальнейшее растворение меди из дисульфидных минералов и ее выделение экстракцией с применением растворителя в сочетании с электролитическим выделением (EW), вероятно, приводит к образованию кислоты. Избыток кислоты возникает в результате:

1) дисбаланса между расходом кислоты на выщелачивание дополнительного медного минерала на фазе орошения по сравнению с общим содержанием кислоты для EW меди, выщелоченной на фазе подсушивания и орошения, если медные минералы представляют собой халькоцит и ковеллит;

2) дисбаланса между расходом кислоты на выщелачивание дополнительного медного минерала на фазе орошения по сравнению с общим содержанием кислоты для EW меди, выщелоченной на фазе подсушивания и орошения, а также осаждения части железа (ярозита), если медный минерал представляет собой борнит; и

3) осаждения ярозита, если медный минерал представляет собой халькопирит.

Применительно к руде, упомянутой в отношении фиг. 1, существует некоторое отличие по двум причинам. Высокий расход кислоты на пустую породу нивелирует преимущества, достигнутые на стадии подсушивания/выстаивания, и указанная руда содержит уран. Уран сольбилизируется при высоком содержании хлорида в растворе (например, 150 г/л), но его очень трудно извлекать из раствора вследствие высокого содержания хлорида и высокой концентрации хлоридных комплексов железа. Это приводит к необходимости стадии предварительного выщелачивания орошением. Для ее завершения требуется по меньшей мере 200 дней, и она также обеспечивает выщелачивание существенного количества меди, а также истощение легкорастворимых минералов пустой породы. Вторая часть выщелачивания орошением с использованием высокой концентрации хлорида обеспечивает высокую степень растворения меди, главным образом, благодаря растворению вторичных сульфидов меди (ковеллита, борнита), которые являются преобладающими медными минералами в кусках руды. Образование ярозита и кислота, которая выделяется в результате выщелачивания и электролитического выделения (EW) вторичных сульфидных медных минералов (указанных в табл. 1), обеспечивают высокую степень образования кислоты. Вместе со снижением содержания минералов, растворимых в кислоте, в пустой породе после предварительного выщелачивания это приводит к высокому содержанию кислоты в PLS, в соответствии с прогнозом для процесса выщелачивания с высоким содержанием хлоридов. Это создает трудности при извлечении растворимой меди, как описано далее.

Экстракция меди растворителем чувствительна к концентрации кислоты. Это обусловлено тем, что такая экстракция влияет на равновесие между медью и кислотой (H^+).

Нагрузка меди на органическую фазу в тех условиях, в которых водная фаза приведена в контакт с органической фазой, обеспечивает высокое содержание меди с низким содержанием кислоты. Медь отделяют от органической фазы посредством приведения в контакт с водной фазой, которая имеет высокое содержание кислоты. Указанная чувствительность становится более выраженной при очень высоких концентрациях хлорида (от 100 до 150 г/л) вследствие существенно повышенной активности протонов (H^+) при повышенных концентрациях хлорида.

В условиях с низким содержанием хлорида оптимальной целью является экстракция примерно 7 г/л Си за один проход. Это обеспечивает отношение органического потока к водному потоку примерно 1:1. Количество экстрагента в органической фазе является таким, что вязкость органической фазы является умеренной, и может быть достигнуто эффективное разделение фаз. Это обеспечивает высокую технологичность, низкие потери органической фазы (операционные расходы) и минимальные капитальные издержки. В таких условиях типичная кислотность PLS составляет 2-4 г/л, а концентрация кислоты в рафинате при переносе кислоты составляет 12-15 г/л.

При осуществлении кучного выщелачивания с высоким содержанием хлоридов (обычно от 100 г/л до 180 г/л) трудно достичь значения переноса меди 7 г/л вследствие переноса кислоты в рафинат и повышенной активности протонов. Непосредственной мерой активности протонов является pH. При содержании хлорида 20 г/л и свободной кислоты 12 г/л измеренный pH составляет ~1, тогда как при эквивалентном содержании кислоты, но содержании хлорида 150 г/л измеренный pH составляет ~0,2.

Целевое значение переноса меди в процессе выщелачивания с высоким содержанием хлоридов должно составлять 5 г/л или менее, в сочетании с очень низким содержанием кислоты в PLS. При дельте содержания меди 5 г/л это означает, что размер SX контура должен быть на 40% больше для такой же эффективности переноса меди, как для 7 г/л. Это влечет за собой увеличение капитальных и эксплуатационных расходов. Описанная проблема быстро усугубляется, если кислотность в PLS увеличивается при высоком содержании хлорида.

Задача настоящего изобретения заключается в обеспечении способа хлоридного выщелачивания медьсодержащих руд, в котором концентрацию кислоты в технологической схеме регулируют для достижения эффективного извлечения меди из раствора методом экстракции с применением растворителя (SX) и для минимизации или исключения вымывания раствора из контура, которое приводит к увеличению потерь меди и эксплуатационных затрат.

Сущность изобретения

Из вышесказанного понятно, что важно контролировать концентрацию кислоты в технологической схеме кучного выщелачивания для достижения эффективного извлечения меди из раствора в процессе экстракции растворителем. В процессе кучного выщелачивания с высоким содержанием хлорида (от 100 до 180 г/л) эффективное извлечение меди из раствора посредством экстракции растворителем зависит от

поддержания низкой концентрации кислоты в PLS. Экспериментально показано, что концентрация кислоты в PLS, которая поступает в процесс экстракции растворителем, должна составлять менее 10 г/л, предпочтительно менее 7 г/л и более предпочтительно менее 5 г/л.

Преимущество заключается в том, чтобы не ограничивать добавление кислоты на стадии окускования руды, чтобы растворение минералов меди не было ограничено кислотой и чтобы растворение меди, достигаемое во время подсушивания руды, было максимальным.

Конфигурация технологической схемы кучного выщелачивания может быть адаптирована, при этом выщелачивание осуществляют во множестве отвалов или секций отвала для максимизации количества кислоты, расходуемого остаточными кислоторастворимыми минералами пустой породы, и регулирования концентрации кислоты в PLS.

В случае использования двух или более стадий выщелачивания, предпочтительно, чтобы выщелачивающий раствор двигался в противоположном направлении относительно погрузки руды в отвалы и удаления руды из отвалов.

В основе вышеуказанного подхода лежит тот факт, что всегда остаются медленно выщелачивающиеся минералы пустой породы, такие как гематит и серицит. Скорость растворения таких минералов обычно пропорциональна содержанию кислоты. Указанные минералы присутствуют в большом количестве, а степень их растворения является низкой, поэтому количество указанных минералов в цикле выщелачивания существенно не уменьшается.

В широком смысле, вышеуказанная задача может быть достигнута с учетом природы кислоторастворимых минералов пустой породы в отвале и количества кислоты, необходимой для растворения медного минерала, и посредством изменения в соответствии с ними добавления кислоты на стадии окускования. Это обеспечивает возможность максимизации извлечения меди на стадии подсушивания.

Количество кислоты, необходимой во время окускования, можно рассчитать с учетом скорости реакции каждого минерала пустой породы и количества кислоты, необходимой для растворения содержащихся медных минералов, т.е. количество добавляемой кислоты оптимально контролируют для компенсации расхода на стадии подсушивания.

Медь, выщелоченная на стадии подсушивания, поступает в контур PLS, а кислоту, возвращаемую в результате экстракции меди из PLS на стадии SX, возвращают в рафинат, используемый для кучного орошения во время цикла выщелачивания. Указанный процесс может приводить к избытку кислоты в рафинате, создавая положительный кислотный баланс. Избыточная кислота может быть удалена в результате растворения минералов пустой породы в цикле кучного выщелачивания посредством адаптации конфигурации технологической схемы кучного выщелачивания, в которой выщелачивание осуществляют в нескольких отвалах или секциях отвала, используя противоточный метод циркуляции выщелачивающего раствора относительно загрузки руды в отвалы и удаления руды из отвалов.

Таким образом, количество кислоты, добавляемой в рафинат, зависит от количества кислоты, добавленной во время окускования. Таким же образом, количество кислоты, добавленной во время окускования, зависит от количества кислоты, добавленной в рафинат для компенсации расхода на растворение меди в присутствии пустой породы, во время цикла выщелачивания.

Растворение меди во время окускования и в течение последующего периода выстаивания или подсушивания может быть ограничено регламентированным количеством кислоты, добавленной во время окускования руды, что обуславливает более высокий расход кислоты на фазе орошения и исключает образование избытка кислоты во время цикла выщелачивания после удаления меди и возвращения кислоты в рафинат на стадии SX экстракции.

Первый PLS, собранный после первоначального орошения амбаров после подсушивания руды, может иметь высокое содержание кислоты (>10 г/л) и высокое содержание меди (>20 г/л). В таком случае первый PLS можно использовать для окускования руды следующих куч перед осуществлением фазы подсушивания. Приведенные значения являются иллюстративными и не ограничивающими.

В качестве альтернативы вышеописанным процессам, можно снизить степень промывания по окончании цикла выщелачивания для увеличения количества кислоты, удаляемой с выщелоченной рудой (выщелоченным остатком). Однако это является менее предпочтительным, поскольку увеличиваются растворимые потери меди и хлорида натрия. Это влечет за собой увеличение упущенной выгоды и рост эксплуатационных расходов.

Краткое описание графических материалов

Далее в данном документе описаны два варианта реализации настоящего изобретения, соответственно, со ссылкой на фиг. 2-7 и фиг. 8-12, которые являются сопроводительными графическими материалами:

Фиг. 2 представляет собой обобщенную схему реактора;

На фиг. 3 представлена стандартная схема процесса кучного выщелачивания;

На фиг. 4 схематически изображен многостадийный процесс кучного выщелачивания, осуществляемый в соответствии с первым вариантом реализации настоящего изобретения;

На фиг. 5 отображены кривые профилей содержания свободной кислоты в зависимости от времени в качестве параметров PLS, ILS и рафината;

На фиг. 6 представлена схема производственного процесса в соответствии с настоящим изобретением с противоточной циркуляцией;

Фиг. 7 аналогична фиг. 6, но с прямоточной циркуляцией;

На фиг. 8 представлена общая технологическая схема процесса, осуществляемого в соответствии со вторым вариантом реализации настоящего изобретения;

На фиг. 9 представлено более подробное изображения процесса, показанного на фиг. 8;

Фиг. 10 графически отображает профили концентрации PLS, демонстрирующие концентрации кислоты, меди и железа в зависимости от показателя орошения PLS при скорости орошения 3 л/ч.м²;

На фиг. 11 изображен экспериментальный реактор для определения расхода кислоты на пустую породу при постоянном pH;

На фиг. 12 графически изображен расход кислоты на пустую породу для гипогенного типа руды как функция от pH, в зависимости от времени;

Фиг. 13-27 относятся к технологическим схемам, использованным в экспериментальной работе, а также к графикам, представляющим данные, полученные в результате экспериментальной работы.

Описание предпочтительных вариантов реализации

Далее описан первый вариант реализации настоящего изобретения со ссылкой на фиг. 2-7, а второй вариант реализации настоящего изобретения описан далее со ссылкой на фиг. 8-12.

Вариант реализации 1. Многостадийная эксплуатация кучного выщелачивания

На фиг. 2 изображен типичный реактор 10. По указанному реактору можно определить массовый баланс реагента С. Для простоты сделано допущение, что объемные потоки в (12) и из (14) равны. Кроме того, поскольку реальные отвалы неожиданно являются хорошо перемешанными, для простоты сделано допущение, что концентрация реагента в реакторе 10 является такой же, как в потоке, выходящем из реактора (т.е. из реактора с однородным смешиванием).

Ниже представлен массовый баланс для реагента С: Поступление = выход + потери в реакции F. $C_i = F \cdot C_o + rV$;

где F представляет собой скорость потока; C_i представляет собой концентрацию на входе; C_o представляет собой концентрацию на выходе; V представляет собой объем реактора и r представляет собой скорость расхода кислоты, которая в данном случае, как указано ранее, пропорциональна концентрации кислоты C_o .

Таким образом, $r = kC_o$, где k представляет собой константу скорости реакции для рассматриваемого минерала.

Данное уравнение можно переписать следующим образом: $F \cdot C_i = F \cdot C_o + k \cdot C_o \cdot V$

Отношение V/F имеет единицу измерения времени и известно как среднее время пребывания или τ .

Данное уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{C_o}{C_i} = \frac{1}{(1+k\tau)} \quad (A)$$

Показатель k является постоянным, а τ является постоянным для фиксированного слоя отвала при фиксированной скорости орошения на единицу площади. Это означает, что процентное превращение (C_o/C_i) концентрации поступающей кислоты является постоянным, независимо от концентрации на входе.

На фиг. 3 представлена схема производственного процесса для стандартной схемы 18 кучного выщелачивания, в которой примерно 50% PLS подают в обход для оптимизации CuSX. На фиг. 3 используют один отвал 20. В отличие от этого в процессе 24, изображенном на фиг. 4, используют два отвала 20А и 20В соответственно.

В обоих процессах (фиг. 3 и 4) на стадию (30) CuSX переносят одинаковое количество меди, в результате такого переноса меди содержание кислоты увеличивается на 7 г/л.

На технологической схеме, изображенной на фиг. 3, содержание кислоты в PLS 32 составляет у г/л. Тогда рафинат 34 содержит у + 7 г/л кислоты. Обходной поток 36 и рафинат 34 снова объединяют (38) с получением средней концентрации кислоты $(2y+7)/2$. Ее пропускают через отвал 20, где превращение предположительно составляет 50%. Такое превращение происходит, независимо от концентрации кислоты, так, как показано в уравнении А.

В равновесном состоянии процесс 18 должен уравниваться, следовательно: у (в PLS) = 50%. $(2y+7)/2$

Таким образом, у = 3,5 г/л кислоты.

PLS в примере, изображенном на фиг. 3, разделяют пополам. Это сделано для простоты сравнения с примером, изображенным на фиг. 4. Если PLS не разделяется, то концентрация кислоты в PLS остается прежней. Однако увеличение содержания кислоты в данном рафинате составляет 3,5 г/л.

На технологической схеме, изображенной на фиг. 4, содержание кислоты в PLS (32) также составляет у г/л. Данный PLS уже составляет 1/2 от примера, изображенного на фиг. 3. Данный PLS (32) поступает в CuSX (30), и 7 г/л кислоты переходит в раствор. Тогда полученный раствор (рафинат) 34 содержит у + 7 г/л кислоты. Его пропускают через отвал 20В, где степень превращения предположительно составляет 50%. Затем его пропускают через отвал 20А, где происходит еще 50% превращение.

В равновесном состоянии процесс (24) должен уравниваться, следовательно: y (в PLS) = 50%. 50%. ($y+7$), и таким образом, $y = 2,3$ г/л кислоты.

Если процесс расширен до 3 стадий, то y (в PLS) = 50%.50%.50% ($y + 10,5$), и $y = 1,5$ г/л кислоты.

Таким образом, эксплуатируя указанный процесс с использованием двух или более ILS стадий 42, можно существенно уменьшить количество кислоты в PLS 46, поступающем на стадию экстракции меди растворителем, без негативного влияния на процесс. Пример эффективности предложенного способа можно наблюдать по изменению содержания свободной кислоты в пересоленной секции (от 100 до 150 г/л хлорида) пилотной установки, показанной на фиг. 5.

Многостадийное воплощение способа согласно настоящему изобретению может быть выполнено с возможностью осуществления процесса в противоточном режиме с рудой или в прямоточном режиме с ней, как показано, соответственно, на фиг. 6 и фиг. 7.

Противоточная эксплуатация имеет преимущество над прямоточной эксплуатацией в том отношении, что на последней стадии осуществляют орошение отвала 20С рафинатом (34). Рафинат имеет наименьшее содержание меди и, следовательно, это минимизирует растворимые потери меди до выщелоченного остатка.

Вариант реализации 2. Контроль и оптимизация количества кислоты, добавляемой во время окускования

Контроль избытка кислоты

В любой из схем, изображенных на фиг. 3-7 (в качестве примеров), кислота в PLS (32) или рафинат (34) можно возвращать в агломератор с получением растворимой меди, железа и кислоты. Кислота необходима для окускования руды для снижения pH на фазе подсушивания/выстаивания, а также для образования окислителя для выщелачивания сульфида меди (реакция 1). Железо и медь необходимы в качестве окислителей. Эффективность окислителей увеличивается с концентрацией.

Типичная упрощенная общая технологическая схема предложенного процесса представлена на фиг. 8. На ней изображен двухстадийный процесс, в котором раствор для окускования берут из PLS.

На фиг. 9 представлено более подробное изображение процесса, показанного на фиг. 8.

Обнаружено, что при орошении слоя руды после периода выстаивания и подсушивания руды первый дренажный раствор или исходный PLS содержит исключительно высокие концентрации меди, железа и кислоты. Дополнительной оптимизацией предложенного способа является использование указанного исходного PLS или "первого промывочного раствора" сначала на стадии окускования руды для повышения содержания окислителей (растворимой меди и железа) на последующей стадии подсушивания/выстаивания, а затем в соответствии со стратегией контроля кислоты, при наличии избытка кислоты, количество свежей кислоты, добавляемой для окускования следующей руды, может быть снижено на это количество кислоты. Это способствует устранению избытка кислоты на фазе выщелачивания.

Это продемонстрировано результатами, представленными на фиг. 10, для амбара размером 2м×2м×8м, испытанного на полупромышленной установке, использованной для обработки гипогенной руды с содержанием меди 0,79%, с применением 70% меди в форме халькопирита с таким размером дробленых частиц, что примерно 80% из них проходят через 19 мм сито.

Результаты, представленные на фиг. 10, демонстрируют, что исходный дренажный раствор или первый PLS, выходящий из рудного слоя амбара (G10/2), содержит исключительно высокие концентрации кислоты (80 г/л) (А), меди (55 г/л) (В) и железа (35 г/л) (С). Указанный раствор PLS можно эффективно использовать для окускования новой партии руды вместо рафината с преимуществом использования высоких концентраций кислоты, меди и железа для ускорения выщелачивания минералов, что обеспечивает возможность уменьшения количества добавляемой свежей кислоты для данной партии руды. Объем используемого PLS зависит от требуемого содержания влаги для окускования руды. Типичный объем в данном примере составляет примерно 0,07 м³/т; что соответствует первым 10 дням дренирования PLS из слоя руды при скорости орошения 3 л/ч.м². Железо в растворе окисляется до железа (III) в процессе окускования руды и дальнейшего процесса подсушивания в условиях аэрации, что способствует выщелачиванию медных минералов. Высокие концентрации меди ускоряют окисление ионов железа (II), увеличивая окислительный потенциал раствора, и увеличивают скорость выщелачивания медных минералов во время подсушивания. Также можно предположить, что избыток железа (III) в растворе в ходе указанного процесса будет выпадать в осадок в форме ярозитов или в форме мета-сидеронатрита, как описано в реакциях 3, 4 и 5 соответственно. Это приводит к снижению концентраций железа в растворе и сохранению содержания железа при ожидаемой равновесной концентрации в рафинате, обычно, но не ограничиваясь этим, на уровне примерно 5 г/л в растворах с концентрацией хлорида 150 г/л.

Определение расхода кислоты на пустую породу (GAC) и регулирование добавления кислоты для чучного выщелачивания

Кислоту, необходимую для хлоридного выщелачивания, добавляют в виде свежей концентрированной кислоты во время окускования руды или в качестве подпиточной кислоты для рафинатного раствора. Таким образом, при работе со стадией окускования руды кислоту обеспечивают посредством добавления концентрированной кислоты в руду и/или только в виде кислоты в рафинатном растворе. Добавление

рафината регулируют для достижения конечного содержания влаги, заданного для данной окускованной руды.

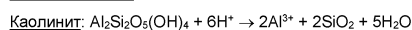
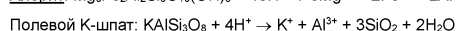
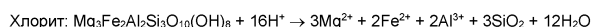
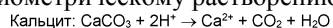
В случае выщелачивания руды без окускования руды кислоту обеспечивают в потоке рафината, используемом для орошения отвала.

Необходимое количество кислоты рассчитывают по потреблению кислоты минералами пустой породы и по количеству кислоты, необходимому для выщелачивания медных минералов. Скорость расхода кислоты при выщелачивании минералов зависит от концентрации кислоты в растворе и от температуры.

Разработаны экспериментальные методы для определения количества кислоты, расходуемой на выщелачивание минералов пустой породы, поэтому для конкретного типа руды можно определить расход кислоты на пустую породу (GAC) в зависимости от pH раствора или концентрации кислоты и температуры. Результаты указанных испытаний GAC используют для определения параметров модели, которые используют для расчета расхода кислоты на выщелачивание минералов пустой породы, характеризующихся быстрым, средним и медленным выщелачиванием. Так, для конкретного типа руды можно определить GAC и регулировать добавление кислоты для окускования руды и в рафинат с целью компенсации расхода кислоты без образования избыточной концентрации кислоты в растворе. Количество кислоты, необходимой для растворения меди, можно рассчитать на основании сорта меди, ожидаемого растворения меди, определенного в испытаниях, и с учетом минерального состава руды и стехиометрии реакций, определенной реакциями выщелачивания, например, в соответствии с реакцией 1. Затем полученные данные используют для определения количества добавляемой кислоты, необходимой для окускования руды, и концентрации кислоты, которая должна быть в рафинате для поддержания выщелачивания минералов, а также для максимизации растворения меди и сохранения оптимальной концентрации кислоты в PLS для обеспечения эффективной экстракции меди в процессе SX.

Определение оптимального количества кислоты, добавляемой во время окускования

Медьсодержащие руды содержат множество минералов. Сульфидные минералы, такие как пирит и халькопирит, не выщелачиваются в условиях низкого Eh в испытании GAC. Минералы пустой руды, выщелачиваемые серной кислотой, обычно включают оксиды и карбонаты металлов, а также различные силикаты калия-железа(II)-магния-алюминия. Реакция кислоты с минералом пустой породы предположительно приводит к стехиометрическому растворению минерала, например:



Химическая реакция между кислотой и минералом пустой породы в руде приводит к высвобождению ионов в раствор. Если раствор является относительно разбавленным, и осаждением сульфатного минерала можно пренебречь, то количество кислоты, расходуемой в реакции с пустой породой, можно рассчитать по сумме общего заряда, высвобожденного в форме ионов, математически выраженной как:

$$\Delta[\text{H}^+] = \Delta[\text{K}^+] + 2\Delta[\text{Fe}^{2+}] + 2\Delta[\text{Mg}^{2+}] + 3\Delta[\text{Al}^{3+}] + \dots - \Delta[\text{Cl}^-] \quad (1)$$

где $\Delta[\text{H}^+]$ представляет собой затраченное количество H^+ (протонов) (моль/л), а $\Delta[\text{K}^+]$, $\Delta[\text{Fe}^{2+}]$, $\Delta[\text{Al}^{3+}]$ и т.д. представляют собой изменения концентрации ионов (моль/л) в процессе реакции. Производят суммирование всех катионов, высвобожденных во время реакции. В расчет включают изменение концентрации хлорида $\Delta[\text{Cl}^-]$ для поправки на растворение NaCl в руде, который высвобождает катионы Na^+ (и анионы Cl^-) в раствор, но не расходует кислоту, а также на возможное просачивание KCl из pH-зонда, который высвобождает катионы K^+ (и анионы Cl^-) в раствор, но не расходует кислоту.

Расход кислоты составляет $49 \Delta[\text{H}^+]$ в г- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{л}$, или $49 \Delta[\text{H}^+]$ V/M в кг- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{т}$ руды, где V представляет собой объем раствора в реакторе и M представляет собой массу руды (кг). Если известен состав раствора в различные моменты времени в ходе реакции кислоты с пустой породой, то расход кислоты можно рассчитать как функцию от времени реакции.

Концентрацию кислоты в растворе во время реакции можно рассчитать по балансу общего заряда, математически выраженному как

$$[\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] - [\text{K}^+] - 2[\text{Fe}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] - 3[\text{Al}^{3+}] - \dots \quad (2)$$

где $[\text{H}^+]$ представляет собой концентрацию протонов или общую концентрацию H (в форме H^+ и HSO_4^-) в растворе (моль/л). Концентрация сульфата $[\text{SO}_4^{2-}]$ известна на основании концентрации серы [S] в растворе.

Концентрация кислоты в растворе представляет собой у $49 [\text{H}^+]$ в г- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{л}$. Концентрацию кислоты можно рассчитать как функцию от времени реакции.

pH раствора в реакторе во время реакции кислоты с пустой породой поддерживают постоянным посредством добавления в реактор концентрированной кислоты. Количество кислоты, добавленной для поддержания pH, записывают как функцию от времени и выражают в кг- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{т}$ руды.

Количество кислоты, добавленной для поддержания постоянного pH, не равно количеству кислоты, затраченной на реакцию с пустой породой. В действительности количество кислоты, добавленной для поддержания постоянного pH, обычно больше, чем количество кислоты, затраченной на реакцию с пустой породой, и это утверждение более верно при низких pH, что можно объяснить следующим образом.

Кислота H_2SO_4 диссоциирует в растворе с образованием кислотных химических частиц H^+ и HSO_4^- , но лишь H^+ (благодаря своей активности) влияет на pH раствора. Поскольку HSO_4^- не влияет на pH, то количество кислоты, которое необходимо добавить для поддержания pH, больше, чем количество израсходованной кислоты. Геохимическая модель EQ3/6 прогнозирует, что содержание HSO_4^- в растворах H_2SO_4 при pH1 и pH2 составляет примерно 40 и 20% соответственно. Высвобождение катионов в раствор во время реакции кислоты с пустой породой в соответствии с прогнозом, увеличивает процентное содержание HSO_4^- . Полученные результаты позволяют предположить, что при pH1 количество кислоты, добавляемой для поддержания постоянного pH, может быть в два раза больше, чем количество кислоты, расходуемой для ее реакции с пустой породой.

Как указано, количество кислоты, добавляемой для поддержания постоянного pH, измеряют непосредственно во время протекания реакции кислоты с пустой породой. Количество добавляемой кислоты также можно рассчитать по данным о составе раствора, и такой расчет обеспечивает возможность проверки правильности этих данных. Количество кислоты, добавляемой в течение данного времени реакции, рассчитывают как сумму количества кислоты, израсходованной за данный период, рассчитанного по уравнению (1), и разности между концентрациями кислоты в растворе в конце и в начале данного периода времени, которую рассчитывают по уравнению (2), что можно выразить следующим образом:

$$\Delta[H^+]_{pH} = 2\Delta[SO_4^{2-}] \quad (3)$$

Количество кислоты, добавляемой для поддержания постоянного pH, составляет $49 \Delta[H^+]_{pH}$ н V/M в кг- H_2SO_4 /т_{руды}.

С помощью уравнения (3) можно рассчитать количество кислоты, добавляемой в реактор, по изменению концентрации сульфата в растворе. Такое простое соотношение является следствием того факта, что реакция между кислотой и пустой породой не приводит к изменению концентрации сульфата в растворе.

Для создания модели конкретная скорость реакции для расхода кислоты на минералы пустой породы выражена уравнением:

$$R_{Ga} = g_{Ga1} \frac{d\alpha_{Ga1}}{dt} + g_{Ga2} \frac{d\alpha_{Ga2}}{dt} + g_{Ga3} \frac{d\alpha_{Ga3}}{dt} \quad (4)$$

где R_{Ga} представляет собой конкретную скорость реакции (кг кислоты/т руды.с), выраженную как сумма трех элементов, характеризующих быструю, среднюю и медленную реакцию, со степенью превращения пустой породы α_{Ga1} , α_{Ga2} и α_{Ga3} и итоговым расходом кислоты g_{Ga1} , g_{Ga2} и g_{Ga3} (кг кислоты/т руды), соответственно. Для каждого из трех типов расхода кислоты степень превращения пустой породы варьируется от нуля до единицы, а расход кислоты варьируется от нуля до g, в зависимости от скорости протекания реакции. Представленные три типа расхода кислоты можно рассматривать как характерные для различных видов пустой породы: например, быстрый (кальцит), средний (хлорит и биотит) и медленный (каолинит, полевоый К-шпат и серицит).

Расход кислоты на пустую породу определяют интегрированием скорости реакции, представленной уравнением (4), за прошедшее время реакции:

$$GAC = g_{Ga1}\alpha_{Ga1} + g_{Ga2}\alpha_{Ga2} + g_{Ga3}\alpha_{Ga3} \quad (5)$$

где GAC представляет собой расход кислоты в кг кислоты/т руды.

Для каждого из трех типов расхода кислоты скорость превращения пустой породы в ходе реакции выражается уравнением Аррениуса в следующей форме:

$$\frac{d\alpha_{Ga}}{dt} = \frac{k_{Ga}}{(d_p/d_0)^{n_p}} [H^+]^{n_H} \exp\left(-\frac{E_{Ga}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) (1 - \alpha_{Ga})^{n_a} \quad (6)$$

где k_{Ga} представляет собой константу скорости ((л/моль)^{nH}/с), E_{Ga} представляет собой энергию активации (кал/моль), d_p представляет собой размер частиц руды (мм), d_0 представляет собой характеристический размер частиц руды (взятый за 10 мм), $[H^+]$ представляет собой концентрацию протонов (моль/л), T представляет собой температуру (К), R представляет собой универсальную газовую постоянную (1,986 кал/моль.К) и n_p , n_H и n_a представляют собой степенные показатели для размера частиц, концентрации кислоты и превращения пустой породы соответственно. Как показано в уравнении (5), скорость расхода кислоты пустой породой выражена в единицах концентрации протонов, а не активности протонов или pH.

Концентрация катионов, высвобожденных в раствор во время реакции кислоты с пустой породой, выражается следующим образом:

$$[C] = (g_{Ga1}\alpha_{Ga1}Y_{C1} + g_{Ga2}\alpha_{Ga2}Y_{C2} + g_{Ga3}\alpha_{Ga3}Y_{C3})/98(M/V) \quad (7)$$

где $[C]$ представляет собой концентрацию катионов (моль/л), и Y_{C1} , Y_{C2} и Y_{C3} представляют собой факторы высвобождения катионов для каждого из трех классов материалов, потребляющих кислоты, выраженные как количество моль катионов, высвобожденных на один моль израсходованной кислоты (моль C/моль кислоты). Например, если кальцит является единственным быстро реагирующим материалом пустой породы, то фактор высвобождения для катионов Ca^{2+} равен $Y_{Ca1} = 1$. Аналогично, если хлорит является единственным материалом, реагирующим со средней скоростью, то факторы высвобождения для катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} и Al^{3+} равны $Y_{Mg2} = 0,375$, $Y_{Fe2} = 0,25$ и $Y_{Al2} = 0,25$ соответственно.

Итоговая масса элемента, высвобожденного в процессе взаимодействия между кислотой и материалами пустой породы, должна быть меньше массы данного элемента в руде:

$$(g_{Ga1}Y_{C1} + g_{Ga2}Y_{C2} + g_{Ga3}Y_{C3})W_c/98 < G_c \quad (8)$$

где W_c представляет собой атомную массу элемента и G_c представляет собой содержание (кг/т руды) элемента в руде.

Факторы высвобождения катионов должны соответствовать условию баланса заряда:

$$Y_K + 2Y_{Fe(II)} + 2Y_{Mg} + 3Y_{Fe(III)} + 3Y_{Al} + \dots = 2 \quad (9)$$

Параметры модели в уравнениях (4) - (7), а именно k_{Ga} , E_{Ga} , g_{Ga} , Y , n_p , n_H и n_a , определяют посредством аппроксимации модели расчетного расхода кислоты и состава раствора к данным, измеренным в испытаниях ГАС.

Экспериментальное определение ГАС проводят с помощью установки 100, представленной на фиг. 11. Указанная установка включает реакционную емкость 102 объемом 5,5 л, оснащенную верхним выходным отверстием 104 на уровне 4,5 л, в указанную емкость загружают 2750 г образца 106 руды (размер образца увеличивают для более крупных фракций). Реакционная емкость 102 соединена трубой с расположенным рядом реактором 110 объемом 3 л. В указанную соединенную систему вводят основную часть выщелачивающего реагента (5300 мл) и закачивают с помощью насоса 116 из расположенного рядом реактора 110 в реакционную емкость 102 с постоянной скоростью, при этом обратный поток движется в расположенный рядом реактор 110 под действием силы тяжести.

После загрузки 5300 мл выщелачивающего реагента в систему, указанный выщелачивающий агент доводят до определенной температуры с помощью нагревателей 118, расположенных под реакторами 102, 110. pH и конечный объем доводят до требуемых исходных значений посредством добавления 200 мл железосодержащего раствора 124 кислоты с получением конечного объема 5500 мл.

Над поверхностью реакционной смеси поддерживают восстановительную атмосферу, удаляя воздух из реакторов 102 и 110 и вводя поток азота 126 в реакторы 102, 110. Реакторы герметично закрывают, обеспечивая возможность прямого объемного вытеснения азота из реакторов 102, 110. Из расположенного рядом реактора 110 берут образцы раствора с определенными интервалами времени и анализируют на содержание некоторых элементов с помощью компьютера 130. В компьютере 130 записывают значения pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора в зависимости от времени.

На фиг. 12 представлено графическое изображение результатов, полученных на экспериментальной установке 100, изображенной на фиг. 11. Расход кислоты в зависимости от времени показан для значений pH1 (C), pH1,5 (B) и pH2 (A). Можно видеть, что расход кислоты в значительной степени зависит от pH раствора, т.е. концентрации кислоты в растворе.

Реактор 100 также можно использовать для определения влияния температуры и влияния различного размера частиц в образцах руды на скорость расхода кислоты.

Типичные результаты, полученные с использованием экспериментального реактора для осуществления метода определения ГАС, представлены на фиг. 12. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии pH раствора или концентрации кислоты в растворе на расход кислоты. Показано, что можно проводить испытание влияния температуры и различного размера частиц руды для определения скорости расхода кислоты в зависимости от размера частиц и температуры.

Следующее описание со ссылкой на фиг. 13-23 относится к испытаниям, проведенным в отношении различных аспектов настоящего изобретения, описанных выше.

Пример 1. Описание технической оценки интегрированной пилотной установки для осуществления способа согласно настоящему изобретению.

Собирали интегрированную пилотную установку, содержащую 9 амбаров и установку экстракции растворителем для воспроизведения промышленного применения способа согласно настоящему изобретению в полупромышленном масштабе. Описанный способ предназначен для обработки различных низкосортных руд халькопирита с динамичной эксплуатацией выщелачивания отвала в стиле "гоночной трассы". Отвал в стиле "гоночной трассы" содержит несколько секторов. Новые секторы укладывают в форме стопки, а самые давние, наиболее выщелоченные секторы удаляют из закладки. Закладку используют повторно.

Каждый амбар содержит примерно 40 т руды, имеет площадь поперечного сечения 4 м², рабочую высоту 7,5 м и общую высоту 10 м. Амбары эксплуатируют с целью имитации промышленной работы с 9 секторами. Как и для промышленного отвала, предложенный способ является динамическим с периодическим удалением выщелоченного остатка из законченного амбара и заменой остатка на свежую руду в свободном амбаре.

Осуществляли три отдельных этапа эксплуатации. Проводили испытание различного состава главных сульфидных медных минералов и минералов пустой породы, содержащихся в образцах руды, и краткое описание эксплуатации обобщенно представлено в табл. 1А.

Таблица 1А. Краткое описание рабочих этапов для технической оценки полупромышленной установки

Параметр	Этап I	Этап II	Этап III
Размер частиц руды, проходение 80% частиц (мм)	19.05	19.05	19.05
Содержание меди (%)	0,49 – 0,75	0,38 – 0,79	0,3 – 0,6
Содержание халькоцита CSR* (%)	>10	10 - 20	10 - 20
Содержание ковеллита CSR* (%)	10-20	< 10	< 10
Содержание халькопирита CSR* (%)	40-75	65 -75	40-75
Пирит (%)	2-6	2 - 4	3 - 7
Хлорит (%)	0,1 - 1	0 - 1	0 - 9
Биотит (%)	0 – 0,3	0 – 0,03	0 - 2
Каолинит (%)	8 - 16	10 - 45	10 - 30
Описание этапа эксплуатации	Запуск и сбор исходных данных	Экспериментальное изменение условий выщелачивания и типа руды	Эксплуатация в замкнутом контуре

*CSR - Содержание меди в сырье (суммарный процент меди, содержащейся в минерале)

Образцы руды измельчали в 3-стадийном цикле дробления. Измельченную руду подвергали окускованию перед загрузкой в амбары. В процессе окускования в руду добавляли хлорид натрия (соль), кислоту и рафинат (или другой технологический раствор, содержащий медь, железо и кислоту). Затем окускованную руду помещали в пустой амбар; подсушивали в течение некоторого времени, затем начинали орошение. По окончании цикла орошения каждый амбар дренировали, орошали водой для промывания, снова дренировали и, наконец, выгружали. Затем пустой амбар готовили к приему свежей окускованной руды.

Этап I и этап II включали начало эксплуатации и сбор исходных данных, а также сооружение дополнительных амбаров для эксплуатации в замкнутом контуре на этапе III.

На III фазе эксплуатации использовали низкосортные руды с содержанием меди лишь 0,3% Cu и с содержанием меди, связанной в халькопирит, до 75% (CSR халькопирита 75%). Рабочий цикл состоял из 45 дней периода подсушивания, 20 дней периода смачивания, 360 дней орошения, 20 дней промывания и 30 дней дренирования (всего 475 дней), после чего осуществляли разгрузку и обработку образцов.

График эксплуатации на III фазе разработан с возможностью загрузки и разгрузки амбара каждые 45 дней, что является моделью промышленной динамической эксплуатации закладки и работы с промышленными жидкостями. Такое прекращение работы было необходимым для получения равновесных концентраций примесей и определения возможных проблем при эксплуатации. Работу проводили в замкнутой системе с повторной подачей промывочной воды для получения нового рафината, утраченного вследствие остаточной влажности и испарения. Скорость подачи воды поддерживали при 0,11 м³/т руды. Свежую подпиточную воду использовали для вымывания органических соединений, добавленных для удаления хлоридов, и для промывания остаточной руды в соответствии со способом согласно настоящему изобретению, описанным выше.

Пилотную установку эксплуатировали как замкнутую систему, тщательно контролируя выходные и входные отверстия для имитации промышленной работы при кучном выщелачивании. То есть входные и выходные отверстия регулировали так, чтобы количество добавленной свежей воды точно соответствовало потере воды на испарение, потере в форме влаги в выщелоченном остатке (или в остатке после выщелачивания) и потере при замене воды в технологическом промывочном растворе (в случае необходимости для снижения содержания примесей). Технологическая схема пилотной установки представлена на фиг. 13. Основные компоненты и операции пилотной установки обобщенно описаны ниже:

Рафинатный бак 1:

Хранение возвратного рафината из установки 7 экстракции растворителем (SX). Обеспечивает подачу в отдельные 1 м³ рафинатные питающие баки 2А-I в каждый амбар 3А-I. В рафинатный бак по мере необходимости можно добавлять подпиточную кислоту для удовлетворения технологического расхода кислоты в указанном процессе.

Продуктивный раствор выщелачивания (PLS) 4 и 5: Раствор PLS из каждого амбара (3А-I) собирают в 1 м³ баки для PLS 4А-I. PLS подают из баков 4А-I в бак-накопитель 5 PLS.

PLS 6 с высоким содержанием Cu: Первый PLS, собранный после первоначального орошения амбаров после подсушивания руды имеет высокое содержание меди. Исходный PLS собирают в бак-накопитель 6. В бак 6 для PLS с высоким содержанием меди можно добавлять подпиточную кислоту. В бак 6 для PLS с высоким содержанием меди можно добавлять промывочную воду из SX.

Окускование 8 руды:

Руду окусковывают в агломерационном барабане. В руду добавляют рафинат из бака 1. Добавляют кислоту и твердую соль для достижения требуемого количества добавленной кислоты и общей соли, по необходимости. PLS 6 с высоким содержанием меди можно использовать для окускования руды для обеспечения непосредственного возврата меди и кислоты (содержащейся в PLS с высоким содержанием Cu) на окускование руды. Высокое содержание меди в окускованной руде с кислотой может улучшать

растворение меди во время подсушивания руды на первоначальной стадии выстаивания. Окускованную руду подают на погрузку в амбары (3А-I) по мере необходимости.

Руду выщелачивают в амбарах 3А-I:

Окускованную руду загружают в амбары. Ее оставляют на подсушивание (первоначальный период выстаивания). Затем начинают орошение. Орошение начинают медленно для обеспечения смачивания руды. Орошение осуществляют посредством подачи рафината с низким содержанием меди из процесса экстракции растворителем в верхнюю часть амбаров. Раствор распределяют по поверхности амбара с помощью капельной системы. В каждом амбаре раствор проходит вниз через руду. Одновременно в нижней части каждого амбара осуществляют подачу воздуха. Медь соллюбилизируется под совместным действием кислоты в технологическом растворе и кислорода в воздухе. Орошающий раствор поступает в основание амбара. Теперь он имеет повышенное содержание меди и называется PLS (продуктивный раствор выщелачивания). Его собирают и подают в процесс экстракции растворителем.

После выщелачивания руды прекращают орошение руды рафинатом. Слой руды оставляют для стекания жидкости, а затем промывают руду свежей водой для извлечения захваченного хлорида (соли) и растворенной меди. Затем промытый выщелоченный остаток руды выгружают из амбара в отходы.

Экстракция 7 растворителем (SX):

Медь извлекают из PLS посредством экстракции растворителем. Медь переходит в органическую фазу на двух стадиях экстракции, E1 и E2. Затем нагруженную органическую фазу промывают водой на двух стадиях промывания, L1 и L2. Промывание необходимо для удаления захваченного водного раствора, чтобы содержание хлорида в очищенном электролите после выделения нагруженной органической фазы составляло <50 м.д. После стадии промывания осуществляют выделение нагруженной органической фазы в S1 для извлечения меди с получением очищенного электролита 7b. Отработанный электролит для выделения нагруженной органической фазы подают из бака-накопителя 7с. При необходимости можно добавлять подпиточную кислоту в отработанный электролит в баке-накопителе 7с для повышения концентрации кислоты до количества, необходимого для завершения выделения нагруженной органической фазы. Очищенный электролит выводят из контура для извлечения меди, а отработанный электролит возвращают в контур. Эффективность промывания нагруженной органической фазы может быть повышена посредством увеличения количества стадий промывания до трех, как указано в представленном выше описании. Повышение эффективности промывания снижает объем промывочной воды, необходимой для промывания нагруженной органической фазы, что позволяет увеличить количество воды для промывания выщелоченного остатка руды, что обеспечивает увеличение извлечения хлорида и меди благодаря вытеснению раствора, удерживаемого в остатке руды.

Рабочие параметры для этапа I, этапа II и этапа III обобщены в табл. 2А.

Таблица 2А. Параметры эксплуатации полупромышленной установки для операций на этапе I, этапе II и этапе III

Параметр	Единицы измерения	Этап I	Этапы II и III
Площадь орошения амбара (на амбар)	м ²	4	4
Высота слоя руды	м	5,4	7,5
Загрузка руды (на амбар)	т	36	44
Кислота в окускованной руде	кг/т	12	12
Целевое содержание влаги в окускованной руде	% масс.	8,5	8,6
Насыпная плотность руды	т/м ³	1,65	1,60
Первоначальный период выстаивания или подсушивания	дни	45	45
Температура слоя руды	°C	15-30	15-30
Скорость аэрации	Нм ³ /ч/м ²	0,13	0,13 и 0,325
Норма внесения рафината по периоду	-	в течение 9 часов при 6 л/ч/м ²	в течение 12 часов при 6 л/ч/м ²
Эксплуатация цикла выщелачивания	дни	Орошение 200-500	20 дней слабого орошения (смачивание руды), 360 дней орошения, 20 дней цикла промывания.
Эксплуатация технологической схемы	-	Замкнутая с SX	Замкнутая с SX и стадией промывания
Рафинатный раствор для замкнутого контура	-	5 г/л Cu, 15 г/л Fe, 8 г/л H ₂ SO ₄ , 150 г/л Cl	0,5 г/л Cu, 1-3 г/л Fe, 8 г/л H ₂ SO ₄ , 150 г/л Cl

Упрощенная схема массового баланса для полупромышленного отвала, где показаны входящие и выходящие потоки, представлена на фиг. 14. Типичные значения для баланса руды, кислоты и воды представлены в табл. 3.

Таблица 3. Обобщенный массовый баланс полупромышленной установки, демонстрирующий входящие и выходящие потоки для эксплуатации на этапе II

Массовый баланс полупромышленной установки на этапе II				
	Входящий	Выходящий	Входящий (кг/т)	Выходящий (кг/т)
Руда и медь				
Общая загрузка сухой руды (т) - 9 амбаров	348,6		-	
Общая загрузка меди (0,5% CuT) (т)	1,7		5,00	
Общее количество извлеченной меди при средней степени извлечения 60% (т)		1,0		3,00
Общие потери меди в остатке (т)		0,7		2,00
Общее количество остатка без полезной нагрузки (т)		348,6		-
Кислотный баланс				
Количество кислоты, добавленной для окускования при расходе 12 кг/т (кг)	4183,2		12,0	
Потери кислоты в остаточной влаге при содержании влаги 10,5% (кг)		18,0		0,05
Общий расход кислоты (на пустую породу и растворение металлов) (кг)		6274,8		18,00
Количество кислоты, выделенной при EW (кг)	1708,1			
Количество добавленной подпиточной кислоты (кг)	401,4		1,15	
Водный баланс				
Вода для промывания органической фазы при SX (м3)	4,3			
Количество промывочной воды при расходе 0,1 м3/т (м3)	34,9			
Содержание влаги в остатке при среднем значении 10,5% (м3)		36,6		
Потери воды вследствие испарения при 5,4 л/сутки (м3)		2,6		
Выпущенная вода (м3)		ноль		

Конфигурация технологической схемы пилотной установки зоны выщелачивания представлена на фиг. 15. Такая конфигурация является приемлемой технологической схемой, поскольку руда, используемая при эксплуатации полупромышленной установки, представляла собой, главным образом, халькопирит, и имела низкое исходное содержание меди. Ключевым аспектом представленной технологической схемы является образование рафината с низким содержанием кислоты во время экстракции растворителем. Полученный рафинат с низким содержанием кислоты распределяют между всеми секторами (в данном случае амбарами). Низкое содержание кислоты минимизирует степень выщелачивания пустой породы.

Если руда является более высокосортной и особенно если содержащаяся в ней медь представляет собой, главным образом, второстепенные медные минералы, такие как ковеллит, халькоцит или борнит, то можно использовать технологическую схему, способствующую увеличению расхода кислоты на пустую породу в процессе выщелачивания, как описано ранее. Такая технологическая схема представлена на фиг. 16.

Вариант, изображенный на фиг. 16, можно эксплуатировать показанным способом или с экстракцией растворителем, осуществляемой с использованием раствора из вторых 4 амбаров, а не из первых четырех амбаров, как показано на чертеже. Количество стадий можно увеличить с двух до трех или до любого значения, которое предположительно может быть необходимым.

Пример 2. Кислотный баланс

В изложенном выше описании указана необходимость сохранения баланса кислоты в течение всего процесса. Кислота необходима в качестве реагента на стадии окускования для обеспечения растворения меди на фазе подсушивания. Кислота также необходима в качестве реагента на фазе выщелачивания для растворения меди. Кислота образуется при электролитическом выделении растворенной меди с образованием металлической меди. Полученную кислоту возвращают в процесс через стадию экстракции растворителем, и вся кислота поступает в процесс на стадии выщелачивания.

На фазе выщелачивания описанного процесса количество кислоты, образованной во время EW, необходимо компенсировать на то количество кислоты, которое расходуется в реакции с пустой породой и сульфидными медными минералами, а также на то количество, которое выходит с влагой после промывания выщелоченной руды.

При идеальной работе количество кислоты, необходимой для выщелачивания, и количество кислоты, образующейся при EW, совпадает, и этап выщелачивания при такой эксплуатации является нейтральным по кислоте. В таком случае расход и поступление кислоты сбалансированы, что обеспечивает достижение баланса кислоты. Допустимо также, если необходимо добавлять некоторое количество кислоты на фазе выщелачивания. Следует избегать ситуации, в которой на этапе выщелачивания из процесса EW возвращается больше кислоты, чем расходуется на выщелачивание пустой породы и сульфидного медного минерала. Это обусловлено тем, что эксплуатацию проводят в замкнутом контуре с конечной стадией промывания, поэтому избыток кислоты будет накапливаться. Повышенная концентрация кислоты в технологических растворах будет негативно влиять на процесс экстракции растворителем, поскольку для него необходимо низкое содержание кислоты в сырье для облегчения перехода меди в органическую фазу (равновесие протоны/медь).

В табл. 3 представлен баланс между амбарами для работы на II этапе из примера 1. Во-первых,

можно видеть, что количество кислоты, выходящей из процесса выщелачивания с влагой после промывания выщелоченной руды, является крайне низким ($0,05 \text{ кг/т}_{\text{руды}}$) и, следовательно, им можно пренебречь при дальнейшем описании. Во-вторых, можно видеть, что этап выщелачивания, в среднем, является отрицательным по кислоте. Во время выщелачивания добавляли небольшое количество кислоты для регулирования pH ($1,15 \text{ кг/т}_{\text{руды}}$). Такой вариант является идеальным, и если будет соблюдена указанная комбинация руды, загружаемой в процесс и обрабатываемой таким образом, то не возникнет проблем стока зрения кислоты.

В табл. 4 представлен расход кислоты и растворение меди для каждого амбара.

Таблица 4. Данные по меди и кислоте для каждого амбара на II этапе

Код амбара	G5/2	G9/2	G10/2	G3/2	G6/2	G4/2	G1/2	G2/2	G8/2
Кислота, использованная при подсушивании (кг/т руды)	10,19	9,07	12,84	12,62	11,84	11,53	12,25	12,26	11,89
Общее количество кислоты (кг/т руды)	20,73	16,41	19,47	20,26	16,38	16,43	21,63	16,09	18,66
Медь, выщелоченная при подсушивании	11%	6%	7%	15%	8%	16%	18%	3%	9%
Общее количество выщелоченной меди	60%	55%	55%	75%	61%	65%	69%	56%	61%
Исходное содержание меди	0,62%	0,66%	0,79%	0,45%	0,37%	0,37%	0,59%	0,36%	0,43%
Масса кислоты, использованной при подсушивании (кг/т руды)	10,19	9,07	12,84	12,62	11,84	11,53	12,25	12,26	11,89
Масса кислоты, использованной при выщелачивании (кг/т руды)	10,55	7,34	6,63	7,64	4,54	4,90	9,37	3,83	6,77
Масса Cu, выщелоченной при подсушивании (кг/т руды)	0,71	0,40	0,58	0,66	0,31	0,58	1,06	0,09	0,39
Масса Cu, выщелоченной в цикле	2,99	3,26	3,74	2,72	1,96	1,82	3,02	1,94	2,22
выщелачивания (кг/т руды)									
Кислоты, образованная при EW во время цикла выщелачивания (кг/т руды)	5,71	5,64	6,66	5,22	3,50	3,71	6,29	3,14	4,02
Является ли этап выщелачивания положительным по кислоте?	нет	нет	да	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Процент Cu, выщелоченной при подсушивании, относительно общего выщелоченного количества	19%	11%	13%	20%	13%	24%	26%	4%	15%

Данные, представленные в табл. 4, демонстрируют количество выщелоченной меди, а также количество кислоты, использованной на фазе подсушивания и фазе выщелачивания для каждого амбара. В таблице также показано количество кислоты, образующейся и возвращаемой в процесс при EW.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, в целом, почти все амбары являются отрицательными по кислоте во время выщелачивания, за исключением амбара G10/2. При промышленной работе с данной конкретной рудой, указанным образом и в течение продолжительного периода времени, в контуре будет накапливаться кислота. При такой эксплуатации потребуются либо снижать количество кислоты, подаваемой на этап окускования, чтобы довести контур до состояния нейтральности по кислоте, либо использовать технологическую схему, изображенную на фиг. 16 вместо использованной технологической схемы (фиг. 15), и это будет способствовать увеличению расхода кислоты на пустую породу и возвращению процесса до нейтрального состояния по кислоте или до недостаточного содержания кислоты. Последний вариант является предпочтительным, поскольку он обеспечивает возможность сохранения рабочих характеристик выщелачивания меди на стадии подсушивания.

Существует два основных различия между рудой в G10/2 и другими рудами. Первым является исходное содержание. Указанная руда имеет более высокое, по сравнению со средним, содержание меди, и это в сочетании с приемлемым растворением означает, что на стадии EW будет образовано больше кислоты, чем в среднем. Во-вторых, количество кислоты, израсходованной на пустую породу и медные минералы на этапе выщелачивания, составило лишь 6,6 кг/т. Это меньше, чем количество, которое, вероятно, необходимо для выщелачивания 3,7 кг/т меди, образованной за указанный период. Это позволяет предположить, что минералы пустой породы имеют низкую реакционную способность в отношении кислоты и, возможно, имеет место осаждение кислотообразующих соединений, таких как ярозит.

В приведенном примере показано, что может потребоваться регулирование для того, чтобы описанный процесс не стал кислотообразующим, и что понимание протекания выщелачивания минералов пустой породы является ключевым для прогнозирования потребления кислоты. Затем описанные соображения необходимо связать с соответствующей конфигурацией технологической схемы для данного периода выщелачивания для достижения оптимального значения. "Оптимальное значение" обычно представляет собой максимальное количество меди, которое может быть выщелочено, поскольку ценность меди существенно выше, чем стоимость кислоты.

Пример 3. Кислотный баланс - взаимодействие между этапом подсушивания и конечной степенью растворения меди

В случае добавления дополнительной кислоты на стадию окускования этапа II и если указанная кислота обеспечивает пропорциональное увеличение выщелачивания халькопирита, можно оценить, в какой момент времени кислотный баланс для амбаров на этапе II станет положительным по кислоте.

Таблица 5. Данные о содержании меди и кислоты в отдельных амбарах на этапе II из расчета 30% увеличения расхода кислоты на этапе подсушивания в пересчете на медь

Код амбара	G5/2	G9/2	G10/2	G3/2	G6/2	G4/2	G1/2	G2/2	G8/2
Поправка на расход кислоты на стадии подсушивания	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
Кислота, использованная при подсушивании (кг/т руды)	13,24	11,79	16,69	16,41	15,40	14,99	15,93	15,94	15,45
Общее количество кислоты (кг/т руды)	20,73	16,41	19,47	20,26	16,38	16,43	21,63	16,09	18,66
Медь, выщелоченная при подсушивании	27%	19%	23%	42%	39%	46%	38%	36%	36%
Общее количество выщелоченной меди	60%	55%	55%	75%	61%	65%	69%	56%	61%
Исходное содержание меди	0,62%	0,66%	0,79%	0,45%	0,37%	0,37%	0,59%	0,36%	0,43%
Масса кислоты, использованной при подсушивании (кг/т руды)	13,24	11,79	16,69	16,41	15,40	14,99	15,93	15,94	15,45
Масса кислоты, использованной при выщелачивании (кг/т руды)	7,49	4,2	2,78	3,85	0,98	1,44	5,70	0,15	3,21
Масса Cu, выщелоченной при подсушивании (кг/т руды)	1,70	1,28	1,82	1,89	1,46	1,70	2,25	1,28	1,55
Масса Cu, выщелоченной в цикле выщелачивания (кг/т руды)	2,00	2,38	2,49	1,49	0,81	0,70	1,83	0,75	1,06
Кислоты, образованная при EW во время цикла выщелачивания (кг/т руды)	5,71	5,64	6,66	5,22	3,50	3,71	6,29	3,14	4,02
Является ли этап выщелачивания положительным по кислоте?	нет	да	да	да	да	да	да	да	да
Процент Cu, выщелоченной при подсушивании, относительно общего выщелоченного количества	46%	35%	42%	56%	64%	71%	55%	63%	59%

В табл. 5 показано, что если количество кислоты, расходуемой на этапе подсушивания, увеличено на 30%, то суммарный результат будет таким, что 8 из 9 амбаров станут положительными по кислоте на этапе выщелачивания. Это приведет к необходимости изменения технологической схемы на многостадийный вариант. Возможно, что помимо изменения конфигурации технологической схемы потребуется некоторое уменьшение количества кислоты, добавляемой на этапе подсушивания, для предотвращения указанного явления и для ограничения растворения меди.

Представленные руды имеют достаточно высокое содержание халькопирита. Известно, что халькопирит выщелачивается медленнее, чем другие сульфидные медные минералы, такие как халькоцит и ковеллит. Можно предположить, что в конце этапа выщелачивания происходит, главным образом, выщелачивание халькопирита. Для выщелачивания халькопирита требуется 4 протона (H^+) на каждый Cu^{2+} , высвобожденный в раствор. Однако при EW образуется лишь два протона (H^+) на каждый Cu^{2+} , осаждаемый в виде металлической меди (Cu). Это означает, что если конечная степень выщелачивания меди, происходящей на этапе выщелачивания, увеличивается для указанных руд, то существует момент, в котором процесс снова становится отрицательным по кислоте при выщелачивании, независимо от более эффективного растворения меди, достигнутого на этапе подсушивания, при низком содержании в руде породы, расходующей кислоту, и при проведении выщелачивания в соответствии с технологической схемой, изображенной на фиг. 15.

В табл. 6 представлены результаты выщелачивания нескольких колонн из таких же руд. Указанные колонны демонстрировали более высокие характеристики, чем амбары, отчасти благодаря технологическим условиям, и отчасти вследствие более эффективного распределения раствора в колоннах. Подробные причины такого изменения характеристик не имеют отношения к представленному описанию. Важно то, что указанные колонны демонстрируют, что несмотря на более высокую степень растворения меди на этапе подсушивания, все они являются отрицательными по кислоте на стадии выщелачивания, включая руду, использованную в амбаре G10/2 (см. столбец МК104), что обусловлено дополнительным выщелачиванием, достигнутым на этапе выщелачивания, и последующим потреблением кислоты, как описано в предыдущем абзаце.

Таблица 6. Данные о содержании меди и кислоты в отдельных выщелачиваемых колоннах для выщелачивания колонн из тех же руд, которые были использованы в программе эксплуатации амбаров на II этапе

Код колонны	МК11 7	МК10 2	МК10 4	МК11 5	МК11 3	МК11 4	МК10 4	МК11 9	МК12 0
Кислота, использованная при подсушивании (кг/т руды)	10,3	10,6	14,5	13,1	8,4	11,6	14,5	12,5	12,5
Общее количество кислоты (кг/т руды)	26,2	23,8	25,9	24,9	18,7	20,9	25,9	26,7	18,9
Медь, выщелоченная при подсушивании	21%	26%	27%	29%	10%	12%	27%	36%	27%
Общее количество выщелоченной меди	77%	76%	68%	79%	51%	46%	68%	85%	74%
Исходное содержание меди	0,62%	0,66%	0,79%	0,45%	0,68%	0,81%	0,37%	0,59%	0,36%
Масса кислоты, использованной при подсушивании (кг/т руды)	10,34	10,64	14,52	13,08	8,41	11,64	14,52	12,53	12,50
Масса кислоты, использованной при выщелачивании (кг/т руды)	15,85	13,18	11,40	11,87	10,27	9,23	11,40	14,22	6,36
Масса Cu, выщелоченной при подсушивании (кг/т руды)	1,29	1,74	2,11	1,31	0,69	0,94	0,99	2,11	0,98
Масса Cu, выщелоченной в цикле выщелачивания (кг/т руды)	3,49	3,26	3,30	2,22	2,79	2,82	1,55	2,93	1,67
Кислоты, образованная при EW во время цикла выщелачивания (кг/т руды)	7,37	7,72	8,35	5,46	5,38	5,79	3,91	7,78	4,09
Является ли этап выщелачивания положительным по кислоте?	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Процент Cu, выщелоченной при подсушивании, относительно общего выщелоченного количества	27%	35%	39%	37%	20%	25%	39%	42%	37%

Пример 4. Экстраполяция данных для амбаров на этапе II

Можно экстраполировать данные для амбаров на этапе II для получения информации об идеальном разделении между растворением меди на этапе подсушивания и на этапе выщелачивания указанных руд, обеспечивающем максимальную эффективность. Максимальное целевое значение для растворения меди в указанных типах руд составляет ~85%. При достижении указанного значения и сохранении тех же требований к расходу кислоты на пустую породу можно оценить общее максимальное процентное количество меди, выщелачиваемой на этапе подсушивания, но при сохранении нейтральности процесса по кислоте на этапе выщелачивания. На фиг. 17 показано, что существует тесная взаимосвязь между растворением меди на этапе подсушивания и исходным содержанием меди в руде. При низком исходном содержании вся медь может выщелачиваться на этапе подсушивания, и этап выщелачивания будет оставаться нейтральным по кислоте. Это имеет смысл, поскольку количество, образованной при EW, прямо пропорционально массе выщелоченной меди. Таким образом, при низком исходном содержании меди в процессе EW образуется лишь небольшое количество кислоты, и эта кислота расходуется остаточными кислоторастворимыми минералами пустой породы на этапе выщелачивания. При увеличении исходного содержания имеет место недостаточный расход кислоты на пустую породу для компенсации кислоты, образующейся при EW, и, следовательно, на этапе выщелачивания необходимо выщелачивать большее количество халькопирита.

Несмотря на то, что линия тренда сглажена относительно полученных данных, точки данных рассеяны вследствие непостоянства состава минералов пустой породы в разных образцах руды, и, следовательно, то же происходит с точкой схождения кислотного баланса. Это важно, поскольку данный факт подчеркивает, что знание и понимание протекания выщелачивания минералов пустой породы необходимы для оптимизации процесса.

Представленный график будет выглядеть иначе, если основными медными минералами являются борнит, халькоцит или ковеллит. Для данных минералов количество протонов (H^+), необходимых для выщелачивания, составляет 2,4, 2 и 2 соответственно. Таким образом, существует небольшое отличие или отсутствует отличие между количеством протонов, необходимых для выщелачивания меди, и количеством протонов, образующихся при EW. Таким образом, предложенный способ будет в большей степени зависеть от постоянного расхода кислоты на пустую породу на этапе выщелачивания, чтобы он не стал положительным по кислоте. Альтернативно, может потребоваться более слабое выщелачивание меди на этапе подсушивания.

Линия тренда на представленной диаграмме смещается вверх при использовании многостадийного процесса выщелачивания.

Пример 5. Оценка расхода кислоты на пустую породу

Результаты на фиг. 18 демонстрируют общий расход кислоты при работе амбаров G5 (B) и G7 (A), в которых обрабатывают два различных типа руды, при эксплуатации полупромышленной установки на этапе III. Минеральный состав двух типов руды, загруженных в указанные амбары, представлен в табл. 7. Полученные результаты демонстрируют более высокое содержание биотита и хлорита в руде типа C (амбар G5 на этапе III), по сравнению с рудой типа D (амбар G7 на этапе III). Обнаружено, что биотит и хлорит вносят основной вклад в GAC, поскольку обычно выщелачиваются с большей скоростью, по сравнению с другими силикатными минералами.

Таблица 7. Минеральный состав руды типа С и D, отражающий минеральный состав пустой породы

Минерал	Руда типа С с низким расходом кислоты	Руда типа D с очень низким расходом кислоты
Халькоцит	0,13	0,08
Ковеллит	0,08	0,06
Халькопирит	1,07	1,15
Борнит	0,00	0,00
Другие минералы Cu	0,13	0,11
Пирит	6,25	2,93
Другие сульфиды	0,05	0,05
Оксиды Fe	0,53	0,15
Кварц	26,56	22,16
Полевые шпаты	24,29	28,29
Мусковит/серицит	18,51	19,85
Каолинит/глины	10,36	23,38
Биотит	8,26	0,03
Хлорит	2,07	0,08
Фрозит	0,21	0,00
Другие сульфаты	0,47	0,62
Прочие	1,01	1,09
Всего	1,01	1,09

Общий расход кислоты включает количество кислоты на выщелачивание медных минералов и количество кислоты на выщелачивание минералов пустой породы (GAC). Расход кислоты на выщелачивание медных минералов представлен на фиг. 19 вместе с массой выщелоченной меди. Извлечение меди, достигнутое за тот же период времени, представлено для справки на фиг. 20.

Расход кислоты на пустую породу (GAC) для конкретного типа руды и содержания меди можно оценить способом согласно настоящему изобретению посредством вычитания расхода кислоты на извлечение меди из общего расхода кислоты. Полученный результат дает нетто-расход кислоты (NAC), который в случае способа согласно настоящему изобретению равен истинному расходу GAC. Расчетный расход кислоты на пустую породу для амбаров G5 и G7 на этапе III представлен на фиг. 21.

На стадии выделения S1 полупромышленной установки SX (представленной на фиг. 13) медь выделяют из нагруженной органической фазы, используя отработанный электролит с высоким содержанием кислоты. Медь переходит в очищенный водный раствор электролита, который подают на выделение меди посредством электролитического осаждения. Медь в органической фазе вытесняют кислотой и полученную выделенную органическую фазу с высоким содержанием кислоты возвращают на стадию E1 экстракции меди, на которой медь экстрагируют из PLS, как показано на фиг. 13. Таким образом, процесс SX обеспечивает возврат кислоты в рафинатный раствор после экстракции меди из PLS. Кислоту в рафинате используют для выщелачивания дополнительного количества медных минералов и для компенсации расхода GAC во время цикла выщелачивания.

Первоначально добавленное количество кислоты при окусковании руды в амбаре G7 на этапе III (руда типа D с очень низким GAC) составило 11,3 кг/т. В случае амбара G5 на этапе III (руда типа С с низким GAC) количество добавленной кислоты при окусковании руды составило 10,6 кг/т. В случае амбара G7 на этапе III исходная концентрация кислоты в растворе была выше, чем в амбаре G5 на этапе III вследствие более низкой степени GAC для руды типа D на стадии подсушивания. Более высокая исходная концентрация кислоты для орошения руды в амбаре G7 на этапе III обуславливает увеличение скорости расхода кислоты. Однако как только происходит истощение силикатных минералов пустой породы, скорость расхода кислоты уменьшается. В случае амбара G5 на этапе III исходная концентрация кислоты была относительно низкой, а исходная скорость расхода была ниже, чем для амбара G7 на этапе III, несмотря на более высокое значение GAC для руды типа С в амбаре G5 на этапе III. Однако при орошении кислотным рафинатом скорость расхода кислоты на пустую породу, GAC, была заметно выше для амбара 5 на этапе III, так что к концу выщелачивания на 250 день значение GAC для амбара G7 составляло 11,8 кг/т по сравнению с 12,9 кг/т для амбара G5 на этапе III. Указанные тренды отражаются в соответствующих профилях концентрации кислоты в PLS для обоих амбаров, представленных на фиг. 22, и в соответствующих профилях pH PLS, представленных на фиг. 23.

Исходная концентрация кислоты в растворе при орошении зависит от количества кислоты, добавленной при окусковании руды, и от расхода GAC в руде. Слишком малое добавленное количество ограничивает исходное содержание свободной кислоты, доступной для выщелачивания медных минералов. Слишком большое добавленное количество обуславливает избыток кислоты в PLS на стадии выщелачивания, что неблагоприятно влияет на извлечение меди в процессе экстракции растворителем. Различные варианты расхода кислоты и концентрации кислоты в растворе, представленные на фиг. 21 и 22, являются допустимыми рабочими параметрами для осуществления способа согласно настоящему изобретению. Представленные результаты демонстрируют, как слабо влияют различные значения GAC руды и количество добавленной кислоты на концентрацию кислоты в PLS, а также показывают важность понимания GAC в различных типах выщелачиваемой руды и количества кислоты, необходимой для выщелачивания медных минералов.

Пример 6. Влияние концентрации хлорида на pH раствора PLS при различных концентрациях кислоты

Влияние концентрации хлорида на pH раствора в зависимости от кислотности представлено в результатах, приведенных на фиг. 24. Представленные результаты демонстрируют, что при низкой концентрации хлорида (<5 г/л хлорида) концентрация свободной кислоты составляет 4 г/л при pH раствора 1,5. Соответствующий pH при высокой концентрации хлорида (150 г/л) составляет примерно pH 0,8. Эффективность экстракции растворителем зависит от pH PLS. Идеальный pH PLS составляет примерно pH 1,5 для достижения максимальной эффективности экстракции меди на стадии SX. Эффективность экстракции меди ухудшается при pH PLS менее 1. Таким образом, понятно, что в PLS с высоким содержанием хлорида свободная кислотность должна быть как можно ниже, менее 10 г/л кислоты или предпочтительно менее 7 г/л, более предпочтительно менее 2 г/л и в идеале 1 г/л.

Пример 7. Влияние количества кислоты, добавленной при окусковании руды, на извлечение меди на стадии подсушивания

Проводили испытание серии колонн размером 1 м, в которых было показано, что, например, для определенного типа руды, для которого растворение медных минералов на стадии подсушивания является высоким и ограничено количеством добавленной кислоты, увеличение количества добавленной кислоты для окускования руды способствует извлечению меди. Результаты представлены на фиг. 25, где использовали фиксированное количество добавленной соли, 10 кг/т руды, а количество добавленной серной кислоты изменяли от 10 до 21 кг/т руды. Стадию подсушивания после окускования руды осуществляли в течение 50 дней. Первоначальное растворение меди, отображающее количество меди, выщелоченной на стадии подсушивания, увеличивалось от примерно 30 до 80% при увеличении количества добавленной кислоты. Общее извлечение меди увеличивалось с 78 до 98% за 70 дней суммарного периода выщелачивания, с 20 днями орошения рафинатным раствором.

Пример 8. Пример кривых растворения меди для различных типов руд

Растворение меди способом кучного выщелачивания с высоким содержанием хлорида (150 г/л хлорида), описанным в настоящем документе, продемонстрировано для различных типов руд с помощью результатов, представленных на фиг. 26. Результаты получены для испытаний колонн высотой 6 м, проведенных способом выщелачивания с высоким содержанием хлорида (150 г/л), описанным в сущности настоящего изобретения. Количество кислоты, добавленной в руду при окусковании руды, общий расход кислоты и NAC (общий расход кислоты за вычетом количества кислоты, использованной для выщелачивания меди, указанную кислоту возвращают из SX в рафинат после экстракции меди) представлены в таблице 8. Полученные результаты демонстрируют высокую степень извлечения меди, которая может быть достигнута способом согласно настоящему изобретению на стадии подсушивания, если количество добавленной кислоты не является ограничивающим. Приведенные результаты также показывают значимость извлечения меди на стадии подсушивания относительно общего достигнутого извлечения меди. Полученные результаты относятся к низкосортным рудам с высоким содержанием халькопирита (от 0,3 до 0,6% Cu) с содержанием меди в сырье (CSR) в форме халькопирита 40-75%.

Таблица 8. Количество добавленной кислоты, расход кислоты и извлечение меди для различных руд в испытании колонн высотой 6 м

Испытание	Количество добавленной кислоты при окусковании руды (кг/т)	Общий расход кислоты (кг/т)	Нетто-расход кислоты (NAC) (кг/т)	Извлечение меди на стадии подсушивания (%)	Общее извлечение меди (%)
A	11,3	23,0	16,2	50	85
B	10,9	22,5	16,8	45	67
C	10,3	14,4	11,9	40	62
D	10,6	22,0	17,5	25	53

Пример 9. Влага при окусковании - влияние на характеристики подсушивания

В предыдущих примерах рассмотрена оптимизация количества кислоты, добавляемой на этапе подсушивания, и ее значение для оптимизации технологической схемы. Важно отметить, что было установлено, что способ добавления кислоты влияет также на характеристики подсушивания.

Технологические растворы возвращают на окускование руды для ее смачивания. Объем жидкости в слое руды представляет собой объем раствора в реакторе, в котором происходит образование окислителя для выщелачивания минералов. Количество окислителя, образованного в единицу времени, зависит от объема раствора. Окислитель отвечает за окисление сульфидных медных минералов, которое приводит к солублизации меди. Если количество доступной жидкости ограничено, то может образовываться недостаточное количество окислителя, и это будет ограничивать степень выщелачивания минерала. Указанный эффект аналогичен ограничению количества кислоты, добавленной в руду, в результате чего количество доступной кислоты является недостаточным для удовлетворения расхода на растворение металлов с учетом того, что кислота расходуется и на руду, и на минералы пустой породы. Однако возвращение на окускование слишком большого количества технологического раствора может негативно вли-

ять на прочность агломерата и, следовательно, проницаемость кучи для потоков газа и жидкости. На фиг. 27 показано различие характеристик выщелачивания для колонны, в которую подавали ограниченное количество влаги (В) на стадии окускования, по сравнению с колонной, в которую подавали идеальное количество влаги (А) на стадии окускования. На основании представленных трендов становится понятно, как недостаточное количество влаги ограничивает растворение меди.

Важность приведенного примера заключается в том, что несмотря на то, что показана возможность изменения выщелачивания меди на стадии подсушивания посредством уменьшения количества кислоты или влаги (как в данном случае), фаза выщелачивания является не столь эффективной в отношении выщелачивания меди и не может "догнать" упущенное. Поэтому для оптимизации предложенного процесса оптимальным решением для обеспечения максимальной степени извлечения меди является модификация технологической схемы для противодействия избыточному количеству кислоты при выщелачивании. Ограничение стадии подсушивания следует рассматривать лишь как крайнюю меру.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регулирования кислотного баланса в процессе кучного выщелачивания медных руд с использованием растворов с высоким содержанием хлорида, проводимом при комнатной температуре, где концентрация хлорида составляет от 100 до 180 г/л с обеспечением того, что растворение меди на стадии окускования не ограничено кислотой для максимизации растворения меди на стадии подсушивания и, таким образом, увеличения общего извлечения меди, где указанный способ включает:

а) стадию окускования, на которой объединяют кислоту и технологические растворы с рудой перед укладкой с образованием кучи;

б) этап аэрированного, но без орошения подсушивания для выщелачивания части меди в руде в указанной куче, где растворение меди на стадии подсушивания составляет по меньшей мере 30%;

с) этап выщелачивания орошением, в ходе которого выщелачивают остальные медные минералы и извлекают медь из продуктивного раствора выщелачивания на стадии экстракции растворителем с последующей стадией электролитического выделения,

при этом общее растворение меди на этапе подсушивания и на этапе выщелачивания орошением составляет более 40% и при этом указанная куча содержит множество секций кучи, в которых избыточное содержание кислоты на этапе выщелачивания орошением уменьшают посредством пропускания выщелачивающего раствора через секции кучи в противоположном направлении относительно загрузки руды в секции кучи и относительно удаления указанной руды из секций кучи, что обеспечивает увеличение расхода кислоты на растворение минералов пустой породы пропорционально количеству орошаемых секций кучи, и концентрация кислоты в продуктивном растворе выщелачивания, который поступает на стадию экстракции растворителем, составляет менее 10 г/л для обеспечения эффективного извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания на стадии экстракции растворителем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация кислоты в продуктивном растворе выщелачивания составляет менее 7 г/л.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация кислоты в продуктивном растворе выщелачивания составляет менее 2 г/л.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что рафинат, образующийся во время стадии экстракции растворителем, имеет содержание меди менее 1 г/л.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанное содержание меди составляет менее 0,5 г/л.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что после завершения этапа выщелачивания орошением осуществляют промывание кучи.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество кислоты, добавляемой в процесс, рассчитывают по количеству кислоты, расходуемой минералами пустой породы, и по количеству кислоты, необходимой для выщелачивания медных минералов.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что оптимальное количество кислоты, добавленной в процесс, определяют по содержанию кислоторастворимых минералов пустой породы и медных минералов в руде.

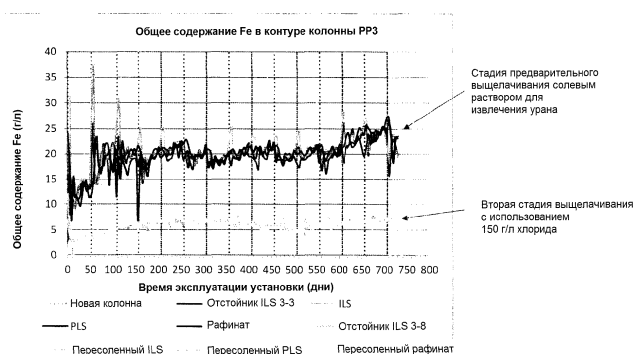
9. Способ по п.7, отличающийся тем, что кислоту, необходимую для оптимального выщелачивания меди, добавляют в руду на стадии окускования.

10. Способ по п.7, отличающийся тем, что добавление кислоты в раствор рафината, который используют для орошения кучи, осуществляют для компенсации расхода кислоты на выщелачивание минералов на этапе выщелачивания орошением.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что первый продуктивный раствор выщелачивания, собранный при первоначальном орошении кучи после этапа подсушивания, добавляют в руду во время стадии окускования для использования кислоты в первом продуктивном растворе выщелачивания на последующем этапе подсушивания.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что количество кислоты, добавленной в руду во время стадии окускования, определяют по расходу на растворение медных минералов и минералов пустой породы на этапе подсушивания.

13. Способ по п.7, включающий проведение предварительной стадии испытаний для определения количества кислоты, расходуемой минералами пустой породы, для конкретного типа руды в зависимости от по меньшей мере одного из следующих параметров: pH раствора, концентрация кислоты, температура и размер частиц руды.



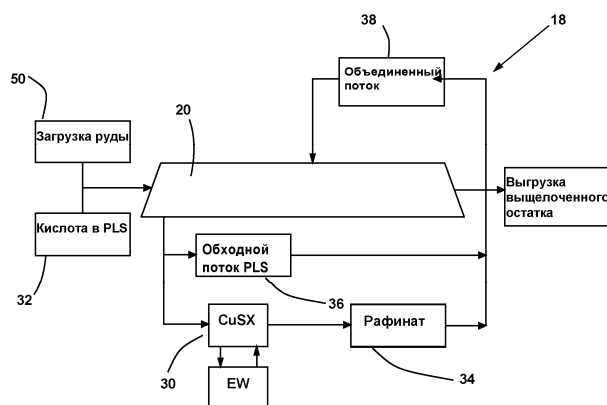
Фиг. 1

Известный уровень техники



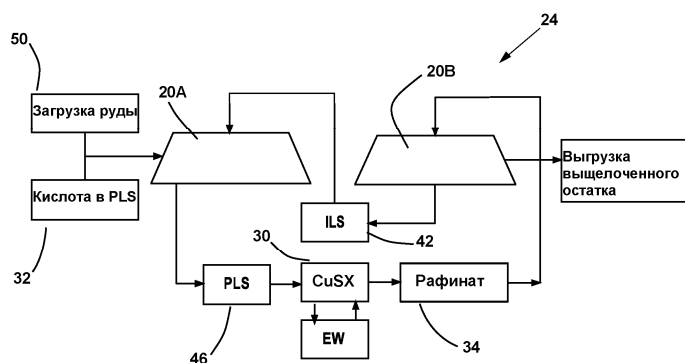
Фиг. 2

Известный уровень техники

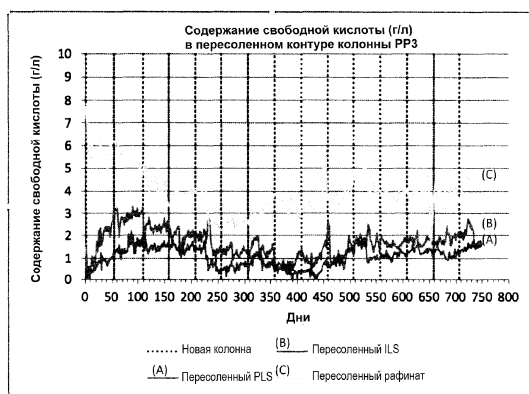


Фиг. 3

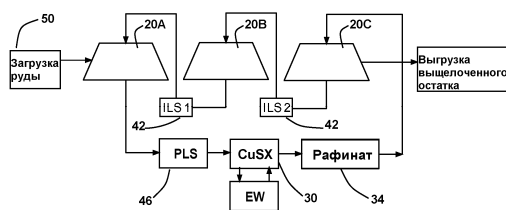
Известный уровень техники



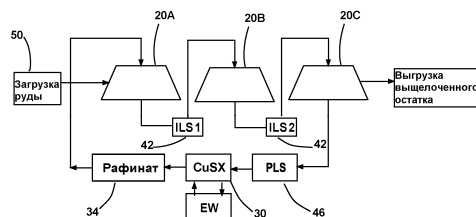
Фиг. 4



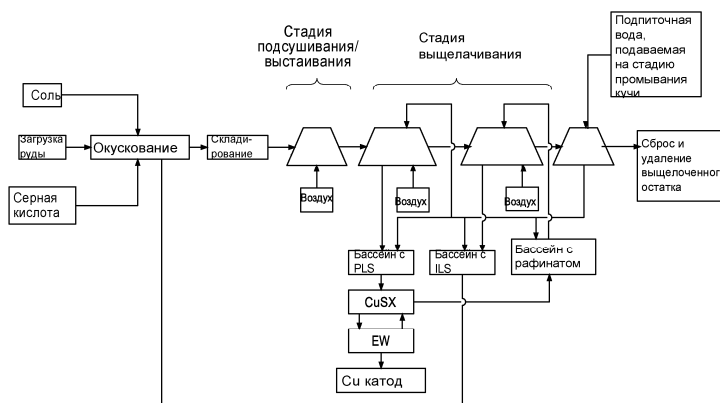
Фиг. 5



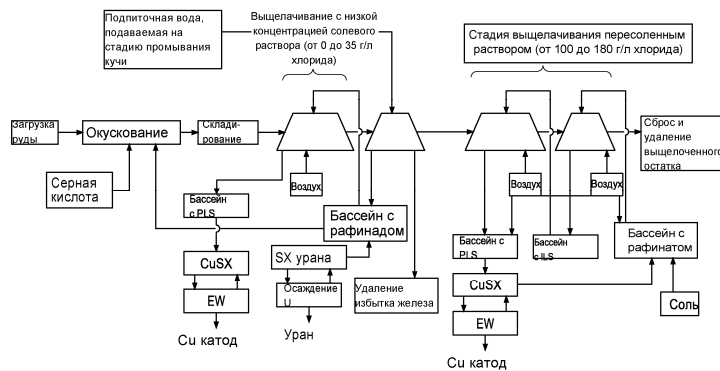
Фиг. 6



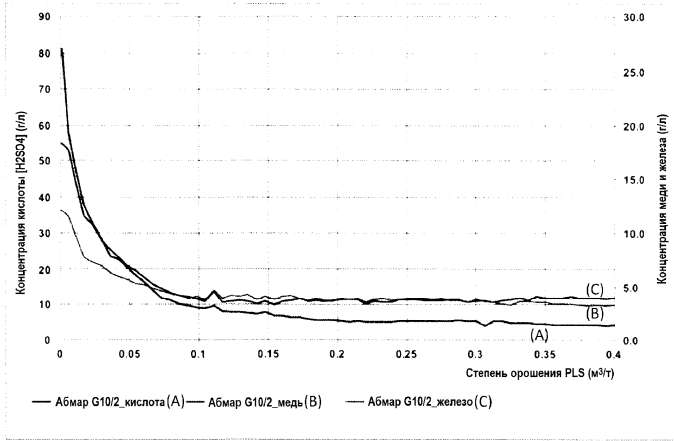
Фиг. 7



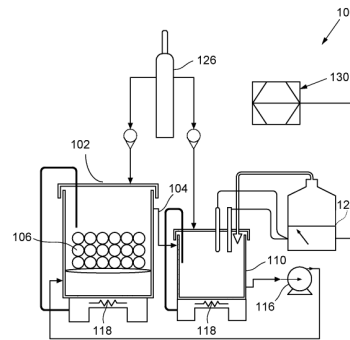
Фиг. 8



Фиг. 9

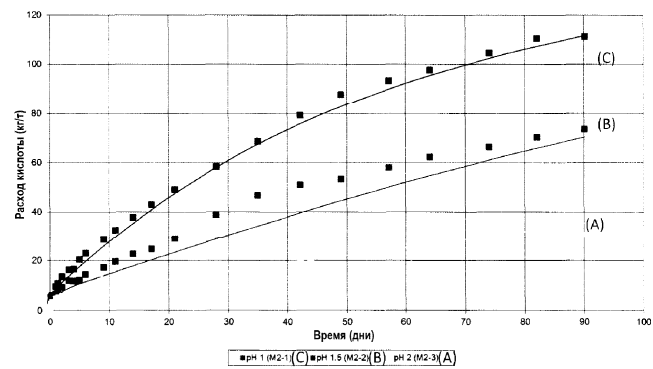


ФИГ. 10

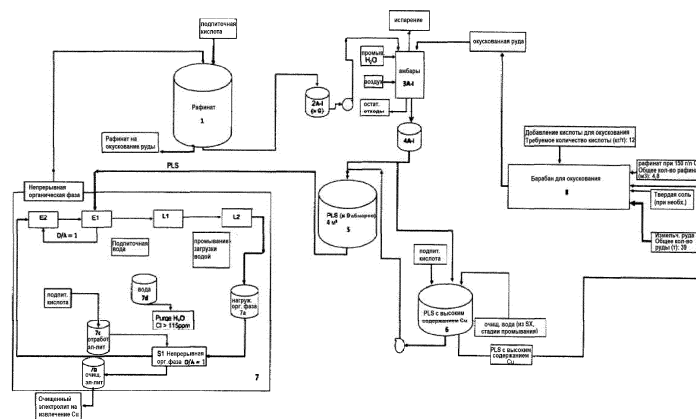


ФИГ. 11

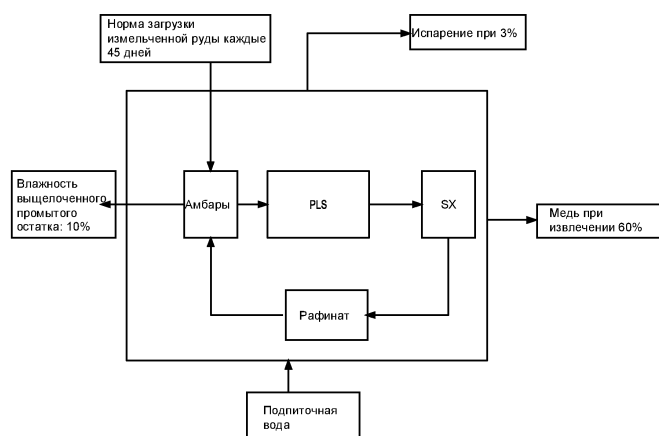
Расход кислоты в зависимости от времени для руды М2 - влияние рН при +14#-1/4" и 25 °С



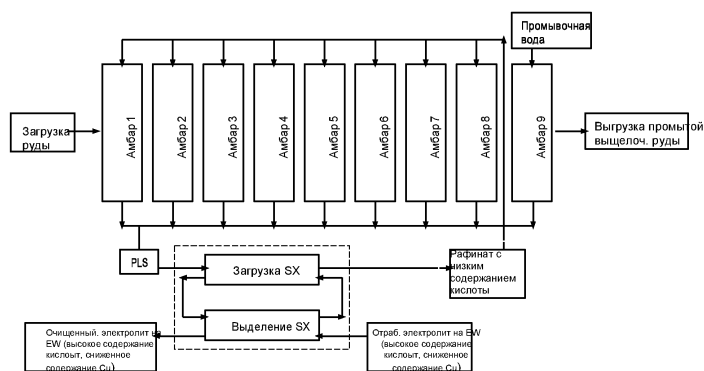
ФИГ. 12



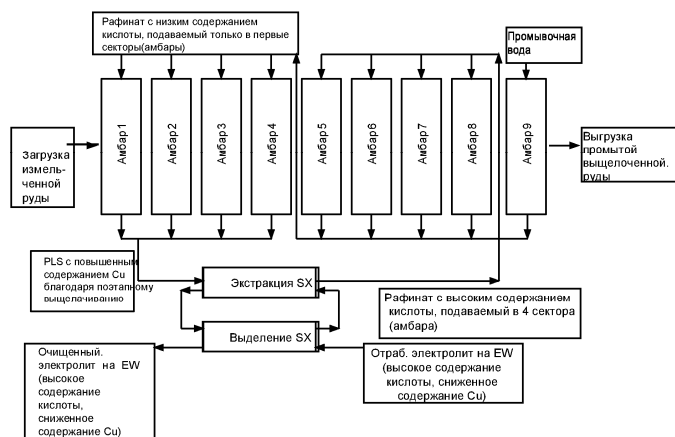
ФИГ. 13



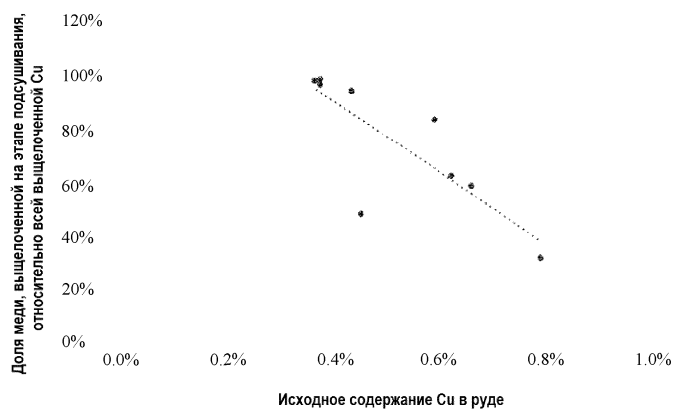
Фиг. 14



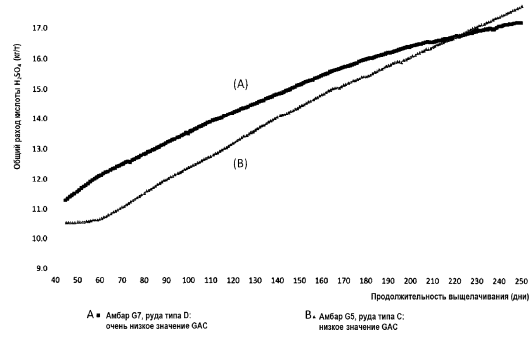
Фиг. 15



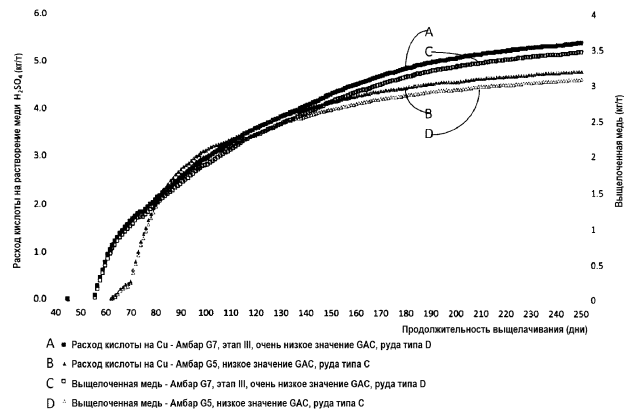
Фиг. 16



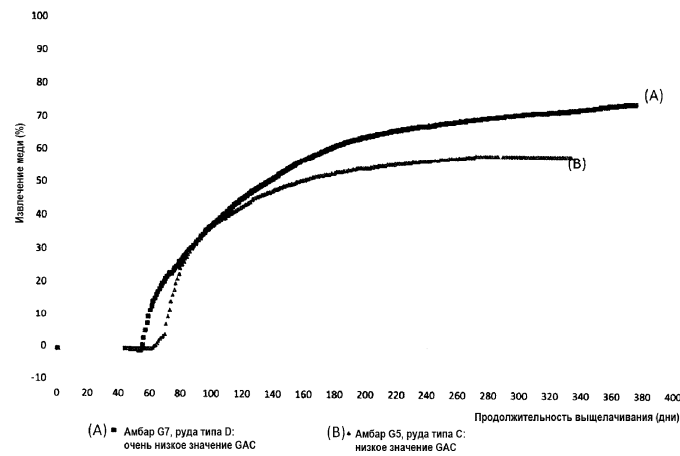
Фиг. 17



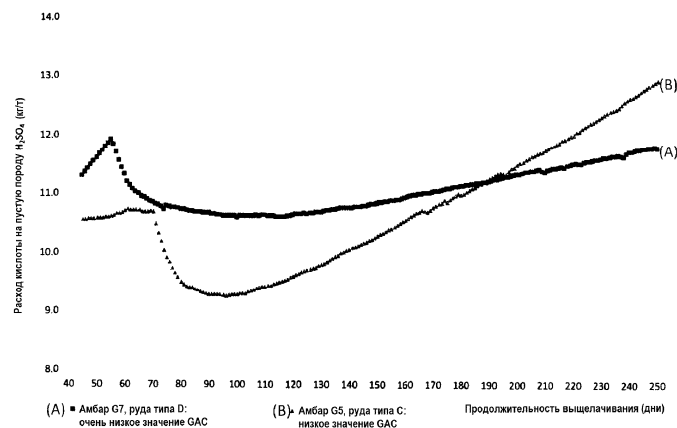
Фиг. 18



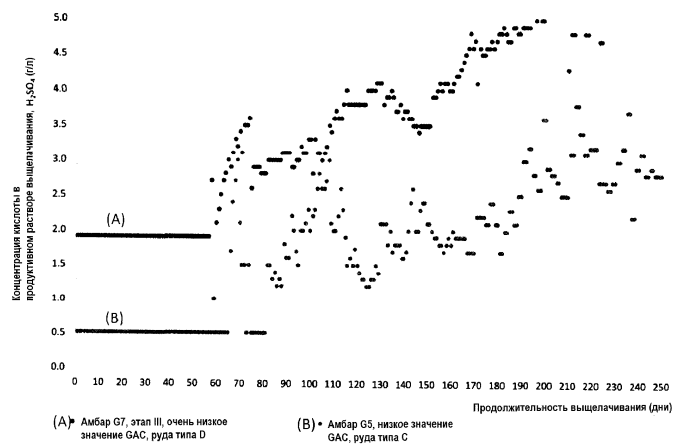
Фиг. 19



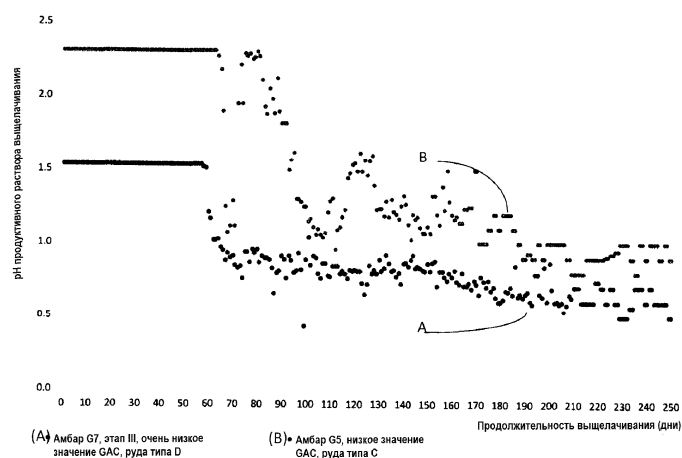
Фиг. 20



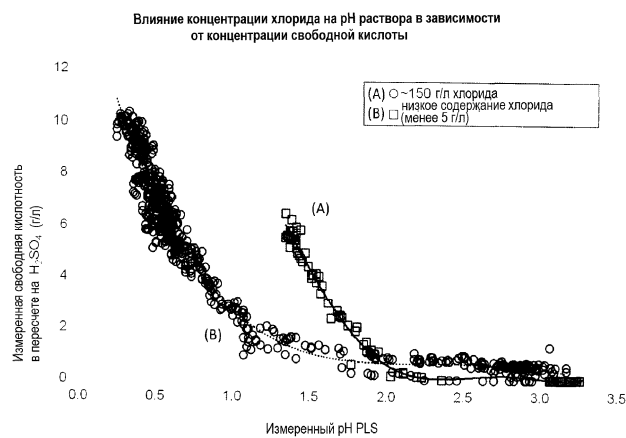
Фиг. 21



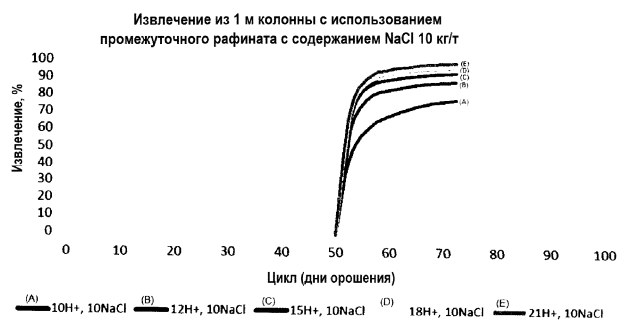
Фиг. 22



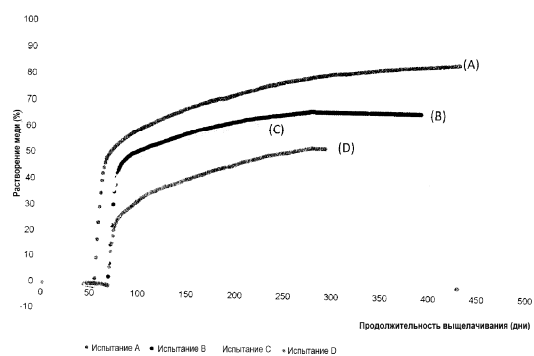
Фиг. 23



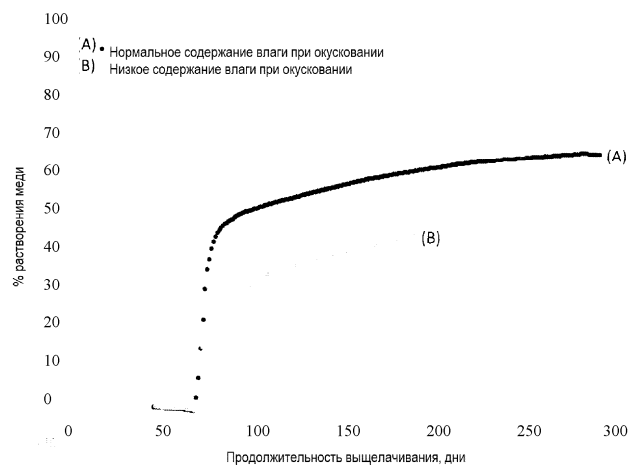
Фиг. 24



Фиг. 25



Фиг. 26



Фиг. 27

