

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047994**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.10.09

(21) Номер заявки
201991002

(22) Дата подачи заявки
2017.10.19

(51) Int. Cl. *C22B 3/06* (2006.01)
C01G 11/02 (2006.01)
C01G 3/12 (2006.01)
C01G 53/11 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)
C01B 17/20 (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) 62/410,331; 62/410,348; 62/410,351;
62/430,333

(32) 2016.10.19; 2016.10.19; 2016.10.19;
2016.12.05

(33) US

(43) 2019.10.31

(86) PCT/CA2017/051250

(87) WO 2018/072029 2018.04.26

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

(72) Изобретатель:
Диксон Дэвид, Асселин Эдуард, Рен
Зихе, Мора Уэртас Нельсон (CA)

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

(56) WO-2007042604
WO-9808585
WHITEHEAD, J.A. et al.: "Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores", Hydrometallurgy, 88.1, Pages 109-120, 2007
WO-2016141438
ARMSTRONG, S. K., et al.: "Cross-referenced combinatorial libraries for the discovery of metal-complexing ligands: library deconvolution by LC-MS." Analyst 125.12 (2000): 2206-2215
SU-1636463
US-2012251417

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

B1

047994

**047994
B1**

Данная заявка заявляет приоритет по патентной заявке США № 62/410331, 62/410348 и 62/410351, поданной 19 октября 2016 г.; и патентной заявке США № 62/430333, поданной 5 декабря 2016 г. Содержание каждой из данных заявок включено в данный документ посредством ссылки.

Предшествующий уровень техники

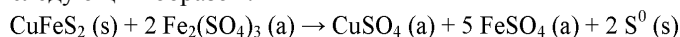
1. Область техники

Данное изобретение относится к способам выщелачивания металлов из руд, содержащих сульфиды металлов. Более конкретно, оно относится к гидрометаллургическому способу извлечения основных металлов из руд, содержащих сульфиды основных металлов, с использованием реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу. Данное изобретение дополнительно относится к восстановлению реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, из продуктивного выщелачивающего раствора для рециркуляции в гидрометаллургический способ извлечения основных металлов из руд, содержащих сульфиды основных металлов, с использованием таких реагентов. Данное изобретение еще дополнительно относится к способам восстановления катализаторов из отработанных выщелачиваемых материалов и, в частности, восстановлению реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, из отработанных выщелачиваемых материалов, содержащих сульфиды основных металлов, из которых был выщелочен недргоценный металл.

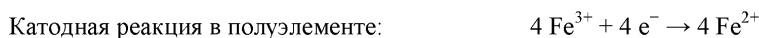
2. Описание предшествующего уровня техники

Водная обработка минералов представляет несколько преимуществ по сравнению с пирометаллургическими подходами, особенно когда дело касается комплексных и/или низкосортных руд. Основным недостатком гидрометаллургических способов, при применении к рудам, содержащим несколько сульфидов металлов, являются наблюдаемые низкие скорости извлечения. Желательно разработать способ, при котором могут быть достигнуты высокие скорости извлечения металлов в масштабах времени, которые представляли бы промышленный интерес.

Халькопирит, например, представляет собой полупроводник и, вследствие этого, подвергается коррозии электрохимически в окисляющих растворах. В среде сульфата железа (III) суммарная реакция выщелачивания выглядит следующим образом:



Данная реакция может быть представлена в виде комбинации анодных и катодных реакций в полуэлементе:



Фундаментальная проблема, связанная с окислением халькопирита, заключается в том, что поверхности минерала халькопирит становятся устойчивыми к электрохимическому разрушению при потенциалах раствора выше определенного уровня (обычно, считается примерно 550-600 мВ относительно Ag/AgCl). Широко распространено мнение, что это является причиной образования своего рода пассивирующей пленки на поверхности минерала, которая наиболее вероятно состоит из измененной, частично Fe-обедненной формы халькопирита. Желательно предложить способы выщелачивания, в которых такая пассивация была бы уменьшена или предотвращена.

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

Выщелачивание металлов в присутствии галогенов также широко исследовано на протяжении последних нескольких десятилетий. Применение хлорида при повышенной температуре может приводить к высоким уровням извлечения меди (Winand, Hydrometallurgy, 27: 285-316) из халькопирита. Выщелачивание с помощью хлоридов при комнатной температуре, как также продемонстрировано, является эффективным, что, таким образом, делает его подходящим для кучного выщелачивания (WO 2015059551). Выщелачивание с помощью бромидов главным образом исследовали в отношении золота (Li et al. Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, 2017: 653-660). Однако несколько технологий также демонстрируют свой полезный эффект в извлечении меди из сульфидных руд (US 5989311, US 9290827). Выщелачивание с помощью йодидов также признано эффективным в разных условиях (US 5989311, US 8163063, US 8287623 и US 8865119).

Краткое описание изобретения

Данное изобретение относится, по меньшей мере частично, к неожиданному открытию, что несколько реагентов, содержащих тиокарбонильную функциональную группу (например, тиомочевина), можно использовать для облегчения выщелачивания металла из сульфидов нескольких металлов (например, медь из халькопирита) с помощью кислых выщелачивающих растворов, например, кислого сульфатного выщелачивающего раствора или галогенидного выщелачивающего раствора. При добавлении в

небольших количествах такие реагенты могут увеличивать скорость выщелачивания металлов по сравнению со скоростью, которая наблюдается при их отсутствии.

Данное изобретение относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в руде, включающему приведение данной руды в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим сульфат железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение по меньшей мере одного металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Данное изобретение относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в концентрате, включающему приведение данного концентрата в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение по меньшей мере одного металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Данное изобретение относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в материале, включающему приведение данного материала в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение по меньшей мере одного металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Концентрат, руда или другой материал могут быть предоставлены в виде крупных частиц. Крупные частицы могут представлять собой агломерированные частицы.

В способах, описанных выше, концентрация реагента в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от примерно 0,2 до 100 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 20 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 4 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 3 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 2 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 1,5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 1,0 ммоль/л или от примерно 0,2 до примерно 0,5 ммоль/л.

Когда металл представляет собой сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ 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 - thiourea), этилентиомочевину (Etu - ethylene thiourea), тиоацетамид (TA - thioacetamide), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC - sodium-dimethyldithiocarbamate), этилентритиокарбонат (ETC - ethylene trithiocarbonate), тиосемикарбазид (TSCA - thiosemicarbazide) или их комбинацию.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в руде, включающему приведение данной руды в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим сульфат железа (III) и формамидин дисульфид (FDS - formamidine disulfide), с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в концентрате, включающему приведение данного концентрата в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим сульфат железа (III) и формамидин дисульфид (FDS), с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла в материале, включающему приведение данного материала в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим сульфат железа (III) и формамидин дисульфид (FDS), с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и извлечение металла из данного продуктивного раствора, где 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 отношение $x:y$ 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.

Концентрат, руда или другой материал можно предоставлять в виде крупных частиц. Крупные частицы могут представлять собой агломерированные частицы.

Концентрация FDS в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от 0,1 до 50 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 15 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 5 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 2,5 ммоль/л, от примерно 0,1 ммоль/л до примерно 2 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 1,5 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 1,0 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 0,5 ммоль/л или от примерно 0,1 до примерно 0,25 ммоль/л. Когда металл представляет собой сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2, сульфид меди может включать халькоцит, джарлеит, дигенит или их комбинацию.

Концентрация FDS в кислом сульфатном растворе может быть достаточной для обеспечения достаточного количества тиомочевины для увеличения скорости извлечения ионов металла относительно кислого сульфатного раствора, который не содержит реагент, с получением продуктивного выщелачивающего раствора, содержащего ионы металла.

В способах, описанных выше, где руда может быть предоставлена в виде крупных частиц, которые могут представлять собой агломерированные частицы. Ионы железа (III) можно использовать для окисления сульфида металла. В способах, описанных выше, ионы железа (III) 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 чанах.

Извлечение металла из продуктивного выщелачивающего раствора может включать извлечение растворителем и электролитическое извлечение.

В способах, описанных выше, кислый сульфатный раствор может содержать галогенид-ионы. Галогенид-ионы включают хлорид-ионы, бромид-ионы, йодид-ионы или их комбинацию. Концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе может составлять примерно 20 г/л или меньше, примерно 50 г/л или меньше, примерно 80 г/л или меньше, примерно 20 г/л или меньше, находиться в интервале от примерно 20 до примерно 120 г/л, в интервале от примерно 20 до примерно 80 г/л или в интервале от примерно 20 до примерно 50 г/л. Концентрация йодида в кислом сульфатном растворе может составлять примерно 300 млн^{-1} или меньше, примерно 100 млн^{-1} или меньше или находиться в интервале от примерно 100 до примерно 300 млн^{-1} . Концентрация бромида в кислом сульфатном растворе может составлять примерно 10 г/л или меньше, примерно 30 г/л или меньше или находиться в интервале от примерно 10 до примерно 30 г/л.

Данное изобретение еще дополнительно относится к применению реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения по меньшей мере одного недргоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недргоценного металла в материале. Реагент может представлять собой тиомочевину (Tu), этилентиомочевину (Etu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилнитритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид (TSCA) или их комбинацию, но не обязательно ограничивается ими. Концентрация реагента может находиться в интервале от примерно 0,2 до 100 ммоль/л или в интервале от примерно 0,2 до примерно 30 ммоль/л.

Данное изобретение еще дополнительно относится к применению формамидин дисульфида (FDS) для извлечения по меньшей мере одного недргоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недргоценного металла в материале.

FDS может находиться в концентрации в интервале от примерно 0,1 до 50 ммоль/л или в интервале от примерно 0,1 до примерно 15 ммоль/л.

В применениях, описанных выше, по меньшей мере один недргоценный металл может включать медь, кадмий, никель или их комбинацию. По меньшей мере один недргоценный металл может включать медь, где по меньшей мере один сульфид недргоценного металла представляет собой халькопирит, ковеллит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию; кадмий, где по меньшей мере один сульфид недргоценного металла представляет собой гринокит; никель, где по меньшей мере один сульфид недргоценного металла представляет собой пентландит, виоларит или их комбинацию; или их комбинацию.

Материал может представлять собой руду или концентрат.

Такое применение можно осуществлять в присутствии галогенид-ионов. Галогенид-ионы могут включать хлорид-ионы, бромид-ионы, йодид-ионы или их комбинацию. Концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе может составлять примерно 20 г/л или меньше, примерно 50 г/л или меньше, примерно 80 г/л или меньше, примерно 20 г/л или меньше, в интервале от примерно 20 до примерно 120 г/л, в интервале от примерно 20 до примерно 80 г/л или в интервале от примерно 20 до примерно 50 г/л. Концентрация йодида в кислом сульфатном растворе может составлять примерно 300 млн⁻¹ или меньше, примерно 100 млн⁻¹ или меньше или в интервале от примерно 100 до примерно 300 млн⁻¹. Концентрация бромидов в кислом сульфатном растворе может составлять 10 г/л или меньше, примерно 30 г/л или меньше или в интервале от примерно 10 до примерно 30 г/л.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу восстановления реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, из водного продуктивного выщелачивающего раствора (PLS - pregnant leach solution), где водный PLS содержит реагент и ионы недргоценного металла, где ионы недргоценного металла образуют комплекс с частью реагента, причем способ включает смешивание PLS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недргоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов недргоценного металла из PLS в органический растворитель; и разделение данной смеси на рафинат, обедненный ионами недргоценного металла, содержащий реагент, и органическую фазу, обогащенную ионами недргоценного металла, содержащую органический растворитель и ионы недргоценного металла. Извлечение ионов недргоценного металла из PLS в органический растворитель может включать распад комплексов реагента и ионов недргоценного металла с увеличением количества свободного реагента в рафинате, по сравнению с PLS. Реагент может представлять собой тиомочевину (Tu), этилентиомочевину (Etu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид (TSCA) или их комбинацию. Рафинат может дополнительно содержать формамидин дисульфид (FDS), в случае чего способ может дополнительно включать приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu. Приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом с восстановлением FDS до Tu может включать восстановление FDS с получением соотношения Tu:FDS в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1. Восстанавливающий агент может представлять собой H₂S, SO₂ или NaSH.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу восстановления FDS из водного (PLS), где водный PLS содержит реагент и ионы недргоценного металла, причем способ включает смешивание PLS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недргоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов основных металлов из PLS в органический растворитель и разделение смеси на рафинат, обедненный ионами недргоценного металла, содержащий FDS, и органическую фазу, обогащенную ионами недргоценного металла, содержащую органический растворитель и ионы недргоценного металла.

Ионы основных металлов могут включать кадмий, никель, медь или их комбинацию.

Органический растворитель может представлять собой алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может представлять собой керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию.

Экстрагент ионов недргоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию. Экстракт ионов недргоценного металла может дополнительно содержать сложнэфирный модификатор, алкилфенольный модификатор или их комбинацию.

PLS может дополнительно содержать Tu, образующую комплекс с ионами основных металлов, и извлечение ионов основного металла из PLS включает распад комплексов Tu с ионами недргоценного металла с увеличением количества свободной мочевины Tu в рафинате, по сравнению с PLS.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного недргоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недргоценного металла в материале, содержащем по меньшей мере один сульфид недргоценного металла, причем способ включает приведение данного материала в контакт с выщелачивающим средством, где выщелачивающее средство содержит кислый сульфатный раствор, содержащий сульфат железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с извлечением ионов недргоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недргоценного металла с получением PLS; смешивание PLS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недргоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов недргоценного металла из PLS в органический растворитель и разделение данной смеси на рафинат, обедненный ионами недргоценного металла, содержащий реагент, и органическую фазу, обогащенную ионами недргоценного металла, содержащую органический растворитель и ионы недргоценного металла.

Извлечение ионов недргоценного металла из PLS в органический растворитель включает распад комплексов реагента и ионов недргоценного металла с увеличением количества свободного реагента в рафинате, по сравнению с PLS. Реагент может представлять собой тиомочевину (Tu), этилентиомочевину (Etu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид (TSCA) или их комбинацию, но не обязательно ограничивается ими. Когда реагент содержит Tu, рафинат может дополнительно содержать формамидин дисульфид (FDS), при этом способ может дополнительно включать приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстанов-

ления FDS до Tu. Приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu может включать восстановление FDS с получением соотношения Tu:FDS в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1. Восстанавливающий агент может представлять собой H_2S , SO_2 или NaSH.

Данное раскрытие еще дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного недрагоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недрагоценного металла в материале, содержащем по меньшей мере один сульфид недрагоценного металла, причем способ включает приведение данного материала в контакт с выщелачивающим средством, где выщелачивающее средство содержит кислый сульфатный раствор, содержащий сульфат железа (III) и формамидин дисульфид (FDS), с извлечением ионов недрагоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недрагоценного металла с получением PLS; смешивание PLS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недрагоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов недрагоценного металла из PLS в органический растворитель и разделение данной смеси на рафинат, обедненный ионами недрагоценного металла, содержащий реагент, и органическую фазу, обогащенную ионами недрагоценного металла, содержащую органический растворитель и ионы недрагоценного металла. PLS может дополнительно содержать тиомочевину (Tu), образующую комплекс с ионами недрагоценного металла, где способ дополнительно включает извлечение ионов недрагоценного металла из PLS включает распад комплексов Tu с ионами недрагоценного металла с увеличением количества свободной Tu в рафинате, по сравнению с PLS. Способ может дополнительно включать приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu. Приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu может включать восстановление FDS с получением соотношения Tu:FDS в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1. Восстанавливающий агент может представлять собой H_2S , SO_2 или NaSH.

Органический растворитель может представлять собой алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может представлять собой керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию. Ионы недрагоценного металла могут включать кадмий, никель или медь. Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию.

Ионы недрагоценного металла могут включать кадмий, никель или медь.

Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию. Экстракт ионов недрагоценного металла может дополнительно содержать сложнотермический модификатор, алкилфенольный модификатор или их комбинацию.

Выщелачивающее средство и/или PLS могут содержать галогенид-ионы. Галогенид-ионы могут включать хлорид-ионы, бромид-ионы, йодид-ионы или их комбинацию. Концентрация хлорида в выщелачивающем средстве или PLS может составлять примерно 20 г/л или меньше, примерно 50 г/л или меньше, примерно 80 г/л или меньше, примерно 20 г/л или меньше, в интервале от примерно 20 до примерно 120 г/л, в интервале от примерно 20 до примерно 80 г/л или в интервале от примерно 20 до примерно 50 г/л. Концентрация йодида в выщелачивающем средстве или PLS может составлять примерно 300 млн⁻¹ или меньше, примерно 100 млн⁻¹ или меньше или в интервале от примерно 100 до примерно 300 млн⁻¹. Концентрация бромидов в выщелачивающем средстве или PLS может составлять 10 г/л или меньше, примерно 30 г/л или меньше или в интервале от примерно 10 до примерно 30 г/л.

Способы могут дополнительно включать рециркуляцию части рафината, содержащего реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, в выщелачивающее средство. К выщелачивающему средству, содержащему часть рафината, которую рециркулируют после извлечения растворителем, можно добавить свежий реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением желательной концентрации реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, в выщелачивающем средстве.

Данное изобретение еще дополнительно относится к способу восстановления реагента, содержащего тиокарбонильную функциональную группу, связанного в комплекс в выщелачивающих материалах, содержащих по меньшей мере один сульфид недрагоценного металла, причем способ включает промывание выщелачивающих материалах промывочным раствором, содержащим ионы недрагоценного металла, с получением PWS, содержащего реагент. Способ может дополнительно включать смешивание PWS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недрагоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов недрагоценного металла из PWS в органический растворитель; и разделение смеси на раствор, обедненный ионами недрагоценного металла, содержащий реагент, и раствор, обогащенный ионами недрагоценного металла, содержащий органический растворитель и ионы недрагоценного металла. Извлечение ионов недрагоценного металла из PWS в органический растворитель включает распад комплексов реагента и ионов недрагоценного металла с увеличением количества свободного реагента в растворе, обедненном ионами недрагоценного металла, по сравнению с PWS. Органический растворитель может включать алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может включать керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию. Реагент может включать тиомочевину (Tu), этилтиомочевину (Etu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид

(TSCA) или их комбинацию, но не обязательно ограничивается ими. Когда реагент включает Tu , раствор, обедненный ионами недрагоценного металла, дополнительно содержит FDS, где способ может дополнительно включать приведение раствора, обедненного ионами недрагоценного металла, в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu . Приведение раствора, обедненного ионами недрагоценного металла, в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu включает восстановление FDS с получением соотношения $Tu:FDS$ в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1. Восстанавливающий агент может представлять собой H_2S , SO_2 или $NaSH$.

Органический растворитель может представлять собой алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может включать керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию. Ионы недрагоценного металла могут включать кадмий, никель или медь. Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию.

Ионы недрагоценного металла могут включать ионы кадмия, никеля, меди или их комбинацию.

Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию. Экстракт ионов недрагоценного металла может дополнительно содержать сложноефирный модификатор, алкилфенольный модификатор или их комбинацию.

Концентрация ионов недрагоценного металла в промывочном растворе может составлять по меньшей мере 100 млн^{-1} , по меньшей мере 400 млн^{-1} или по меньшей мере 1000 млн^{-1} .

Способ может дополнительно включать перед промыванием выщелачиваемых материалов промывочным раствором промывание выщелачиваемых материалов кислым раствором. Кислый раствор может иметь pH примерно 1,8.

Данное изобретение дополнительно относится к способу извлечения по меньшей мере одного недрагоценного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид недрагоценного металла, причем способ включает восстановление реагента, содержащего тиокарбонильную функциональную группу, связанного в комплекс с выщелачиваемыми материалами, содержащими по меньшей мере один сульфид недрагоценного металла согласно способу, как описано выше; смешивание восстановленного агента с кислым сульфатным раствором, содержащим сульфат железа (III), с образованием выщелачивающего средства; приведение материала в контакт с выщелачивающим средством с извлечением ионов недрагоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недрагоценного металла с получением PLS, содержащего ионы недрагоценного металла. Данный кислый сульфатный раствор перед смешиванием с восстановленным агентом может содержать изначально существующий реагент, содержащий тиокарбонильную функциональную группу, изначально существующий FDS или их комбинацию. Изначально существующий реагент представляет собой тиомочевину (Tu), тиоацетамид (TA), диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), этилентритиокарбонат (ETC), тиосемикарбазид (TSCA) или их комбинацию. Способ может дополнительно включать: смешивание PLS с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов недрагоценного металла, с образованием смеси; извлечение ионов недрагоценного металла из PLS в органический растворитель и разделение смеси на рафинат, содержащий реагент, и раствор, обогащенный ионами недрагоценного металла, содержащий органический растворитель и ионы недрагоценного металла. Извлечение ионов недрагоценного металла из PLS в органический растворитель включает распад комплексов реагента и ионов недрагоценного металла с увеличением количества свободного реагента в рафинате, по сравнению с PLS. В случае, когда реагент представляет собой Tu , рафинат может дополнительно содержать FDS, где способ может дополнительно включать приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu . Приведение рафината в контакт с восстанавливающим агентом для восстановления FDS до Tu может включать восстановление FDS с получением соотношения $Tu:FDS$ в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1. Восстанавливающий агент может представлять собой H_2S , SO_2 или $NaSH$.

Органический растворитель может представлять собой алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может включать керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию. Ионы недрагоценного металла могут включать ионы кадмия, никеля или меди. Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию.

Ионы недрагоценного металла могут включать ионы кадмия, никеля, меди или их комбинацию.

Экстрагент ионов недрагоценного металла может представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию. Экстракт ионов недрагоценного металла может дополнительно содержать сложноефирный модификатор, алкилфенольный модификатор или их комбинацию.

Выщелачивающее средство и/или PLS могут содержать галогенид-ионы. Галогенид-ионы могут включать хлорид-ионы, бромид-ионы, йодид-ионы или их комбинацию. Концентрация хлорида в выщелачивающем средстве или PLS может составлять примерно 20 г/л или меньше, примерно 50 г/л или меньше, примерно 80 г/л или меньше, примерно 20 г/л или меньше, в интервале от примерно 20 до примерно 120 г/л, в интервале от примерно 20 до примерно 80 г/л или в интервале от примерно 20 до примерно 50 г/л. Концентрация йодида в выщелачивающем средстве или PLS может составлять примерно 300 млн^{-1} или меньше, примерно 100 млн^{-1} или меньше или в интервале от примерно 100 до примерно

300 млн⁻¹. Концентрация бромидов в выщелачивающем средстве или PLS может составлять 10 г/л или меньше, примерно 30 г/л или меньше или в интервале от примерно 10 до примерно 30 г/л.

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

Краткое описание графических материалов

В графических материалах, которые иллюстрируют воплощения изобретения,

фиг. 1 представляет собой блок-схему извлечения способа выщелачивания согласно воплощениям изобретения;

фиг. 2 представляет собой блок-схему извлечения способа выщелачивания согласно воплощениям изобретения, который включает стадию восстановления перед рециркуляцией рафината в выщелачивающее средство;

фиг. 3 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на смешанный потенциал и плотность тока растворения (i_{dissol}) электрода CuFeS_2 ;

фиг. 4 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую скорость электрохимического растворения электрода CuFeS_2 в растворе серной кислоты при pH 2 и 25°C с варьирующими исходными концентрациями тиомочевины, формамидин дисульфида (FDS) и Fe(III);

фиг. 5 представляет собой схематическое изображение колонны выщелачивания, используемой в отношении экспериментов по выщелачиванию, относящихся к фиг. 4, 5 и 6;

фиг. 6 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на выщелачивание меди из Руды А в экспериментах по выщелачиванию в колоннах;

фиг. 7 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на выщелачивание меди из Руды В в экспериментах по выщелачиванию в колоннах;

фиг. 8 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на выщелачивание меди из Руды С в экспериментах по выщелачиванию в колоннах;

фиг. 9 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на скорость выщелачивания меди их Руды С в экспериментах по выщелачиванию в колоннах;

фиг. 10 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины на ORP (oxidation-reduction potential - окислительно-восстановительный потенциал) в зависимости от времени;

фиг. 11 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на растворение меди для крупной руды А в бутылочных экспериментах;

фиг. 12 представляет собой график, показывающий эффект концентрации тиомочевины, оказываемый на растворение меди для крупной руды В в бутылочных экспериментах;

фиг. 13 представляет собой график, показывающий эффект добавления Ti , оказываемый на разные минералы, которые содержат Cu (I). Ромбики относятся к борниту, треугольники относятся к ковеллиту, перевернутые треугольники относятся к халькозиту и квадратики относятся к халькопириту. Незаштрихованные обозначения относятся к контрольным обработкам без Ti , тогда как заштрихованные обозначения относятся к минералам, обработанным растворами, имеющими исходную концентрацию Ti 2 мМ;

фиг. 14 представляет собой график, показывающий эффект Ti , оказываемый на извлечение кадмия из гринокита;

фиг. 15 представляет собой график, показывающий эффект Ti , оказываемый на извлечение меди из энаргита;

фиг. 16 представляет собой график, показывающий эффект Ti , оказываемый на извлечение никеля из виоларита;

фиг. 17 представляет собой график, показывающий процентное содержание ионов Cu , остающихся в растворе после разных количеств добавления Ti ;

фиг. 18 представляет собой график, показывающий извлечение Cu из халькопирита в разных дозировках Ti ;

фиг. 19 представляет собой график, показывающий отношение дозировки Ti и извлечения Cu после 172 ч;

фиг. 20 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из халькопирита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Кружки относятся к Ti , треугольники относятся к ТА, перевернутые треугольники относятся к SDDC, ромбики относятся к ETC, звездочки относятся к TSCA и квадратики относятся к контролям;

фиг. 21 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из ковеллита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Кружки относятся к Ti , треугольники относятся к ТА, ромбики относятся к SDDC и квадратики относятся к контролям;

фиг. 22 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из борнита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы. Треугольники относятся к Ti , кружки относятся к ТА и квадратики относятся к контролям;

фиг. 23 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 ЕТС и квадратики относятся к контролям;

фиг. 24 представляет собой график, показывающий выщелачивание меди из халькопирита в испытаниях с реактором с мешалкой с использованием реагентов, содержащих тиокарбонильные функциональные группы, мочевины и сероуглерода. Кружки относятся к мочеvine, треугольники относятся к контрольным образцам, перевернутые треугольники относятся к ТА, ромбики относятся к Tu, звездочки относятся к ЕТС и квадратики относятся к сероуглероду;

фиг. 25а 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. 25б 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. 26 представляет собой график, отслеживающий бактериальную активность и содержание FDS с помощью ORP и ВЭЖХ (Высокоэффективная жидкостная хроматография);

фиг. 27 представляет собой график, показывающий биовыщелачивание CuFeS_2 с использованием только ионов Fe^{3+} (сутки 0-50) и с использованием ионов Fe^{3+} плюс Tu (сутки 90-150) в экспериментах с замкнутым контуром;

фиг. 28 представляет собой графики, показывающие выщелачивание меди из халькопирита в присутствии Tu с варьирующими концентрациями хлорида;

фиг. 29 представляет собой графики, показывающие выщелачивание меди из халькопирита в присутствии (а) Tu и (б) ETu с варьирующими концентрациями хлорида;

фиг. 30 представляет собой графики, показывающие выщелачивание меди из халькопирита в присутствии (а) Tu и (б) ETu с варьирующими концентрациями бромидов;

фиг. 31 представляет собой графики, показывающие выщелачивание меди из халькопирита с Tu и ETu в присутствии с (а) 100 млн⁻¹ йода и (б) 300 млн⁻¹ в герметичном реакторе;

фиг. 32 представляет собой графики, показывающие концентрацию йода в герметичном реакторе в зависимости от времени в присутствии или при отсутствии Tu и ETu при (а) 100 млн⁻¹ йода и (б) 300 млн⁻¹ йода;

фиг. 33 представляет собой график, показывающий концентрацию йода в реакторе на открытом воздухе в зависимости от времени в присутствии или при отсутствии Tu;

фиг. 34 представляет собой графики, показывающие выщелачивание меди из халькопирита с Tu или ETu в присутствии (а) 100 млн⁻¹ йода и (б) 300 млн⁻¹ йода в негерметичном (то есть на открытом воздухе) реакторе;

фиг. 35 представляет собой графики, показывающие концентрацию йода в негерметичном (то есть на открытом воздухе) реакторе в зависимости от времени в присутствии или при отсутствии Tu и ETu при (а) 100 млн⁻¹ йода и (б) 300 млн⁻¹ йода;

фиг. 36 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую эквиваленты свободной Tu в смоделированном PLS и в полученном смоделированном рафинате после извлечения растворителем;

фиг. 37 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую свободную ETu в смоделированном PLS и в полученном смоделированном рафинате после извлечения растворителем;

фиг. 38 представляет собой суммарную концентрацию тиомочевины в вытекающем потоке в зависимости от времени для трех руд во время орошения раствором, имеющим концентрацию эквивалента Tu 2 ммоль/л;

фиг. 39 представляет собой суммарную концентрацию эквивалента тиомочевины в зависимости от времени для образцов данных трех руд на фиг. 38 во время промывания кислой водой;

фиг. 40 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую количество эквивалента Tu, остающегося в колоннах образцов трех руд после разных обработок.

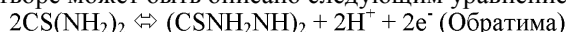
Подробное описание

Данное изобретение относится к способам извлечения основных металлов из минералов на основе сульфидов основных металлов и, в частности, относится к неожиданному открытию, что разные реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, например, тиомочевина ("Tu", также известная как тиокарбамид), можно использовать для облегчения выщелачивания основных металлов из сульфидов основных металлов в разных минералах с помощью кислых сульфатных выщелачивающих растворов, даже в присутствии галогенидных частиц. Такие реагенты могут увеличивать скорость выщелачивания сульфидов металлов.

Другие аспекты данного изобретения относятся к восстановлению реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, из PLS для рециркуляции в выщелачивающий раствор (то есть выще-

лачивающее средство). Такая рециркуляция может обеспечивать преимущество уменьшения количества свежего реагента, которое должно быть добавлено к выщелачивающему средству с течением времени.

Специалисту будет понятно, что в растворе существует равновесие между Tu и FDS. Данное равновесие между FDS и Tu в растворе может быть описано следующим уравнением:



Tu обеспечивает более сильный эффект на усиление выщелачивания основных металлов из материалов, содержащих сульфиды основных металлов. Например, медь выщелачивается быстрее из сульфидных руд/концентратов в присутствии TU, чем FDS или TU-Cu комплекса. Таким образом, процесс выщелачивания будет усиливаться в результате рециркуляции раствора с более высоким уровнем свободной TU в выщелачивающее средство. Соответственно, более конкретные аспекты данного раскрытия относятся к добавлению восстанавливающего агента к рафинату, содержащему Tu и FDS, для сдвига равновесия в сторону Tu перед рециркуляцией в выщелачивающий раствор.

Данное изобретение также относится к способам восстановления катализаторов из отработанных выщелачиваемых материалов. Более конкретно, оно относится к восстановлению реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, из обедненных выщелачиваемых материалов, содержащих сульфиды основных металлов, из которых были выщелочены основные металлы.

Термин "недрагоценный металл" в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к цветным металлам, за исключением благородных металлов. Данные металлы могут включать медь, свинец, никель и кадмий. Данные металлы могут дополнительно включать цинк, алюминий, олово, вольфрам, молибден, тантал, кобальт, висмут, кадмий, титан, цирконий, сурьму, марганец, бериллий, хром, германий, ванадий, галлий, гафний, индий, ниобий, рутений и таллий.

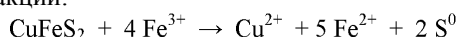
Такие способы могут быть особенно полезными в извлечении металла из низкосортных руд, которые не содержат минерал, содержащий сульфид недргоценного металла с высоким относительным содержанием. Способ включает приведение минерала, содержащего сульфид недргоценного металла, в контакт с кислым сульфатным раствором, содержащим реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу.

Специалисту также понимает, что только то, что реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, может быть полезным в извлечении недргоценного металла из сульфида металла или минерала, содержащего такой сульфид металла, не означает, что такой реагент будет полезным в извлечении того же металла из других сульфидов металла, содержащих данный металл.

Минералы

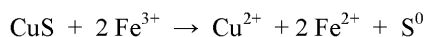
Халькопирит (CuFeS_2):

Выщелачивание халькопирита осуществляется в кислом растворе сульфата железа (III) в соответствии со следующей формулой реакции:



Ковеллит (CuS):

Выщелачивание ковеллита в растворе сульфата железа (III) протекает согласно следующей формуле реакции:



Халькоцит (Cu_2S):

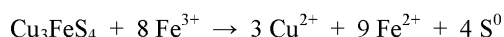
Выщелачивание халькоцита в растворе железа (III) протекает в соответствии со следующей формулой:



Специалисту понятно, что "халькоцитовые" руды часто содержат смесь минералов с формулой Cu_xS_y , где отношение x:y составляет от 1 до 2. Дополнительные минералы в пределах данной формулы включают дигенит и джарлеит.

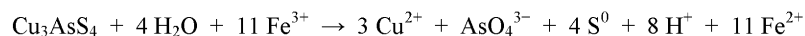
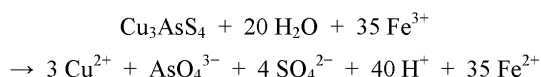
Борнит (Cu_5FeS_4):

Борнит представляет собой важный минерал, содержащий медь, который обычно существует совместно с халькопиритом. Процесс выщелачивания борнита в растворе железа (III) описывается двумя стадиями:



Энарцит (Cu_3AsS_4):

В отличие от других минералов, содержащих медь, 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. Предыдущее исследование показало, что выщелачивание энарцита при атмосферном давлении является чрезвычайно медленным. Растворение энарцита в среде сульфата железа (III) может проходить разными путями. Два из них описываются следующим образом:



Гриноцит (CdS):

Кадмий и соединения кадмия главным образом используются для сплавов, покрытий, батарей и стабилизаторов пластмасс. Не существует рудников, специально для извлечения кадмия. Сульфид кадмия обычно ассоциирован с сульфидами цинка и извлекается в качестве побочного продукта выщелачивания цинка из обожженных концентратов сульфидов.

Виоларит (FeNi₂S₄):

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

Реагенты

Специалисту в данной области будет понятно, что любое соединение, имеющее тиокарбонильную функциональную группу, могло бы потенциально использоваться в соответствии с технологией, описанной в данном документе. Специалисту также понятно, что реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, включают Tu, ETu, TA, SDDC, ETC и TSCA, но не ограничиваются ими.

Неполный список дополнительных соединений, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, представляет собой следующий: изотиомочевина, N-N'-замещенные тиомочевины, из которых ETu (также известная как 2-тиоксоимидазолидин или N,N'-этилентиомочевина) является примером; 2,5-дитиобимочевина; дитиобиурет; тиосемикарбазид чистый; тиосемикарбазид; метилхлортиолформиат; дитиооксамид; тиоацетамид; 2-метил-3-тиосемикарбазид; 4-метил-3-тиосемикарбазид; винилентриотиокарбонат чистый; винилентриотиокарбонат; 2-цианотиоацетамид; этилентриотиокарбонат; калия этилксантогенат; диметилтиокарбамоилхлорид; диметилдитиокарбамаат; S,S'-диметилдитиокарбонат; диметилтриотиокарбонат; N,N-диметилтиоформамид; 4,4-диметил-3-тиосемикарбазид; 4-этил-3-тиосемикарбазид; О-изопропилксантогеновая кислота; этилтиооксамат; этилдитиоацетат; пиразин-2-тиокарбоксамид; диэтилтиокарбамоилхлорид; диэтилдитиокарбамаат; тетраметилтиураммоносульфид; тетраметилтиурам дисульфид; пентафторфенилхлортионоформиат; 4-фторфенилхлортионоформиат; О-фенилхлортионоформиат; О-фенилхлортионоформиат; фенилхлордитиоформиат; 3,4-дифтортиобензамид; 2-бромтиобензамид; 3-бромтиобензамид; 4-бромтиобензамид; 4-хлортиобензамид; 4-фтортиобензамид; тиобензойная кислота; тиобензамид; 4-фенилтиосемикарбазид; О-(п-толил)хлортионоформиат; 4-бром-2-метилтиобензамид; 3-метокситиобензамид; 4-метокситиобензамид; 4-метилбензолтиоамид; тиоацетанилид; салицилальдегид-тиосемикарбазон; индол-3-тиокарбоксамид; S-(тиобензоил)тиогликолевая кислота; 3-(ацетокси)тиобензамид; 4-(ацетокси)тиобензамид; метил N'-[(ε)-(4-хлорфенил)метилен]гидразонотиокарбамаат; 3-этокситиобензамид; 4-этилбензол-1-тиокарбоксамид; трет-бутил 3-[(метилсульфонил)окси]-1-азетанкарбоксилат; диэтилдитиокарбаминавая кислота; 2-(фенилкарбонотиоилтио)пропионовая кислота; 2-гидроксибензальдегид N-этилтиосемикарбазон; (1R,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-тион; тетраэтилтиурам дисульфид; тетраэтилтиурам дисульфид; 4'-гидроксибифенил-4-тиокарбоксамид; 4-бифенилтиоамид; дитизон; 4'-метилбифенил-4-тиокарбоксамид; тетраизопропилтиурам дисульфид; антрацен-9-тиокарбоксамид; фенантрен-9-тиокарбоксамид; натрия дибензилдитиокарбамаат; и 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон. Такие готовые агенты предоставляет, к примеру, Sigma Aldrich.

Каждый из Tu, ETu, TA, SDDC, ETC и TSCA имеют тиокарбонильную функциональную группу, имеющую серу, которая 1) несет частичный отрицательный заряд, 2) несет отрицательную электростатическую потенциальную поверхность и 3) имеет пустую π*-антисвязывающую орбиталь в качестве своей нижней вакантной молекулярной орбитали (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital). Соответственно, специалист может разумным образом ожидать, что другие реагенты, включая дополнительные реагенты, перечисленные выше, которые разделяют такие критерии и достаточно растворимы в воде, могут быть полезными в осуществлении способов, раскрытых в данном документе (при условии, что они не образуют комплекса с металлом или окислителем-железом с образованием осадков). В пределах кругозора специалиста будет находиться идентификация потенциально полезных реагентов и испытание их для определения эффективности с какой-либо конкретной рудой, если таковая имеется.

Например, Tu имеет тиокарбонильную функциональную группу с серой, несущей частичный заряд -0,371, как рассчитано с использованием программного обеспечения Gaussian 09, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π*-антисвязывающую орбиталь в качестве своей LUMO. Следовательно, Tu удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировала каталитический эффект.

TA имеет похожую структуру, как и Tu, но с CH₃ боковой цепью, вместо NH₂. Он имеет тиокарбонильную функциональную группу с серой, несущей частичный заряд -0,305, как рассчитано с использованием программного обеспечения Gaussian 09, который немного ниже, чем частичный заряд для Tu, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π*-антисвязывающую орбиталь в качестве

своей LUMO. Соответственно, ТА также удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировал каталитический эффект.

ЕТС отличается от Ту и ТА, 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 $-0,122$, как рассчитано с использованием программного обеспечения Gaussian 09, который гораздо ниже, чем у Ту, отрицательный электростатический потенциал вокруг серы и π^* -антисвязывающую орбиталь в качестве своей LUMO. Соответственно, ЕТС также удовлетворяет всем трем критериям и продемонстрировал каталитический эффект.

В сравнении, мочевины имеет карбонильную функциональную группу со связью $C=O$, вместо $C=S$. Кислород в связи $C=O$ несет частичный заряд $-0,634$, как рассчитано с использованием программного обеспечения Gaussian 09, и отрицательный электростатический потенциал вокруг него, который очень похож на атом серы в Ту. Однако его LUMO не содержит π^* -антисвязывающей орбитали. Соответственно, мочевины, как предсказывают, не оказывает каталитического эффекта в выщелачивании металлов.

Сероуглерод (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 $+0,012$, как рассчитано с использованием программного обеспечения Gaussian 09. Таким образом, CS_2 , как предсказывают, не оказывает каталитического эффекта.

Конечно, реагент должен также быть водорастворимым. ЕТС, например, только умеренно растворим в воде, что может объяснять то, почему он оказывается менее эффективным, чем Ту, в выщелачивании меди из халькопирита.

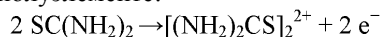
Предпочтительно реагент не будет образовывать комплексы/осадок с ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} . TSCA, например, может образовывать красноокрашенный комплекс с ионами Fe^{3+} в растворе, что может объяснять то, почему он является менее эффективным, чем Ту, в выщелачивании меди из халькопирита.

Реагент также не должен образовывать комплекс/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 быть использован для выщелачивания минералов на основе сульфида меди, тогда как ТА образует комплекс с ионами Cd^{2+} с образованием нерастворимого комплекса и, вследствие этого, не может быть использован для выщелачивания минералов на основе сульфида кадмия, таких как гринокит.

Опять же специалисту будет понятно, что не все соединения, содержащие тиокарбонильную функциональную группу, будут полезными в повышении скорости извлечения металлов из сульфида металла. Кроме того, специалисту будет понятно, что реагент, который действует с повышением скорости извлечения металла из одного сульфида металла, может не быть полезным для повышения скорости извлечения металла из другого сульфида металла. Опять же идентификация потенциально полезных реагентов и испытание их для определения эффективности с какой-либо конкретной рудой, концентратом или другим материалом при наличии таковой будет находиться в пределах кругозора специалиста.

Формаидин дисульфид (FDS):

Формаидин дисульфид (FDS) образуется в результате окисления Ту. В присутствии окислителя, такого как сульфат железа (III), Ту будет окисляться частично до формаидин дисульфида (FDS) в соответствии со следующей реакцией в полуреакции:



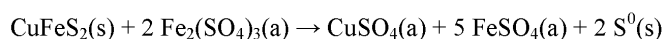
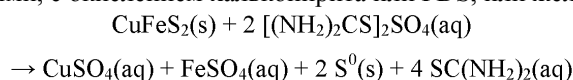
FDS содержит не тиокарбонильную функциональную группу, а вместо нее сигма-связь сера-сера. Существует равновесие между FDS и Ту в растворе сульфата железа (III), такое, что выщелачивающий раствор, приготовленный с FDS, а не Ту, будет обеспечивать Ту, необходимую для катализа выщелачивания сульфида металла. То есть, молекула FDS будет диссоциировать на две молекулы Ту при растворении в выщелачивающем растворе сульфата железа (III). Соответственно, выщелачивающий раствор, использующий Ту в качестве реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, может быть эффективно получен с использованием либо Ту, либо FDS.

Специалисту будет понятно, что ввиду данного равновесия, концентрация Ту (и FDS) может колебаться с течением времени. Соответственно, термин "концентрация" или "эквивалент Ту", в том виде, в котором он используется в данном документе для обозначения концентрации Ту в выщелачивающем растворе, относится к количеству Ту, присутствующему в растворе, словно весь FDS в растворе был диссоциирован на Ту (то есть, не учитывая взаимное превращение между данными двумя формами). Аналогично термин "концентрация" в том виде, в котором он используется в данном документе, для обозначения концентрации FDS в выщелачивающем растворе, относится к количеству FDS, присутствующему в растворе, словно вся Ту в данном растворе превратилась в FDS (то есть, не учитывая взаимное превращение между данными двумя формами).

Термин "исходная концентрация" в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к исходной концентрации реагента в момент применения выщелачивающего раствора в отношении образца руды. Однако специалисту будет понятно, что концентрация реагента может уменьшаться с те-

чением времени (например, в результате осаждения или разложения), когда раствор просачивается через колонну или кучу. Соответственно, специалисту будет понятно, что способы, описанные в данном документе, должны работать для повышения скорости извлечения металлов из сульфидов металлов, при условии, что концентрация реагента находится в подходящем интервале во время просачивания некоторой части через руду. Соответственно, фраза "приведение в контакт" материала (например, руды или концентрата или любого другого материала, содержащего сульфид недрагоценного металла), в том виде, в котором она используется в данном документе, относится к приведению данного материала в контакт в любой момент времени в способе выщелачивания. Для большей определенности фраза "приведение в контакт" не ограничивается исходным действием, посредством которого выщелачивающее средство и/или реагент применяется в отношении материала, подлежащего выщелачиванию, а скорее включает контактирование выщелачивающего средства и/или реагента в любой момент в течение процесса выщелачивания.

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



После окисления халькопирита и выщелачивания меди из концентрата желательно извлечь медь из PLS.

Способы, описанные в данном документе, включают две основные стадии, а именно, выщелачивание и извлечение металла, например, извлечение растворителем (SX - solvent extraction) и электролитическое извлечение (EW - electrowinning), совместно SX-EW. Способ выщелачивания может осуществляться в виде перколяционного выщелачивания (как например, кучное выщелачивание), чанового выщелачивания или выщелачивания в чанах, как известно в данной области.

В целях данного изобретения слова "содержащий" и "включающий" используются в неограничивающем смысле для обозначения того, что объекты, следующие после данного слова, включены, но объекты, конкретно не упомянутые, не исключаются. Ссылка на элемент посредством указания в единственном числе не исключает возможность того, что присутствует больше чем один из элементов, если по контексту явно не требуется 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 выборочному удалению минерала, заставляя подходящий растворитель просачиваться в и через массу или грудку материала, содержащего желательный растворимый минерал, например, выщелачивание в колоннах или кучное выщелачивание.

Термин "выщелачивание в колоннах" в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к выщелачиванию посредством применения длинной узкой колонны, в которой образец руды и раствор приводятся в контакт для измерения эффектов типичных переменных, встречающихся в настоящем кучном выщелачивании.

Термин "кучное выщелачивание" в том виде, в котором он используется в данном документе, представляет собой способ, посредством которого металлы извлекаются из руды, в которой они обнаружены, то есть без обогащения. Кучное выщелачивание часто выбирают благодаря его эффективности и экономической целесообразности. После извлечения из земли руду обычно пропускают через дробилку для разрушения руды на более мелкие частицы (хотя руды для кучного выщелачивания могут быть "рядовыми", при этом руда выщелачивается в "как будто разрушенном" состоянии без дополнительного дробления). Руды для кучного выщелачивания могут являться продуктом первичного, вторичного или третичного дробления. Обычно раздробленные частицы затем "складывают в кучи" или "укладывают" в большую грудку.

Устойчивой причиной несостоятельности процессов по кучному выщелачиванию является наличие избыточной мелочи в материалах, расположенных на площадке. Избыточная мелочь приводит к низкой проницаемости материала, и, таким образом, скорость просачивания выщелачивающего средства является слишком низкой, или контакт руда-раствор является недостаточным, для экономически целесообразных процессов с площадкой. Соответственно эффективность кучного выщелачивания может быть повышена посредством агломерации после дробления. Термин "агломерация", в том виде, в котором он используется в данном документе, относится к методике, при которой вместе связываются мелочь или частицы материала с созданием более крупного продукта. Агломерация может быть достигнута разными способами, известными в данной области. Обычно агломерацию при кучном выщелачивании осуществляют в барабанном агломераторе с серной кислотой и без связывающего вещества или на конвейерной ленте с кислотой, распыленной на руду в точках каплепадения.

Кучу орошают раствором, который зависит от типа извлекаемой руды. Кислота для выщелачивания

будет предпочтительно образовываться посредством бактерий с использованием способов, известных в данной области. В качестве альтернативы дополнительная кислота могла бы добавляться при необходимости.

Раствору для орошения дают просочиться через руду и стечь до дна кучи. Груда руды располагается над непроницаемым слоем, таким как лист пластмассы, который собирает PLS, когда он просачивается, и направляет его в пруд-отстойник. Сразу после того, как раствор был собран, его перекачивают в регенерационную установку для извлечения меди посредством извлечения растворителем и электролитического извлечения (SX-EW).

Применяя способы, описанные в данном документе, для кучного выщелачивания, руду, содержащую соответствующий сульфидный минерал, выщелачивают селективно в присутствии кислого сульфата и реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу. Концентрация реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, в выщелачивающем растворе может составлять примерно 30 ммоль/л или возможно даже выше. Специалисту будет понятно, что только необходимо, чтобы концентрация реагента находилась в интервале, достаточном для повышения скорости выщелачивания сульфида металла.

Кроме того, в то время, как концентрации реагента примерно 100 ммоль/л или ниже являются достаточно низкими для облегчения выщелачивания металла из конкретного сульфида металла, 100 ммоль/л концентрации не могут быть экономически целесообразными в настоящее время. Соответственно, может быть предпочтительным использование более низких концентраций реагента, которые являются целесообразными с экономической и эксплуатационной точки зрения, например, примерно 90 ммоль/л или меньше, примерно 80 ммоль/л или меньше, примерно 70 ммоль/л или меньше, примерно 60 ммоль/л или меньше, примерно 50 ммоль/л или меньше, примерно 40 ммоль/л или меньше, примерно 30 ммоль/л или меньше, примерно 20 ммоль/л или меньше, примерно 10 ммоль/л или меньше, примерно 5 ммоль/л или меньше, примерно 4 ммоль/л или меньше, примерно 3 ммоль/л или меньше, примерно 2 ммоль/л или меньше, примерно 1,5 ммоль/л или меньше, примерно 1 ммоль/л или меньше, примерно 0,9 ммоль/л или меньше, примерно 0,8 ммоль/л или меньше, примерно 0,7 ммоль/л или меньше, примерно 0,6 ммоль/л или меньше, примерно 0,5 ммоль/л или меньше, примерно 0,4 ммоль/л или меньше, 0,3 ммоль/л или меньше или примерно 0,2 ммоль/л.

Соответственно, концентрация реагента в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от примерно 0,2 до примерно 0,3 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,4 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,6 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,7 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,8 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 0,9 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 1,0 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 1,5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 2,0 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 2,5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 3 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 4 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 5 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 20 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 30 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 40 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 50 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 60 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 70 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 80 ммоль/л, от примерно 0,2 до примерно 90 ммоль/л или от примерно 0,2 до 100 ммоль/л.

Способ выщелачивания можно запускать при температурах от 0 (то есть температура замерзания воды) до 80°C. Однако способ обычно будет проводиться при температуре окружающей среды и атмосферном давлении.

В некоторых ситуациях может быть необходимым или предпочтительным запускать выщелачивание с помощью выщелачивающего средства, содержащего галогенид. Галогенид может включать хлорид, бромид или йодид. Например, может быть необходимо выполнять выщелачивание с солоноватой водой, морской водой или рассолом. Соответственно, способ выщелачивания, описанный в данном документе, можно осуществлять с помощью выщелачивающего раствора, содержащего хлорид в концентрации вплоть до 120 г/л. Концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от примерно 1 до примерно 10 г/л, от примерно 1 до примерно 20 г/л, от примерно 1 до примерно 30 г/л, от примерно 1 до примерно 40 г/л, от примерно 1 до примерно 50 г/л, от примерно 1 до примерно 60 г/л, от примерно 1 до примерно 70 г/л, от примерно 1 до примерно 80 г/л, от примерно 1 до примерно 90 г/л, от примерно 1 до примерно 100 г/л, от примерно 1 до примерно 110 г/л или от примерно 1 до примерно 120 г/л. В конкретных воплощениях концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе находится в интервале от примерно 20 до примерно 120 г/л, от 20 до примерно 80 г/л или от 20 до примерно 50 г/л.

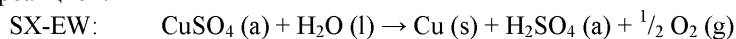
В качестве альтернативы способ выщелачивания, описанный в данном документе, можно осуществлять с помощью выщелачивающего раствора, содержащего бромид в концентрации вплоть до 30 г/л. Концентрация бромидов в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от примерно 1 до примерно 10 г/л, от примерно 1 до примерно 20 г/л или от примерно 1 до примерно 30 г/л. В конкретных воплощениях концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе находится в интервале от примерно 10 до примерно 30 г/л.

В качестве альтернативы способ выщелачивания, описанный в данном документе, можно осуществ-

влять с помощью выщелачивающего раствора, содержащего йодид в концентрации вплоть до 300 млн⁻¹. Концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе может находиться в интервале от примерно 1 до примерно 10 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 20 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 30 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 40 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 50 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 60 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 70 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 80 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 90 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 100 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 110 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 120 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 130 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 140 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 150 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 160 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 170 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 180 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 190 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 200 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 210 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 220 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 230 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 240 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 250 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 260 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 270 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 280 млн⁻¹, от примерно 1 до примерно 290 млн⁻¹ или от примерно 1 до примерно 300 млн⁻¹. В конкретных воплощениях концентрация хлорида в кислом сульфатном растворе находится в интервале от примерно 100 до примерно 300 млн⁻¹.

Извлечение растворителем

Следуя способу выщелачивания, медь можно извлекать из выщелачивающего раствора. После разделения твердая фаза-жидкость, то есть дренажа продуктивного раствора выщелачивания, содержащего медь, из кучи, продуктивный раствор предпочтительно подвергают традиционному извлечению растворителем и электролитическому извлечению с получением катодов с чистой медью в соответствии со следующей суммарной реакцией:



Реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, в PLS не должны создавать никакие трудности в процессе электролитического извлечения и по существу могут даже быть полезными в качестве выравнивающего средства. Рафинат, содержащий Tu, можно затем рециркулировать в кучное выщелачивание для дополнительного выщелачивания. Рециркулируемый выщелачивающий раствор можно также дополнять Tu для достижения желаемой исходной концентрации Tu для выщелачивания.

PLS, извлеченный после кучного выщелачивания, будет содержать ионы железа и меди. Известно, что реагенты, содержащие тиокарбонильную функциональную группу, могут образовывать разные стабильные комплексы с ионами меди (Doona and Stanbury, *Inorg Chem* 35:3210-3216; Mironov and Tsvelodub, *J Solution Chem* 25:315-325; Bowmaker et al., *Inorg Chem* 48:350-368). Экстрагенты, обычно используемые для извлечения меди растворителем (SX), такие как гидроксиоксимы и альдоксимы, представляют собой сильные комплексообразующие агенты для ионов меди. Экстрагенты растворителя могут изменять равновесие между ионами меди и тиокарбонильными лигандами, высвобождая тиокарбонильные лиганды из комплексов меди. Когда свободные тиокарбонильные лиганды выходят в раствор рафината, они могут быть возвращены в кучное выщелачивание и продолжать катализировать выщелачивание.

Соответственно, PLS, восстановленный после выщелачивания посредством разделения твердая фаза-жидкость, затем смешивают с органическим растворителем, содержащим экстрагент ионов не драгоценного металла с образованием смеси. Специалист сможет выбрать соответствующий растворитель, в зависимости от иона металла, подлежащего извлечению. Органический растворитель может представлять собой алифатический растворитель, ароматический растворитель или их комбинацию. Органический растворитель может включать керосин, алкилароматические соединения, циклопарафины или их комбинацию.

Специалист также сможет выбрать соответствующий экстрагент. Экстрагент ионов основных металлов могут представлять собой альдоксим, кетоксим или их комбинацию. Экстрагент ионов основных металлов может дополнительно включать сложноэфирный модификатор, алкилфенольный модификатор или их комбинацию.

Во время извлечения растворителем комплексы катионов не драгоценного металла и реагента распадаются, освобождая, таким образом, реагент и обеспечивая извлечение катионов не драгоценного металла из PLS в органический растворитель. Свободный реагент остается в водной фазе. Отделение органического растворителя от водной фазы приводит к получению рафината, обедненного ионами не драгоценного металла, содержащего свободный реагент, и органической фазы, обогащенной ионами не драгоценного металла, содержащей органический растворитель и ионы не драгоценного металла.

Раствор, обогащенный ионами не драгоценного металла, можно затем обрабатывать для извлечения не драгоценного металла. Рафинат, в свою очередь, можно рециркулировать для использования в выщелачивающем средстве.

Удержание свободного реагента в водной фазе во время извлечения растворителем с образованием рафината, содержащего свободный реагент, можно осуществлять с помощью галогенидов, например, хлорида, бромиды или йодида, находящихся в PLS в концентрациях, как рассмотрено выше.

Как рассмотрено выше, специалисту будет понятно, что существует равновесие между Tu и FDS,

таким образом, что отношение FDS и комплексов Tu-Cu к Tu в PLS выше, чем данное отношение в выщелачивающем средстве. Так как Tu оказывает более сильный эффект на усиление выщелачивания основных металлов из сульфидных руд/концентратов, чем FDS или комплекс Tu-Cu, увеличение доли свободной Tu в рафинате перед рециркуляцией в выщелачивание, например, посредством распада комплексов Tu с ионами недрагоценного металла в PLS или посредством добавления восстанавливающего агента для сдвига равновесия в сторону Tu, может усиливать процесс выщелачивания.

Ссылаясь на фиг. 1, способ извлечения недрагоценного металла из сульфида недрагоценного металла показан. Способ начинается с приведения материала, содержащего по меньшей мере один сульфид недрагоценного металла, например, руды или концентрата, в контакт с выщелачивающим средством. Выщелачивающее средство содержит кислый сульфатный раствор и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, как описано выше, для извлечения ионов недрагоценного металла из по меньшей мере одного сульфида недрагоценного металла, с получением PLS, содержащего реагент и ионы недрагоценного металла. Часть реагента образует комплексы с ионами недрагоценного металла. Выщелачивание может проходить в реакторе (то есть реакционном сосуде) или в куче, которая не предусматривает реактор.

Ссылаясь на фиг. 2, в конкретных воплощениях, где реагент представляет собой Tu, рафинат смешивают с восстанавливающим агентом перед возвращением рафината в выщелачивание для сдвига равновесия между FDS и Tu от FDS к Tu. Специалист будет способен выбрать соответствующий восстанавливающий агент. Например, восстанавливающий агент может представлять собой H₂S, NaSH или цинк. Восстанавливающий агент можно добавлять для получения соотношения Tu:FDS в интервале от примерно 0,5:1 до примерно 9:1.

Примеры

Для облегчения извлечения ионов металла из минералов, перечисленных выше, реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, добавляют к кислым растворам сульфата железа (III) в качестве катализаторов. В экспериментах, описанных в данном документе, обнаружили, что реагенты, которые содержат тиокарбонильные функциональные группы, оказывают положительный каталитический эффект на извлечение минералов. Среди всех реагентов Tu систематически обеспечивала наивысшую каталитическую эффективность. Соответственно, Tu представляла собой наиболее широко изученный реагент из идентифицированных реагентов. Однако предоставлены результаты экспериментов с другими реагентами, имеющими тиокарбонильные функциональные группы, для сравнения их каталитических эффектов. FDS, который не содержит тиокарбонильную функциональную группу, но обладает сравнимым каталитическим эффектом, как и у Tu, исследуют как частный случай из-за его равновесия с Tu. Реакции выщелачивания проводят при атмосферном давлении на многообразии составов руд, концентраций реагентов, концентраций железа (III) и в разных других условиях, как описано ниже.

Пример 1. Извлечение меди из халькопирита с использованием тиомочевины

Пример 1.1.

Эффект Tu, оказываемый на электрохимическое поведение халькопиритового электрода, исследуют в общепринятой 3-электродной ячейке со стеклянным кожухом. Электрод CuFeS₂ используют в качестве рабочего электрода, насыщенный каломельный электрод (SCE - saturated calomel electrode) используют в качестве эталона сравнения и графитовый стержень используют в качестве противоиэлектрода. Электрод CuFeS₂ полируют с использованием наждачной бумаги из карбида с зернистостью 600 и 1200 grit. Все эксперименты проводят при 25°C с использованием водяной бани с контролируемой температурой. Состав электролита представлял собой 500 ммоль/л H₂SO₄, 20 ммоль/л Fe₂SO₄ и 0-100 ммоль/л Tu. Перед началом какого-либо измерения растворы барботируют N₂ в течение 30 мин для уменьшения концентрации растворенного O₂. Потенциал разомкнутой цепи (OCP - Open circuit potential) записывают до тех пор, пока не наблюдалось изменений не больше чем 0,1 мВ/мин. После наблюдения устойчивого значения OCP проводят электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS - electrochemical impedance spectroscopy) при OCP с использованием 5 мВ п.т. (переменный ток), синусоидального возмущения от 10 кГц до 10 мГц. Испытания для определения линейного поляризационного сопротивления (LPR - Linear polarization resistance) также проводят с использованием скорости сканирования 0,05 мВ/с при плюс/минус 15 мВ от OCP.

Сканирования линейного потенциала проводят при электродных потенциалах плюс/минус 15 мВ от OCP, измеренных при каждой концентрации Tu. Все сканирования демонстрировали линейное поведение в пределах анализируемого интервала электродного потенциала. С увеличением концентрации Tu наблюдают увеличение в наклоне экспериментальных графиков. Наклон данных кривых используются для оценки значения поляризационного сопротивления (R_{ct}) при каждой концентрации. Данные значения затем используют для оценки значений плотности тока растворения с использованием уравнения 1:

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

На фиг. 3 показан эффект Tu, оказываемый на плотность тока растворения и смешанный потенциал электрода CuFeS₂, и указано, что максимальной плотности тока растворения достигают, когда концен-

трация Tu составляет 30 ммоль/л. Увеличение концентрации Tu до 100 ммоль/л приводило к уменьшению плотности тока и смешанного потенциала электрода $CuFeS_2$. Кроме того, после погружения электрода $CuFeS_2$ в раствор Tu с концентрацией 100 ммоль/л, на поверхности электрода наблюдали пленку, подобную меди, которая могла быть удалена только посредством полировки электрода бумагой из карбида.

Пример 1.2.

Фиг. 4 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую эффект исходной концентрации Tu или FDS, оказываемый на электрохимическое растворение халькопиритового электрода в растворе серной кислоты при pH 2 и 25°C. Концентрация Tu 10 ммоль/л в выщелачивающем растворе приводила к шестикратному увеличению в скорости растворения, по сравнению с выщелачивающим раствором не содержащим Tu , и концентрация FDS 5 ммоль/л приводила к шестикратному увеличению, относительно выщелачивающего раствора с концентрацией Tu 10 ммоль/л. Концентрация Tu 10 ммоль/л в выщелачивающем растворе, также содержащем $Fe(III)$ в концентрации 40 ммоль/л, приводила к тридцатикратному увеличению скорости растворения, по сравнению с выщелачивающим раствором содержащим только $Fe(III)$ в концентрации 40 ммоль/л.

Пример 1.3.

Выщелачивание в колоннах разных медных руд кислотного отверждения проводят с Tu , добавляемой к выщелачивающему раствору. Схематичное описание колоночной установки показано на фиг. 5. Диаметр колонны составлял 8,84 см, высота колонны составляла 21,6 см и высота штабелирования колонны составляла 15,9 см. Скорость орошения составляла 0,77 мл/мин или 8 л/м²/ч. Образцы продуктивного раствора выщелачивания, выпускаемого из данных колонн, отбирают в отношении меди каждые 2 или 3 суток с использованием Атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS - Atomic Absorption Spectroscopy).

Конкретные минералогические составы данных руд предоставлены в табл. 1. Содержания Cu Руды А, Руды В и Руды С составляли 0,52%, 1,03% и 1,22% в весовом соотношении соответственно. Перед выщелачиванием осуществляют "кислотное отверждение" руды для нейтрализации кислотопоглощающего вещества, находящегося в руде. То есть руду смешивают с раствором концентрированной серной кислоты, состоящим из 80% концентрированной серной кислоты и 20% деионизированной воды, и дают постоять в течение 72 ч. Для одной обработки с использованием Руды С к отверждающим растворам серной кислоты добавляют Tu .

Исходный состав выщелачивающих растворов включал 2,2 г/л Fe (то есть 40 ммоль/л, предоставленное в виде сульфата железа (III)) и pH 2 для контрольного эксперимента, с или без 0,76 г/л Tu (то есть 10 ммоль/л). Исходная загрузка минерала в каждой колонне составляла 1,6-1,8 кг руды. Поверхностная скорость раствора через колонну с рудой составляла 7,4 л м⁻² ч⁻¹. pH регулируют с использованием разведенной серной кислоты. Данные две колонны поддерживают в схеме с разомкнутым контуром или схеме с разомкнутым циклом (то есть без повторного использования раствора) в течение всего периода выщелачивания.

Результаты тестирований выщелачивания на Руде А, Руде В и Руде С показаны на фиг. 6, 7 и 8, соответственно. Присутствие Tu в выщелачивающем средстве явно оказывает положительный эффект на выщелачивание меди из халькопирита. В среднем, скорость выщелачивание в присутствии Tu увеличилась в 1,5-2,4 раза, по сравнению с контрольными испытаниями, в которых выщелачивающие растворы не содержали Tu . Начиная с последних временных точек, изображенных на фиг. 6-8, извлечения меди для колонн, содержащих Руду А, Руду В и Руду С, выщелачиваемую раствором, содержащим только серную кислоту и сульфат железа (III), без добавленной Tu , составляли 21,2% (после 198 суток), 12,4% (после 50 суток) и 40,6% (после 322 суток) соответственно. С 10 ммоль/л добавляемой Tu данные извлечения составляли 37,9%, 32,0% и 72,3%, соответственно.

Ссылаясь на фиг. 8, 2 ммоль/л Tu добавляют к выщелачивающему раствору, исходно не содержащему Tu , начиная с 322 суток, после чего скорость выщелачивания резко повышалась. С 332-448 суток количество меди, выщелоченной из данной колонны, увеличивалось с 40 до 58%, и быстрое выщелачивание поддерживалось на протяжении того периода.

Средние значения для последних 7 суток, приведенные на фиг. 9, указывают на то, что скорость выщелачивания для Руды С кислотного отверждения, выщелоченной в присутствии 10 ммоль/л Tu , в 3,3 раза выше, чем для Руды С кислотного отверждения, выщелоченной при отсутствии Tu , и 4,0 раза выше, чем для отвержденной кислотой и Tu -отвержденной Руды С, выщелоченной при отсутствии Tu .

На фиг. 10 показан эффект Tu , оказываемый на потенциал раствора. Все потенциалы приведены относительно $Ag/AgCl$ (насыщенный) электродом сравнения. Потенциал раствора выщелачивающих растворов, содержащих Tu , обычно был на 75-100 мВ ниже, чем потенциал раствора выщелачивающего раствора, который не включал Tu . Более низкие потенциалы растворов согласуются с действием Tu по предотвращению пассивации халькопирита.

Пример 1.4. Бутылочное выщелачивание

Эксперименты по "бутылочному" выщелачиванию в присутствии разных концентраций Tu проводят для крупной Руды А и Руды В. Данные испытания проводят с использованием крупно раздробленной

(100% прохождение 1/2 дюйма (1,27 см)) руды.

Перед выщелачиванием осуществляют отверждение руды с использованием способа, похожего на способ, который осуществляют на руде, используемой в экспериментах по выщелачиванию в колоннах. Руду смешивают с раствором концентрированной серной кислоты, состоящим из 80% концентрированной серной кислоты и 20% деионизированной (DI) воды, и дают постоять в течение 72 ч для нейтрализации кислотопоглощающего вещества, присутствующего в руде. Для нескольких экспериментов к руде добавляют разные концентрации Tu с использованием отверждающих растворов серной кислоты.

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

Из каждой бутылки отбирают образцы выщелачивающего раствора через 2, 4, 6 и 8 ч и затем каждые 24 ч в дальнейшем. Образцы анализируют с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) на содержание в них меди.

Условия для бутылочных экспериментов перечислены в табл. 2. Эксперименты с 1 по 6 проводят с использованием только первоначального добавления Tu в бутылки. Для экспериментов с 7 по 11 Tu добавляют каждые 24 ч для повторного установления концентрации Tu .

Наблюдают положительный эффект Tu , оказываемый на выщелачивание меди. Для экспериментов с крупной рудой плато наблюдают только после 80-120 ч. Tu добавляют периодически в экспериментах с крупной рудой, что давало положительные результаты по растворению меди.

Эффект разных концентраций Tu в выщелачивающем растворе на выщелачивание крупной руды (эксперименты с 1 по 11, как описано в табл. 2) показан на фиг. 11 и 10.

В случае руды В Tu периодически добавляют каждые 24 ч для повторного установления концентрации Tu в системе и, таким образом, лучшей имитации условий в экспериментах по выщелачиванию в колоннах. Как можно наблюдать из фиг. 9, 8 ммоль/л и 10 ммоль/л Tu давали более высокие результаты по растворению меди, чем другие концентрации Tu , тестируемые в отношении руды А. Плато в диссоциации наблюдают только после приблизительно 120 ч, которое варьировало в зависимости от концентрации Tu , как показано на фиг. 11.

Таблица 1

Минерал	Идеальная формула	Руда А	Руда В	Руда С
Актинолит	$Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$	—	1,8	—
Бiotит	$K(Mg,Fe^{2+})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	—	4,2	—
Кальцит	$CaCO_3$	—	19,3	—
Халькопирит	$CuFeS_2$	1,4	3,5	2,6
Клинохлор	$(Mg,Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	—	15,0	—
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	—	3,5	—
Галенит	PbS	—	—	0,1
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	1,2	—
Гематит	$\alpha-Fe_2O_3$	—	0,2	—
Калиевый полевой шпат	$KAlSi_3O_8$	17,9	10,8	—
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	2,3	—	2,3
Магнетит	Fe_3O_4	—	0,8	—
Молибденит	MoS_2	< 0,1	—	—
Мусковит	$KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	21,9	6,0	41,6
Плагноклаз	$NaAlSi_3O_8-CaAlSi_2O_8$	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	$Fe^{2+}CO_3$	—	0,1	—
Всего		100	100	100

Как можно наблюдать из фиг. 12, 5 ммоль/л Tu давала более высокие результаты по растворению меди, чем другие концентрации Tu , тестируемые в отношении руды В. Как и в случае руды А плато в растворении наблюдается только после приблизительно 80-120 ч, которое менялось в зависимости от концентрации Tu , как показано на фиг. 12. Периодическое добавление Tu приводило к повышенному растворению меди и приводило к задержке в выходе диссоциации на плато.

Интересно, что растворы, содержащие 100 ммоль/л Tu , по-видимому, не были гораздо более эффективными в извлечении меди, чем растворы, не содержащие Tu , и даже хуже в некоторые моменты времени. Это согласуется с результатами Deschênes и Ghali, которые сообщили, что растворы, содержащие примерно 200 ммоль/л Tu (то есть 15 г/л), не улучшали извлечение меди из халькопирита. Tu является менее стабильной при высоких концентрациях и распадается. Соответственно, возможно, что, когда исходные концентрации Tu немного выше чем 30 ммоль/л, достаточное количество элементарной серы может быть получено в результате распада Tu с образованием пленки на минерале халькопирит и, таким образом, способствовать его пассивации. Также возможно, что при высоких дозировках Tu некоторое количество меди выпадает в осадок из раствора (например, см. фиг. 17), что объясняет некоторые результаты по низкому извлечению.

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

Каталитический эффект Tu дополнительно продемонстрирован в испытаниях с реактором с мешалкой. Все реакторы содержали 1,9 л раствора сульфата железа (III) при pH 1,8 и суммарную концентрацию железа 40 ммоль/л. В каждом испытании с реактором используют 1 г образцов минералов. Данные экспериментальные условия созданы для поддержания неограниченной подачи окислителя.

Для того, чтобы продемонстрировать каталитический эффект, оказываемый на халькопирит, 100% чистый синтетический халькопирит используют вместо концентрата халькопирита, который содержит разные примеси. Халькопирит синтезируют посредством гидротермального подхода. $CuCl$, $FeCl_3$ и Tu сначала смешивают в молярном соотношении 1:1:2 и растворяют в 150 мл DI воды. Раствор переносят в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревают вплоть до 240°C в течение 24 ч. В конце реакции осажденный порошок промывают кислой водой (pH равен 1) и сушат на воздухе при комнатной температуре. XRD (X-ray diffraction analysis рентгеноструктурный анализ) анализ показал, что синтетический халькопирит не содержал каких-либо примесей, по сравнению с концентратом минерала халькопирит. Данный синтетический халькопирит используют во всех испытаниях, проводимых в реакторах с мешалкой, как раскрыто в данном документе.

Таблица 2. Список экспериментов по бутылочному выщелачиванию, включающих Руду А и Руду В

Эксперимент,	Краткое описание экспериментальных условий
№	
1	Крупная руда А, 0 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
2	Крупная руда А, 2 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
3	Крупная руда А, 4 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
4	Крупная руда А, 6 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
5	Крупная руда А, 8 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
6	Крупная руда А, 10 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, без пополнения Tu
7	Крупная руда В, 0 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение
8	Крупная руда В, 1 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Tu для восполнения 1 ммоль/л концентрации в растворе
9	Крупная руда В, 5 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Tu для восполнения 5 ммоль/л концентрации в растворе
10	Крупная руда В, 10 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Tu для восполнения 10 ммоль/л концентрации в растворе
11	Крупная руда В, 100 ммоль/л Tu в растворе, 40 ммоль/л железа (III) в растворе, кислотное отверждение, периодическое добавление Tu для восполнения 100 ммоль/л концентрации в растворе

Минерал ковеллит, используемый в эксперименте, раскрытом в данном документе, также синтезируют посредством гидротермального подхода. CuCl и Tu смешивают в молярном соотношении 1:1 и растворяют в 150 мл DI воды. Раствор переносят в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревают вплоть до 220°C в течение 24 ч. Синтезированный CuS промывают кислотой и сушат на воздухе. XRD анализ показал, что он обладал 100% чистотой без нежелательного вмешательства других соединений.

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

Минерал борнит, используемый в экспериментах, раскрытых в данном документе, получают от Butte, Montana с содержанием меди 58,9% на основе АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). XRD анализ показал, что минерал содержит 76,8% борнита, 8,1% халькопирита, 6,3% пирита, 5,8% теннантита и 3,0% энаргита. Содержание меди, рассчитанное исходя из XRD, составляло 55,6%, что относительно согласуется с химическим анализом.

Минерал энаргит, используемый в экспериментах, раскрытых 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, синтезируют посредством гидротермального подхода. CdCl_2 и Tu смешивают в молярном соотношении 1:1 и растворяют в 100 мл DI воды. Раствор переносят в реакционный сосуд, покрытый тефлоном, и нагревают вплоть до 150°C в течение 24 ч. Синтезированный CuS промывают кислотой и сушили на воздухе. XRD анализ показал, что он обладает 100% чистотой без нежелательного вмешательства других соединений.

Виоларит, используемый в экспериментах, раскрытых в данном документе, представлял собой природный минерал виоларит, который содержит 15,8% Ni в соответствии с АЭС-ИСП. XRD анализ показал, что минерал содержал имел приблизительно 42% виоларита и 13,1% $\text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сера на тиокарбонильных группах содержит единственную пару электронов и заполненную p -орбиталь, которую можно использовать для связывания донорно-акцепторного типа с переходным металлом, вместе с π^* -антисвязывающей орбиталью, которая могла бы потенциально принимать обратную передачу электронов от заполненных d -орбиталей на переходном металле. Соответственно, не желая быть связанными какой-либо теорией, подозревают, что взаимодействие между поверхностным ионом и тиокарбонильной группой, особенно обратная передача электрона 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 d^{10} электронной конфигурацией.

На фиг. 13 показано, что Tu катализирует выщелачивание общераспространенных минералов на основе сульфидов меди, включая халькопирит, ковеллит, халькоцит и борнит, все из которых содержат Cu(I) . После 96 ч выщелачивания извлечение халькопирита достигает 64,1% с концентрацией Tu 2 ммоль/л, по сравнению с 21,1% без Tu ; извлечение ковеллита достигает 74,4% с концентрацией Tu 2 ммоль/л, по сравнению с 7,2% без Tu ; извлечение халькоцита достигает 85,6% с концентрацией Tu 2 ммоль/л, по сравнению с 65,1% без Tu ; извлечение борнита достигает 91,4% с концентрацией Tu 2 ммоль/л, по сравнению с 56,7% без Tu .

Подобно Cu(I) , Cd(II) также содержит d^{10} электронную конфигурацию. На фиг. 14 показано, что выщелачивание минерала CdS значительно усиливается с добавлением Tu . С Tu извлечение кадмия достигает 100% при 48 ч, тогда как извлечение в некатализируемой реакции выходило на плато на уровне 47% после 96 ч.

Ион меди в минерале энаргит имеет меньшее количество d -электронов, чем другие первичные и вторичные сульфиды, и, таким образом, можно ожидать, что каталитический эффект должен быть медленнее, чем каталитический эффект для Cu(I) минералов. Тем не менее, результаты, показанные на фиг. 15, отчетливо демонстрируют, что выщелачивание выщелачивающим раствором, содержащим исходную концентрацию Tu 2 ммоль/л, повышает скорость выщелачивания меди из энаргита, по сравнению с контролем без Tu , который не демонстрировал какого-либо значимого извлечения после 96 ч выщелачивания.

Минералы, которые содержат ионы переходных металлов с d электронной конфигурацией, таких как Ni(III) , могут также подвергаться катализируемому выщелачиванию с добавлением Tu . Подобно Cu(II) , так как Ni(III) находится в наивысшей степени окисления с 7 d -электронами, каталитический эффект, как ожидают, не является таким сильным, как в случае d^{10} минералов. Ссылаясь на фиг. 16, выщелачивание выщелачивающим раствором, содержащим исходную концентрацию 2 ммоль/л Tu , повышает скорость выщелачивания никеля из виоларита, по сравнению с контролем без Tu .

Результаты экспериментов по выщелачиванию, на которые ссылаются в примере 2, обобщены в табл. 3, в которой сравниваются проценты извлечения в некатализируемых и катализируемых условиях (с исходной концентрацией Tu 2 ммоль/л).

Таблица 3. Сравнения выщелачивания в реакторе для разных минералов в некатализируемых условиях и условиях, катализируемых 2 ммоль/л Tu

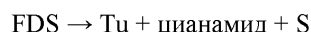
Минерал	96-часовое	96-часовое
	извлечение (без Tu)	извлечение (2 мМ Tu)
Халькопирит, CuFeS ₂	21,1 %	64,1 %
Ковеллит, CuS	6,8 %	74,4 %
Халькоцит, Cu ₂ S	65,1 %	85,5 %
Борнит, Cu ₃ FeS ₄	56,7 %	91,4 %
Гринокит, CdS	46,5 %	100,0 %
Энардит, Cu ₃ AsS ₄	2,1 %	10,0 %
Виоларит, FeNi ₂ S ₄	13,0 %	22,2 %

Пример 3. Дозировка реагента

Оптимальная дозировка реагента может повышать эффективность выщелачивания. Во-первых, при определенных концентрациях реагент может образовывать нерастворимый комплекс с целевым ионом металла и выпадать в осадок. Например, Tu может образовывать нерастворимый комплекс с ионами Cu(I) при молярном соотношении 3:1. Испытание на осаждение проводят для исследования интервала концентраций, при котором может происходить осаждение комплекса Cu-Tu. 20 мл раствора Cu разделяют на несколько равных частей с последующим добавлением разной дозировки Tu (то есть от 0 до 60 ммоль/л). Раствор перемешивают в течение 24 часов, и Cu, остающуюся в фазе раствора, анализируют посредством AAS. На фиг. 17 показаны результаты, отложенные на графике в виде процентного содержания оставшейся Cu.

Во-вторых, кучное выщелачивание сульфидов металлов основано на механизме биовыщелачивания, избыточное количество реагента может быть пагубным для биовыщелачивающих микробов. Например, бактерии, обычно используемые для биовыщелачивания, такие как *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, обладают очень медленным ростом в растворе, содержащем Tu в концентрации 10 ммоль/л, и не могут выживать при концентрации Tu 100 ммоль/л.

В-третьих, в отношении конкретно Tu, железо (III) взаимодействует с Tu 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 необратимо разлагаться на цианамид и элементарную серу (см. *J Chromatogr* 368, 444-449).



Таким образом, избыточное добавление Tu в выщелачивающее средство может вызывать потерю ионов Fe³⁺ и Tu вследствие окисления и разложения. Необратимое разложение FDS наблюдают при добавлении Tu в концентрации 4 ммоль/л в раствор с концентрацией 40 ммоль/л сульфата железа (III) при pH 1,8.

Для дополнительного исследования эффекта дозировки Tu на извлечение меди испытания с реактором с мешалкой проводят, используя 1 г синтетического халькопирита в 1,9 л раствора сульфата железа (III) концентрации 40 ммоль/л при pH 1,8 с разными исходными концентрациями Tu. Обработки запускают в течение 172 ч для приближения к максимальному извлечению. Результаты представлены на фиг. 18 и показывают, что в случае 1 г халькопирита более высокая дозировка Tu приводит к более быстрой кинетике выщелачивания среди тестируемых концентраций Tu.

В случае дозировок Tu концентрации 5 ммоль/л и ниже исходный раствор сульфата железа (III) 40 ммоль/л можно рассматривать как достаточную подачу окислителя. Однако в случае более высоких дозировок, таких как 10 и 20 ммоль/л Tu, избыток железа (III) (в соотношении 1:1 с Tu) должен был быть добавлен к раствору для обеспечения окисления Tu до FDS. В случае концентрации Tu 10 ммоль/л дополнительные ионы Fe³⁺ концентрации 10 ммоль/л добавляют в нулевой момент времени. В случае концентрации Tu 20 ммоль/л дополнительные ионы Fe³⁺ концентрации 20 ммоль/л добавляют в 72 ч, что приводило к продолжению извлечения, как показано на фиг. 18.

Дозировка Tu в зависимости от извлечения Cu в момент времени 172 ч отложена на графике на фиг. 19. Исходная дозировка Tu вплоть до 5 ммоль/л, по-видимому, имеет наиболее выраженный эффект, оказываемый 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⁺, небольшое осаждение происходило при добавлении 4 ммоль/л Tu вследствие разложения FDS. Соответственно, концентрации Tu ниже 4 ммоль/л могут предотвращать такое осаждение. Целый ряд испытаний со встряхиваемыми колбами проводят на

растворах, содержащих исходные концентрации Tu 2 ммоль/л и разные концентрации в матрице, содержащей ионы Fe^{3+} (0-100 ммоль/л) и ионы Cu^{2+} (0-50 ммоль/л), для идентификации интервалов концентраций $[Fe^{3+}]$ и $[Cu^{2+}]$, которые не приводят к осаждению комплексов Cu . Результаты показали, что ни осаждения, ни потери Cu из фазы раствора не происходило с использованием 2 ммоль/л Tu в данном широком интервале концентраций Fe и Cu матрицы.

Пример 4. Альтернативные реагенты

Каталитический эффект нескольких других реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, исследуют на выщелачивании синтетического халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита. Эксперименты проводят в реакторах с мешалкой, содержащих раствор сульфата железа (III) концентрации 40 ммоль/л при pH 1,8. 1 г халькопирита или ковеллита добавляют в реакторы вместе с исходной концентрацией 2 ммоль разных тиокарбонильных реагентов, включая Tu , TA, SDDC, ETC и TSCA. Кривые извлечения Cu для халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита с использованием всех или выборки упомянутых выше реагентов показаны на фиг. 20-23.

Исходя из фиг. 20-23 ясно, что каждый из данных дополнительных реагентов, которые имеют тиокарбонильную функциональную группу, демонстрирует полезный эффект в выщелачивании сульфатом железа (III) каждого из халькопирита, ковеллита, борнита и энаргита.

На фиг. 24 обобщены результаты дополнительных испытаний с реактором с мешалкой на халькопирите, которые дополнительно исследуют мочевины и сероуглерод. Данные результаты подтверждают, что, как и ожидалось, ни мочевины, ни сероуглерод не являются эффективными реагентами.

Пример 5. FDS

Каталитический эффект выщелачивающих растворов, полученных с FDS, оказываемый на выщелачивание халькопирита, борнита, ковеллита и халькоцита, определяют в испытаниях с реактором с мешалкой. Все реакторы содержат 1,9 л раствора сульфата железа (III) при pH 1,8 и суммарную концентрацию железа 40 ммоль/л; 1 г образцов минералов использовали в каждом испытании с реактором. Использовали исходную концентрацию FDS 1 ммоль/л или исходную концентрацию Tu 2 ммоль/л.

Результаты испытаний с реактором с мешалкой, показанные на фиг. 25a и 25b, демонстрируют, что FDS обладает сравнимой с Tu эффективностью в выщелачивании каждого из халькопирита, борнита, ковеллита и халькоцита после 96 ч.

Пример 6. Постадийное биовыщелачивание в замкнутом контуре с помощью Tu .

Проводят биовыщелачивание в замкнутом контуре с помощью Tu . 7 кг руды содержат приблизительно 0,25% Cu , главным образом в форме $CuFeS_2$, выщелачивали при низкой скорости 1 л/сутки при скорости аэрации приблизительно 300 мл/мин.

Руду предварительно обрабатывают серной кислотой для выщелачивания оксидов (например, соль халькантит и основные соли меди) с использованием серной кислоты.

После завершения периода кислотного выщелачивания остаточные растворы собирают и заменяют раствором сульфата железа (II) с питательными элементами ($FeSO_4$ 40 ммоль/л, гептагидрата сульфата магния 0,4 г/л и дигидрофосфата калия 0,04 г/л, с pH, доведенным до 1,6-1,8). Раствор железа (II) и питательных элементов пропускают через колонну для создания хорошей среды обитания для бактериального роста. Инокуляция бактерий демонстрировала увеличение в ORP с 274 до 550 мВ в пределах 48 ч. Поддерживают циркуляцию раствора, используемого на данной стадии и последующих стадиях, через колонну с образованием самоподдерживающейся системы с замкнутым контуром.

На данной стадии остающийся источник меди главным образом представляет собой $CuFeS_2$. После того, как бактерии выжили в колонне, Tu по нарастающей добавляют в выщелачивающий раствор. Как обсуждается выше, Tu превращается в FDS при молярном соотношении 2:1 в присутствии ионов Fe концентрации 40 ммоль/л. Рабочий потенциал (ORP) используют в качестве индикатора бактериальной активности, и ВЭЖХ используют для контроля над содержанием FDS. С 0 по 50 сутки выщелачивающий раствор включал ионов Fe^{3+} концентрации 40 ммоль/л с инокулированными бактериями (без добавления Tu). С 90 по 98 сутки всего по нарастающей было добавлено 1,878 г Tu , на основе чего анализ ВЭЖХ на вытекающем потоке показал, что концентрация FDS поддерживалась на уровне приблизительно 1,5 ммоль/л и больше Tu не добавлялся.

Как показано на фиг. 26, ORP вытекающего потока был всегда равен или выше чем у входящего потока, что указывает на то, что бактерии активно окисляли ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Содержания FDS анализируют посредством ВЭЖХ, показывая, что концентрация FDS приблизительно 1,5 ммоль/л (эквивалентно добавляемой Tu концентрации 3 ммоль/л) сохранялась в фазе раствора без наблюдения какого-либо осаждения. Таким образом, по-видимому, FDS в концентрации 1,5 ммоль/л (эквивалентно концентрации Tu 3 ммоль/л) можно использовать в растворе без осаждения железа (III).

Результаты тестирования выщелачивания в замкнутом контуре показаны на фиг. 27. С 0 по 50 сутки бактерии могли поддерживать высокую активность и окислять ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} . Однако при постоянной скорости потока (1 л/сутки) скорость выщелачивания Cu составляла только 1,97 мг/сутки в течение первых 50 суток. Добавление Tu , начатое с 90 суток, повысило скорость извлечения Cu до 6,54 мг/сутки, которая оставалась постоянной после 98 суток. Это указывает на то, что реагент не подвергался разложению и оставался эффективным в системе с замкнутым контуром.

Пример 7. Извлечение из халькопирита в присутствии хлорида с использованием реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу

Пример 7.1.

Эффект хлорида, оказываемый на способность Ту облегчать выщелачивание из сульфида меди, тестируют в реакторах с мешалкой. Каждый реактор содержал 1 г 100% чистого синтетического халькопирита в 2 л раствора сульфата железа (III) при pH 1,7, с суммарной концентрацией железа (III) 40 ммоль/л. Экспериментальные реакции включали Ту в исходной концентрации 2 ммоль/л и концентрацию хлорида 20 г/л, 50 г/л, 80 г/л или 120 г/л. Реакторы, не содержащие ни Ту, ни хлорид, и не содержащие или Ту или хлорид, включают в качестве контролей. Также включают дополнительный реактор, содержащий 2 ммоль/л Ту и 80 г/л хлорида с $200 \text{ млн}^{-1} \text{ Cu}$. Данные экспериментальные условия создают для поддержания неограниченной подачи окислителя.

Как показано на фиг. 28, наличие Ту оказывает положительный эффект на извлечение меди из халькопирита в присутствии хлорида в концентрации вплоть до 120 г/л. В то время как извлеченное количество меди уменьшалось с возрастанием концентрации хлорида, тем не менее, уровень извлечения меди был выше в присутствии Ту, по сравнению с отсутствием Ту. Например, извлечение меди было больше в растворах, содержащих Ту и 120 г/л хлорида, чем растворах, не содержащих Ту и содержащих только 20 г/л хлорида.

Пример 7.2.

Эффект хлорида, оказываемый на способность Ту или ETu облегчать выщелачивание из сульфида меди, тестируют в реакторах с мешалкой. Каждый реактор содержал 1 г концентрата халькопирита, который имеет 21,6% меди на литр раствора сульфата железа (III) при pH 1,7 с суммарной концентрацией железа (III) 40 ммоль/л. Экспериментальные реакторы включают Ту или ETu в исходной концентрации 0 или 2 ммоль/л и концентрацию хлорида 0 г/л, 20 г/л, 80 г/л или 200 г/л. Состав раствора перечислен в табл. 4.

Таблица 4. Состав раствора для испытания на совместимость реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, с хлоридом

Раствор №	[Fe] г/л	[Cl] г/л	[Tu] мМ	[ETu] мМ
1	2,2	0	0	0
2	2,2	20	0	0
3	2,2	80	0	0
4	2,2	200	0	0
5	2,2	0	2	0
6	2,2	20	2	0
7	2,2	80	2	0
8	2,2	0	0	2
9	2,2	20	0	2
10	2,2	200	0	2

Как показано на фиг. 29а и 29б, наличие Ту или ETu оказывает положительный эффект на извлечение меди из халькопирита в присутствии хлорида в концентрации вплоть до 200 г/л. В то время как извлеченное количество меди уменьшается с возрастанием концентрации хлорида, уровень извлечения меди, тем не менее, был выше в присутствии Ту, по сравнению с отсутствием Ту. Например, извлечение меди было больше в растворах, содержащих Ту и 120 г/л хлорида, чем растворах, не содержащих Ту и содержащих только 20 г/л хлорида.

Пример 8. Извлечение из халькопирита в присутствии бромидов с использованием реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу

Эффект бромидов на способность реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, облегчать выщелачивание из сульфида меди, тестируют в реакторах с мешалкой на протяжении 180 ч. Каждый реактор содержал 1 г концентрата халькопирита, который имеет 21,6% меди на литр раствора сульфата железа (III) при pH 1,7 с суммарной концентрацией железа (III) 40 ммоль/л. Экспериментальные реакторы включают Ту или ETu в исходной концентрации 2 ммоль/л и концентрацию бромидов 10 г/л или 30 г/л (подаваемого в форме бромидов калия). Реакторы, не содержащие ни Ту, ни ETu, включают в качестве контролей. В реакторах проводят перемешивание при комнатной температуре. Составы растворов перечислены в табл. 5.

Таблица 5. Состав растворов для тестирования совместимости реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, с бромидом

Раствор №	pH	[Fe] г/л	[Br] г/л	[TU] мМ	[ETU] мМ
1	1,7	2,2	0	0	0
2	1,7	2,2	10	0	0
3	1,7	2,2	30	0	0
4	1,7	2,2	10	2	0
5	1,7	2,2	30	2	0
6	1,7	2,2	10	0	2
7	1,7	2,2	30	0	2

Как показано на фиг. 30а и 30б, как Tu, так и ETu оказывали положительный эффект на извлечение меди из халькопирита в присутствии бромида в исходной концентрации вплоть до 30 г/л.

Пример 9. Извлечение их халькопирита в присутствии йодида с использованием реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу

Способность реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, облегчать выщелачивания из сульфида меди в присутствии йодида тестируют в реакторах с мешалкой на протяжении 180 ч. Каждый реактор содержал 1 г концентрата халькопирита, который имеет 21,6% меди на литр раствора сульфата железа (III) при pH 1,7 с суммарной концентрацией железа (III) 40 ммоль/л. Экспериментальные реакторы включали Tu или ETu в исходной концентрации 2 ммоль/л и концентрацию йодида 100 млн⁻¹ или 300 млн⁻¹ (подаваемого в форме йодида калия). Реакторы, не содержащие ни Tu, ни ETu, были включены в качестве контролей. В реакторах осуществляют перемешивание при комнатной температуре в герметичных условиях. Составы растворов перечислены в табл. 3.

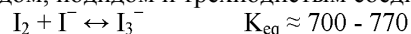
Таблица 6. Состав растворов для испытаний с герметичными реакторами на совместимость реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, с йодом

Раствор №	pH	[Fe] г/л	[I] млн ⁻¹	[TU] мМ	[ETU] мМ
1	1,7	2,2	0	0	0
2	1,7	2,2	100	0	0
3	1,7	2,2	100	2	0
4	1,7	2,2	100	0	2
5	1,7	2,2	300	0	0
6	1,7	2,2	300	2	0
7	1,7	2,2	300	0	2

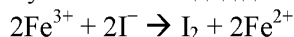
Как показано на фиг. 31а и 31б, добавление тиокарбонильных соединений (TU и ETU в данном документе в качестве примеров) к среде с йодидом приводит к слегка более медленной кинетике, чем чистое выщелачивание с помощью йодида в испытаниях с герметичными реакторами. Предыдущее исследование указывает на то, что комплексообразование может происходить между металлом, йодидом и тиокарбонильными соединениями (Bowmaker et al., Inorganic Chemistry, 48:350-368).

Вследствие этого, более медленная кинетика выщелачивания, возможно, обусловлена тем, что йодид входит в те комплексы и, таким образом, не является таким же доступным для катализа.

Данное равновесие между йодом, йодидом и трехйодистым соединением:



и тот факт, что ионы железа (III) могут окислять йодид до йода посредством следующей реакции:



общее содержание йода (в данном случае, йодид плюс йод) может быть точно выявлено только посредством окисления in-situ перед АЭС-ИСП выявлением. Соответственно, проводят только общепринятый анализ АЭС-ИСП, и результаты нормализовали.

Ссылаясь на фиг. 32, анализ растворов в герметичных реакторах указывает на то, что наибольшее количество йодида остается в растворе. Однако, в применяемой на практике установке на открытом воздухе йодид, как ожидают, окисляется до йода железом (III), при этом йод теряется из выщелачивающего средства вследствие своей летучести. Соответственно, удерживание йодида в смоделированных условиях открытого воздуха тестируют в присутствии или при отсутствии реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу. Два параллельных тестирования испарения с открытой поверхности проводят для демонстрации данного явления. Оба сосуда помещают в тень при подвергании поверхности раствора прямому воздействию воздуха. Раствор поддерживают неподвижным (без перемешивания). Остаточный йодид измеряют на протяжении периода 72 ч. Составы растворов перечислены в табл. 7.

Таблица 7. Состав растворов для оценки эффекта тиокарбонильного соединения на йод (открытая поверхность, неподвижный раствор)

Раствор №	pH	[Fe] г/л	[I] млн ⁻¹	TU [мМ]
1	1,7	2,2	200	0
2	1,7	2,2	200	2

Ссылаясь на фиг. 33, результаты указывают на то, что когда йодид выходит в кислый раствор сульфата железа (III), он быстро превращается в I₂ и испаряется из водной фазы. В присутствии реагента, имеющего тиокарбонильную группу, то есть Tu, суммарная концентрация йодида оставалась стабильной на протяжении периода испытания.

Соответственно, способность реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, облегчать выщелачивание из сульфида меди в присутствии йодида еще раз тестируют в реакторах с мешалкой в условиях открытого воздуха на протяжении 83 ч. Каждый 2 л реактор содержал 1 г концентрата халькопирита, который имеет 21,6% меди в 1 л раствора сульфата железа (III) при pH 1,7 с суммарной концентрацией железа (III) 40 ммоль/л. Экспериментальные реакторы включали Tu или ETu в исходной концентрации 2 ммоль/л и концентрации йодида 100 млн⁻¹ или 300 млн⁻¹ (поданного в форме йодида калия). Реакторы, не содержащие ни Tu, ни ETu, были включены в качестве контролей. В реакторах осуществляют перемешивание при комнатной температуре в герметичных условиях. Составы растворов перечислены в табл. 8.

Таблица 8. Состав растворов для испытаний на совместимость TU-I в негерметичных реакторах

Раствор №	pH	[Fe] г/л	[I] млн ⁻¹	[TU] мМ	[ETU] мМ
1	1,7	2,2	100	0	0
2	1,7	2,2	100	2	0
3	1,7	2,2	100	0	2
4	1,7	2,2	300	0	0
5	1,7	2,2	300	2	0
6	1,7	2,2	300	0	2

Как показано на фиг. 34а и 34б, как Tu, так и ETu оказывали положительный эффект на извлечение меди из халькопирита в присутствии йодида в исходной концентрации вплоть до 300 млн⁻¹. В то время как количество извлеченной меди увеличивалось с возрастанием концентрации йодида, уровень извлечения меди, тем не менее, был выше в присутствии Tu и ETu, по сравнению с их отсутствием.

Концентрацию йодида также отслеживали во время выщелачивания. Результаты, представленные на фиг. 35а и 35б, показывают, что в условиях открытого воздуха йодид быстро терялся из водной фазы. Количество йодида в растворе уменьшалось со временем в каждой обработке, вероятно, вследствие летучести йода, образующегося в результате окисления йодида железом (III). Однако уменьшение количества йодида со временем было значительно меньше для растворов, содержащих Tu или ETu. Соответственно, реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, могут быть полезными в поддержании стабильности йодида в растворе.

В общем, реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, совместимы с системами выщелачивания, имеющими галогенидный компонент. Они облегчают извлечение меди в среде выщелачивания с хлоридом и бромидом. В системе с йодидом, в то время как такие реагенты не могут облегчать извлечение в герметичных условиях, в реальных рабочих условиях, таких как кучное выщелачивание, такие реагенты могут повышать стабильность йодидных соединений в растворе.

Пример 10. Восстановление тиокарбонильной функциональной группы из PLS

Желательно восстанавливать реагент из PLS для рециркуляции в выщелачивание. Однако, изначально было неясным то, будет ли возможно эффективно восстановить реагенты из PLS. Реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, представляют собой органические соединения, которые могут растворяться в органическом растворителе, используемом для извлечения растворителем. Это могло бы потенциально оказывать нежелательный эффект удаления всего катализатора из водной фазы, увеличивая, таким образом, затраты в результате устранения возможности возвращения катализатора в выщелачивание. Это могло бы также ставить под угрозу или даже сводить к нулю эффективность извлечения растворителем.

Реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, представляют собой агенты комплексообразования в отношении меди. Это могло бы предотвращать эффективное извлечение реагентов из комплексов меди в извлечении растворителем.

Реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, также являются поверхностно-активными агентами. Они могли бы взаимодействовать с органическими соединениями для экстракции растворителем, вызывая образование двухфазного промежуточного слоя (также известного как "крад"), который мог бы ставить под угрозу эффективность извлечения растворителем и восстановление.

Соответственно, испытания проводят для определения того, могли бы реагенты, имеющие тиокар-

бонильную функциональную группу, быть восстановлены из PLS для рециркуляции в выщелачивающее средство.

Пример 10.1.

PLS из колонны с халькопиритовой рудой, выщелачиваемой с помощью кислого раствора сульфата железа (III), содержащего Tu , смешивают с органическим растворителем, содержащим экстрагент меди, в течение установленного периода времени. Органический растворитель представлял собой дистиллят минерального масла, содержащий алифатические углеводороды, включая нафтеновые, парафиновые и изопарафиновые компоненты (Exxsol™ D80). Экстрагент меди представлял собой слабый альдоксим, модифицированный сложным эфиром (Acoega® M5910). Содержание экстрагента меди в органическом растворителе составляло 6% объемного содержания. Соотношение PLS и органического растворителя во время смешивания составляло 5:1 объемного содержания. PLS содержал эквивалент свободной Tu концентрации 2,5 ммоль/л.

После смешивания органический растворитель и водную фазу разделяют, и образцы из водной фазы анализируют на содержание реагента. Подаваемый PLS содержал эквивалент свободной Tu концентрации 2,5 ммоль/л.

В табл. 9 показан эквивалент свободной Tu в рафинате, полученном после приведения PLS в контакт с органическим растворителем, содержащим экстрагент меди, в течение 2, 4 и 10 мин. В таблице также показаны количества Tu и FDS в PLS и количества меди, которая осталась в водной фазе (то есть рафинат).

Полученные результаты указывают на то, что каталитический реагент (в форме TU и FDS) восстанавливается из PLS в рафинат, не содержащий медь; и

увеличение времени смешивания органического растворителя с PLS увеличивает отношение Tu к FDS в рафинате, по сравнению с PLS.

Таблица 9

Образец	Время контактирования, минуты	Медь, остающаяся в водной фазе	Концентрация в водной фазе		
			Свободная TU , ммоль/л	FDS , ммоль/л	Суммарный эквивалент TU *, ммоль/л
PLS	0	100 %	0,5	1,0	2,5
Время контактирования А	2	35 %	0,6	1,0	2,6
Время контактирования В	4	7 %	0,9	0,85	2,6
Время контактирования С	10	5 %	1,0	0,8	2,6

Пример 10.2.

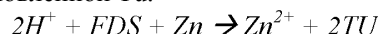
Синтетические растворы с разными концентрациями железа (III), меди (II), хлорида, бромида, йодида и Tu получают в кислых сульфатных средах (pH равен 1,7) для моделирования продуктивных растворов выщелачивания. Обработки, включающие галоген-содержащие соединения, включали для моделирования PLS, полученных из разных систем выщелачивания, содержащих галоген. Составы растворов перечислены в табл. 10.

Таблица 10. Состав синтетических PLS растворов

Раствор №	pH	Железо (г/л)	Медь (г/л)	Cl (г/л)	Br (г/л)	I ($млн^{-1}$)	Tu (ммоль/л)
1	1,7	1	1	0	0	0	1
2	1,7	1	1	1	0	0	1
3	1,7	1	1	0	1	0	1
4	1,7	1	1	0	0	100	1

Затем эквивалент TU определяют перед и после извлечения растворителем синтетических PLS растворов с помощью Acoega M5910 с образованием синтетического рафината. Элементный анализ проводят с использованием АЭС-ИСП. Тиокарбонильные соединения анализируют с использованием ВЭЖХ.

Цинковую пыль добавляют в синтетический PLS и синтетический рафинат перед анализом в качестве восстанавливающего агента для превращения всех FDS соединений обратно в Tu для облегчения точного определения эквивалента восстановленной Tu.



Фиг. 36 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую эквиваленты свободной Tu в смоделированном PLS и в полученном смоделированном рафинате после извлечения растворителем. Процент восстановления рассчитывают, исходя из начальной концентрации. Больше Tu восстанавливалось из синтетического рафината, чем из синтетического PLS, указывая на то, что Tu/FDS соединения высвобождались из Tu/FDS, связанных в комплексы с медью, после удаления ионов меди из раствора посредством SX.

Пример 10.3.

Синтетические растворы с разными концентрациями железа (III), меди (II), хлорида, бромида, йодида и ETu получают в кислых сульфатных средах (pH равен 1,7) для моделирования продуктивных растворов выщелачивания. Обработки, включающие галоген-содержащие соединения, включают для моделирования PLS, полученных из разных систем выщелачивания, содержащих галогены. Составы данных растворов перечислены в табл. 11.

Таблица 11. Состав синтетических растворов ETu

Раствор №	pH	Железо (г/л)	Медь (г/л)	Cl (г/л)	ETu (ммоль/л)
1	1,7	2,2	0	0	2
2	1,7	2,2	0,5	0	2
3	1,7	2,2	1	0	2
4	1,7	2,2	2	0	2
5	1,7	2,2	4	0	2
6	1,7	2,2	2	3	2

Затем ETu определяют перед и после извлечения растворителем синтетических PLS растворов с помощью Acorga M5910 с образованием синтетического рафината. Элементный анализ проводят с использованием АЭС-ИСП. Тиокарбонильные соединения анализируют с использованием ВЭЖХ.

Фиг. 37 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую свободную ETu в смоделированном PLS и в полученном смоделированном рафинате после извлечения растворителем. Процент восстановления рассчитывают, исходя из начальной концентрации. Больше ETu восстанавливалось из синтетического рафината, чем из синтетического PLS, указывая на то, что ETu соединения высвобождались из ETu, образующей комплексы с медью, после удаления ионов меди из раствора посредством SX.

Пример 11. Восстановление реагентов, содержащих тиокарбонильную функциональную группу, из отработанных выщелачиваемых материалов

Ссылаясь на фиг. 38 и 39, авторы изобретения в настоящее время наблюдают, что некоторая часть Tu, предоставленной для материала, подлежащего выщелачиванию, связывается в комплекс в данных материалах на начальных стадиях выщелачивания. Колонны образцов трех разных медных руд орошают растворами, содержащими Tu в концентрации 2 ммоль/л (152 млн⁻¹). Вытекающие растворы отслеживают в отношении концентрации эквивалента Tu. Когда данная концентрация достигает 2 ммоль, орошение прекращают.

На фиг. 38 показаны графики суммарных концентраций Tu (то есть эквивалент Tu) в вытекающих растворах. После приблизительно 28 ч орошения концентрации вытекающих растворов были равны концентрациям входящих растворов. На фиг. 39 показаны графики концентраций вытекающего раствора во время первой из двух стадий промывки кислой водой (pH 1,8) для каждого образца руды. После 24 ч концентрации Tu вытекающего раствора падают почти до нуля в каждом случае. Однако, как показано в табл. 12, значимое количество Tu оставалось связанным в комплекс в колоннах даже после двух таких кислотных промывок.

Таблица 12

Масса суммарной Тu (г)	Руда 1	Руда 2	Руда 3
Подаваемая во время орошения	0,6477	0,6196	0,6151
Оставшаяся после орошения	0,1062	0,0971	0,0920
Оставшаяся после двух кислотных промывок	0,0312	0,0311	0,0497
Оставшаяся после промывки медью (II)	0,0054	0,0031	0,0014
[Cu] в промывных водах, млн ⁻¹	100	500	1000
Эффективность только кислотной промывки	70,6 %	68,0 %	46,0 %
Эффективность кислотной + Cu (II) промывки	94,9 %	96,9 %	98,4 %

Фиг. 40 представляет собой столбчатую диаграмму, предоставляющую данные, приведенные в табл. 12, в графической форме.

Не желая быть связанными какой-либо теорией, связывание металла в комплекс может происходить посредством механизмов адсорбции на твердых поверхностях руды и/или посредством диффузии в пространстве пор твердой фазы руды. Было бы желательно восстанавливать данную Тu из отработанных выщелачиваемых материалов для минимизации расходов на катализаторы.

Соответственно, авторы изобретения тестируют способность разбавленного раствора, содержащего ионы недргоценного металла, восстанавливать Тu из выщелачиваемых материалов. Более конкретно, и ссылаясь на табл. 12 и фиг. 38, промывка колонн разбавленными растворами сульфата меди (например, 100 млн⁻¹, 500 млн⁻¹ или 1000 млн⁻¹ Cu) оказалась эффективной для восстановления Тu из данных колон. Исходя из того, что Тu из трещин и пор восстанавливается на стадиях кислотной промывки, разбавленные растворы меди, как представляется, являются эффективными при восстановлении Тu, адсорбированной на поверхностях руды. Это особенно важно при условии крайне изменчивой эффективности самой по себе кислотной промывки с разными рудами. Кроме того, даже если повышение концентрации меди в промывочном растворе увеличивало количество общей восстановленной Тu, даже самая низкая концентрация 100 млн⁻¹ обеспечивала значимые результаты.

В действительности, специалисту будет понятно, что растворы, содержащие ионы основных металлов, отличных от ионов меди, могут быть полезны в восстановлении, из обедненных выщелачиваемых материалов, каталитических реагентов, отличных от Тu, которые содержат тиокарбонильную функциональную группу. Термин "обедненный" или "отработанный", в том виде, в котором он используется в данном документе, для обозначения выщелачиваемых материалов, может относиться к материалам, включающим руду или концентрат, которые содержат или содержали по меньшей мере один сульфид недргоценного металла, который подвержен выщелачиванию кислыми сульфатными растворами, содержащими реагенты, имеющие тиокарбонильную функциональную группу, и который подвергался в некоторой степени выщелачиванию.

Таким образом, специалисту будет понятно, что данное изобретение относится к общему способу восстановления реагента, содержащего тиокарбонильную функциональную группу, который связывается в комплекс в выщелачиваемых материалах, из которых был выщелочен по меньшей мере один сульфид недргоценного металла. Способ включает промывку выщелачиваемых материалов промывочным раствором, содержащим ионы недргоценного металла с образованием продуктивного промывочного раствора (PWS), содержащего реагент.

Специалисту будет понятно, что способы будут работать в широком интервале концентраций иона недргоценного металла. В разных воплощениях. Концентрация ионов недргоценного металла в промывочном растворе составляет по меньшей мере 100 млн⁻¹, по меньшей мере 500 млн⁻¹ или по меньшей мере 1000 млн⁻¹.

Перед промывкой выщелачиваемых материалов промывочным раствором выщелачиваемые материалы можно промывать кислым раствором. Кислый раствор может иметь pH примерно 1,8.

В разных воплощениях ионы недргоценного металла включают ионы меди. В разных воплощениях ионы меди включают ионы меди (II).

PWS, содержащий ионы недргоценного металла и восстановленный реагент, можно затем добавлять к выщелачивающему средству, содержащему кислый сульфатный раствор, для применения в извлечении по меньшей мере одного иона недргоценного металла из материалов, содержащих по меньшей мере один сульфид недргоценного металла, как обсуждается ниже и проиллюстрировано примерами более подробно в патентной заявке РСТ № РСТ/СА 2016/050444, поданной 15 апреля 2016 г., и которая включена в данный документ посредством ссылки.

В качестве альтернативы, PWS можно подвергать стадиям извлечения растворителем, как дополнительно обсуждается ниже, для удаления ионов недргоценного металла перед добавлением раствора, обедненного ионами недргоценного металла, к выщелачивающему средству, содержащему кислый сульфатный раствор, для применения в извлечении по меньшей мере одного иона недргоценного металла из материалов, содержащих по меньшей мере один сульфид недргоценного металла, как обсуждается

ниже. Поскольку Tu оказывает более сильный эффект на усиление выщелачивания основных металлов из материалов, содержащих сульфиды основных металлов, последующее выщелачивание будет усиливаться посредством рециркуляции раствора, обедненного ионами недрагоценного металла, с более высоким уровнем свободой Tu . Соответственно, более конкретные аспекты данного изобретения относятся к добавлению восстанавливающего агента к раствору, обедненному ионами недрагоценного металла, содержащему Tu и FDS, для смещения равновесия в сторону Tu перед добавлением к выщелачивающему средству.

Специалисту будет понятно, что восстановленный реагент можно использовать для дополнения реагентов, имеющих тиокарбонильную функциональную группу, которые уже существуют в выщелачивающем средстве (то есть были ранее добавлены к выщелачивающему средству). В качестве альтернативы, дополнительные реагенты, имеющие тиокарбонильные функциональные группы или формамидин дисульфид, могут быть добавлены к выщелачивающему средству после того, как был добавлен восстановленный реагент.

Комбинация кислотных и Cu (II) промывок обеспечит максимальное восстановление, возможно полное восстановление, Tu из куч медных руд, улучшая, таким образом, экономические составляющие Tu -катализируемого кучного выщелачивания.

В то время, как конкретные воплощения изобретения были описаны и проиллюстрированы, такие воплощения следует рассматривать только как иллюстрирующие изобретение, а не как ограничивающие изобретение, как объяснено в соответствии с прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает тиомочевину (Tu), 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 отношение $x:y$ 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. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает тиоацетамид (TA), 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 отношение $x:y$ 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. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает диметилди-тиокарбамат натрия (SDDC), 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 отношение $x:y$ 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. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает этилентритиокарбонат (ETC), 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 отношение $x:y$ 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. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает тиосемикарбазид (TSCA), 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 отношение $x:y$ 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. Применение реагента, имеющего тиокарбонильную функциональную группу, для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), где реагент включает этилентиомочевину (ETu), 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 отношение $x:y$ 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.

7. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,002 до примерно 100 ммоль/л.

8. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,002 до примерно 60 ммоль/л.

9. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,002 до примерно 30 ммоль/л.

10. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,002 до примерно 10 ммоль/л.

11. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,002 до примерно 2 ммоль/л.

12. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,2 до примерно 100 ммоль/л.

13. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,2 до примерно 60 ммоль/л.

14. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,2 до примерно 30 ммоль/л.

15. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,2 до примерно 10 ммоль/л.

16. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,2 до примерно 2 ммоль/л.

17. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 2 до примерно 100 ммоль/л.

18. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 2 до примерно 60 ммоль/л.

19. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 2 до примерно 30 ммоль/л.

20. Применение по любому из пп.1-6 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 2 до примерно 10 ммоль/л.

21. Применение формамидин дисульфида (FDS) для извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, содержащего по меньшей мере один сульфид металла в кислом растворе, содержащем галогенид-ионы и ионы железа (III), 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 отношение $x:y$ 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.

22. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,001 до примерно 50 ммоль/л.

23. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,001 до примерно 30 ммоль/л.

24. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно

0,001 до примерно 15 ммоль/л.

25. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,001 до примерно 5 ммоль/л.

26. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,001 до примерно 1 ммоль/л.

27. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,1 до примерно 50 ммоль/л.

28. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,1 до примерно 30 ммоль/л.

29. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,1 до примерно 15 ммоль/л.

30. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,1 до примерно 5 ммоль/л.

31. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 0,1 до примерно 1 ммоль/л.

32. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 1 до примерно 50 ммоль/л.

33. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 1 до примерно 30 ммоль/л.

34. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 1 до примерно 15 ммоль/л.

35. Применение по п.21 при концентрации реагента в кислом растворе в интервале от примерно 1 до примерно 5 ммоль/л.

36. Применение по любому из пп.1-35, где кислый раствор включает сульфат железа (III).

37. Применение по любому из пп.1-36, где ионы железа (III) образованы, по меньшей мере частично, бактериями.

38. Применение по любому из пп.1-37, где кислый раствор включает раствор железа (III).

39. Применение по любому из пп.1-38, где кислый раствор включает среду железа (III).

40. Применение по любому из пп.1-39, где кислый раствор включает раствор сульфата железа (II).

41. Применение по п.40, где раствор сульфата железа (II) обеспечивает источник ионов Fe^{2+} для окисления до ионов Fe^{3+} .

42. Применение по любому из пп.1-41, где ион по меньшей мере одного металла включает ион меди, где по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид меди, где по меньшей мере один сульфид меди представляет собой халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию.

43. Применение по п.2, где по меньшей мере один сульфид меди включает халькопирит.

44. Применение по п.42 или 43, где по меньшей мере один сульфид меди включает ковеллит.

45. Применение по любому из пп.42-44, где по меньшей мере один сульфид меди включает борнит.

46. Применение по любому из пп.42-45, где по меньшей мере один сульфид меди включает энаргит.

47. Применение по любому из пп.42-46, где по меньшей мере один сульфид меди включает по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2.

48. Применение по п.47, где по меньшей мере один сульфид меди включает халькоцит.

49. Применение по п.47 или п.48, где по меньшей мере один сульфид меди включает джарлеит.

50. Применение по любому из пп.47-49, где по меньшей мере один сульфид меди включает дигенит.

51. Применение по любому из пп.1-50, где ион по меньшей мере одного металла включает ион кадмия, где по меньшей мере один сульфид металла включает сульфид кадмия.

52. Применение по п.51, где по меньшей мере один сульфид кадмия включает гринокит.

53. Применение по любому из пп.1-52, где ион по меньшей мере одного металла включает ион никеля, где по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид никеля.

54. Применение по п.53, где по меньшей мере один сульфид никеля включает пентландит.

55. Применение по п.53 или 54, где по меньшей мере один сульфид никеля включает виоларит.

56. Применение по любому из пп.1-55, где материал представляет собой руду.

57. Применение по любому из пп.1-55, где материал представляет собой концентрат по меньшей мере одного сульфида металла.

58. Применение по любому из пп.1-57 при рабочем потенциале кислого раствора на уровне выше 500 мВ относительно $Ag/AgCl$.

59. Применение по любому из пп.1-58, где реагент не образует комплекс с указанным ионом по меньшей мере одного металла с образованием осадка.

60. Применение по любому из пп.1-59 при концентрации галогенид-ионов в кислом растворе по меньшей мере 1 млн^{-1} .

61. Применение по любому из пп.1-60, где галогенид-ионы включают хлорид ионы.

62. Применение по п.61 при концентрации хлорид-ионов в кислом растворе примерно 200 г/л или

меньше.

63. Применение по любому из пп.1-62, где галогенид-ионы включают бромид-ионы.

64. Применение по п.63 при концентрации бромид-ионов в кислом растворе примерно 30 г/л или меньше.

65. Применение по любому из пп.1-64, где галогенид-ионы включают йодид-ионы.

66. Применение по п.65 при концентрации йодид-ионов в кислом растворе от примерно 1 до примерно 300 млн⁻¹.

67. Применение по любому из пп.1-66, где кислый раствор представляет собой кислый сульфатный выщелачивающий раствор.

68. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где реагент включает тиомочевину (Tu), 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 отношение $x:y$ 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.

69. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где реагент включает тиацетамид (ТА), 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 отношение $x:y$ 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.

70. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где реагент включает диметилдитиокарбамат натрия (SDDC), 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 отношение $x:y$ 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.

71. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где реагент включает этилентритиокарбонат (ЕТС), 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 отношение $x:y$ 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.

72. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора, где реагент включает тиосемикарбазид (TSCA), 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 отношение $x:y$ 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.

73. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, имеющий

тиокарбонильную функциональную группу, с получением продуктивного раствора, содержащего ионы металла; и

извлечение иона по меньшей мере одного металла из продуктивного раствора,

где реагент включает этилентиомочевину (ETu), 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 отношение $x:y$ 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.

74. Способ по любому из пп.68-73, где приведение материала в контакт с кислым раствором для получения продуктивного раствора включает приведение материала в контакт с кислым раствором с экстракцией иона по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла.

75. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,002 до примерно 100 ммоль/л.

76. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,002 до примерно 60 ммоль/л.

77. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,002 до примерно 30 ммоль/л.

78. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,002 до примерно 10 ммоль/л.

79. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,002 до примерно 2 ммоль/л.

80. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,2 до примерно 100 ммоль/л.

81. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,2 до примерно 60 ммоль/л.

82. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,2 до примерно 30 ммоль/л.

83. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,2 до примерно 10 ммоль/л.

84. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,2 до примерно 2 ммоль/л.

85. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 2 до примерно 100 ммоль/л.

86. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 2 до примерно 60 ммоль/л.

87. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 2 до примерно 30 ммоль/л.

88. Способ по любому из пп.68-74, где концентрация реагента в кислом растворе находится в интервале от примерно 2 до примерно 10 ммоль/л.

89. Способ извлечения иона по меньшей мере одного металла из материала, включающего по меньшей мере один сульфид металла, включающий

приведение материала в контакт с кислым раствором, содержащим галогенид-ионы, ионы железа (III) и реагент, включающий формамидин дисульфид (FDS), с получением продуктивного раствора, со-

держашего 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 отношение $x:y$ 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.

90. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,001 до примерно 50 ммоль/л.

91. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,001 до примерно 30 ммоль/л.

92. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,001 до примерно 15 ммоль/л.

93. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,001 до примерно 5 ммоль/л.

94. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,001 до примерно 1 ммоль/л.

95. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,1 до примерно 50 ммоль/л.

96. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,1 до примерно 30 ммоль/л.

97. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,1 до примерно 15 ммоль/л.

98. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,1 до примерно 5 ммоль/л.

99. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 0,1 до примерно 1 ммоль/л.

100. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 1 до примерно 50 ммоль/л.

101. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 1 до примерно 30 ммоль/л.

102. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 1 до примерно 15 ммоль/л.

103. Способ по п.89, где концентрация FDS в кислом растворе находится в интервале от примерно 1 до примерно 5 ммоль/л.

104. Способ по любому из пп.89-103, где приведение материала в контакт с кислым раствором для получения продуктивного раствора включает приведение материала в контакт с кислым раствором с экстракцией иона по меньшей мере одного металла из по меньшей мере одного сульфида металла.

105. Способ по любому из пп.69-105, где кислый раствор включает сульфат железа (III).

106. Способ по любому из пп.68-105, где ионы железа (III) образованы, по меньшей мере, частично бактериями.

107. Способ по любому из пп.68-106, где кислый раствор включает раствор сульфата железа (III).

108. Способ по любому из пп.68-107, где кислый раствор включает раствор железа (III).

109. Способ по любому из пп.68-108, где кислый раствор включает среду железа (III).

110. Способ по любому из пп.68-109, где кислый раствор включает раствор сульфата железа (II).

111. Способ по п.110, где раствор сульфата железа (II) предназначен для обеспечения источника ионов Fe^{2+} , которые активно окисляются бактериями до ионов Fe^{3+} .

112. Способ по любому из пп.68-111, где ион по меньшей мере одного металла включает ион меди и по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид меди, где по меньшей мере один сульфид меди представляет собой халькопирит, борнит, энаргит, сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2, или их комбинацию.

113. Способ по п.112, где по меньшей мере один сульфид меди металла включает халькопирит.

114. Способ по п.112 или 113, где по меньшей мере один сульфид меди включает ковеллит.

115. Способ по любому из пп.112-114, где по меньшей мере один сульфид меди включает борнит.

116. Способ по любому из пп.112-115, где по меньшей мере один сульфид меди включает энаргит.

117. Способ по любому из пп.112-116, где по меньшей мере один сульфид меди включает по меньшей мере один сульфид меди формулы Cu_xS_y , где отношение $x:y$ составляет от 1 до 2.

118. Способ по п.117, где по меньшей мере один сульфид меди включает халькоцит.

119. Способ по п.117 или 118, где по меньшей мере один сульфид меди включает жарлеит.

120. Способ по по любому из пп.118-120, где по меньшей мере один сульфид меди включает диге-

нит.

121. Способ по любому из пп.68-120, где по меньшей мере один металл включает кадмий и по меньшей мере один сульфид металла включает сульфид кадмия, где по меньшей мере один сульфид кадмия включает гринокит.

122. Способ по любому из пп.68-121, где по меньшей мере один металл включает никель и по меньшей мере один сульфид металла включает по меньшей мере один сульфид никеля, где по меньшей мере один сульфид никеля включает пентландит, виоларит или их комбинацию.

123. Способ по п.122, где по меньшей мере один сульфид никеля включает пентландит.

124. Способ по п.122 или 123, где по меньшей мере один сульфид никеля включает виоларит.

125. Способ по любому из пп.68-124, где материал представляет собой руду.

126. Способ по любому из пп.68-124, где материал представляет собой концентрат по меньшей мере одного сульфида металла.

127. Способ по любому из пп.68-126, представляющий собой кучное выщелачивание.

128. Способ по любому из пп.68-126, дополнительно включающий поддержание рабочего потенциала кислого раствора на уровне выше 500 мВ относительно Ag/AgCl.

129. Способ по любому из пп.68-128, где реагент не образует комплекс с указанным ионом по меньшей мере одного металла с образованием осадка.

130. Способ по любому из пп.68-129, где кислый раствор содержит галогенид-ионы в концентрации примерно 1 млн^{-1} или больше.

131. Способ по любому из пп.68-130, где галогенид-ионы включают хлорид-ионы.

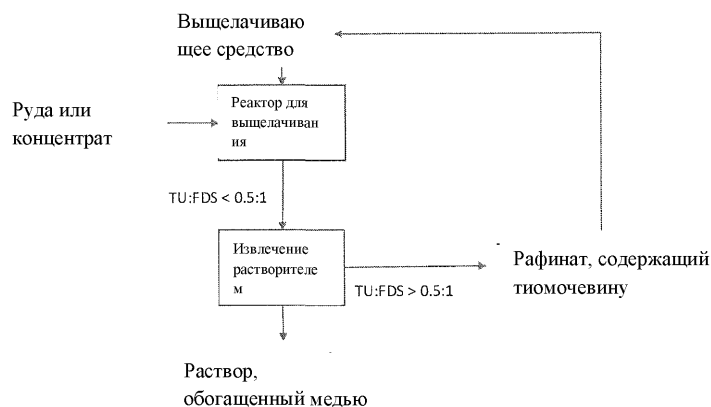
132. Способ по п.131, где концентрация хлорид-ионов в кислом растворе составляет примерно 200 г/л или меньше.

133. Способ по любому из пп.68-132, где галогенид-ионы включают бромид-ионы.

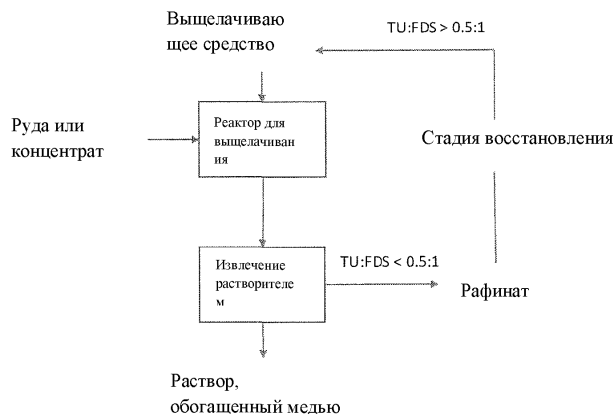
134. Способ по п.133, где концентрация бромид-ионов в кислом растворе составляет примерно 30 г/л или меньше.

135. Способ по любому из пп.68-134, где галогенид-ионы включают йодид-ионы.

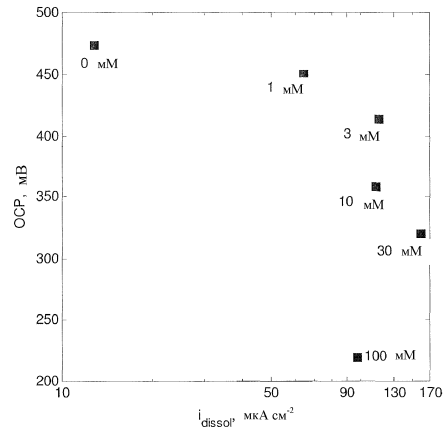
136. Способ по п.135, где концентрация йодид-ионов в кислом растворе составляет от примерно 1 до примерно 300 млн^{-1} .



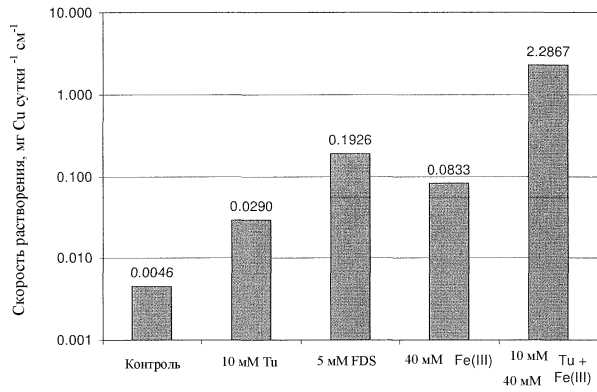
Фиг. 1



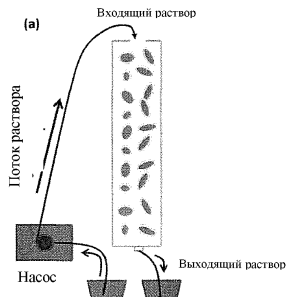
Фиг. 2



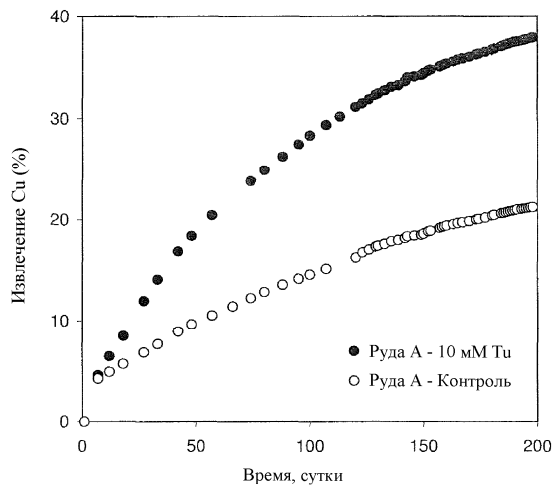
Фиг. 3



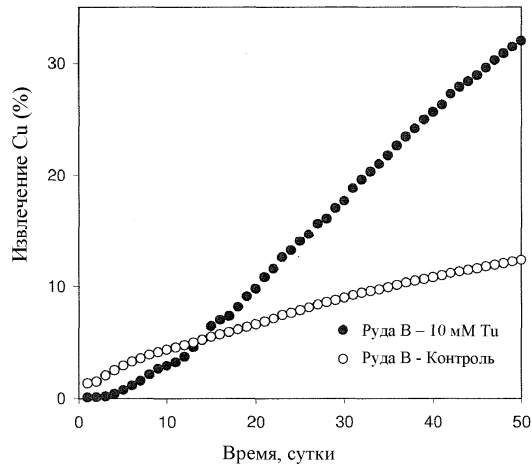
Фиг. 4



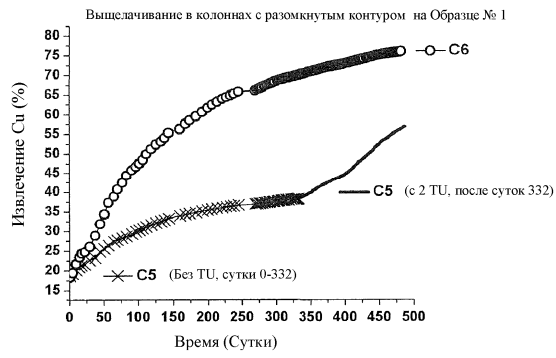
Фиг. 5



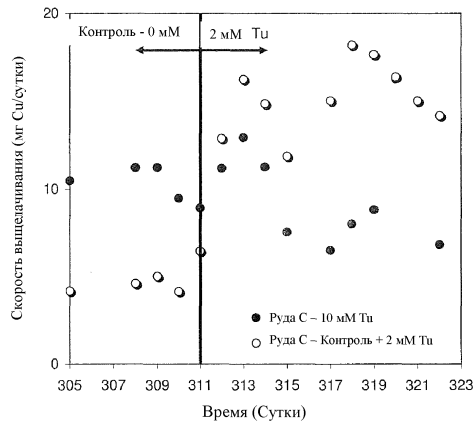
Фиг. 6



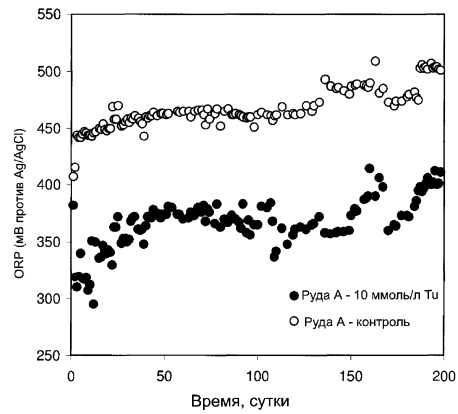
Фиг. 7



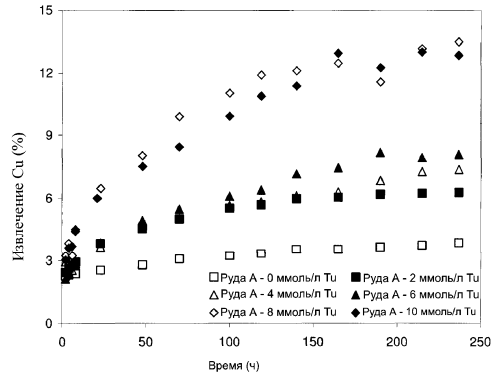
Фиг. 8



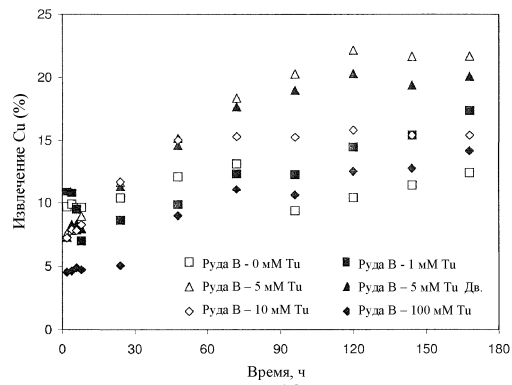
Фиг. 9



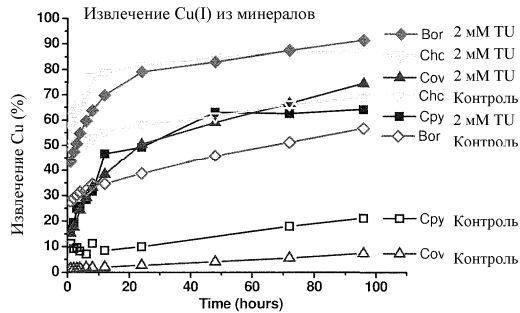
Фиг. 10



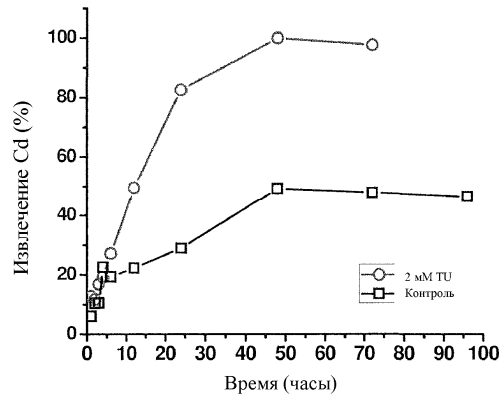
Фиг. 11



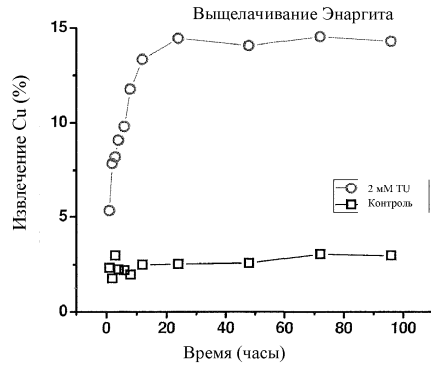
Фиг. 12



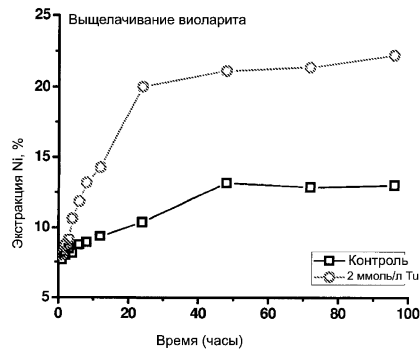
Фиг. 13



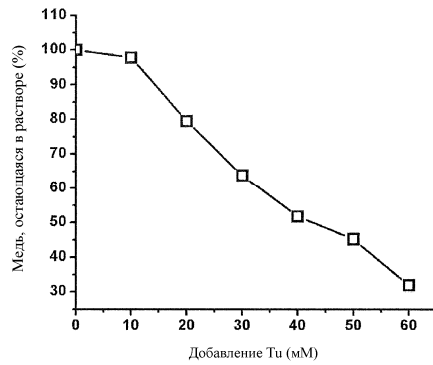
Фиг. 14



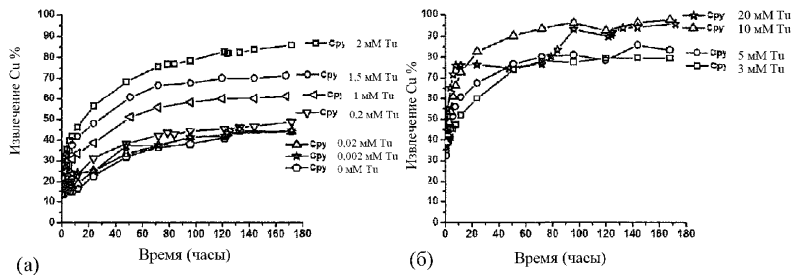
Фиг. 15



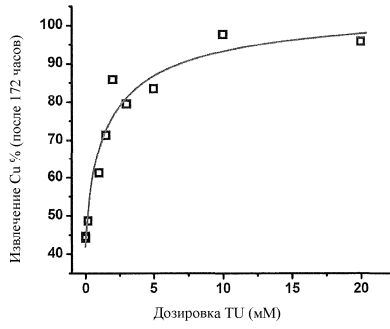
Фиг. 16



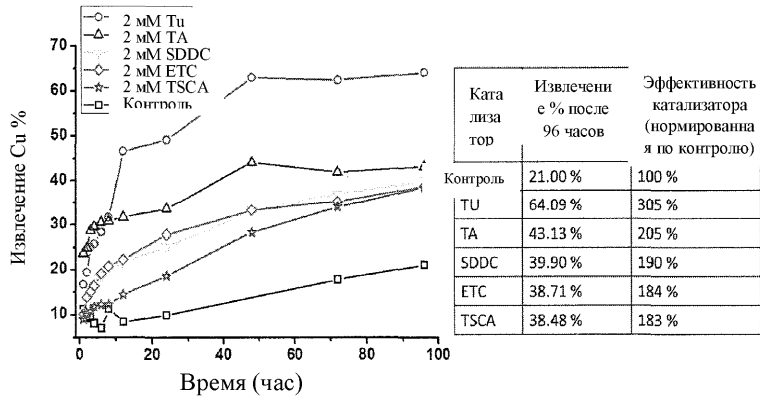
Фиг. 17



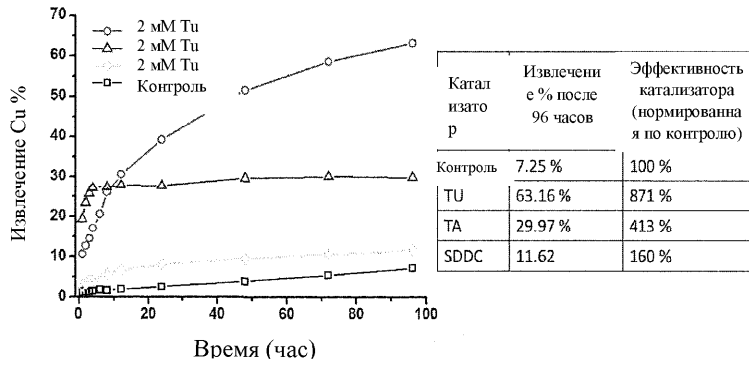
Фиг. 18



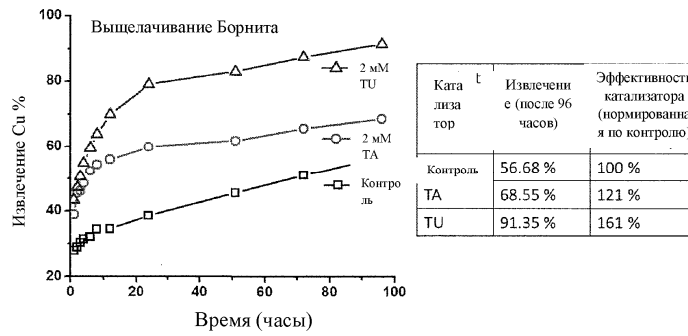
Фиг. 19



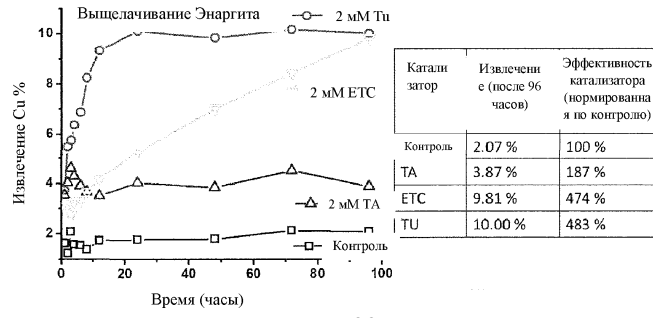
Фиг. 20



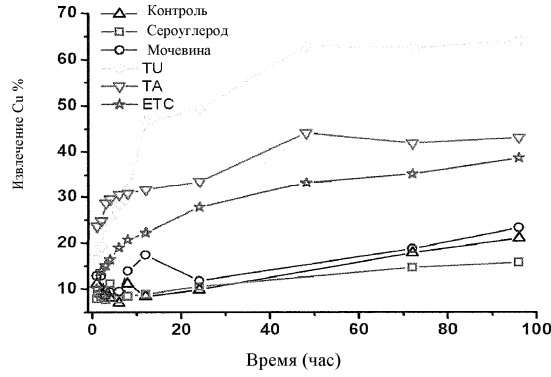
Фиг. 21



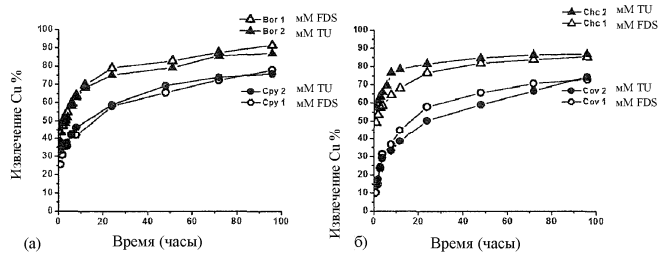
Фиг. 22



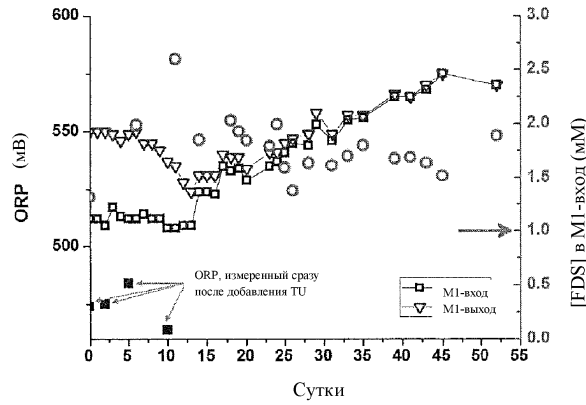
Фиг. 23



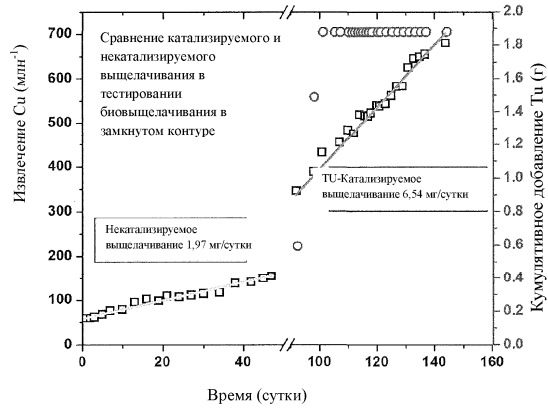
Фиг. 24



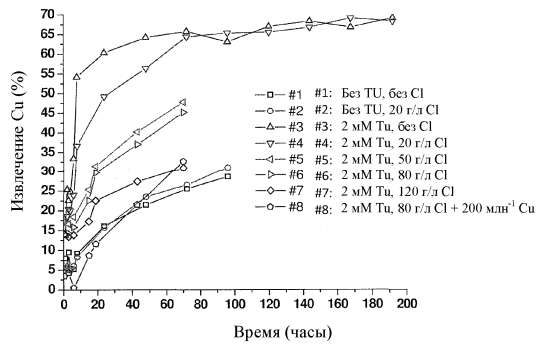
Фиг. 25



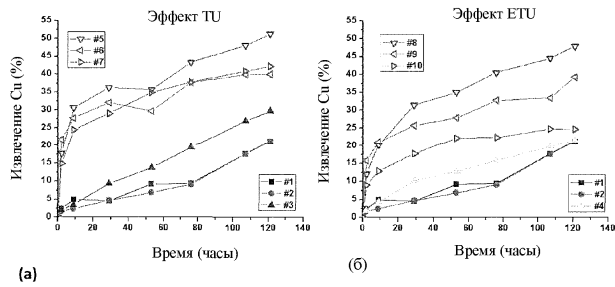
Фиг. 26



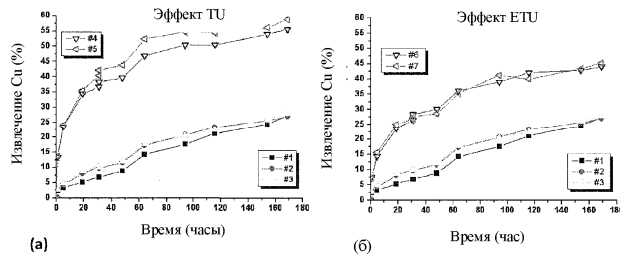
Фиг. 27



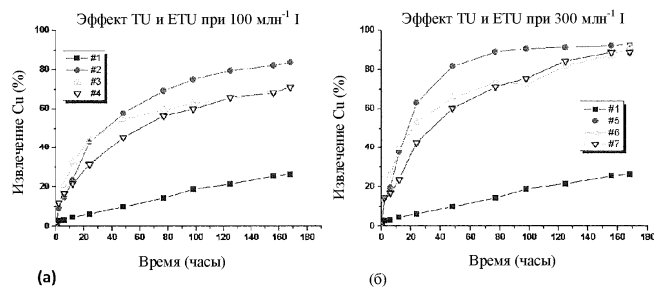
Фиг. 28



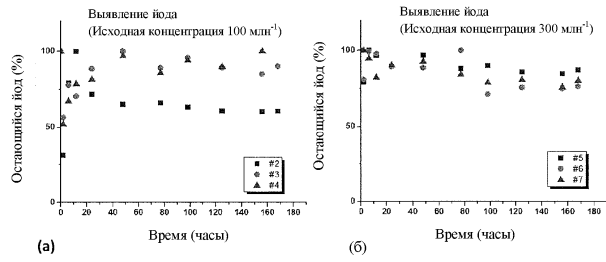
Фиг. 29



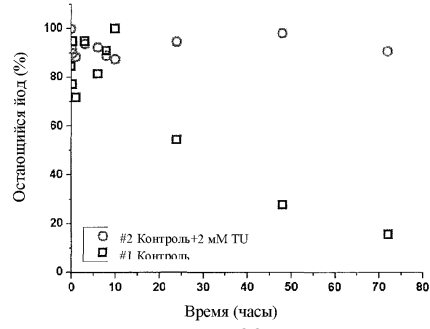
Фиг. 30



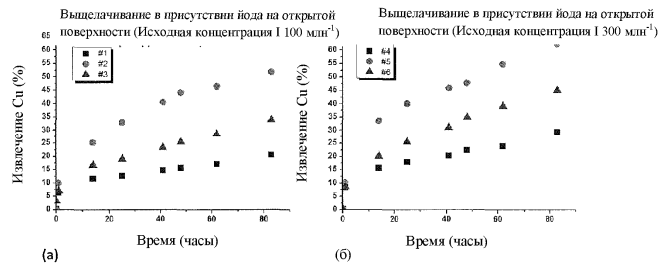
Фиг. 31



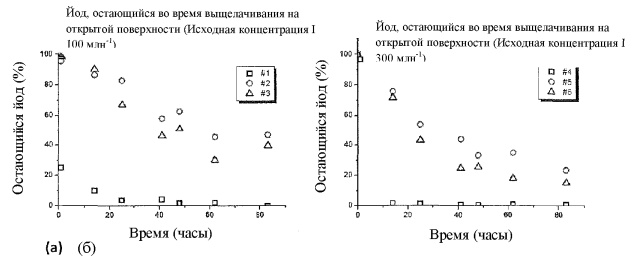
Фиг. 32



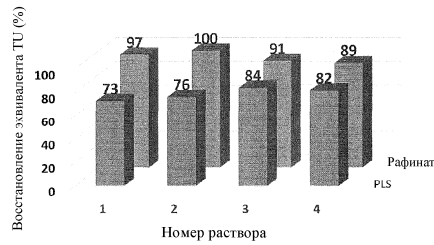
Фиг. 33



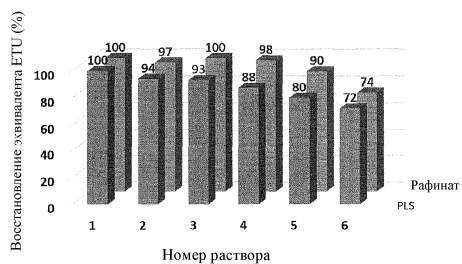
Фиг. 34



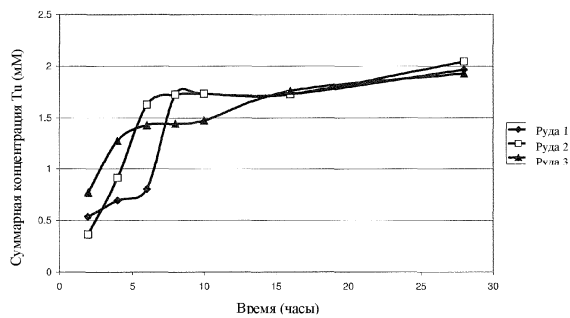
Фиг. 35



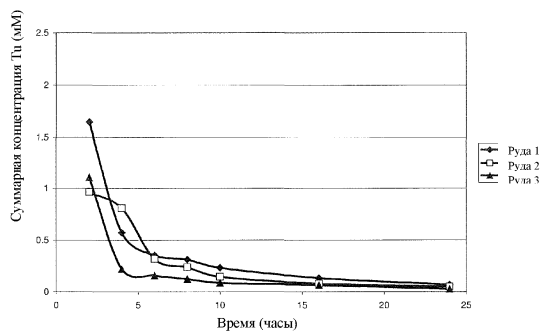
Фиг. 36



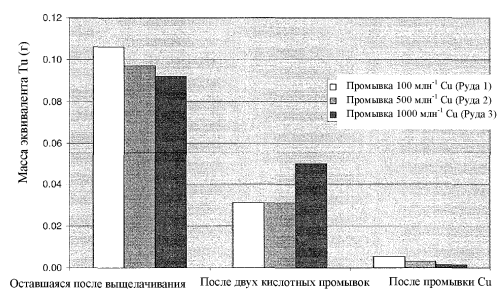
Фиг. 37



Фиг. 38



Фиг. 39



Фиг. 40