

ISSN 1991-3494

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

2

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2015

НАУРЫЗ
МАРТ
MARCH

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Айтхожина Н.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байпақов К.М.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байтулин И.О.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Берсімбаев Р.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Газалиев А.М.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Дүйсенбеков З.Д.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Елешев Р.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қалменов Т.Ш.**; фил. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Нысанбаев А.Н.**; экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА академигі **Сатубалдин С.С.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбжанов Х.М.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішев М.Е.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Абсадықов Б.Н.** (бас редактордың орынбасары); а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баймұқанов Д.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Байтанаев Б.А.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Давлетов А.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Қалимолдаев М.Н.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Огарь Н.П.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Таткеева Г.Г.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Үмбетаев И.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і:

Ресей ҒА академигі **Велихов Е.П.** (Ресей); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Гашимзаде Ф.** (Әзірбайжан); Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Джрбашян Р.Т.** (Армения); Ресей ҒА академигі **Лаверов Н.П.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Москаленко С.** (Молдова); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Рудик В.** (Молдова); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Сагян А.С.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Тодераш И.** (Молдова); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Якубова М.М.** (Тәжікстан); Молдова Республикасының ҰҒА корр. мүшесі **Лупашку Ф.** (Молдова); техн. ғ. докторы, профессор **Абиев Р.Ш.** (Ресей); техн. ғ. докторы, профессор **Аврамов К.В.** (Украина); мед. ғ. докторы, профессор **Юрген Аппель** (Германия); мед. ғ. докторы, профессор **Иозеф Банас** (Польша); техн. ғ. докторы, профессор **Гарабаджиу** (Ресей); доктор PhD, профессор **Ивахненко О.П.** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Изабелла Новак** (Польша); хим. ғ. докторы, профессор **Полещук О.Х.** (Ресей); хим. ғ. докторы, профессор **Поняев А.И.** (Ресей); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); техн. ғ. докторы, профессор **Хрипунов Г.С.** (Украина)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Н.А. Айтхожина**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **К.М. Байпаков**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **И.О. Байгулин**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Р.И. Берсимбаев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор с.-х. наук, проф., академик НАН РК **З.Д. Дюсенбеков**; доктор сельскохоз. наук, проф., академик НАН РК **Р.Е. Елешев**; доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Т.Ш. Кальменов**; доктор фил. наук, проф., академик НАН РК **А.Н. Нысанбаев**; доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **С.С. Сатубалдин**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.М. Абжанов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Е. Абишев**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Н. Абсадыков** (заместитель главного редактора); доктор с.-х. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Д.А. Баймуканов**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.А. Байтанаев**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Е. Давлетов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Н. Калимолдаев**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А. Медеу**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.П. Огарь**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор сельскохоз. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И. Умбетаев**

Редакционный совет:

академик РАН **Е.П. Велихов** (Россия); академик НАН Азербайджанской Республики **Ф. Гашимзаде** (Азербайджан); академик НАН Украины **В.В. Гончарук** (Украина); академик НАН Республики Армения **Р.Т. Джрбашян** (Армения); академик РАН **Н.П. Лаверов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **С. Москаленко** (Молдова); академик НАН Республики Молдова **В. Рудик** (Молдова); академик НАН Республики Армения **А.С. Сагиян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **И. Тодераш** (Молдова); академик НАН Республики Таджикистан **М.М. Якубова** (Таджикистан); член-корреспондент НАН Республики Молдова **Ф. Лупашку** (Молдова); д.т.н., профессор **Р.Ш. Абиев** (Россия); д.т.н., профессор **К.В. Аврамов** (Украина); д.м.н., профессор **Юрген Аппель** (Германия); д.м.н., профессор **Иозеф Банас** (Польша); д.т.н., профессор **А.В. Гарабаджиу** (Россия); доктор PhD, профессор **О.П. Ивахненко** (Великобритания); д.х.н., профессор **Изабелла Новак** (Польша); д.х.н., профессор **О.Х. Полещук** (Россия); д.х.н., профессор **А.И. Поняев** (Россия); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); д.т.н., профессор **Г.С. Хрипунов** (Украина)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан». ISSN 1991-3494

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

N.A. Aitkhozhina, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **K.M. Baipakov**, dr. hist. sc., prof., academician of NAS RK; **I.O. Baitulin**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **R.I. Bersimbayev**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.D. Dyusenbekov**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **R.Ye. Yeleshev**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **T.Sh. Kalmenov**, dr. phys. math. sc., prof., academician of NAS RK; **A.N. Nysanbayev**, dr. phil. sc., prof., academician of NAS RK; **S.S. Satubaldin**, dr. econ. sc., prof., academician of NAS RK; **Kh.M. Abzhanov**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Ye. Abishev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.N. Absadykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK (deputy editor); **D.A. Baimukanov**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.A. Baytanayev**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.Ye. Davletov**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.N. Kalimoldayev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.P. Ogar**, dr. biol. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **I. Umbetayev**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK

Editorial staff:

E.P. Velikhov, RAS academician (Russia); **F. Gashimzade**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **V.V. Goncharuk**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **R.T. Dzhrbashian**, NAS Armenia academician (Armenia); **N.P. Laverov**, RAS academician (Russia); **S.Moskalenko**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Rudic**, NAS Moldova academician (Moldova); **A.S. Sagiyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **I. Toderas**, NAS Moldova academician (Moldova); **M. Yakubova**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **F. Lupaşcu**, NAS Moldova corr. member (Moldova); **R.Sh. Abiyev**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **K.V. Avramov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine); **Jürgen Appel**, dr.med.sc., prof. (Germany); **Joseph Banas**, dr.med.sc., prof. (Poland); **A.V. Garabadzhiu**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **O.P. Ivakhnenko**, PhD, prof. (UK); **Isabella Nowak**, dr.chem.sc., prof. (Poland); **O.Kh. Poleshchuk**, chem.sc., prof. (Russia); **A.I. Ponyaev**, dr.chem.sc., prof. (Russia); **Mohd Hassan Selamat**, prof. (Malaysia); **G.S. Khripunov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.
ISSN 1991-3494

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

KINETICS OF SULFURIC ACID LEACHING OF COPPER-CONTAINING ORE DEPOSITS PRIORSKY

G. A. Usoltseva, M. S. Sarsenova, A. O. Baykonurova, S. Baymahanova

Kazakh national technical university after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: nota-vesna@yandex.kz; moldir_s92@bk.ru; a.baikonurova@yandex.ru; baymahanova@mail.ru

Key words: leaching, copper-bearing ore, solvent, kinetics, leaching rate, activation energy, rate constant.

Abstract. The aim is to identify the kinetic characteristics of the leaching of copper-ore deposits Priorsky sulfuric acid solution. To identify the kinetics of the leaching process used a graphical method of van't Hoff and Arrhenius uravnenie. As a result of established that the process of leaching copper-bearing ores, the activation energy which was 11,08 kJ/mol, flows in the mixed region with a predominance of diffusion factors. Recommended leach copper from the ore deposit Priorsky with vigorous stirring, grinding the starting material, the concentration of sulfuric acid is not less than 0,5 mol/l and a temperature of 60 ° C.

The field of application of the results is the hydrometallurgical processing of copper-bearing ores and materials.

УДК 669.334(043)

КИНЕТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ ПРИОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г. А. Усольцева, М. С. Сарсенова, А. О. Байконурова, С. Баймаханова

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: выщелачивание, медьсодержащая руда, растворитель, кинетика, скорость выщелачивания, энергия активации, константа скорости.

Аннотация. Целью работы является выявление кинетических характеристик выщелачивания медьсодержащей руды Приорского месторождения растворами серной кислоты. Для выявления кинетических закономерностей процесса выщелачивания использовали графический метод Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. В результате работы установлено, что процесс выщелачивания медьсодержащей руды, энергия активации которого составила 11,08 кДж/моль, протекает в смешанной области с преобладанием диффузионных факторов. Рекомендовано проводить выщелачивание меди из руды Приорского месторождения при интенсивном перемешивании, измельчении исходного материала, концентрации серной кислоты не менее 0,5 моль/л и температуре более 60 °С.

Областью применения результатов является гидрометаллургическая переработка медьсодержащих руд и материалов.

Введение. В последние годы развитию гидрометаллургических процессов уделяется повышенное внимание. Причины этого – значительное сокращение добычи руд с высоким содержанием цветных металлов, расширение объемов разработок по добыче руд открытым способом, ухудшение вещественного состава рудного сырья и качественного состава флотационных концентратов. Развитие гидрометаллургии меди идет по пути вовлечения в переработку бедных руд, отвальных пород, хвостов обогащения и медьсодержащих отходов металлургического и машиностроительного производства [1, 2].

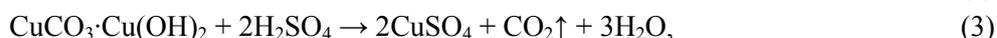
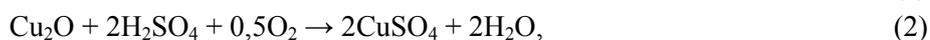
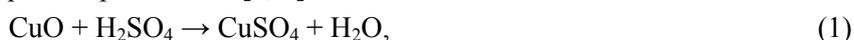
В гидрометаллургии меди основным сырьем являются окисленные руды с небольшим содержанием меди и нерентабельным для извлечения содержанием благородных металлов. Гидрометаллургическая технология переработки медных руд и концентратов в общем случае включает

следующие основные стадии: подготовку рудного сырья к выщелачиванию, собственно выщелачивание, очистку полученных растворов от примесей и выделение металлов из растворов в пригодном для рафинирования или переплавки виде [3].

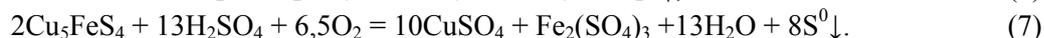
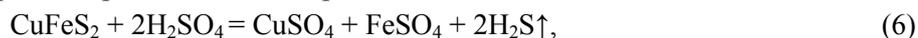
Растворы серной кислоты – наиболее распространенный промышленный растворитель в гидрометаллургии меди. Они обладают высокой растворяющей способностью по отношению к окисленным соединениям меди, относительно дешевы и легко регенерируются. Сульфидные материалы перед сернокислотным выщелачиванием при обычных давлениях необходимо подвергать предварительному окислительному обжигу.

Растворители на основе серной кислоты, однако, невыгодно применять для обработки сырья с повышенным содержанием породообразующих минералов и особенно кальцита, известняка и магнезита. В этом случае резко возрастают расход серной кислоты и ее потери вследствие невозможности регенерации растворителя из сульфатов кальция (гипса) и магния.

Механизм сернокислотного выщелачивания некоторых окисленных соединений меди описывается следующими суммарными реакциями [4, 5]:

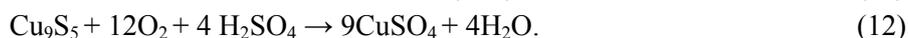
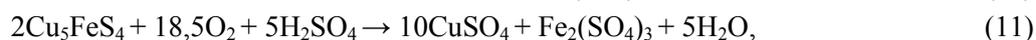
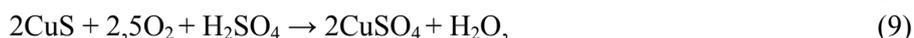


Сульфидные медьсодержащие руды выщелачиванию растворами серной кислоты без предварительной подготовки поддаются плохо, причем часто с образованием газообразных продуктов и элементной серы, которые осложняют процесс выщелачивания:



Поэтому чаще всего сульфидные руды и концентраты либо предварительно подвергают окислительному или сульфатизирующему обжигу, либо используют автоклавное выщелачивание, которое создает подходящую среду для окисления сульфидов меди разного рода окислителями.

Реакции окисления сульфидных минералов меди при автоклавном выщелачивании меди условно могут быть описаны следующими уравнениями [6, 7]:



Вещественный состав медных растворов, получаемых при автоклавном выщелачивании существенно зависит от расхода серной кислоты, парциального давления кислорода, типа и происхождения рудных материалов.

В то же время автоклавное выщелачивание – дорогостоящий процесс и его использование в многотоннажном производстве часто оказывается нерентабельным. Поэтому настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей агитационного выщелачивания медьсодержащих минералов, что позволит определить не только непосредственно кинетические факторы, но и внести рекомендации по интенсификации процессов выщелачивания и оптимизации предварительной подготовки рудного материала к выщелачиванию. Поставленная в настоящей работе задача – выявить основные кинетические характеристики процесса агитационного выщелачивания, является актуальной и значимой, как в теоретическом, так и в практическом плане.

Объект и методика выполнения исследований. В качестве объекта исследования была выбрана руда Приорского месторождения, которая согласно результатам рентгеноструктурного анализа, содержит следующие медные минералы: оксид меди, антлерит, куприт, спанголит, халькопирит. Среднее содержание меди в руде составляло 2,34 %. В составе руды отмечено наличие пирита и минералов цинка. Из минералов пустой породы следует отметить присутствие разно-

видностей кварца, цеолитов и алюмосиликатов. Элементный анализ показал, что в руде имеется небольшое количество молибдена и кадмия. Сложность переработки такой руды связана с наличием как сульфидных, так и окисленных минералов, взаимопрорастанием минералов и наличием металлов-примесей.

При выполнении исследований в термостатируемый реактор помещали навеску руды массой 30 г, которую заливали раствором серной кислоты необходимой концентрации объемом 300 мл. Избыток растворителя обеспечивал независимость скорости выщелачивания меди от концентрации в растворе других соединений. Руду предварительно измельчали до крупности 0,074 мм (сито 200 меш.), получая при этом материал, близкий монодисперсному.

При выявлении кинетики растворения порошкообразных веществ основную трудность представляет учет изменения величины удельной поверхности порошкообразной массы. Для монодисперсного материала можно допустить, что за небольшие промежутки времени растворения, поверхность отдельных зерен меняется незначительно [8]. Исходя из этого, кинетический анализ выщелачивания меди сернокислыми растворами был проведен для начальных скоростей растворения на прямолинейных участках кинетических кривых. В условиях растворения монодисперсного материала его удельная поверхность изменяется по закону:

$$F = F_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^\beta, \quad \beta=2/3, \quad (13)$$

где F – удельная поверхность твердой фазы в момент времени τ , m^2/g ; F_0 – начальная поверхность растворяемого материала, m^2/g ; m – масса твердой фазы в момент времени τ , г; m_0 – начальная масса твердой фазы, г.

Начальная удельная поверхность руды, определяемая методом адсорбции газа, оказалась равной $2,95 m^2/g$. Чтобы определить время выщелачивания, в течение которого удельная поверхность рудного материала изменяется незначительно, провели его сернокислотное выщелачивание ($0,5$ моль/л) при температуре $60^\circ C$ в течение $0,5$ – 3 часов. Оказалось, что через 2 часа после начала эксперимента удельная поверхность руды составляла $2,89 m^2/g$ ($m_0 = 30,06$ г; $m = 29,03$ г), т.е. изменение удельной поверхности составляло $\sim 2\%$, следовательно удельную поверхность на начальных участках кинетических кривых можно принять за постоянную величину, что позволяет использовать для выявления кинетических закономерностей процесса выщелачивания графический метод Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса [8].

Выявление кинетических закономерностей выщелачивания руды Приорского месторождения. Для определения роли внешней диффузии при выщелачивании было изучено влияние скорости перемешивания на степень извлечения меди в водный раствор. Скорость мешалки изменялась от 50 до 200 об/мин. Концентрация серной кислоты составляла $0,5$ моль/л, температура выщелачивания – $60^\circ C$. Среднюю скорость выщелачивания рассчитывали по изменению концентрации меди в получаемом растворе через 2 часа после начала экспериментов. На рисунке 1 представлены результаты влияния скорости перемешивания на скорость выщелачивания меди.

Как видно из полученных данных, увеличение скорости перемешивания раствора (вращения мешалки) вплоть до 200 об/мин ($\sqrt{\omega} = 14,14$) приводит к существенному росту скорости выщелачивания меди. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки на скорость выщелачивания влияния не оказывает. Следовательно, при скорости вращения мешалки более 200 об/мин внешнее диффузионное сопротивление практически не влияет на скорость выщелачивания меди. Поэтому последующие исследования проводились при скорости вращения мешалки 300 об/мин, исключая влияние внешней диффузии.

Для определения порядка реакции было изучено влияние исходной концентрации выщелачивающего агента – серной кислоты, концентрация которой варьировалась в пределах от $0,1$ до 1 моль/л. Продолжительность опытов в соответствии с принятыми выше условиями не превышала 2 часов.

На рисунке 2 приведены кинетические кривые, характеризующие влияние начальной концентрации сернокислотного раствора на скорость выщелачивания меди из руды Приорского месторождения. Температура во время выщелачивания была одинаковой для всех опытов и составляла $60^\circ C$.

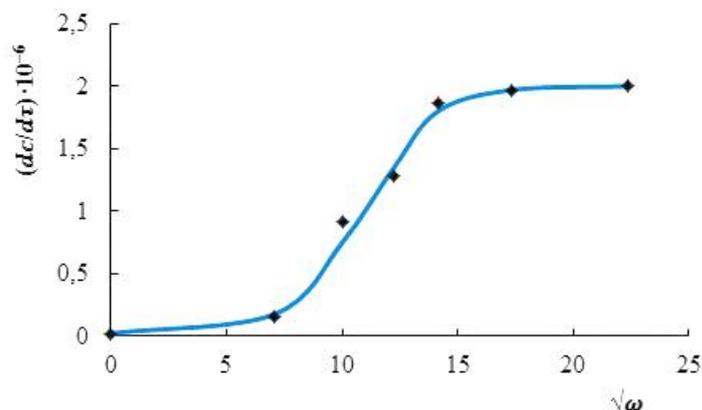


Рисунок 1 – Влияние скорости вращения мешалки на скорость выщелачивания меди

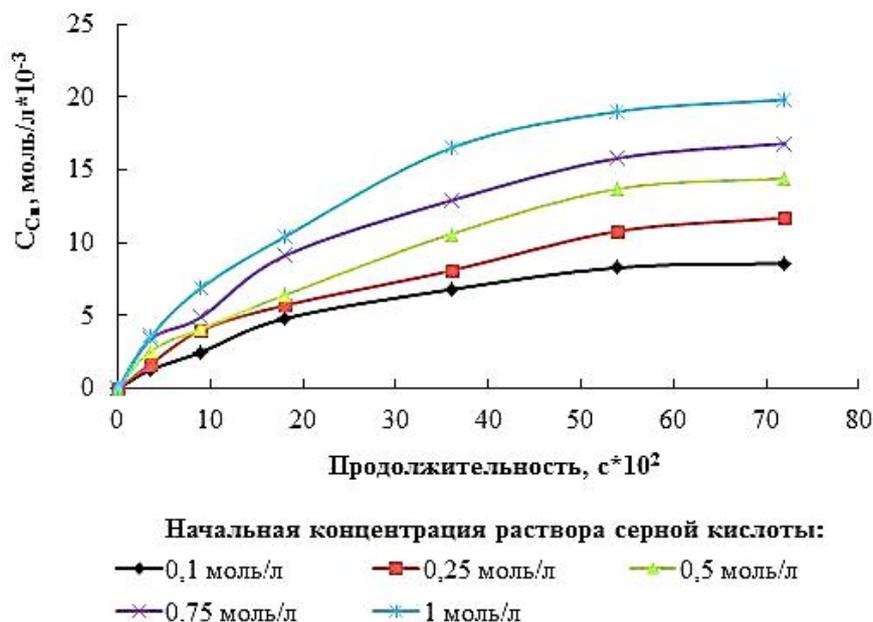


Рисунок 2 – Кинетические кривые растворения меди растворами серной кислоты различной концентрации

Характер кривых позволяет сделать вывод, что скорость растворения меди убывает со временем, а начальная концентрация растворителя не оказывает на нее существенного влияния.

Зависимость скорости выщелачивания меди от концентрации реагента носит сложный характер и определяется порядком протекающих химических реакций и величиной удельной поверхности твердой фазы. На начальных участках кривых скорость выщелачивания меди (W) равна тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс.

При большом избытке растворителя изменением начальной концентрации выщелачивающего агента в ходе химического превращения в неравновесных гетерогенных системах можно пренебречь, тогда для определения порядка реакции можно использовать функциональную зависимость $\lg W = f(\lg C_{\text{нач.}})$, где $C_{\text{нач.}}$ – начальная концентрация реагента, моль/л [8, 9].

Значение кажущегося порядка реакции (n) определялось дифференциальным методом Вант-Гоффа, согласно которому скорость выщелачивания меди находили по наклону кривых, описывающих зависимость начальной скорости реакции от текущей концентрации реагирующего вещества (C):

$$W = K \cdot F \cdot C_{\text{нач.}}^n \quad (14)$$

После логарифмирования выражения (14) уравнение принимает следующий вид:

$$\lg W = \lg K + \lg F + n \lg C \quad (15)$$

Для начальных участков кинетических кривых (рисунок 2) логарифмическая зависимость $\lg W_{\text{нач.}} = f(\lg C_{\text{нач.}})$ имеет вид прямой линии (рисунок 3), поэтому кажущийся порядок реакции процесса выщелачивания меди можно определить исходя из уравнения линии тренда, получаемого при компьютерной обработке данных: $\text{tga} = 0,4306$. То есть порядок реакции взаимодействия медных минералов с сернокислым раствором дробный. Это говорит о том, что выщелачивание меди – многостадийный процесс и порядок отдельных его стадий различен. Кроме того, в руде присутствуют минералы различной природы, растворение каждого из которых происходит по реакции, имеющей свой собственный порядок. Скорости же стадий и параллельно протекающих реакций соизмеримы и мало отличаются друг от друга [8-10].

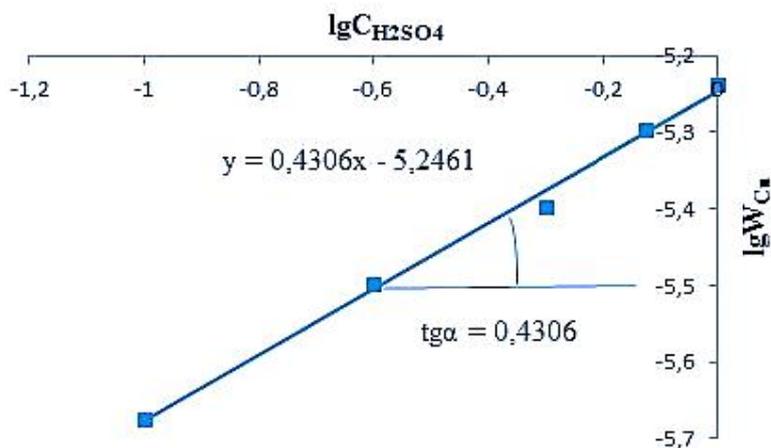


Рисунок 3 – Определение порядка реакции процесса выщелачивания меди

Для определения кажущихся констант скоростей растворения меди из порошкообразной руды Приорского месторождения было рассмотрено влияние температуры на скорость выщелачивания меди, которое представлено на рисунке 4.

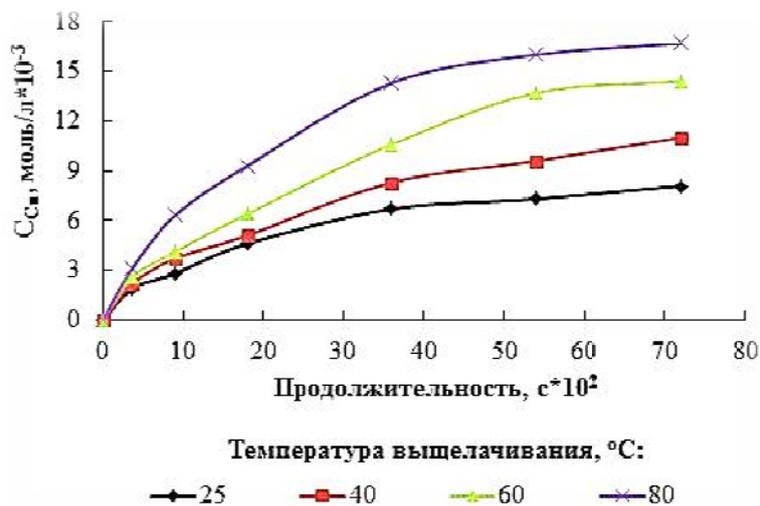


Рисунок 4 – Кинетические кривые выщелачивания меди растворами серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при различных температурах проведения процесса

По данным этих графиков, значениям порядка реакции и согласно выражению (15), были рассчитаны кажущиеся константы скорости выщелачивания меди из руды Приорского месторождения (таблица 1). Скорости и кажущиеся константы скорости выщелачивания меди при разных температурах были рассчитаны (таблица) для начальных (до $\tau = 30 \cdot 10^2$ с) прямолинейных участков кинетических кривых (рисунок 5).

Кажущиеся константы скорости выщелачивания меди из руды приорского месторождения при различных температурах проведения процесса

Константы скорости выщелачивания меди	1/T · 10 ⁴ , 1/K			
		33,56	31,95	30,03
K · 10 ⁻⁶ , с ⁻¹	1,168	1,294	1,625	2,3605
lg K	-5,933	-5,888	-5,789	-5,627

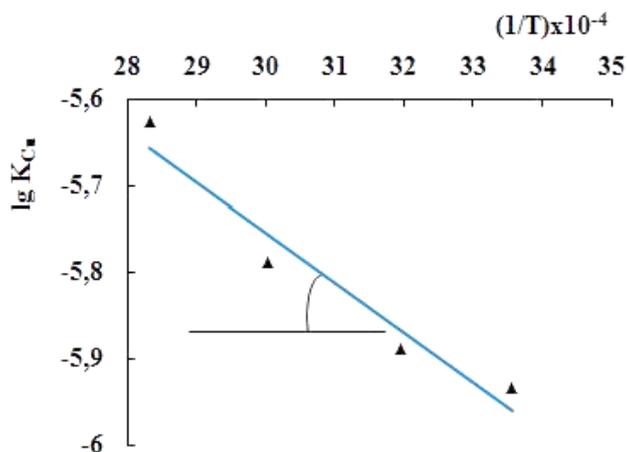


Рисунок 5 – К определению энергии активации процесса выщелачивания меди из руды Приорского месторождения

Для определения энергии активации использовали графический метод, согласно которому E_A можно определить, зная константы скорости ($\lg K$) при разных температурах в термостатируемых условиях. По данным таблицы была построена функция Аррениуса [8-10] (рисунок 5), по которой и определяли энергию активации.

Для определения энергии активации использовали логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E_A}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (16)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель (не зависит от температуры); R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,314$ Дж/(К·моль); K – кажущаяся константа скорости при заданной температуре, с⁻¹; E_A – энергия активации, Дж.

Энергию активации можно определить, если зависимость $\lg K$ от обратной температуры линейна, тогда

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{2,303 \cdot R}, \quad (17)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-\lg K_2 - \lg K_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot 10^{-4}} = 578,46, \quad (18)$$

$$E_A = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 578,46 = 11075,86 \text{ Дж/моль} \sim 11,08 \text{ (кДж/моль)} \quad (19)$$

Полученное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса выщелачивания меди из порошкообразной руды Приорского месторождения в смешанной области с преобладанием диффузионных факторов, а уравнение кинетики для начальной стадии процесса и условия монодисперсности материала можно представить в виде:

$$W = K_0 \cdot e^{\frac{-11,08}{RT}} \cdot C^{0,43} \cdot F_0 \cdot \left(\frac{m}{m_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (20)$$

Таким образом, выщелачивание меди из руды Приорского месторождения необходимо проводить при интенсивном перемешивании, измельчении исходного материала, концентрации серной кислоты не менее 0,5 моль/л и температуре более 60 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Муканов Д. *Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития*. – Алматы, 2005. – Т. 5. – 290 с.
- [2] Кенжалиев Б.К. *Гидрометаллургический метод переработки упорного сырья – шаг в будущее металлургии // Доклады НАН РК. Серия химическая*. – 2009. – № 2. – С. 95-100.
- [3] Сырьевая база свинца и цинка, меди, золота Казахстана. – Алматы: Ғылым, 2002. – 102 с.
- [4] Набойченко С.С., Смирнов В.И. *Гидрометаллургия меди*. – М.: Металлургия, 1974.
- [5] Синявер Б.В., Цейдлер А.А. *Гидрометаллургия меди*. – М.: Цветметинформация, 1971.
- [6] Набойченко С.С. и др. *Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов*. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.
- [7] Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С. *Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы*. – 2011. – № 3. – С. 15-20.
- [8] Оспанов Х.К. *Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов*. – Алматы, 1997. – 195 с.
- [9] Оспанов Х.К. *Физико-химические основы избирательного растворения минералов*. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- [10] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. *Теория гидрометаллургических процессов*. – М.: Металлургия, 1983. – 424 с.

REFERENCES

- [1] Mukanov D. *Metallurgija Kazahstana: sostojanie, innovacionnyj potencial, trend razvitija*. Almaty, 2005. T. 5. 290 s.
- [2] Kenzhaliev B.K. *Gidrometallurgicheskij metod pererabotki upornogo syr'ja – shag v budushhee metallurgii. Doklady NAN RK. Serija himicheskaja*. 2009. N 2. S. 95-100.
- [3] Syr'evaja baza svinca i cinka, medi, zolota Kazahstana. Almaty: Fylym, 2002. 102 s.
- [4] Nabojchenko S.S., Smirnov V.I. *Gidrometallurgija medi*. M.: Metallurgija, 1974.
- [5] Sinjaver B.V., Cejdlar A.A. *Gidrometallurgija medi*. M.: Cvetmetinformacija, 1971.
- [6] Nabojchenko S.S. i dr. *Avtoklavnaja gidrometallurgija cvetnyh metallov*. Ekaterinburg: GOU UGTU-UPI, 2002. 940 s.
- [7] Shneerson Ja.M., Nabojchenko S.S. *Tendencii razvitija avtoklavnoj gidrometallurgii cvetnyh metallov. Cvetnye metally*. 2011. N 3. S. 15-20.
- [8] Ospanov H.K. *Kinetika gomogennyh i geterogennyh himicheskikh processov*. Almaty, 1997. 195 s.
- [9] Ospanov H.K. *Fiziko-himicheskie osnovy izbiratel'nogo rastvor'eniya mineralov*. M.: Nedra, 1993. 175 s.
- [10] Zelikman A.N., Vol'dman G.M., Beljaevskaja L.V. *Teorija gidrometallurgicheskikh processov*. M.: Metallurgija, 1983. 424 s.

ПРИОРСКИ КЕН ОРЫНЫНЫҢ МЫСҚҰРАМДЫ КЕНІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ШАЙМАЛАУДЫҢ КИНЕТИКАСЫ

Г. А. Усольцева, М. С. Сәрсенова, Ә. Ә. Байқоңырова, С. Баймаханова

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: шаймалау, мысқұрамды кен, еріткіш, кинетика, шаймалау жылдамдығы, активтену энергиясы, жылдамдық тұрақтысы.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – күкірт қышқылы ерітіндісімен Приорскі кен орынының мысқұрамды кенін шаймалаудың кинетикалық сипаттамаларын айқындау. Шаймалау процесінің кинетикалық заңдылықтарын айқындау үшін Вант-Гоффың графикалық әдісі мен Аррениус теңдеуі қолданылды. Жұмыс нәтижесінде активтену энергиясы 11,08 кДж/моль құрайтын, мысқұрамды кенді шаймалау процесі диффузиялық факторлардың басымдылығымен аралас аймақта өтетіні белгіленді. Приорскі кен орынының кенінен мысты шаймалауды қарқынды араластыру, бастапқы материалды ұнтақтау, күкірт қышқылы концентрациясы 0,5 моль/л және температура 60 °С жоғары жағдайларында жүргізу ұсынылады.

Нәтижелерді қолдану аймағы – мысқұрамды кендер мен материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу.

Поступила 02.03.2015 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

bulletin-science.kz

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 14.04.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
18,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 2.