

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047833**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.18

(21) Номер заявки
201792285

(22) Дата подачи заявки
2016.04.15

(51) Int. Cl. **C22B 3/16** (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 17/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ РЕАГЕНТАМИ, ИМЕЮЩИМИ ТИОКАРБОНИЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

(31) 62/149,015

(32) 2015.04.17

(33) US

(43) 2018.02.28

(86) PCT/CA2016/050444

(87) WO 2016/165027 2016.10.20

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЖЕТТИ РЕСОРСИС, ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Диксон Дэвид, Ольвера Ольмедо
Оскар, Асселин Эдуард,
Гахреманинежад Ахмад, Рен Зихе (CA)

(74) Представитель:
Салинник Е.А., Ляджин А.В. (KZ)

(56) WO-A1-2004029306
DESCHENES, G. et al. Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea. Hydrometallurgy, 20/2, 1 January 1988, pp. 179-202.
CA-A1-2023119
GB-A-2349876
CASTROMIL, PORTUGAL Resume, Source: www.medgoldresources.com, 13 January 2015 (13-01-2015). (projects.gtk.fi/export/sites/projects/susmin/about/Castromil_case_study.pdf)
WO-A1-2007042604
GB-A-2180829

(57) Данное изобретение относится к способам извлечения металлов из сульфидов металлов, которые включают приведение в контакт сульфида металла с кислым раствором сульфата, содержащим сульфат трехвалентного железа и реагент, который имеет тиокарбонильную функциональную группу, где концентрация реагента в кислом растворе сульфата является достаточной для повышения скорости экстракции ионов металла относительно кислого раствора сульфата, который не содержит данный реагент, с образованием продуктивного раствора, содержащего данные ионы металла.

B1

047833

047833

B1

Предшествующий уровень техники

Данная заявка испрашивает приоритет по патентной заявке США 62/149015, поданной 17 апреля 2015 года, содержание которой включены в данный документ посредством ссылки.

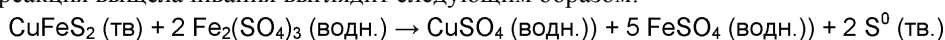
Область техники

Данное описание относится к способам выщелачивания металлов из руд, содержащих сульфиды металлов. Более конкретно, оно относится к гидрометаллургическому способу экстракции металлов из руд, содержащих сульфиды металлов, используя реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу.

Описание предшествующего уровня техники

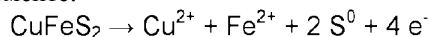
Обработка минералов в водных растворах представляет несколько преимуществ по сравнению с пирометаллургическими подходами, в частности при манипулировании со сложными и/или низкосортными рудами. Основным недостатком гидрометаллургических способов при применении к рудам на основе сульфидов нескольких металлов заключается в низких скоростях экстракции, которые наблюдаются. Желательно разработать способ, при котором могут быть достигнуты высокие скорости экстракции металлов в масштабах времени, которые представляют промышленный интерес.

Халькопирит, например, является полупроводником и, вследствие этого, подвергается действию электрохимической коррозии в окисляющих растворах. В условиях сульфата трехвалентного железа суммарная реакция выщелачивания выглядит следующим образом:

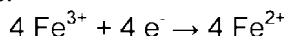


Данная реакция может быть представлена в виде комбинации реакций на анодном и катодном полуэлементах.

Реакция на анодном полуэлементе:



Реакция на катодном полуэлементе:



Фундаментальной проблемой, связанной с окислением халькопирита, является то, что поверхности минерала халькопирит становятся устойчивыми к электрохимическому разложению при потенциалах раствора выше определенного уровня (обычно считается, что он составляет приблизительно 550–600 мВ, по сравнению с Ag/AgCl). Согласно широко распространенному мнению, это является результатом образования некоторого типа пассивирующей пленки на поверхности минерала, которая вероятней всего состоит из видоизмененной частично обедненной железом формы халькопирита. Желательно обеспечить способы выщелачивания, в которых такое пассивирование уменьшается или его можно избежать.

Некоторая работа была проделана в гидрометаллургии извлечения для извлечения драгоценных металлов, таких как золото и серебро, из концентратов меди или остатков халькопирита после экстракции меди. Deschenes и Ghali (Hydrometallurgy 20:129-202) продемонстрировали потенциальное применение тиомочевины в кислотном сульфатном выщелачивании концентратов сульфидов, таких как концентраты, содержащие халькопирит, для селективного извлечения золота и серебра. Тиомочевина представляет собой сераорганическое соединение, имеющее тиокарбонильную функциональную группу. Однако, тиомочевина, по-видимому, не оказывала действия на извлечение меди из сульфидов меди.

Краткое описание изобретения

Данное описание, по меньшей мере частично, относится к неожиданному открытию того, что несколько реагентов, содержащих тиокарбонильную функциональную группу (например, мочевина), могут быть использованы для облегчения выщелачивания металла из нескольких сульфидов металлов (например, меди из халькопирита) кислыми выщелачивающими растворами сульфатов. При добавлении в небольших количествах такие реагенты могут повышать скорость выщелачивания металлов, по сравнению со скоростью выщелачивания металлов, наблюдаемой при их отсутствии. Данное описание относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из руды, имеющей по меньшей мере один сульфид металла. Способ включает приведение в контакт руды с кислым раствором сульфата, содержащим сульфат трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, для экстрагирования ионов металла из по меньшей мере одного сульфида металла, где концентрация реагента в кислом растворе сульфата является достаточной для повышения скорости экстракции ионов металла относительно кислого раствора сульфата, который не содержит данного реагента, с образованием продуктивного раствора, содержащего данные ионы металла. Способ дополнительно включает извлечение по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора. По меньшей мере один металл включает: медь, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, ковеллит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию; кадмий, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит; никель, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию; или их комбинацию. Концентрация реагента может находиться в диапазоне от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 30 мМ.

Данное описание также относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из руды,

содержащей по меньшей мере один сульфид металла. Способ включает приведение в контакт сульфида металла с кислым раствором сульфата, содержащим реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, где исходная концентрация реагента в кислом растворе сульфата находится в диапазоне от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 30 мМ или меньше, с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла. Способ дополнительно включает извлечение меди из продуктивного раствора. По меньшей мере один металл включает медь, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, ковеллит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию; кадмий, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит; никель, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию; или их комбинацию.

В способах, описанных выше, концентрация реагента в кислом растворе сульфата может находиться в диапазоне от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 20 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 10 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 5 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 4 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 3 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 2 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 1,5 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 1,0 мМ или от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,5 мМ.

Где металл представляет собой сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, сульфид меди может включать халькоцит, джарлеит, дигенит или их комбинацию.

В способах, описанных выше, реагент может представлять собой тиомочевину (Tu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид (TSCA) или их комбинацию.

Данное описание еще дополнительно относится к способу извлечения металла из руды, содержащей по меньшей мере один сульфид металла. Способ включает приведение в контакт руды с кислым раствором сульфата, содержащим сульфат трехвалентного железа и формамидиндисульфид (FDS), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла. Способ дополнительно включает извлечение металла из продуктивного раствора. По меньшей мере один металл включает: медь, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, ковеллит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию; кадмий, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит; никель, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию; или их комбинацию. Концентрация FDS в кислом растворе сульфата может находиться в диапазоне от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 15 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 10 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 5 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 2,5 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 2 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 1,5 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 1,0 мМ, от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 0,5 мМ или от приблизительно 0,1 мМ до приблизительно 0,25 мМ. Где металл представляет собой сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, сульфид меди может включать халькоцит, джарлеит, дигенит или их комбинацию.

Концентрация FDS в кислом растворе сульфата может быть достаточной для обеспечения достаточного количества тиомочевины для повышения скорости экстракции ионов металлов относительно кислого раствора сульфата, который не содержит реагент, с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металлов.

В способах, описанных выше, где руда может быть предоставлена в виде крупных частиц, которые могут быть агломерированными частицами. Ионы трехвалентного железа можно использовать для окисления сульфида металлов. В способах, описанных выше, ионы трехвалентного железа могут быть образованы, по меньшей мере частично, бактериями.

Способы могут включать перколяционное выщелачивание. Перколяционное выщелачивание может представлять собой кучное выщелачивание. Перколяционное выщелачивание может представлять собой чановое выщелачивание. Выщелачивание может представлять собой выщелачивание в резервуарах.

Извлечение металла из продуктивного раствора может включать экстракцию растворителем и электролитическую экстракцию.

Другие аспекты и признаки настоящего изобретения станут очевидными обычным специалистам в данной области при обзоре следующего описания конкретных воплощений изобретения вместе с прилагаемыми графическими материалами.

Краткое описание графических материалов

В графических материалах, в которых проиллюстрированы воплощения изобретения.

Фиг. 1 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на смешанный потенциал и плотность тока растворения ($i_{раств}$) электрода $CuFeS_2$.

Фиг. 2 представляет собой диаграмму в виде столбцов, показывающую скорость электрохимического растворения электрода $CuFeS_2$ в растворе серной кислоты при pH 2 и 25°C при варьировании исходных концентраций тиомочевины, формамидиндисульфида (FDS) и Fe (III).

Фиг. 3 представляет собой схематичное изображение колонны выщелачивания, используемой в от-

ношении экспериментов по выщелачиванию, относящихся к фиг. 4, 5 и 6.

Фиг. 4 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на выщелачивание меди из руды А в экспериментах по колонному выщелачиванию.

Фиг. 5 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на выщелачивание меди из руды В в экспериментах по колонному выщелачиванию.

Фиг. 6 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на выщелачивание меди из руды С в экспериментах по колонному выщелачиванию.

Фиг. 7 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на скорость выщелачивания меди из руды С в экспериментах по колонному выщелачиванию.

Фиг. 8 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на ORP (окислительно-восстановительный потенциал) со временем.

Фиг. 9 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на растворение меди в отношении крупнокусковой руды А в экспериментах в бутылках.

Фиг. 10 представляет собой график, показывающий действие концентрации тиомочевины на растворение меди в отношении крупнокусковой руды В в экспериментах в бутылках.

Фиг. 11 представляет собой график, показывающий действие добавления Tu на разные минералы, которые содержат Cu (I). Ромбы относятся к борниту, треугольники относятся к ковеллиту, перевернутые треугольники относятся к халькоциту и квадраты относятся к халькопириту. Незаштрихованные обозначения относятся к контрольным обработкам без Tu, тогда как заштрихованные обозначения относятся к минералам, обработанным растворами, имеющими исходную концентрацию Tu 2 мМ.

Фиг. 12 представляет собой график, показывающий действие Tu на экстракцию кадмия из гринокита.

Фиг. 13 представляет собой график, показывающий действие Tu на экстракцию меди из энаргита.

Фиг. 14 представляет собой график, показывающий действие Tu на экстракцию никеля из виоларита.

Фиг. 15 представляет собой график, показывающий процентное содержание ионов Cu, остающихся в растворе после разных количеств добавления Tu.

Фиг. 16 представляет собой график, показывающий экстракцию Cu из халькопирита при разных дозировках Tu.

Фиг. 17 представляет собой график, показывающий отношение между дозировкой Tu и экстракцией Cu, спустя 172 ч.

Фиг. 18 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из халькопирита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Кружки относятся к Tu, треугольники относятся к ТА, перевернутые треугольники относятся к SDDC, ромбы относятся к ETC, звездочки относятся к TSCA и квадраты относятся к контролям.

Фиг. 19 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из ковеллита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Кружки относятся к Tu, треугольники относятся к ТА, ромбы относятся к SDDC и квадраты относятся к контролям.

Фиг. 20 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из борнита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Треугольники относятся к Tu, кружки относятся к ТА и квадраты относятся к контролям.

Фиг. 21 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из энаргита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Кружки относятся к Tu, треугольники относятся к ТА, перевернутые треугольники относятся к ETC и квадраты относятся к контролям.

Фиг. 22 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из халькопирита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы, мочевины и дисульфид углерода. Кружки относятся к мочеvine, треугольники относятся к контролям, перевернутые треугольники относятся к ТА, ромбы относятся к Tu, звездочки относятся к ETC и квадраты относятся к дисульфиду углерода.

Фиг. 23(a) представляет собой график, сравнивающий выщелачивание меди из халькопирита (кружки) или борнита (треугольники) с использованием выщелачивающих растворов либо с исходной концентрацией 2 мМ Tu (заштрихованные обозначения), либо с исходной концентрацией 1 мМ FDS (незаштрихованные обозначения).

Фиг. 23(b) представляет собой график, сравнивающий выщелачивание меди из ковеллита (кружки) или халькоцита (треугольники) с использованием выщелачивающих растворов либо с исходной концентрацией 2 мМ Tu (заштрихованные обозначения), либо с исходной концентрацией 1 мМ FDS (незаштрихованные обозначения).

Фиг. 24 представляет собой график, отслеживающий бактериальную активность и содержание FDS посредством ORP (окислительно-восстановительный потенциал) и ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография).

Фиг. 25 представляет собой график, показывающий биовыщелачивание CuFeS_2 с использованием только Fe^{3+} (сутки 0-50) и использованием $\text{Fe}^{3+} + \text{Tu}$ (сутки 90-150) в экспериментах с замкнутой системой.

Подробное описание

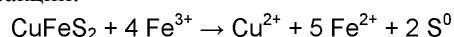
Данное описание относится к способам извлечения металла из минерала на основе сульфида металла и относится в частности к неожиданному открытию того, что разные реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, например, тиомочевина (также известная, как тиокарбамид), могут быть использованы для облегчения выщелачивания металла из минерала на основе сульфида металла кислыми выщелачивающими растворами сульфата. Такие реагенты могут повышать скорость выщелачивания сульфидов металлов.

Такие способы могут быть особенно полезны в извлечении металла из низкосортных руд, которые не содержат минерал на основе сульфида металла в больших количествах. Способ включает приведение в контакт минерала на основе сульфида меди с кислым раствором сульфата, содержащим реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу.

Минералы.

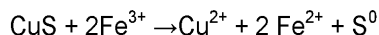
Халькопирит (CuFeS_2).

Выщелачивание халькопирита осуществляется в кислом растворе сульфата трехвалентного железа согласно следующей формуле реакции:



Ковеллит (CuS).

Выщелачивание ковеллита в растворе сульфата трехвалентного железа протекает согласно следующей формуле реакции:



Халькоцит (Cu_2S).

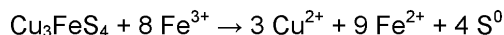
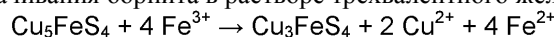
Выщелачивание халькоцита в растворе трехвалентного железа протекает согласно следующей формуле реакции:



Специалист понимает, что руды на основе халькоцита часто содержат смесь минералов с формулой Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2. Дополнительные минералы в пределах этой формулы включают дигенит и джарлеит.

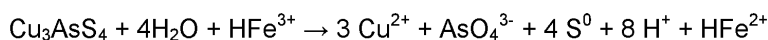
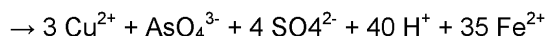
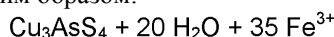
Борнит (Cu_5FeS_4).

Борнит представляет собой важный минерал на основе меди, который обычно сосуществует с халькопиритом. Процесс выщелачивания борнита в растворе трехвалентного железа описан в двух стадиях:



Энарцит (Cu_3AsS_4).

В отличие от других минералов на основе меди, упомянутых выше (халькопирит, ковеллит, халькоцит и борнит), медь в энарците главным образом представляет собой Cu(II) , вместо Cu(I) . Разница в степени окисления меди также будет влиять на кинетику ее выщелачивания в катализируемых условиях. Раннее исследование показало, что выщелачивание энарцита при атмосферном давлении является крайне медленным. Растворение энарцита в среде сульфата трехвалентного железа может протекать разными путями. Два из них описаны следующим образом:



Гриноцит (CdS).

Металл кадмий и соединения кадмия главным образом используются для сплавов, покрытий, гальванических элементов и стабилизаторов пластмасс. Не существует рудников специально для экстракции кадмия. Сульфид кадмия обычно ассоциирован с сульфидами цинка и извлекается в виде побочного продукта выщелачивания цинка из обожженных концентратов сульфида.

Виоларит (FeNi_2S_4).

Виоларит представляет собой минерал на основе сульфида никеля (III), который обычно ассоциирован с первичными рудами на основе сульфида никеля пентландита.

Реагенты.

Специалист в данной области также поймет, что реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, включают тиомочевину (Ту), тиоацетамид (ТА), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ЕТС) и тиосемикарбазид (ТССА), но не ограничиваются ими.

Неполный список дополнительных соединений, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, включает следующие соединения: изотиомочевина; N-N' замещенные тиомочевины; 2,5-дитиобимочевина; дитиобиурет; чистый тиосемикарбазид; тиосемикарбазид; метилхлортиолформат; дитиооксамид; тиоацетамид; 2-метил-3-тиосемикарбазид; 4-метил-3-тиосемикарбазид; винилентритиокарбонат чистый; винилентритиокарбонат; 2-цианотиоацетамид; этилентритиокарбонат; калия этилксантогенат; диметилтиокарбамоил хлорид; диметилдитиокарбамат; S,S'-диметилдитиокарбонат; диметилтри-

тиокарбонат; N,N-диметилтиоформамид; 4,4-диметил-3-тиосемикарбазид; 4-этил-3-тиосемикарбазид; О-изопропилксантогеновая кислота; этилтиооксамат; этилдитиоацетат; пиразин-2-тиокарбоксамид; диэтилтиокарбамоил хлорид; диэтилдитиокарбамаг; тетраметилтиураммоносульфид; тетраметилтиурамдисульфид; пентафторфенилхлортионоформиаг; 4-фторфенилхлортионоформиаг; О-фенилхлортионоформиаг; О-фенилхлортионоформиаг; фенилхлордитиоформиаг; 3,4-дифтортиобензамид; 2-бромтиобензамид; 3-бромтиобензамид; 4-бромтиобензамид; 4-хлортиобензамид; 4-фтортиобензамид; тиобензойная кислота; тиобензамид; 4-фенилтиосемикарбазид; О-(п-толил)хлортионоформиаг; 4-бром-2-метилтиобензамид; 3-метокситиобензамид; 4-метокситиобензамид; 4-метилбензолтиоамид; тиоацетанилид; салицилальдегидтиосемикарбазон; индол-3-тиокаобоксамид; S-(тиобензоил)тиогликолевая кислота; 3-(ацетокси)тиобензамид; 4-(ацетокси)тиобензамид; метил-N'-[(ε)-(4-хлорфенил)метилен]гидразонтиокарбамаг; 3-этокситиобензамид; 4-этилбензол-1-тиокарбоксамид; трет-бутил 3-[(метилсульфонил)окси]-1-азетанкарбоксилат; диэтилдитиокарбаминавая кислота; 2-(фенилкарбонотиоилтио)пропановая кислота; 2-гидроксibenзальдегид N-этилтиосемикарбазон; (1R,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-тион; тетраэтилтиурамдисульфид; тетраэтилтиурамдисульфид; 4'-гидроксибифенил-4-тиокарбоксамид; 4-бифенилтиоамид; дитизон; 4'-метилбифенил-4-тиокарбоксамид; тетраизопропилтиурамдисульфид; антрацен-9-тиокарбоксамид; фенантрен-9-тиокарбоксамид; натрия дибензилдитиокарбамаг; и 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон. Такие агенты легко доступны, например, от Sigma Aldrich.

У каждого из Tu, TA, SDDC, ETC и TSCA присутствует тиокарбонильная функциональная группа, имеющая серу, которая 1) несет частичный отрицательный заряд, 2) несет на поверхности отрицательный электростатический потенциал и 3) имеет пустую π^* -антисвязывающую орбиталь в качестве своей низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO). Соответственно, специалист может обоснованно ожидать, что другие реагенты, включая те дополнительные реагенты, перечисленные выше, которые разделяют такие критерии и достаточно растворимы в воде, могут быть полезными в осуществлении способов, описанных в данном документе (при условии, что они не образуют комплексы с металлом или окислителем в виде железа с образованием осадков). Определение потенциально полезных реагентов и тестирование их для определения эффективности с какой-либо конкретной рудой, если вообще таковая имеется, будет находиться в пределах квалификации специалиста.

Например, Tu имеет тиокарбонильную функциональную группу с серой, несущей частичный заряд -0,371, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π^* -антисвязывающую орбиталь в качестве LUMO. Следовательно, тиомочевина удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировала каталитический эффект.

TA имеет похожую структуру, как и Tu, но с CH_3 боковой цепью вместо NH_2 . Он имеет тиокарбонильную функциональную группу с серой, несущей частичный заряд -0,305, который немного ниже, чем частичный заряд для Tu, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π^* -антисвязывающую орбиталь в качестве своей LUMO. Соответственно TA также удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировал каталитический эффект.

ETC отличается от Tu и TA, так как он не содержит какой-либо тиоамидной группы. Он имеет тиокарбонильную функциональную группу с двумя атомами серы, σ -связанными с углеродом в виде боковой цепи. Сера в тиокарбонильной группе несет частичный заряд -0,122, который гораздо ниже, чем у Tu, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π^* -антисвязывающую орбиталь в качестве своей LUMO. Соответственно, ETC также удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировал каталитический эффект.

Для сравнения мочевины имеет карбонильную функциональную группу со связью $\text{C}=\text{O}$, вместо $\text{C}=\text{S}$. Кислород в связи $\text{C}=\text{O}$ несет частичный заряд -0,634 и отрицательный электростатический потенциал вокруг него, что очень похоже на атом серы в Tu. Однако, его LUMO не содержит π^* -антисвязывания. Соответственно, мочевины, как прогнозируют, не оказывает каталитического эффекта в выщелачивании металлов, который подтвержден в отношении халькопирита по результатам эксперимента с реактором с мешалкой, показанного на фиг. 22.

Дисульфид углерода (CS_2) содержит две тиокарбонильные функциональные группы. Несмотря на то, что атомы серы каждой функциональной группы содержат π^* -антисвязывающие орбитали в качестве своих LUMO, они несут частичный положительный заряд +0,012. Таким образом, CS_2 , как прогнозируют, не оказывает каталитического эффекта, который подтвержден в отношении халькопирита по результатам эксперимента с реактором с мешалкой, показанного на фиг. 23.

Конечно, реагент должен быть также водорастворимым. ETC, например, только умеренно растворим в воде, что может объяснять то, почему он, по-видимому, менее эффективен, чем Tu в выщелачивании меди из халькопирита.

Предпочтительно, реагент не будет образовывать комплексы/осаждаться с ионами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. TSCA, например, способен в растворе образовывать красноокрашенный комплекс с Fe^{3+} , что может объяснять то, почему он менее эффективен, чем Tu при выщелачивании меди из халькопирита.

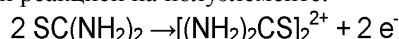
Реагент также не должен образовывать комплексы/осаждаться с целевыми ионами металлов, такими как Cu^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} или Ni^{2+} . Дитиооксамид образует нерастворимый комплекс с ионами меди и,

вследствие этого, не может использоваться для выщелачивания минералов на основе сульфидов меди, тогда как ТА образует комплексы с ионами Cd^{2+} с образованием нерастворимого комплекса и, вследствие этого, не может использоваться для выщелачивания минералов на основе сульфида кадмия, таких как гринокит.

Опять же, специалист примет во внимание, что не все соединения, содержащие тиокарбонильную функциональную группу, будут полезны в повышении скорости экстракции металлов из сульфида металла. Кроме того, специалист примет во внимание, что реагент, который работает с повышением скорости экстракции металла из сульфида одного металла, может не быть полезным для повышения скорости экстракции металла из сульфида другого металла. Опять же, определение потенциально полезных реагентов и тестирование их для определения эффективности с какой-либо конкретной рудой, если вообще таковая имеется, будет находиться в пределах квалификации специалиста.

Формамадиндисульфид (FDS).

Формамадиндисульфид (FDS) образуется в результате окисления Tu. В присутствии окислителя, такого как сульфат трехвалентного железа, Tu будет окисляться частично до формамадиндисульфида (FDS) в соответствии со следующей реакцией на полуэлементе:

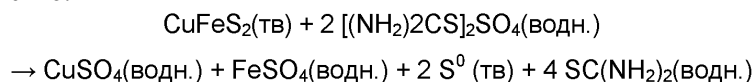


FDS не содержит тиокарбонильной функциональной группы, а вместо этого сигма-связь сера-сера. В растворе сульфата трехвалентного железа существует равновесие между FDS и Tu, так что выщелачивающий раствор, приготовленный с FDS, а не Tu, будет обеспечивать Tu, необходимую для катализа выщелачивания сульфида металла. То есть, молекула FDS будет диссоциировать на две молекулы Tu при растворении в выщелачивающем растворе сульфата трехвалентного железа. Соответственно, выщелачивающий раствор с использованием Tu в качестве реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, может быть эффективно получен с использованием либо Tu, либо FDS.

Специалист поймет, что, благодаря данному равновесию, концентрация Tu (и FDS) может колебаться со временем. Соответственно, термин "концентрация", в том виде, в котором он используется в данном документе, относительно концентрации Tu в выщелачивающем растворе, относится к количеству Tu, присутствующему в растворе, словно все количество FDS в растворе было диссоциировано до Tu (то есть, не учитывая взаимопревращения данных двух форм). Аналогично, термин "концентрация", в том виде, в котором он используется в данном документе, относительно концентрации FDS в выщелачивающем растворе, относится к количеству FDS, присутствующему в растворе, словно все количество Tu в растворе было превращено в FDS (то есть, не учитывая взаимопревращения данных двух форм).

Термин "исходная концентрация" используется в данном документе относительно исходной концентрации реагента в то время, когда выщелачивающий раствор применяют для образца руды. Однако специалист поймет, что концентрация реагента может уменьшаться со временем (например, через осаждение или разложение), когда раствор просачивается через колонну или отвал. Соответственно, специалист примет во внимание, что способы, описанные в данном документе, должны работать с повышением скорости экстракции металла из сульфида металла при условии, что концентрация реагента находится в пределах подходящего диапазона при просачивании некоторой части через руду.

В присутствии FDS и сульфата трехвалентного железа (или другого подходящего окислителя) растворение на аноде минерала на основе сульфида меди, такого как халькопирит, может протекать в соответствии со следующими двумя реакциями, с окислением халькопирита либо FDS, либо трехвалентным железом, соответственно:



После окисления халькопирита и выщелачивания меди из концентрата, желательно извлечь медь из насыщенного выщелачивающего раствора.

Способы, описанные в данном документе, включают две основные стадии, а именно, выщелачивание и извлечение металла (например, посредством электролитической экстракции (SX-EW)). Способ выщелачивания можно осуществлять в виде перколяционного выщелачивания (такого как выщелачивания отвалов), чанового выщелачивания или выщелачивания в резервуарах, как известно в данной области.

В целях данного описания слова "содержащий" и "включающий" используются в неограничивающем смысле для обозначения того, что понятия после данного слова включены, но понятия, конкретно не упомянутые, не исключены. Ссылка на элемент посредством указания его в единственном числе не исключает возможность того, что более чем один из данных элементов присутствует, если контекст явно не требует того, чтобы был один и только один из данных элементов.

Термин "перколяционное выщелачивание", в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к селективному удалению минерала посредством инициирования проникания подходящего растворителя в и через массу или груды материала, содержащего желательный растворимый минерал, например, колонное выщелачивание или кучное выщелачивание.

Термин "колонное выщелачивание", в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к выщелачиванию через применение длинной узкой колонны, в которой образец руды и раствор приводят в контакт для измерения эффектов типичных переменных, встречающихся в фактическом кучном выщелачивании.

Термин "кучное выщелачивание", в том виде, в котором он используется в данном документе, представляет собой способ, посредством которого металлы экстрагируют из руды, в которой они обнаружены, то есть без обогащения. Кучное выщелачивание часто выбирают за его эффективность и рентабельность. После удаления из земли руду обычно пропускают через дробилку для разбивания руды на меньшие частицы (хотя руды для кучного выщелачивания могут быть "рядовыми", где данная руда подвергается выщелачиванию во "взорванном" состоянии без дополнительного разбивания). Руды для кучного выщелачивания могут представлять собой продукт первичного, вторичного или третичного разбивания. Традиционно, раздробленные частицы затем "сваливают" или "укладывают" в большую грудку.

Постоянной причиной несостоятельности операций по кучному выщелачиванию является наличие избыточного количества мелкодисперсных веществ в материалах, помещенных на площадку. Избыточное количество мелкодисперсных веществ приводит к низкой проницаемости материала и, таким образом, скорость фильтрации выщелачивающего агента является слишком низкой или контакт руда-раствор является недостаточным для экономически выгодных операций на площадке. Соответственно, эффективность кучного выщелачивания может быть повышена посредством агломерации после разбивания. Термин "агломерация", в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к методике, которая связывает вместе мелкодисперсный материал или частицы с образованием более крупнодисперсного продукта. Агломерации можно достигать разными способами, известными в данной области. Обычно агломерацию при кучном выщелачивании проводят в барабанном агломераторе серной кислотой и без связующего агента или на конвейерных лентах кислотой, распыленной на руде в точках отпускания.

Отвал промывают раствором, который зависит от типа руды, подлежащей экстракции. Кислота для выщелачивания предпочтительно будет образована бактериями с использованием способов, известных в данной области. В качестве альтернативы дополнительную кислоту нужно добавлять по необходимости.

Раствору для промывки дают просочиться через руду и стечь до дна отвала. Рудный отвал углубляется до непроницаемого слоя, такого как лист пластика, который собирает продуктивный выщелачивающий раствор, когда он просачивается, и направляет его в пруд-отстойник. Как только раствор собран, его закачивают в регенерационную установку для экстракции меди посредством экстракции растворителем и электролитической экстракции (SX-EW).

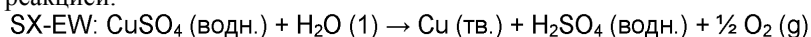
Применение способов, описанных в данном документе, для кучного выщелачивания руды, содержащую соответствующий минерал на основе сульфида, выщелачивают селективно в присутствии кислото-сульфата и реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу. Концентрация реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, в выщелачивающем растворе может составлять приблизительно 30 мМ или возможно даже выше. Специалист поймет, что только необходимо, чтобы концентрация реагента находилась в диапазоне, достаточном для повышения скорости выщелачивания сульфида металла.

Кроме того, в то время как результаты, представленные в данном документе, показывают, что концентрации реагента приблизительно 30 мМ или менее являются достаточно низкими для облегчения выщелачивания металла из конкретного сульфида металла, концентрации 30 мМ могут не быть экономически целесообразными в настоящее время. Соответственно, может быть предпочтительным использование более низких концентраций реагента, которые целесообразны с экономической и функциональной точек зрения, например, приблизительно 20 мМ или меньше, приблизительно 10 мМ или меньше, приблизительно 5 мМ или меньше, приблизительно 4 мМ или меньше, приблизительно 3 мМ или меньше, приблизительно 2 мМ или меньше, приблизительно 1,5 мМ или меньше, приблизительно 1 мМ или меньше, приблизительно 0,9 мМ или меньше, приблизительно 0,8 мМ или меньше, приблизительно 0,7 мМ или меньше, приблизительно 0,6 мМ или меньше, приблизительно 0,5 мМ или меньше, приблизительно 0,4 мМ или меньше, 0,3 мМ или меньше или приблизительно 0,2 мМ.

Соответственно, концентрация реагента в кислом растворе сульфата может находиться в интервале от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,3 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,4 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,5 мМ, приблизительно от 0,2 мМ до приблизительно 0,6 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,7 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,8 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 0,9 мМ, от приблизительно 0,2 мМ до приблизительно 1,0 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 1,5 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 2,0 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 2,5 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 3 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 4 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 5 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 10 мМ, от приблизительно 0,2 до приблизительно 20 мМ или от приблизительно 0,2 до приблизительно 30 мМ,

Способ выщелачивания может осуществляться при температурах от 0°C (то есть точка замерзания воды) до 80°C. Однако способ обычно осуществляют при температуре окружающей среды и атмосферном давлении.

Следуя способу выщелачивания, медь можно экстрагировать из выщелачивающего раствора. После разделения твердое вещество-жидкость, то есть стока продуктивного выщелачивающего раствора, содержащего медь, из отвала, продуктивный раствор предпочтительно подвергают традиционной экстракции растворителем и электролитической экстракции с получением чистых медных катодов в соответствии с суммарной реакцией:



Реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, в продуктивном выщелачивающем растворе не должны представлять какую-либо проблему в операции электролитической экстракции и, по существу, могут даже быть полезными в качестве выравнивающего средства. Рафинат, содержащий тиомочевину, затем можно повторно использовать в отвале для дополнительного выщелачивания. Повторно используемый выщелачивающий раствор можно также пополнять тиомочевинной для достижения желаемой исходной концентрации тиомочевины для выщелачивания.

Примеры

Для облегчения экстракции ионов металла из минералов, перечисленных выше, реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, добавляли к кислым растворам сульфата трехвалентного железа в качестве катализаторов. В экспериментах, описанных в данном документе, обнаружили, что реагенты, которые содержат тиокарбонильные функциональные группы, оказывают положительный каталитический эффект на экстракцию минералов. Среди всех данных реагентов *Tu* стабильно обеспечивала наиболее высокую каталитическую эффективность. Соответственно, *Tu* была наиболее широко изученным реагентом из идентифицированных реагентов. Однако результаты экспериментов с другими реагентами, имеющими тиокарбонильные функциональные группы, предложены для сравнения их каталитических эффектов. *FDS*, который не содержит тиокарбонильные функциональные группы, но имеет сопоставимый с *Tu* каталитический эффект, исследовали как специальный случай в виду его равновесия с *Tu*.

Реакции выщелачивания проводили при атмосферном давлении на множестве составов руды, концентраций реагентов, концентраций трехвалентного железа и в разных других условиях, как описано ниже.

Пример 1. Экстракция меди из халькопирита с использованием тиомочевины.

Пример 1.1.

Эффект тиомочевины, оказываемый на электрохимическое поведение халькопиритного электрода, исследовали в традиционном трехэлектродном элементе, заключенном в стекло. CuFeS_2 электрод использовали в качестве рабочего электрода, насыщенный каломельный электрод (SCE) использовали в качестве стандарта и графитовый стержень использовали в качестве противоэлектрода. CuFeS_2 электрод полировали с использованием 600 и 1200 шлифовальной шкурки на основе карбида. Все эксперименты проводили при 25°C с использованием водяной бани с контролируемой температурой. Состав электролита: 500 мМ H_2SO_4 , 20 мМ Fe_2SO_4 и 0-100 мМ тиомочевина. Перед началом какого-либо измерения, растворы барботировали N_2 в течение 30 минут для снижения концентрации растворенного O_2 . Потенциал разомкнутой цепи (ОСР) записывали до того, как не наблюдалось изменений более чем 0,1 мВ/мин. После того, как наблюдали устойчивое значение ОСР, проводили электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) при ОСР с использованием 5 мВ переменного синусоидального возмущения от 10 кГц до 10 МГц. Испытания линейного поляризационного сопротивления (LPR) также проводили с использованием скорости сканирования 0,05 мВ/с при ± 15 мВ от ОСР.

Сканирования линейного потенциала проводили при электродных потенциалах ± 15 мВ от ОСР, измеренных при каждой концентрации тиомочевины. Все сканирования демонстрировали линейный характер в пределах анализируемого диапазона электродного потенциала. Наблюдали увеличение в наклоне экспериментальных графиков с повышением концентрации тиомочевины. Наклон данных кривых использовали для оценки значения поляризационного сопротивления (R_{ct}) при каждой концентрации. Данные значения затем использовали для оценки значений плотности тока растворения, используя уравнение 1:

$$i_{\text{раствор}} \approx \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad \text{Ур. (1)}$$

На фиг. 1 показан эффект тиомочевины, оказываемый на плотность тока растворения и смешанный потенциал CuFeS_2 электрода, и показано, что максимальную плотность тока растворения достигали, когда концентрация тиомочевины составляет 30 мМ. Повышение концентрации тиомочевины до 100 мМ приводило к уменьшению плотности тока и смешанного потенциала CuFeS_2 электрода. Кроме того, после погружения CuFeS_2 электрода в 100 мМ раствор тиомочевины на поверхности электрода наблюдали пленку, подобную меди, которую можно было удалить только посредством полировки электрода бумагой, на основе карбида.

Пример 1.2.

Фиг. 2 представляет собой диаграмму в виде столбцов, показывающую эффект исходной концентрации тиомочевины или *FDS*, оказываемый на электрохимическое растворение халькопиритного электрода в растворе серной кислоты при pH 2 и 25°C. Концентрация 10 мМ тиомочевины в выщелачивающем растворе приводила к шестикратному повышению скорости растворения, по сравнению с вариантом без мочевины, и концентрация 5 мМ *FDS* приводила к шестикратному повышению относительно 10 мМ

тиомочевины. Концентрация 10 мМ тиомочевины в выщелачивающем растворе, также содержащем 40 мМ Fe (III), приводила к тридцатикратному повышению скорости растворения, по сравнению с 40 мМ Fe(III), взятым отдельно.

Пример 1.3.

Колонное выщелачивание разных медных руд кислотного отверждения проводили с тиомочевинной, добавленной к выщелачивающему раствору. Схематичное описание колонной установки показано на фиг. 3. Диаметр колонны составлял 8,84 см, высота колонны составляла 21,6 см и высота блока колонны составляла 15,9 см. Скорость промывания составляла 0,77 мл/мин или 8 л/м²/ч. Образцы продуктивного выщелачивающего раствора, выделяющегося из данных колонн, отбирали в отношении меди каждые 2 или 3 сутки, используя атомно-абсорбционную спектроскопию (AAS).

Особый минералогический состав данных руд предложен в табл. 1. Содержания Cu в Руде А, Руде В и Руде С составляли 0,52% мас./мас., 1,03% мас./мас. и 1,22% мас./мас. соответственно. Перед выщелачиванием руду подвергали "кислотному отверждению" для нейтрализации вещества, потребляющего кислоту, присутствующего в данной руде. То есть, руду смешивали с концентрированным раствором серной кислоты, состоящим на 80% из концентрированной серной кислоты и на 20% из деионизированной воды, и давали постоять в течение 72 ч. Для одной обработки с использованием Руды С тиомочевину добавляли к растворам серной кислоты для отверждения.

Исходный состав выщелачивающих растворов включал 2,2 г/л Fe (то есть 40 мМ, обеспечено в виде сульфата трехвалентного железа) и рН 2 для контрольного эксперимента, с или без 0,76 г/л тиомочевины (то есть 10 мМ). Исходная нагрузка минерала в каждой колонне составляла 1,6 - 1,8 кг руды. Поверхностная скорость раствора через колонну руды составляла 7,4 л м⁻²ч⁻¹. рН подвели, используя разбавленную серную кислоту. Данные две колонны поддерживали в схеме разомкнутого контура или разомкнутого цикла (то есть без повторного использования раствора) для полного периода выщелачивания.

Результаты испытаний выщелачивания на Руде А, Руде В и Руде С показаны на фиг. 4, 5 и 6 соответственно. Наличие тиомочевины в выщелачивающем агенте явно оказывает положительный эффект на выщелачивание меди из халькопирита. В среднем, скорость выщелачивания в присутствии тиомочевины повышалась на коэффициент от 1,5 до 2,4, по сравнению с контрольными испытаниями, в которых выщелачивающие растворы не содержали тиомочевины. Согласно последним временным точкам, изображенным на фиг. 4-6, экстракции меди для колонн, содержащих Руду А, Руду В и Руду С, выщелачиваемой раствором, содержащим только серную кислоту и сульфат трехвалентного железа, без добавления тиомочевины, составляли 21,2% (спустя 198 суток), 12,4% (спустя 50 суток) и 40,6% (спустя 322 суток), соответственно. При 10 мМ добавленной тиомочевины данные экстракции составляли 7,9%, 32,0% и 72,3%, соответственно.

Как показано на фиг. 6, 2 мМ Ти добавляли к выщелачивающему раствору, первоначально не содержащему Ти, начиная с суток 322, после чего скорость выщелачивания резко повышалась. С суток 332 до суток 448 уровень меди, выщелоченной из данной колонны, повышался с 40% до 58%, и быстрое выщелачивание поддерживалось на протяжении того периода.

Средние значения для последних 7 суток, о которых сообщается на фиг. 7, указывает на то, что скорость выщелачивания для Руды С кислотного отверждения, выщелачиваемой в присутствии 10 мМ тиомочевины, в 3,3 раза выше, чем для Руды С кислотного отверждения, выщелачиваемой при отсутствии тиомочевины, и в 4,0 раза выше, чем в случае руды С кислотного отверждения и отверждения мочевиной, выщелачиваемой при отсутствии тиомочевины.

На фиг. 8 показан эффект Ти, оказываемый на потенциал раствора. Все потенциалы приведены в сравнении с Ag/AgCl (насыщенным) электродом сравнения. Потенциал раствора выщелачивающих растворов, содержащих тиомочевину, обычно был на 75-100 мВ ниже, чем потенциал раствора выщелачивающего раствора, который не включал тиомочевину. Более низкие потенциалы раствора соответствуют тиомочевине, служащей для предотвращения пассивирования халькопирита.

Пример 1.4. Выщелачивание в бутылках.

Эксперименты по выщелачиванию в бутылках в присутствии разных концентраций тиомочевины проводили для крупнокусковой Руды А и Руды В. Испытания проводили с использованием крупно дробленой (100% пропускание % дюйм) руды.

Перед выщелачиванием руду дробили с использованием способа, похожего на способ, который осуществляли на руде, используемой в экспериментах по колонному выщелачиванию. Руду смешивали с концентрированным раствором серной кислоты, состоящим на 80% из концентрированной серной кислоты и на 20% из деионизированной воды, и давали отстояться в течение 72 ч для нейтрализации материала, потребляющего кислоту, присутствующего в данной руде. Для нескольких экспериментов к руде добавляли разные концентрации тиомочевины с использованием растворов серной кислоты для кислотного отверждения.

Бутылки, используемые для экспериментов, были 20 см в длину и 12,5 см в диаметре. В каждую бутылку загрузили 180 г отвержденной руды и 420 г выщелачивающего раствора, наполняя вплоть до приблизительно одной трети объема бутылки.

Образец выщелачивающего раствора из каждой бутылки отбирали в 2, 4, 6 и 8 ч и затем впоследст-

вии каждые 24 ч. Образцы анализировали с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) в отношении содержания в них меди.

Условия для экспериментов в бутылках перечислены в табл. 2. Эксперименты №1-№6 проводили с использованием только исходного добавления тиомочевины в бутылки. Для экспериментов №7-№11 тиомочевину добавляли каждые 24 ч для повторного установления концентрации тиомочевины.

Наблюдали положительный эффект тиомочевины, оказываемый на выщелачивание меди. Для экспериментов с крупнокусковой рудой плато наблюдали только после 80-120 ч. Тиомочевину добавляли периодически в экспериментах с крупнокусковой рудой, что давало положительные результаты по растворению меди.

Эффект разных концентраций тиомочевины в выщелачивающем растворе на выщелачивание крупнокусковой руды (эксперименты №1-№11, как описано в табл. 2), показан на фиг. 9 и 10.

В случае руды В тиомочевину периодически добавляли каждые 24 ч для повторного установления концентрации тиомочевины в системе и, таким образом, лучшей имитации условий в экспериментах по колонному выщелачиванию. Как можно увидеть из фиг. 9, 8 мМ и 10 мМ тиомочевина давала результаты более высокого уровня растворения меди, чем другие концентрации тиомочевины, тестируемые в отношении руды А. Плато в растворении не наблюдается до приблизительно 120 ч, что варьировало с концентрацией тиомочевины, как показано на фиг. 9.

Таблица 1

Минерал	Идеальная формула	Руда А	Руда В	Руда С
Актинолит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	—	1,8	—
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	—	4,2	—
Кальцит	CaCO_3	—	19,3	—
Халькопирит	CuFeS_2	1,4	3,5	2,6
Клинохлор	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	—	15,0	—
Диопсид	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	—	3,5	—
Галенит	PbS	—	—	0,1
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1,2	—
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	0,2	—
Калиевый полевой шпат	KAlSi_3O_8	17,9	10,8	—
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	—	2,3
Магнетит	Fe_3O_4	—	0,8	—
Молибденит	MoS_2	менее 0,1	—	—
Мусковит	$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	21,9	6,0	41,6
Плагиоклаз	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAlSi}_2\text{O}_8$	13,6	25,4	—
Пирит	FeS_2	2,3	—	8,0
Кварц	SiO_2	40,0	8,3	44,4
Рутил	TiO_2	0,5	—	0,9
Сидерит	$\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$	—	0,1	—
Всего		100	100	100

Как можно увидеть из фиг. 10, 5 мМ тиомочевина давала результаты с более высоким уровнем растворения меди, чем другие концентрации тиомочевины, тестируемые в отношении руды В. Как и в случае руды А, плато в растворении не наблюдается до приблизительно 80-120 ч, что варьировало с концентрацией тиомочевины, как показано на фиг. 10. Периодическое добавление тиомочевины приводило к повышенным уровням растворения меди и приводило к задержке в выходе на плато растворения.

Интересно, что растворы, содержащие 100 мМ тиомочевину, по-видимому, не являлись гораздо более эффективными в отношении экстракции меди, чем растворы, не содержащие тиомочевину, и даже хуже в некоторые моменты времени. Это согласуется с результатами Deschenes и Ghali, которые сообщали, что растворы, содержащие ~200 мМ тиомочевины (то есть 15 г/л), не улучшали экстракцию меди из халькопирита. Тиомочевина является менее стабильной при высоких концентрациях и разлагается. Соответственно, возможно, что, когда исходные концентрации тиомочевины несколько выше чем 30 мМ, достаточно элементарной серы можно получать в результате разложения тиомочевины с образованием пленки на минерале халькопирит и, вследствие этого, содействием в ее пассивировании. Также вероятно, что при высоких дозировках Ti некоторое количество меди осаждается из раствора (например, см. фиг. 15), объясняя некоторые результаты с низким уровнем экстракции.

Пример 2. Экстракция из халькопирита, ковеллита, халькоцита, борнита, энаргита, пентландита, виоларита и гринокита с использованием тиомочевины.

Каталитический эффект Ti дополнительно продемонстрирован в испытаниях с реактором с мешалкой. Все реакторы содержали 1,9 л раствора сульфата трехвалентного железа при pH 1,8 и суммарную концентрацию железа 40 мМ. 1 г образцов минерала использовали в каждом испытании с реактором. Данные экспериментальные условия подбирали для поддержания неограниченной подачи окислителя.

Для демонстрации каталитического эффекта на халькопирит 100% чистый синтетический халькопирит использовали вместо концентрата халькопирита, который содержит разные примеси. Халькопирит синтезировали посредством гидротермического подхода. $CuCl$, $FeCl_3$ и тиомочевину сначала смешивали в молярном соотношении 1:1:2 и растворяли в 150 мл ДИ (деионизированной) воды. Раствор переносили в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревали вплоть до 240°C в течение 24 ч. В конце реакции осажденный порошок промывали кислой водой (pH=1) и сушили на воздухе при комнатной температуре. XRD (рентгенодифракционный) анализ показал, что синтетический халькопирит не содержал каких-либо примесей, по сравнению с концентратом минерала халькопирита. Данный синтетический халькопирит использовали во всех испытаниях, проводимых в реакторах с мешалкой, как описано в данном документе.

Минерал ковеллит, используемый в эксперименте, описанном в данном документе, также синтезировали посредством гидротермического подхода. $CuCl$ и Ti смешивали в молярном соотношении 1:1 и растворяли в 150 мл ДИ воды. Раствор переносили в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревали вплоть до 220°C в течение 24 ч. Синтезированный CuS промывали кислотой и сушили на воздухе. XRD анализ показал, что он обладал 100% чистотой без интерференции других соединений.

Образец минерала халькоцит, используемый в экспериментах, описанных в данном документе, представлял собой 100% чистый природный минерал.

Минерал борнит, используемый в экспериментах, описанных в данном документе, получали из г. Бьютт, Монтана, с содержанием меди 58,9% на основе ICP-AES (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой). XRD анализ показал, что данный минерал содержит 76,8% борнит, 8,1% халькопирит, 6,3% пирит, 5,8% теннатит и 3,0% энаргит. Содержание меди, рассчитанное на основе XRD, составляло 55,6%, что относительно согласуется с химическим анализом.

Минерал энаргит, используемый в экспериментах, описанных в данном документе, находился в форме концентрата энаргита, который содержал приблизительно 70% энаргита (34% меди) в соответствии с XRD анализом.

Минерал гринокит, используемый в данном эксперименте, синтезировали посредством гидротермического подхода. $CdCl_2$ и тиомочевину смешивали в молярном соотношении 1:1 и растворяли в 100 мл ДИ воды. Раствор переносили в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревали до 150°C в течение 24 ч. Синтезированный CdS промывали кислотой и сушили на воздухе. XRD анализ показал, что он обладал 100% чистотой без интерференции других соединений.

Таблица 2

Список экспериментов по выщелачиванию в бутылках с участием Руды А и Руды В

Эксперимент	Кратное описание условий экспериментов
№1	Крупнокусковая руда А, 0 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti
№2	Крупнокусковая руда А, 2 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti
№3	Крупнокусковая руда А, 4 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti
№4	Крупнокусковая руда А, 6 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti
№5	Крупнокусковая руда А, 8 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti
№6	Крупнокусковая руда А, 10 мМ Ti в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Ti

№7	Крупнокусковая руда В, 0 мМ Тi в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение
№8	Крупнокусковая руда В, 1 мМ Тi в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Тi для пополнения 1 мМ концентрации в растворе
№9	Крупнокусковая руда В, 5 мМ Тi в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Тi для пополнения 5 мМ концентрации в растворе
№10	Крупнокусковая руда В, 10 мМ Тi в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Тi для пополнения 10 мМ концентрации в растворе
№11	Крупнокусковая руда В, 100 мМ Тi в растворе, 40 мМ трехвалентного железа в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Тi для пополнения 100 мМ концентрации в растворе

Виоларит, используемый в экспериментах, описанных в данном документе, представлял собой природный минерал виоларит, который содержит 15,8% Ni согласно ICP-AES. XRD анализ показал, что минерал имел приблизительно 42% виоларита и 13,1% NiSO₄·6H₂O.

Сера в тиокарбонильных группах содержит неподеленную пару электронов и заполненную p-орбиталь, которую можно использовать для связывания по донорно-акцепторному типу с переходным металлом, вместе с π*-антисвязывающей орбиталью, которая могла бы потенциально принимать обратную передачу электронов с заполненных d-орбиталей на переходном металле. Соответственно, не желая быть связанными теорией, подозревают, что взаимодействие между поверхностным ионом и тиокарбонильной функциональной группой, особенно обратная передача электронов от металла к лиганду, отвечает за каталитический эффект. Кроме того, подозревают, что каталитический эффект должен быть более выраженным для переходных металлов с более высоким числом d-электронов, причем каталитический эффект наиболее выражен для минералов с d¹⁰ конфигурацией электронов.

На фиг. 11 показано, что Тi катализирует выщелачивание обычных минералов на основе сульфида меди, включая халькопирит, ковеллит, халькоцит и борнит, все из которых содержат Cu(I).

После 96 ч выщелачивания экстракция халькопирита достигает 64,1% 2 мМ Тi, по сравнению с 21,1% без Тi; экстракция ковеллита достигает 74,4% 2 мМ Тi, по сравнению с 7,2% без Тi; экстракция халькоцита достигает 85,6% 2 мМ Тi, по сравнению с 65,1% без Тi; экстракция борнита достигает 91,4% 2 мМ Тi, по сравнению с 56,7% без Тi.

Как и Cu(I), Cd(II) также содержит d¹⁰ конфигурацию электронов. На фиг. 12 показано, что уровень выщелачивания минерала CdS значительно повышен при добавлении Тi. С Тi экстракция кадмия достигает 100% через 48 ч, тогда как экстракция в некатализируемой реакции выравнивалась на уровне 47%, спустя 96 ч.

Ион меди в минерале энаргит имеет меньше d-электронов, чем другие первичные и вторичные сульфиды, и, таким образом, можно ожидать, что каталитический эффект должен быть медленнее, чем каталитический эффект для минералов с Cu(I). Тем не менее, результаты, показанные на фиг. 13, явно демонстрируют, что выщелачивание выщелачивающим раствором, содержащим исходную концентрацию 2 мМ Тi, повышает скорость выщелачивания меди из энаргита, по сравнению с контролем без Тi, который не показывал какой-либо значимой экстракции после 96 ч выщелачивания.

Минералы, которые содержат ионы переходного металла с d⁷ электронной конфигурацией, например, Ni(III), могут также подвергаться каталитическому выщелачиванию с добавлением Тi. Аналогично Cu(II), так как Ni(III) представляет собой самую высокую стабильную степень окисления с 7 d-электронами, каталитический эффект, как ожидают, не является таким же сильным, как для d¹⁰ минералов. Как показано на фиг. 14, выщелачивание выщелачивающим раствором, содержащим исходную концентрацию 2 мМ Тi, повышает скорость выщелачивания никеля из виоларита, по сравнению с контролем без Тi.

Результаты экспериментов по выщелачиванию, указанные в примере 2, обобщены в табл. 3, в которой сравниваются уровни экстракции, выраженные в процентах, в некатализируемых и катализируемых условиях (с исходной концентрацией Тi 2 мМ).

Таблица 3

Сравнения выщелачивания в реакторе для разных минералов в некатализируемых условиях и условиях, катализируемых 2 мМ Ту

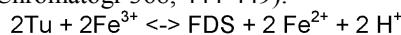
Минерал	96-часовая экстракция (без тиомочевины)	96-часовая экстракция (2 мМ тиомочевины)
Халькопирит, CuFeS ₂	21,1%	64,1%
Ковеллит, CuS	6,8%	74,4%
Халькоцит, Cu ₂ S	65,1%	85,5%
Борнит, Cu ₅ FeS ₄	56,7%	91,4%
Гриноцит, CdS	46,5%	100,0%
Энардит, Cu ₃ AsS ₄	2,1%	10,0%
Виоларит, FeNi ₂ S ₄	13,0%	22,2%

Пример 3. Дозировка реагента.

Оптимальная дозировка реагента может повышать эффективность выщелачивания. Во-первых, при определенных концентрациях, реагент может образовывать нерастворимый комплекс с рассматриваемым ионом металла и осаждаться. Например, Ту может образовывать нерастворимый комплекс с ионами Cu(I) в молярном соотношении 3:1. Испытание осаждения проводили для исследования диапазона концентраций, при котором осаждение комплекса Cu-Ту может происходить. 20 мл раствора Cu разделяли на несколько равных частей с последующим добавлением разных дозировок Ту (то есть 0-60 мМ). Раствор перемешивали в течение 24 ч, и Cu, остающуюся в фазе раствора, анализировали AAS. Результаты показаны на фиг. 15, нанесены на график в виде процентного содержания остатка Cu.

Во-вторых, кучное выщелачивание сульфидов металлов основано на механизме биовыщелачивания, избыточное количество реагента может быть губительным для микробов биовыщелачивания. Например, бактерии, обычно используемые для биовыщелачивания, такие как *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, характеризуются очень слабым ростом в растворе, содержащем 10 мМ Ту, и не могут выживать при 100 мМ Ту.

В-третьих, в отношении конкретно Ту, трехвалентное железо взаимодействует с Ту и превращает ее в FDS (см. Hydrometallurgy 28, 381-397 (1992)). Несмотря на то, что реакция является обратимой в определенных условиях, высокая концентрация FDS имеет тенденцию к необратимому разложению на цианамид и элементарную серу (см. J Chromatogr 368, 444-449).



Вследствие этого, избыточное добавление Ту в выщелачивающий агент может вызывать потерю Fe³⁺ и Ту вследствие окисления и разложения. Необратимое разложение FDS наблюдали при добавлении 4 мМ Ту в 40 мМ раствор сульфата трехвалентного железа при pH 1,8.

Для дальнейшего исследования эффекта дозировки Ту на экстракцию меди испытания с реактором с мешалкой проводили с использованием 1 г синтетического халькопирита в 1,9 л 40 мМ раствора сульфата трехвалентного железа при pH 1,8 с разными исходными концентрациями Ту. Обработки проводили в течение 172 ч для достижения максимальной экстракции. Результаты представлены на фиг. 16 и показывают, что для 1 г халькопирита более высокая дозировка Ту приводит к более быстрой кинетике выщелачивания среди тестируемых концентраций Ту.

Для дозировок Ту 5 мМ и ниже исходный 40 мМ раствор сульфата трехвалентного железа можно рассматривать как достаточное обеспечение окислителем. Однако, для более высоких дозировок, таких как 10 мМ и 20 мМ Ту, для обеспечения окисления Ту до FDS к раствору нужно было добавлять дополнительное трехвалентное железо (в соотношении 1:1 с Ту). Для 10 мМ Ту дополнительные 10 мМ Fe³⁺ добавляли в нулевой момент времени. Для 20 мМ Ту дополнительные 20 мМ Fe³⁺ добавляли в момент времени 72 ч, что приводило к продолжению экстракции, как показано на фиг. 16.

Дозировка Ту относительно экстракции Cu в момент времени 172 ч отмечена на графике на фиг. 17. Исходная дозировка Ту вплоть до 5 мМ, по-видимому, обладает наиболее выраженным эффектом на растворение Cu.

Как указано выше, в предыдущих испытаниях со встряхиваемой колбой с кислыми растворами (pH 1,8), содержащими разные концентрации ионов Fe³⁺ и Cu²⁺, легкое осаждение происходило при добавлении 4 мМ Ту вследствие разложения FDS. Соответственно, при концентрациях Ту ниже 4 мМ можно избежать такого осаждения. Целый ряд испытаний с встряхиваемой колбой проводили на растворах, содержащих исходные концентрации 2 мМ Ту и разные концентрации в матрице, содержащей Fe³⁺ (0-100 мМ) и Cu²⁺ (0-50 мМ) для определения диапазонов концентраций [Fe³⁺] и [Cu²⁺], которые не приводят к осаждению комплекса Cu. Результаты показали, что в результате ни осаждения, ни потери Cu из фазы раствора не происходило с использованием 2 мМ Ту в данном широком диапазоне концентраций

Fe и Cu в матрице.

Пример 4. Альтернативные реагенты.

Исследовали каталитический эффект нескольких других реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, оказываемый на выщелачивание синтетического халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита. Эксперименты проводили в реакторах с мешалкой, содержащих 40 мМ раствор сульфата трехвалентного железа при pH 1,8. 1 г халькопирита или ковеллита добавляли в реакторы вместе с исходной концентрацией 2 мМ разных тиокарбонильных реагентов, включая Tu, TA, SDDC, ETC и TSCA. Кривые экстракции Cu для халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита с использованием всех или подгруппы указанных выше реагентов показаны на фиг. 18, 19, 20 и 21.

Из фиг. 18-21 ясно, что каждый из данных дополнительных реагентов, которые имеют тиокарбонильную функциональную группу, демонстрируют полезный эффект в выщелачивании с сульфатом трехвалентного железа каждого из халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита.

На фиг. 22 обобщены результаты дополнительных испытаний с реактором с мешалкой на халькопирите, в которых дополнительно исследуют мочевины и дисульфид углерода. Данные результаты подтверждают, что, как ожидают, ни мочевины, ни дисульфид углерода не являются эффективными реагентами.

Пример 5. FDS.

Каталитический эффект выщелачивающих растворов, полученных с FDS, на выщелачивание халькопирита, борнита, ковеллита и халькоцита определяли в испытаниях с реактором с мешалкой. Все реакторы содержали 1,9 л раствора сульфата трехвалентного железа при pH 1,8 и общей концентрацией железа 40 мМ. 1 г образцов минералов использовали в каждом испытании с реактором. Использовали исходную концентрацию FDS 1 мМ или исходную концентрацию Tu 2 мМ Tu.

Результаты испытаний с реактором с мешалкой, показанные на фиг. 23(a) и 23(b), демонстрируют, что FDS имеет сопоставимую с Tu эффективность в выщелачивании каждого из халькопирита, борнита, ковеллита и халькоцита после 96 ч.

Пример 6. Поэтапное биовыщелачивание в замкнутой системе с Tu.

Проводили биовыщелачивание в замкнутой системе с Tu. 7 кг руды содержат приблизительно 0,25% Cu, главным образом в форме CuFeS_2 , выщелачивали при скорости потока 1 л/сутки при скорости аэрации приблизительно 300 мл/мин.

Руду предварительно обрабатывали серной кислотой для выщелачивания оксидов (например, халькантиг и основные соли меди) с использованием серной кислоты. После окончания периода кислотного выщелачивания остаточные растворы собирали и замещали раствором сульфата двухвалентного железа питательными элементами (40 мМ FeSO_4 , 0,4 г/л гептагидрата сульфата магния и 0,04 г/л дигидрофосфата калия с pH, доведенным до 1,6-1,8). Раствором двухвалентного железа и питательных элементов промывали колонну для установления хорошей среды для роста бактерий. Инокуляция бактерий показала повышение в ORP с 274 мВ до 550 мВ в пределах 48 ч. Раствор, используемый на данной стадии и в следующих стадиях, постоянно прокачивали через колонну, образуя самоподдерживающуюся замкнутую систему.

На данной стадии остающимся источником меди является главным образом CuFeS_2 . После того, как бактерии выжили в колонне, Tu в возрастающем количестве добавляли к выщелачивающему раствору. Как обсуждается выше, Tu превращается в FDS при молярном соотношении 2:1 в присутствии 40 мМ Fe^{3+} . Рабочий потенциал (ORP) использовали в качестве индикатора бактериальной активности, и ВЭЖХ использовали для отслеживания содержания FDS. С суток 0 до суток 50 выщелачивающий раствор включал 40 мМ Fe^{3+} с инокулированными бактериями (без добавления Tu). С суток 90 до суток 98, всего 1,878 г Tu добавляли в возрастающем количестве, на основании чего ВЭЖХ на вытекающей жидкости показал, что FDS сохранялся при приблизительно 1,5 мМ и больше Tu не добавляли.

Как показано на фиг. 24, ORP вытекающей жидкости всегда был равен или был выше, чем у вытекающей жидкости, указывая на то, что бактерии активно окисляли Fe^{2+} до Fe^{3+} . Содержания FDS анализировали посредством ВЭЖХ, показывая, что приблизительно 1,5 мМ FDS (эквивалентно 3 мМ добавляемой Tu) находится в фазе раствора без наблюдения какого-либо осаждения. Вследствие этого, по видимому, 1,5 мМ FDS (3 мМ Tu эквивалента) можно использовать в растворе без осаждения трехвалентного железа.

Результаты испытания выщелачивания в замкнутой системе показаны на фиг. 25. С суток 0 до суток 50 бактерии были способны поддерживать высокую активность и окислять Fe^{2+} до Fe^{3+} . Однако, при постоянной скорости потока (1 л/сутки) скорость выщелачивания составляла только 1,97 мг Cu/сутки в первые 50 суток. Добавление Tu, начиная с суток 90, повышало скорость экстракции Cu до 6,54 мг/сутки, которая оставалась постоянной после суток 98. Это показывает, что реагент не подвергался разложению и оставался эффективным в замкнутой системе.

В то время как были описаны и проиллюстрированы конкретные воплощения изобретения, такие воплощения следует рассматривать только в качестве иллюстраций данного изобретения, а не как ограничивающие изобретение, как истолковано в соответствии с прилагаемой формой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, где реагент включает тиомочевину, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 100 мМ, с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора,

где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

2. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, где реагент включает тиоацетамид (ТА), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора,

где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

3. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, где реагент включает диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

4. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, где реагент включает этилентритиокарбонат (ETC), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора,

где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

5. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, тиосемикарбазид (TSCA), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

6. Способ по любому из пп.2-5, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 100 мМ.

7. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 60 мМ.

8. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 30 мМ.

9. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 10 мМ.

10. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,002 до 2 мМ.

11. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,2 до 100 мМ.

12. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,2 до 60 мМ.

13. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,2 до 30 мМ.

14. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,2 до 10 мМ.

15. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 0,2 до 2 мМ.

16. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 2 до 100 мМ.

17. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 2 до 30 мМ.

18. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 2 до 10 мМ.

19. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 10 до 100 мМ.

20. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 10 до 60 мМ.

21. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 10 до 30 мМ.

22. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 30 до 100 мМ.

23. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 30 до 60 мМ.

24. Способ по любому из пп.1-6, где концентрация реагента в кислом растворе находится в диапазоне от 60 до 100 мМ.

25. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение в контакт материала с кислым раствором, содержащим ионы трехвалентного железа и формамидиндисульфид (FDS), с образованием продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение металла из продуктивного раствора,

где ион по меньшей мере одного металла включает

ион меди, причем по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;

ион кадмия, причем по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;

ион никеля, причем по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;

или их комбинацию.

26. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 50 мМ.

27. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 30 мМ.

28. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 15 мМ.

29. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 5 мМ.

30. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 1 мМ.

31. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 50 мМ.

32. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 30 мМ.
33. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 15 мМ.
34. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 5 мМ.
35. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 1 мМ.
36. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 50 мМ.
37. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 30 мМ.
38. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 15 мМ.
39. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 5 мМ.
40. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 50 мМ.
41. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 30 мМ.
42. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 15 мМ.
43. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 15 до 50 мМ.
44. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 15 до 30 мМ.
45. Способ по п.25, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 30 до 50 мМ.
46. Способ по любому из пп.1-45, где способ представляет собой перколяционное выщелачивание.
47. Способ по любому из пп.1-45, где способ представляет собой кучное выщелачивание.
48. Способ по любому из пп.1-45, где способ представляет собой чановое выщелачивание.
49. Способ по любому из пп.1-45, где способ представляет собой выщелачивание в резервуаре.
50. Способ по любому из пп.1-49, где извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора включает экстракцию растворителем и электролитическую экстракцию.
51. Способ по любому из пп.1-50, включающий поддержание рабочего потенциала кислого раствора больше 500 мВ в сравнении с Ag/AgCl.
52. Способ по любому из пп.1-51, где реагент не образует комплекс с указанным ионом по меньшей мере одного металла с образованием осадка.
53. Способ по любому из пп.1-52, где ионы трехвалентного железа образованы, по меньшей мере частично, бактериями.
54. Способ по п.53, где кислый раствор содержит сульфат трехвалентного железа.
55. Способ по любому из пп.1-54, где кислый раствор включает раствор сульфата трехвалентного железа.
56. Способ по любому из пп.1-54, где кислый раствор включает раствор трехвалентного железа.
57. Способ по любому из пп.1-56, где кислый раствор включает среду трехвалентного железа.
58. Способ по любому из пп.1-57, где кислый раствор замещают раствором сульфата двухвалентного железа.
59. Способ по п.58, где раствор сульфата двухвалентного железа обеспечивает источник ионов Fe^{2+} , которые активно окисляются бактериями до ионов Fe^{3+} .
60. Способ по любому из пп.1-59, где указанный ион по меньшей мере одного металла включает ион меди, причем указанный по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид меди.
61. Способ по п.6, где по меньшей мере один сульфид меди представляет собой халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию.
62. Способ по п.60 или 61, где по меньшей мере один сульфид меди включает халькопирит.
63. Способ по п.60, 61 или 62, где по меньшей мере один сульфид меди включает ковеллит.
64. Способ по любому из пп.60-63, где по меньшей мере один сульфид меди включает борнит.
65. Способ по любому из пп.60-64, где по меньшей мере один сульфид меди включает энаргит.
66. Способ по любому из пп.60-65, где по меньшей мере один сульфид меди включает по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2.
67. Способ по п.66, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает халькоцит.
68. Способ по п.66 или 67, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает джарлеит.
69. Способ по п.66, 67 или 68, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает дигенит.
70. Способ по любому из пп.1-68, где указанный ион по меньшей мере одного металла включает ион кадмия, причем по меньшей мере один сульфид металла включает сульфид кадмия.
71. Способ по п.70, где сульфид кадмия включает гринокит.
72. Способ по любому из пп.1-71, где указанный ион по меньшей мере одного металла включает ион никеля, причем по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид никеля.
73. Способ по п.72, где по меньшей мере один сульфид никеля включает пентландит.
74. Способ по п.72 или 73, где по меньшей мере один сульфид никеля включает виоларит.
75. Способ по любому из пп.1-74, где материал представляет собой руду.
76. Способ по любому из пп.1-74, где материал представляет собой концентрат по меньшей мере одного сульфида металла.
77. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, при концентрации

90. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 0,2 до 10 мМ.
91. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 0,2 до 2 мМ.
92. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 2 до 100 мМ.
93. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 2 до 60 мМ.
94. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 2 до 30 мМ.
95. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 2 до 10 мМ.
96. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 10 до 100 мМ.
97. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 10 до 30 мМ.
98. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 30 до 100 мМ.
99. Применение по любому из пп.77-81, где концентрация реагента находится в диапазоне от 60 до 100 мМ.
100. Применение формамидиндисульфида (FDS) для экстрагирования иона по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в материале, где ион по меньшей мере одного металла включает
- ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию;
 - ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой гринокит;
 - ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию;
 - или их комбинацию.
101. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 50 мМ.
102. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 30 мМ.
103. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 15 мМ.
104. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 5 мМ.
105. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,001 до 1 мМ.
106. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 50 мМ.
107. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 30 мМ.
108. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 15 мМ.
109. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 0,1 до 5 мМ.
110. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 50 мМ.
111. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 30 мМ.
112. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 15 мМ.
113. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 1 до 5 мМ.
114. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 50 мМ.
115. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 30 мМ.
116. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 5 до 15 мМ.
117. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от

15 до 50 мМ.

118. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 15 до 30 мМ.

119. Применение по п.100, где концентрация FDS в кислом растворе находится в диапазоне от 30 до 50 мМ.

120. Применение по любому из пп.77-119, где реагент не образует комплекс с указанным по меньшей мере одним металлом с образованием осадка.

121. Применение по любому из пп.77-120, в присутствии ионов трехвалентного железа.

122. Применение по любому из пп.77-120, в присутствии сульфата трехвалентного железа.

123. Применение по п.121, где ионы трехвалентного железа содержат ионы трехвалентного железа, образованные, по меньшей мере частично, бактериями.

124. Применение по любому из пп.77-123, в кислом растворе.

125. Применение по п.124, где кислый раствор включает раствор сульфата трехвалентного железа.

126. Применение по п.124, где кислый раствор включает раствор трехвалентного железа.

127. Применение по п.124, где кислый раствор включает среду трехвалентного железа.

128. Применение по любому из пп.124-127, в комбинации с раствором двухвалентного железа для замещения кислого раствора.

129. Применение по п.128, где раствор двухвалентного железа предназначен для обеспечения источника ионов Fe^{2+} для окисления их бактериями до ионов Fe^{3+} .

130. Применение по любому из пп.77-129, где рабочий потенциал кислого выщелачивающего раствора поддерживается выше 500 мВ в сравнении с $Ag/AgCl$.

131. Применение по любому из пп.77-130, где указанный ион по меньше одного металла включает ион меди, причем указанный по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид меди.

132. Применение по п.131, где по меньшей мере один сульфид меди представляет собой халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию.

133. Применение по п.131 или 132, где по меньшей мере один сульфид меди включает халькопирит.

134. Применение по п.131, 132 или 133, где по меньшей мере один сульфид меди включает ковеллит.

135. Применение по любому из пп.131-134, где по меньшей мере один сульфид меди включает борнит.

136. Применение по любому из пп.131-135, где по меньшей мере один сульфид меди включает энаргит.

137. Применение по любому из пп.131-136, где по меньшей мере один сульфид меди включает по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y , где соотношение $x:y$ составляет от 1 до 2.

138. Применение по п.137, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает халькоцит.

139. Применение по п.137 или 138, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает джарлеит.

140. Применение по п.137, 138 или 139, где по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y включает дигенит.

141. Применение по любому из пп.77-140, где указанный ион по меньшей мере одного металла включает ион кадмия, причем по меньшей мере один сульфид металла включает сульфид кадмия.

142. Применение по п.141, где сульфид кадмия включает гринокит.

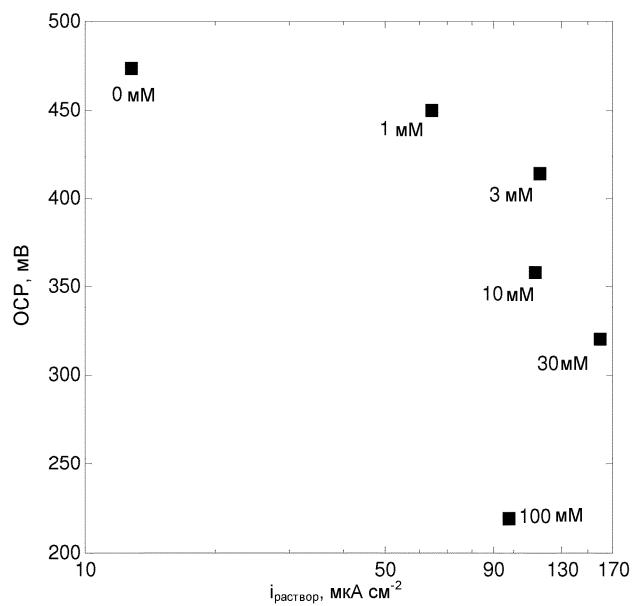
143. Применение по любому из пп.77-142, где указанный ион по меньшей мере одного металла включает ион никеля, причем по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид никеля.

144. Применение по п.143, где по меньшей мере один сульфид никеля включает пентландит.

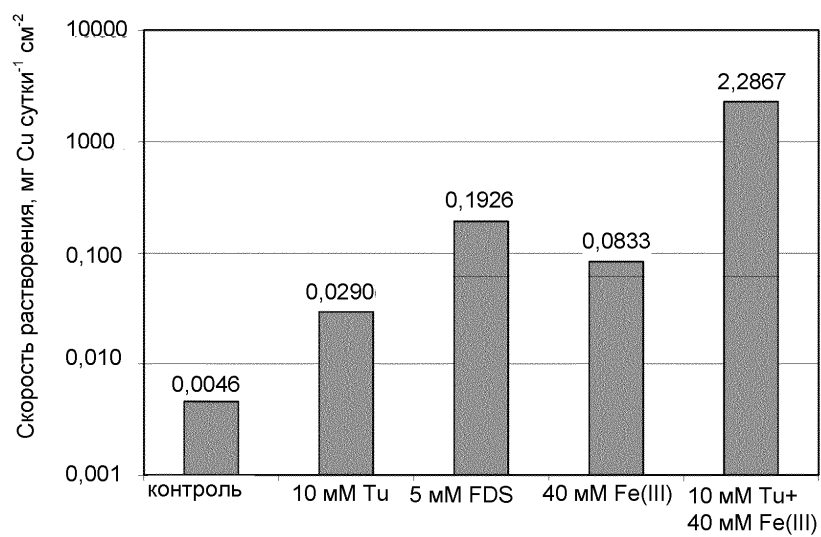
145. Применение по п.143 или 144, где по меньшей мере один сульфид никеля включает виоларит.

146. Применение по любому из пп.77-145, где материал представляет собой руду.

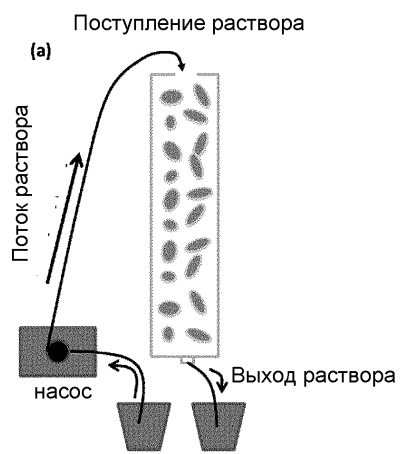
147. Применение по любому из пп.77-145, где материал представляет собой концентрат по меньшей мере одного сульфида металла.



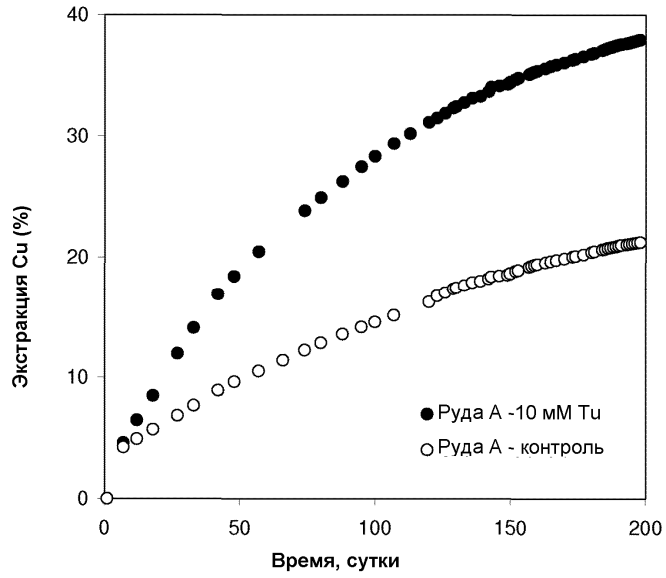
Фиг. 1



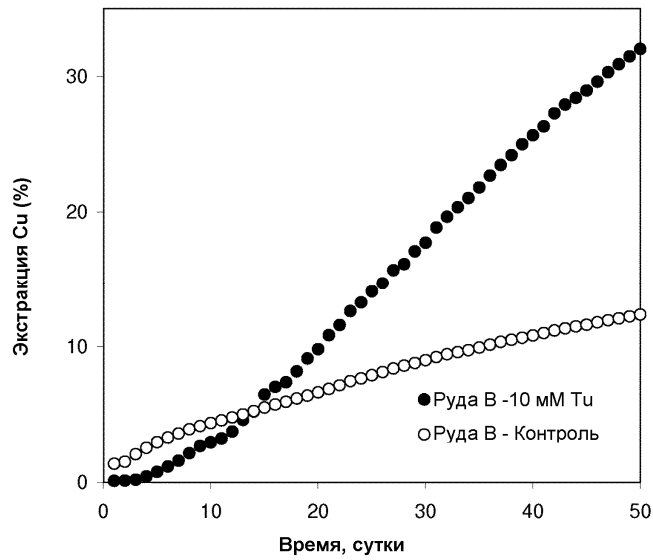
Фиг. 2



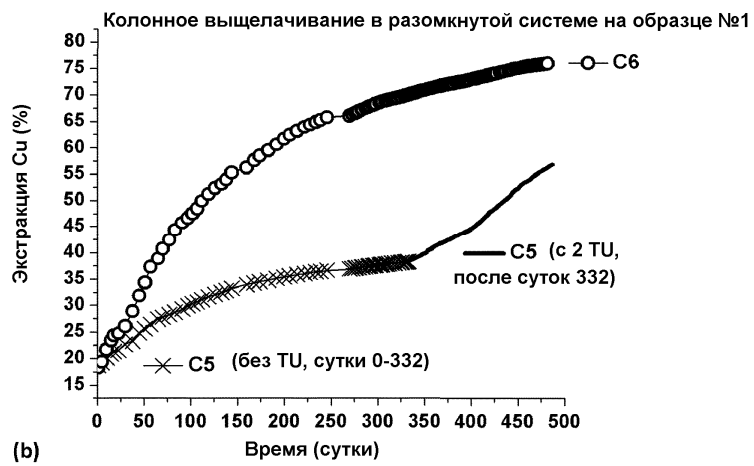
Фиг. 3



Фиг. 4

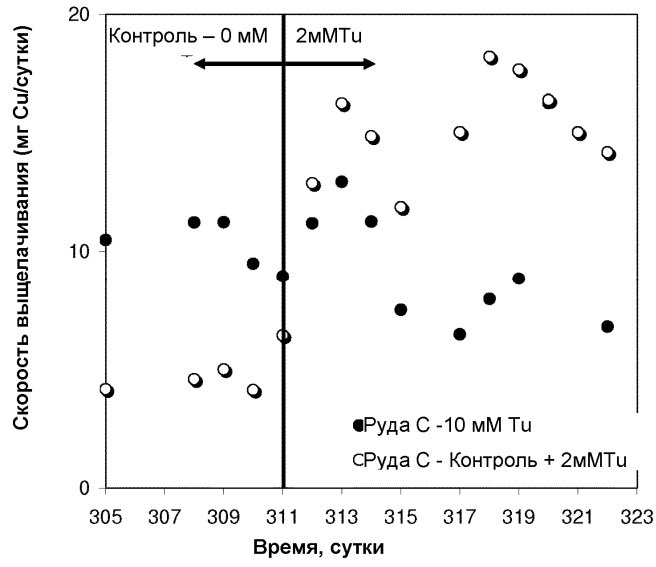


Фиг. 5

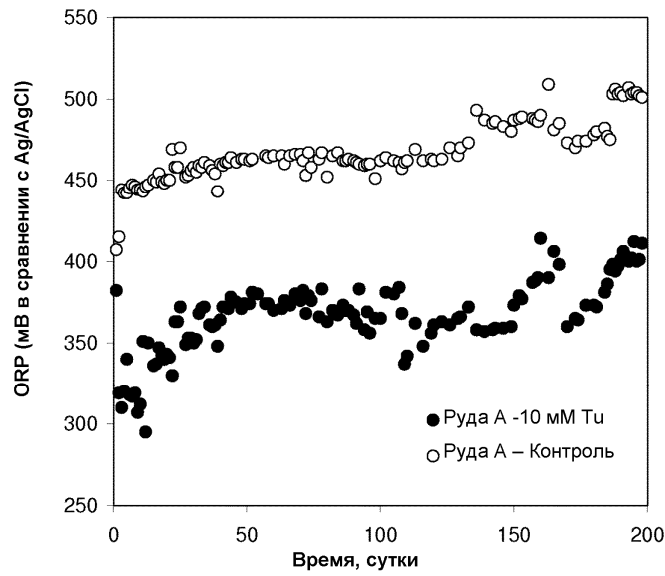


(b)

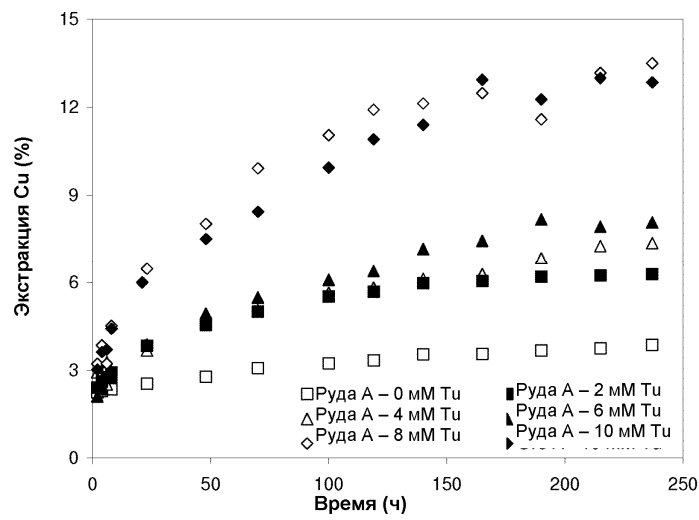
Фиг. 6



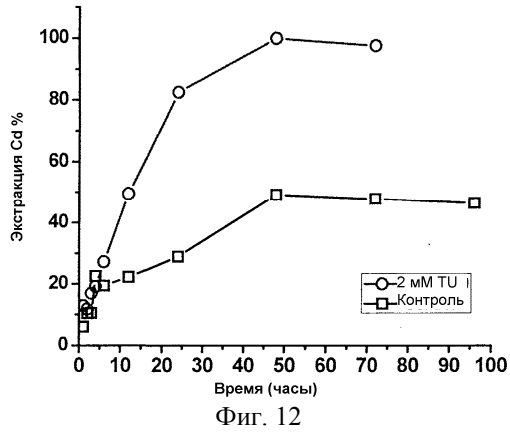
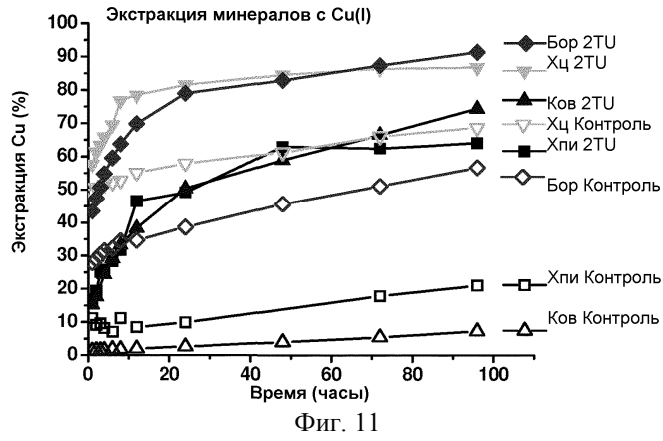
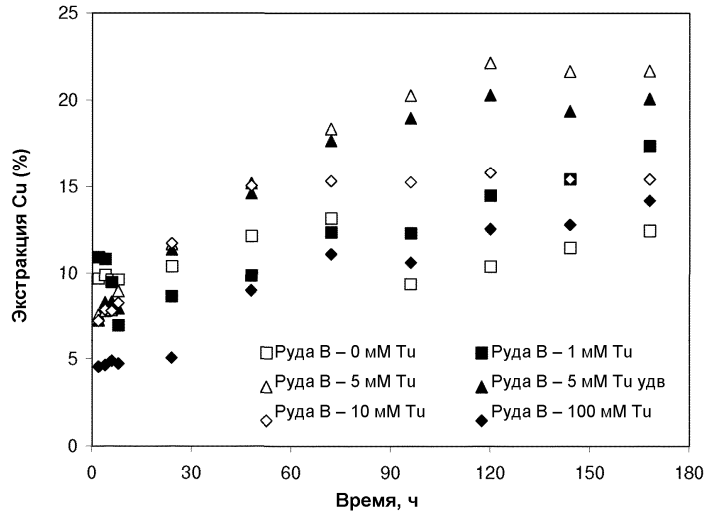
Фиг. 7

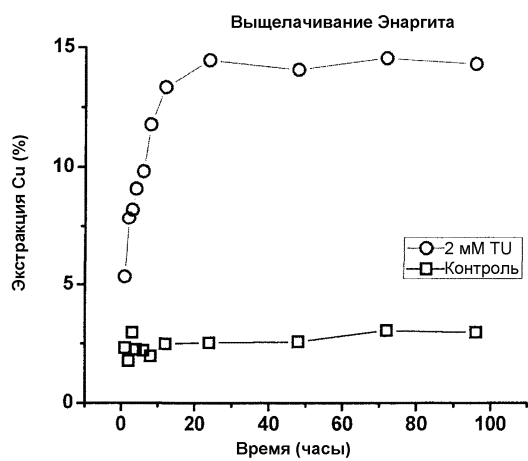


Фиг. 8

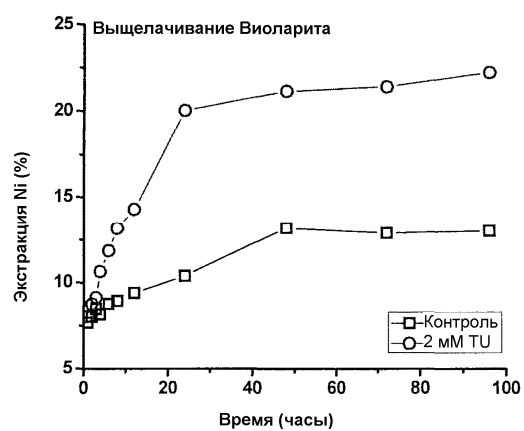


Фиг. 9

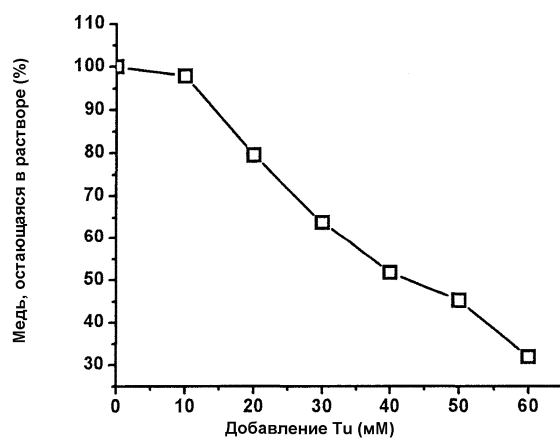




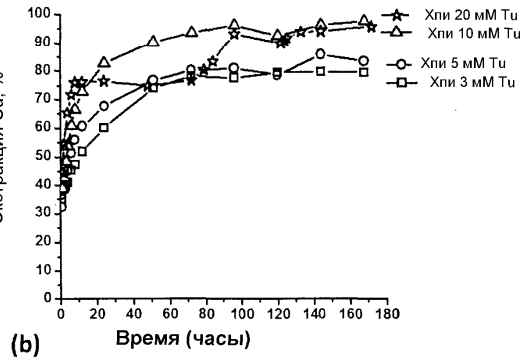
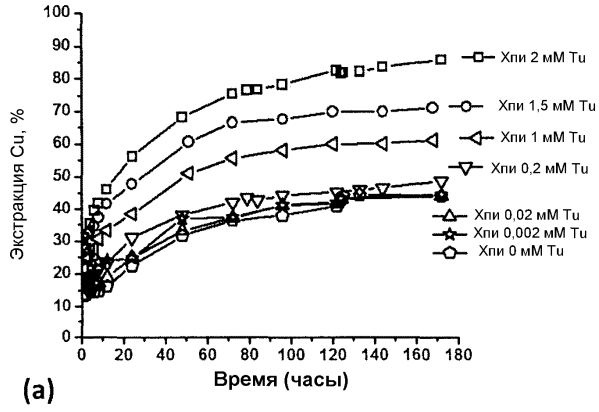
Фиг. 13



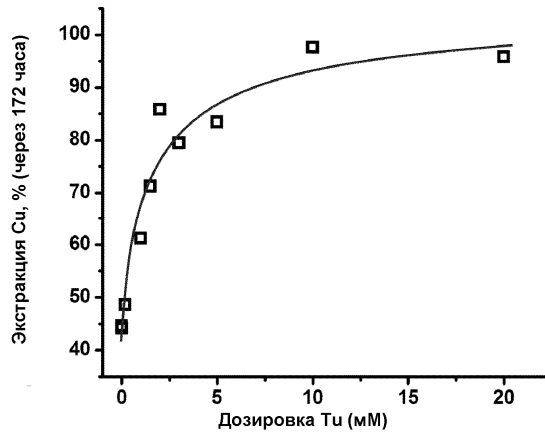
Фиг. 14



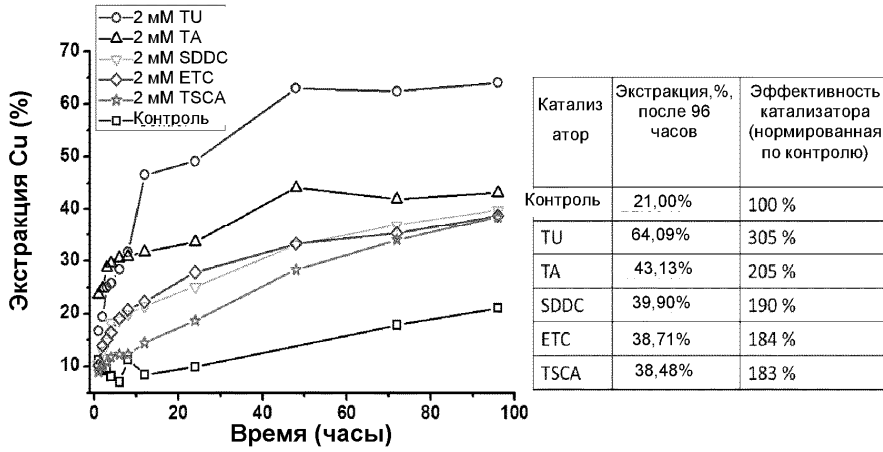
Фиг. 15



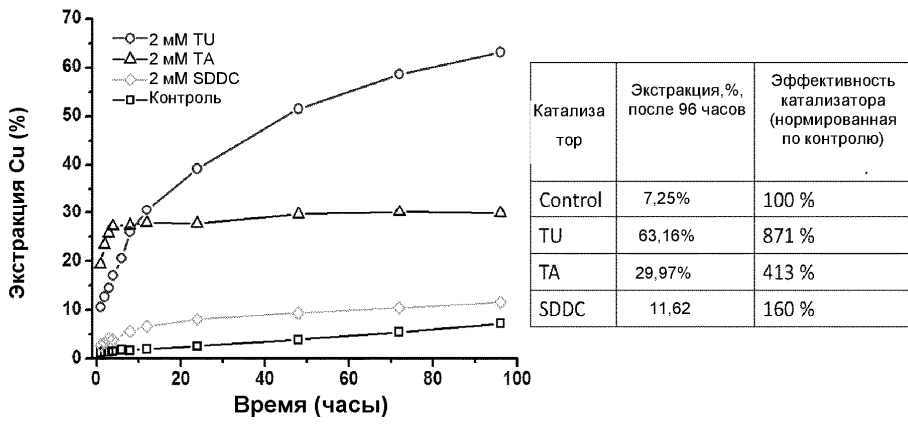
Фиг. 16



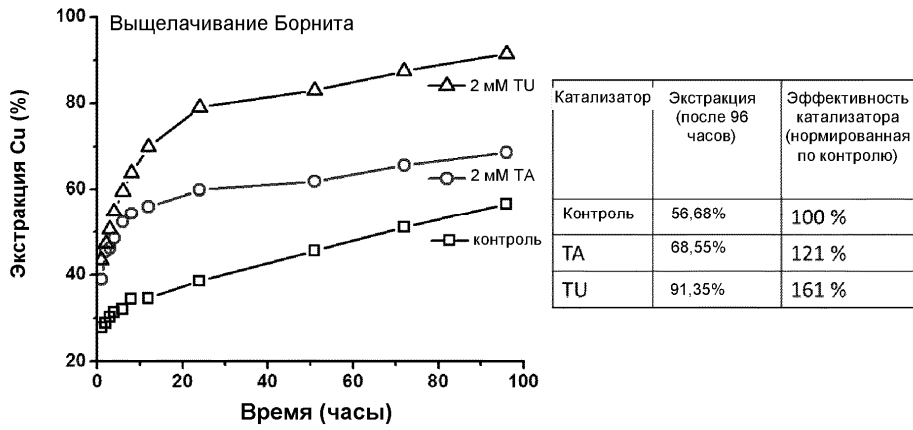
Фиг. 17



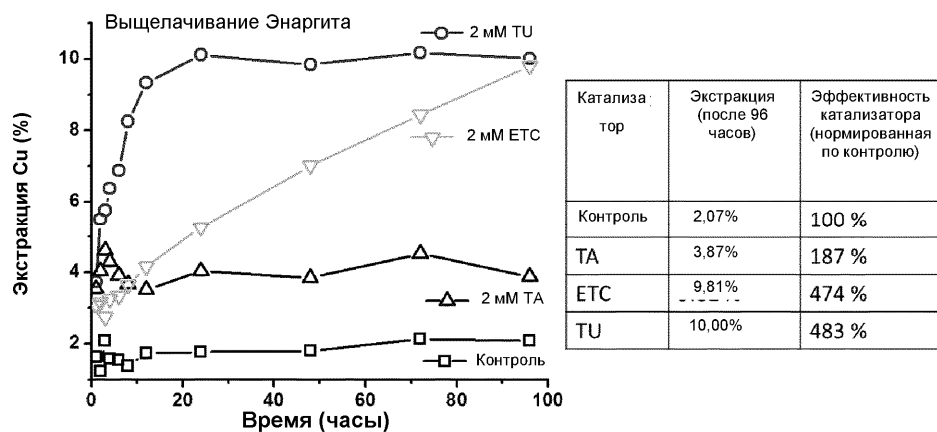
Фиг. 18



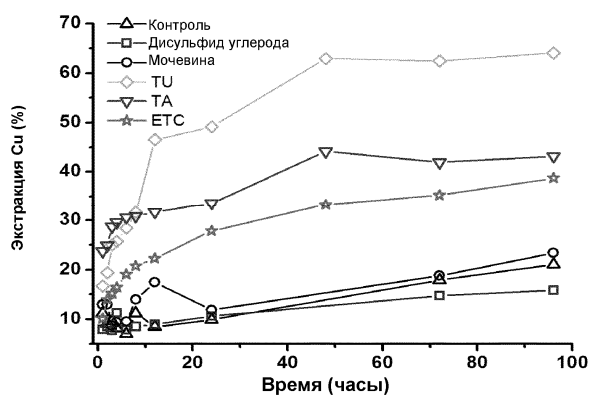
Фиг. 19



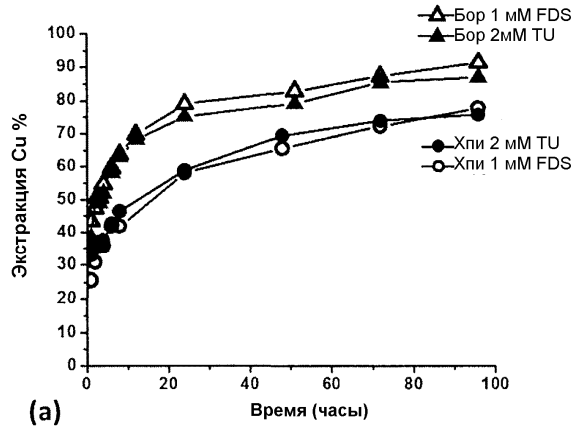
Фиг. 20



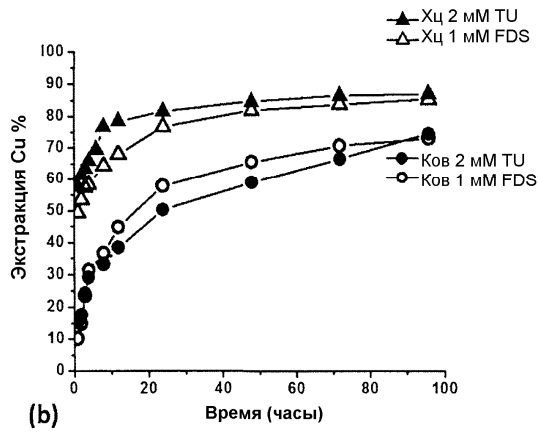
Фиг. 21



Фиг. 22

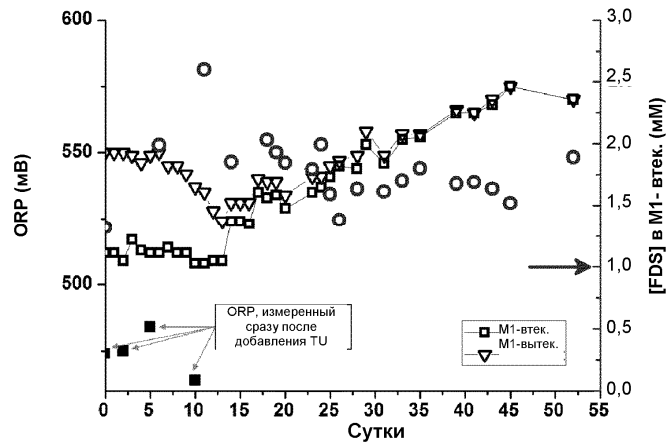


(a)

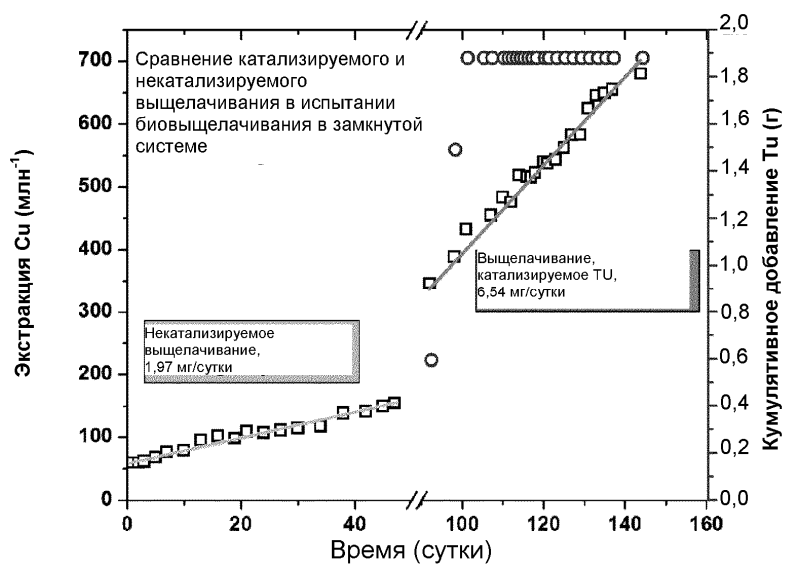


(b)

Фиг. 23



Фиг. 24



Фиг. 25

