

УДК 669.712.2

П.А. Цеховой¹, генеральный директор
 А.И. Якунин¹, заведующий отделом инновационных технологий
 С.В. Захарьян², заведующий исследовательской лабораторией
 В.С. Музгина³, менеджер по науке и развитию
 И.А. Якунин⁴, технический эксперт

¹ТОО «Антал», ²ТОО «Казгидромедь», ³ТОО «Горное бюро», ⁴ТОО «Тране Текникк»

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Мақалада аралық өнімдерді қайта өндіру үшін, қосымша операцияның қажеттігін және де экстрактар мен реэкстрактардың көлемінің көбеюі теориялық түрде көрсетілген.

В статье теоретически показана необходимость дополнительных операций для переработки промежуточных продуктов, а также увеличения объема экстракторов и реэкстракторов.

In the article theoretically has shown the necessary for additional operations for the processing of intermediate products, as well as increasing the volume of extractors and reextractors.

Түйінді сөздер: экстракциялық процестердің, экстрактар, реэкстрактардың.

Ключевые слова: промежуточные продукты, экстрактор, реэкстрактор.

Key words: intermediate products, extractor, reekstraktor.

В гидрометаллургии меди, как и в металлургии других цветных металлов, их получение методом ионного обмена из сернокислых растворов органическими экстрагентами или сорбентами с последующей электроэкстракцией, в частности, из растворов выщелачивания руды кучным, подземным и чановым способом, а также концентратов, отвалов, шламов, шлаков в последнее время предопределило новое направление развития в переработке медьсодержащих руд.

В современной мировой металлургической практике существует два основных метода извлечения чистых металлов из растворов – способ «жидкостная экстракция – электроэкстракция» (SX-EW) и, в качестве альтернативного процесса, ионообменная сорбция. Оба процесса решают одинаковую задачу – селективное выделение целевого металла из многокомпонентного «грязного» раствора.

Оба метода позволяют сконцентрировать основной металл и освободить его от примесей, что обеспечивает возможность извлечения ценных компонентов из разбавленных растворов и осуществления переработки конечного продукта – реэкстракта (десорбата) такими, уже освоенными процессами, как электролиз.

Что касается сорбционных процессов, то они разработаны с учетом как оптимальных промежуточных параметров и показателей, так и конечного товарного продукта, и в большинстве случаев нареканий не вызывают, за исключением некоторой дороговизны сорбентов. К тому же, следует отметить техническую и технологическую простоту оформления сорбционного процесса, компактность размещения оборудования. Особым достоинством следует считать практическое отсутствие промежуточных продуктов незавершенного производства.

Другое дело экстракционные процессы. Присутствие крада в электролите после электролиза и наличие экстрагента в органической фазе в циркуляционных растворах в цикле «растворение (выщелачивание) –

экстракция – подкрепление – растворение (выщелачивание)» существенно снижает эффективность процесса.

Рассмотрим с теоретической точки зрения особенности экстракционных процессов. Так как ионообменный процесс происходит на границе раздела фаз (межфазное взаимодействие), для полноты осуществления ионообменных реакций необходимо подготовить максимально возможную площадь взаимодействия между экстрагентами и растворами. Это достигается путем скоростного перемешивания растворов и органических экстрагентов. Затем необходимо разделение и повторный процесс скоростного перемешивания для извлечения металлов в электролит для электролиза. При этом эмульсионная вкрапленность экстрагента с органическим носителем не полностью подвержена фазному разделению. Образуется некоторая область в водном растворе, в которой экстрагент присутствует в виде тонкодисперсной вкрапленности и подчиняется свободной циркуляции между вновь образованными фазами разделения. Переход тонкодисперсного эмульгированного экстрагента в органическую фазу относительно безвреден для процесса, тогда как его переход в водную фазу чрезвычайно нежелателен. Это влечет за собой потери металлов и экстрагента, а также приводит к засорению экстрагентом с органической частью исходной выщелачиваемой руды. В этом случае процесс растворения металлов – экстракция – стабилизируется в самой массе руды, тем самым значительно снижается извлечение в товарный продукт за счет начала экстракционных процессов в самом ярусе выщелачиваемой руды. Это первый существенный недостаток процесса экстракции. Второй – образование крада в цикле электролиза. Крад образуется при электролизе, как побочный и нежелательный продукт по причине неполного отделения эмульсионного экстрагента от водной фазы в цикле реэкстракции. Так как процесс отделения органической фазы с экстрагентом от водного раствора при жидкостной экстракции можно рассматривать с

некоторым приближением, как элементарный процесс разделения по плотности с одновременным агрегатированием эмульсионных частиц, то имеет место применение уравнение Белоглазова – Рубинштейна для процессов разделения с учетом перемешивающихся факторов.

$$\partial C_p / \partial t = k_1 C_p + k_2 C_b - \text{div}(V_p C_p); \quad (1)$$

$$\partial C_b / \partial t = k_1 C_p + k_2 C_b - \text{div}(V_b C_b),$$

где C_p и C_b – концентрация капель органики в жидкой фазе и водяных капель на органических каплях соответственно;

$V_p = \{V_{px}, V_{py}, V_{pz}\}$ и $V_b = \{V_{bx}, V_{by}, V_{bz}\}$ – вектор скоростных потоков органической фазы с экстрагентом и технологических растворов;

k_1 и k_2 – скорости прямых и обратных переходов.

Известное уравнение массопереноса, интерпретированное к разделительным процессам, применимо к процессам сорбции, так как в нем отсутствует возможность обратного перехода сорбента в жидкую фазу, а существует только отделение сорбента из растворов.

$$dq_k / dt = k_1 Q_p, \quad (2)$$

где k_1 – скорость перевода сорбента из жидкой фазы q_k в зону накопления органической фазы с экстрагентом.

Для процесса экстракции в данном уравнении необходимо учесть возможность прямого перехода экстрагента, растворенного в органической фазе, из зоны концентрации органической фазы и обратного перехода в раствор. С учетом этого уравнение преобразуется к виду:

$$dq_k / dt = k_1 Q_p - k_2 q_k, \quad (3)$$

где q_k – концентрация органической части с экстрагентом в органической части после разделения;

Q_p – исходная концентрация органической части с экстрагентом в растворе после интенсивного перемешивания;

k_2 – скорость обратного перехода из зоны накопления сорбента в жидкую фазу.

Это выражение представляет собой наиболее полное уравнение кинетики разделительных процессов, широко используемое, например, в химической технологии. Однако, кроме обратного перехода из зоны концентрации в зону разделения некоторой части органических частиц, для нее существует возможность перехода обратно в зону концентрации и т. д.

Процессы разделения обычно представлены вводом в разделительный аппарат какого-либо питания и вывода двух и более продуктов разделения. В нашем случае – это раствор с экстрагентом в органической части после интенсивного перемешивания в экстракционном аппарате. Для простейшего случая, когда в аппарат поступает исходное питание, а выходит два продукта разделения – органическая фаза и раствор, также можно записать:

$$dq_k / dt = -k_2 Q_{pxb} + (1 - k_1) / (1 - k_1 k_2) \times q_{xb}, \quad (4)$$

где q_{xb} – концентрация органической части с экстрагентом в растворе после осаждения;

Q_{pxb} – исходная концентрация органической части с экстрагентом в растворе после осаждения.

Процесс разделения становится стационарным при равенстве нулю первых производных, т. е.:

$$dq_x / dt + dq_k / dt = 0 \quad (5)$$

Тогда:

$$Q_{pk} k_1 + Q_{px} k_2 = [(1 - k_1) q_{xb} + (1 - k_2) q] / (1 - k_1 k_2). \quad (6)$$

Сделав допущение, что $k_1 + k_2 = 1$, получим:

$$\begin{aligned} [Q_p] &= \begin{cases} k_1 = 1 \\ k_2 = 0 \end{cases} Q_{ucx} - q_{xb} = q_k; \\ [Q_p] &= \begin{cases} k_1 = 0 \\ k_2 = 1 \end{cases} Q_{ucx} - q_{xb} = q_{xb}; \\ [Q_p] &= \begin{cases} k_1 = 0,5 \\ k_2 = 0,5 \end{cases} = 1,33 Q_{ucx}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из этого можно сделать вывод, что зона разделения и наличие эмульсионных органических частиц существует независимо от Q_{ucx} , k_1 , k_2 и является величиной с постоянным и устойчивым ростом, так как коэффициент 1,33 положителен и отличен от 1.

Допустим, что $Q_{ucx} = 1$, тогда для выделения органической составляющей с экстрагентом:

$$Q_{pk} \leq 1 / (k_1 a) \times q_k \begin{cases} k_1 = 0,5 \\ k_2 = 0,5 \end{cases}; \quad Q_p \leq 1,33 q_k. \quad (8)$$

Аналогично для раствора без органической составляющей:

$$Q_{pk} \leq 1 / (k_2 b) \times q_{xb} \begin{cases} k_1 = 0,5 \\ k_2 = 0,5 \end{cases}; \quad Q_p \leq 1,33 q_{xb}. \quad (9)$$

После сложения получим:

$$[Q_p] \leq 1,33 Q_{ucx}. \quad (10)$$

Это является прямым теоретическим доказательством существования роста зоны разделения, который необходимо учитывать при выборе технологии, расчете оборудования для разделения на органическую часть и раствор, и вывода прироста зоны разделения для переработки в отдельном цикле. Вполне очевидно, что зона разделения по содержанию в ней органических эмульсионных составляющих не должна существенно отличаться от содержания этого компонента в исходном питании в этот аппарат. Иными словами, границами зоны разделения минералов в экстракционных и реэкстракционных аппаратах является условный объем с содержанием эмульгированных частиц в точках условной поверхности, равной содержанию их в исходном питании.

Практическое применение полученной закономерности осуществляется путем учета объема зоны разделения при расчете объема экстракционного и реэкстракционного аппаратов. А фактически, наличие растущего объема зоны разделения эмульсионной составляющей существенно снижает эффективность экстракционного процесса, происходит заражение оборотного раствора и вынос экстрагента, например, в выщелачиваемый штабель руды, что приводит к недоизвлечению металлов, так как процесс сорбции начинается уже в штабеле руды и не факт, что органическая часть с экстрагентом выйдет из штабеля руды, а не прикрепится к гидрофобным частицам. А это прямые потери. С другой стороны, отсутствие четкого разделения в цикле «реэкстракция – электролиз» приводит к значительному выходу крада

при попадании органической эмульсии с экстрагентом в электролизер. Проблема утилизации крада на каждом предприятии решается по-своему и, в основном, сводится к складированию на отработанные штабели руды, что приводит к прямым потерям полезных компонентов и самого экстрагента. И в том, и в другом случае потери металлов и экстрагента неизбежны и значительны.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при разработке технологии метод «жидкостная экстракция – электроэкстракция» (SX-EW) обладает определенным теоретически обоснованным и значительным недостатком. Для его устранения рекомендуем при переходе от лабораторных опытов к опытам в замкнутом цикле или к укрупненным испытаниям учитывать зону разделения и сразу увеличивать, например, время экстракции и реэкстракции, предусматривать переработку продуктов из зоны разделения в отдельном

цикле «жидкостная экстракция – электроэкстракция» (SX-EW). Разумеется, решение этих проблем существенно усложнит технологию экстракции, потребует дополнительного пространства для увеличения площади осаждения и разделения органической части от растворов и потребует дополнительного решения проблемы переработки промежуточных продуктов в отдельном цикле. Эти вопросы необходимо решать на стадии исследований и составления технологических регламентов и дальнейшей разработки проекта.

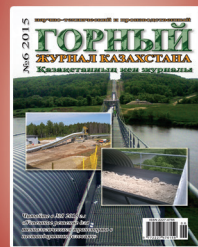
Что касается ионообменного сорбционного процесса (катионного или анионного), то в нем происходит чисто механическое отделение сорбентов от растворов на сите и обратный переход сорбента в раствор просто невозможен и, следовательно, отсутствует по определению зона накопления промежуточного продукта в виде эмульсии, что делает процесс сорбции более технологичным с минимальными потерями металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. Под редакцией Б.Н. Ласкорина. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
2. Филипп Крейн. Экстракция в гидрометаллургии меди: развитие и современное состояние//Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 2. – С. 36-55.
3. Набойченко С.С., Юнь А.А. Расчеты гидрометаллургических процессов. – М.: МИСИС, 1995. – 428 с.

Статья публикуется по рекомендации члена редакционной коллегии, доктора технических наук Т.С. Даулетбакова

ПОДПИСКА 2016



Уважаемые господа!

Подписку на Горный журнал Казахстана

Вы можете оформить по каталогам

АО «Казпочта», ТОО «Эврика-Пресс»,

ТОО «Агентство «Евразия пресс»

и непосредственно в редакции.

Подписной индекс 75807.

Стоимость годовой подписки:

на территории Республики Казахстан – 30000 тенге с учетом НДС;

для зарубежных компаний – 420 долларов США с учетом НДС.

050026, Республика Казахстан,
г. Алматы, ул. Карасай батыра,
146, оф. 401

+7 (727) 375-44-96
minmag.mining.kz

Yuliya.Bocharova@interrin.kz
Tatyana.Dolina@interrin.kz
Irina.Pashinina@interrin.kz