

Матюшина В.А., Колмачихина О.Б.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕЖФАЗНОЙ ВЗВЕСИ

*Аннотация.* В настоящее время в цветной металлургии наряду с пирометаллургическими практикуются гидрометаллургические цепочки получения металлов из медной руды, например, SX-EW (жидкостная экстракция – электроэкстракция). Эта технология, хотя и дает возможность получить катодную медь из окисленных руд без термического воздействия на материал, но имеет ряд недостатков, одним из которых является образование межфазной взвеси, или «бороды», в процессе экстракции. Межфазная взвесь затрудняет и ухудшает показатели процесса экстракции и уносит из него большое количество ценных компонентов, таких как экстрагент, разбавитель и медесодержащий раствор. В настоящее время эта межфазная взвесь не перерабатывается, а откачивается из экстрактора и складывается. Утилизация межфазной взвеси является весьма актуальной проблемой гидрометаллургического передела.

*Ключевые слова:* гидрометаллургия, экстракция, SX-EW, межфазная взвесь, экстрагент, медь, раствор.

*Abstract.* Currently, in non-ferrous metallurgy, hydrometallurgical methods are practiced for metal recovering from copper ore in addition to pyrometallurgy, for example, SX-EW (solvent extraction-electrowinning). Although this technology gives the opportunity to get cathode copper from oxidized ores without thermal impact on the material, it has several disadvantages, one of which is the formation of interphase suspension or “crud” in the extraction process. The interphase suspension impedes and worsens extraction process performances and carries away the large number of valuable components, such as extractant, diluent and copper-containing solution. At present, this interphase suspension is not recycled, instead it is drained from the extactor and stored. Interphase suspension recycling is a highly relevant problem of hydrometallurgical production.

*Keywords:* hydrometallurgy, extraction, SX-EW, interphase suspension, extractant, copper, solution.

### Введение

В современной промышленности порядка 80 % меди производится пирометаллургическим методом, включающим обогащение медного сырья, последующую плавку полученных концентратов на штейн, конвертирование штейнов с получением черновой меди и ее рафинирование огневым и электролитическим методом. Доля гидрометаллургии меди в мировом производстве составляет 15-20 %. Как правило, подобным способом извлекают медь из отвалов, отработанных месторождений или из специально сформированных штабелей. Такая технология позволяет вовлечь в переработку окисленные руды, обогащение которых неэффективно, а переработка

пирометаллургическими способами экономически невыгодна. В России по гидрометаллургической технологии работает только одно предприятие, годовой мощностью около трех тысяч тонн катодной меди в год.

Тем не менее, гидрометаллургические методы в металлургии меди приобретают все большую значимость, так как они более экологичны в сравнении с пирометаллургическими способами, позволяют получить медь высокого качества; технологическая цепочка включает небольшое (по сравнению с пирометаллургией) количество операций. Все большее применение находит технология, включающая операции выщелачивания-экстракции-электроэкстракции (SX-EW). [1-4].

Жидкостная экстракция – метод разделения, основанный на различном распределении веществ, в частности ионов и соединений металлов, между несмешивающимися водной и органической фазами. В процессе жидкостной экстракции извлекаемое вещество избирательно переходит из водной фазы в органическую, а в результате последующей реэкстракции – из органической фазы в водный раствор, чем достигается концентрирование раствора и очистка от примесей [4-9].

Для эффективного протекания процесса экстракции важным условием является подбор экстрагентов – органических веществ, образующих с извлекаемым металлом соединения, способные растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и другие. Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей, так как высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента. Экстрагенты весьма дороги и их регенерация – необходимая операция технологического процесса.

Как правило, дополнительно с экстрагентами применяются разбавители, которые большей своей частью химически не взаимодействуют с извлекаемым металлом, но существенно влияют на показатели экстракции (извлечение, избирательность и др.) [5].

Первостепенная задача разбавителя, используемого в процессах жидкостной экстракции, состоит в получении концентрации экстрагента в органической фазе нужного рабочего диапазона. Разбавители, используемые в процессе экстракции из растворов, представляют собой нефтяные дистилляты постоянной композиции. Они состоят из углеводородов, относящихся к классу алифатических, ароматических и нафтеновых соединений. Число молекул углерода в товарных разбавителях составляет обычно от  $C_{10}$  до  $C_{20}$ . Точка вспышки разбавителей, используемых для процесса экстракции, находится

обычно в пределах 75 – 110 °С. Практика работы предприятий показала, что для наиболее полной экстракции меди одним их эффективных сочетаний являются разбавитель Shellsol D90 (применяется при работе в закрытых помещениях или в процессах с относительно высокой температурой) и экстрагент LIX 984N (представляет собой смесь LIX 860N-I и LIX 84-1 в объемном соотношении 1:1). Как правило, объемное соотношение экстрагента и разбавителя 10-20 ÷ 80-90.

В России схема выщелачивание – экстракция – электроэкстракция применяется для получения меди. Применение этой технологии позволяет получить катодную медь высокого качества из окисленной руды без классических операций обогащения, однако одним из недостатков процесса является образование и накапливание большого объема стойкой межфазной взвеси при экстракции меди органическим экстрагентом. Эта взвесь, или «борода», препятствует эффективному проведению экстракции и уносит из процесса большое количество экстрагента и водного раствора [1,5,6].

Межфазная взвесь является нежелательным побочным продуктом экстракции и представляет собой стойкую студенистую суспензию, содержащую экстрагент и водный раствор. Ее консистенция может колебаться от густой желеобразной до твердой. «Межфазную взвесь» можно также взаимозаменяемо называть «третьей фазой, содержащей примеси», «дисперсией», «эмульсией, стабилизированной твердыми частицами» или «эмульгированной суспензией», которая включает небольшие или незначительные количества водного раствора и нерастворившегося твердого вещества в большом количестве органического экстрагирующего растворителя. [1, 7]. Жидкие фазы при экстракции (экстрагент и раствор) покрывают, «обволакивают» мелкие (шламистые) частицы и уходят из процесса, когда «бороду» откачивают из реактора [10].

На предприятии по получению меди по технологии SX-EW межфазную взвесь откачивают и отстаивают. Переработка бороды производится периодически, по мере ее накопления. Межфазную взвесь разбавляют кислым раствором для лучшего разделения фаз, перемешивают полученный раствор для разрушения эмульсии, фильтруют, дают отстояться, откачивают жидкие фазы и возвращают их в процесс на операцию экстракции. Оставшуюся взвесь, содержащую в своем объеме некоторое количество водного медесодержащего раствора и дорогостоящего экстрагента, складывают. Утилизация межфазной взвеси и доизвлечение из нее остатков экстрагента и медесодержащего раствора являются актуальной задачей технологического процесса.

## Образцы и методика эксперимента

Межфазная взвесь – это суспензия с темно-серой окраской, содержащая по массе 86–90 % экстрагента, 2–20 % медесодержащего раствора и 2–10 % твердых частиц [11] Внешний вид исходной межфазной взвеси приведен на рисунке 1.

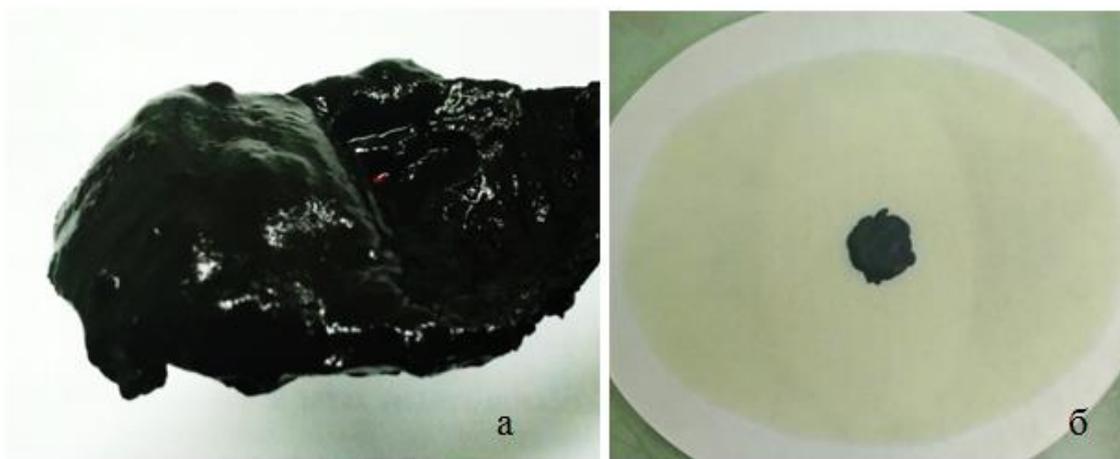


Рисунок 1 – Межфазная взвесь:

а – внешний вид; б – количество уносимого экстрагента

В связи с тем, что межфазная взвесь представляет собой смесь двух жидкостей и мельчайших твердых частиц, для ее разделения можно применить методы, используемые в настоящее время для разделения различных суспензий, такие как отстаивание; фильтрование; выпаривание с конденсированием; вторичная экстракция с другим растворителем; флотация; нагрев, кипячение и другие методы [12, 13].

Все вышеперечисленные методы не решают полностью проблему регенерации экстрагента и переработки «бороды» экстракции. Кроме того, простые методы переработки суспензий оказались весьма длительными и недостаточно эффективными: скорость осаждения минимальна, а фильтрация такой взвеси крайне затруднительна, так как поры фильтров быстро забиваются мелкими частицами. К тому же, все составляющие различаются по плотности (плотность экстрагента составляет  $0,9 \text{ г/см}^3$ , плотность межфазной взвеси –  $0,8 \text{ г/см}^3$ , а плотность медесодержащего раствора –  $1,2 \text{ г/см}^3$ ). Мелкие капли и мелкодисперсные твердые частицы не смешиваются и не могут распределиться в органическую или водную фазу, а остаются в виде взвеси, ухудшая характеристики процесса экстракции. Поэтому для переработки межфазной взвеси нами было выбрано центрифугирование – процесс разделения суспензий под действием центробежных сил. Такой метод переработки межфазной взвеси применяют в урановой промышленности [14, 15].

В качестве оборудования для испытаний использовали лабораторную центрифугу марки MPW-310, которая представляет собой вращающиеся с большой скоростью вокруг своей оси роторы цилиндрической формы со сплошными стенками. Максимальная скорость вращения ротора 15000 об/мин. В центрифуге имеется четыре штатива – вкладыша с четырьмя стеклянными пробирками объемом 40 см<sup>3</sup> в каждом штативе. Максимальный фактор разделения равен 48 g.

Исходный продукт (пробу межфазной взвеси) в двух пробирках загружали зеркально напротив друг друга в ротор центрифуги, и вместе они совершали вращательное движение. При этом возникающая центробежная сила прижимает продукт к стенкам ротора и происходит осаждение твердых частиц на стенки ротора и их уплотнение. При центрифугировании ускоряется процесс разделения за счет того, что центробежные силы больше силы тяжести в 100-1000 раз.

На первом этапе наших исследований провели серии испытаний, в результате которых установили оптимальные условия центрифугирования: 5 мин при 5000 об/мин или 10 мин при 4000 об/мин. При таких параметрах центрифугирования получили максимально возможное разделение суспензии на две фазы: органическую, содержащую экстрагент, и уплотненную твердую. Соотношение фаз в обоих случаях составило 43:57, что позволит сократить объем складирования межфазной взвеси и вернуть дорогостоящий экстрагент на операцию экстракции, но не позволяет выделить медесодержащий раствор в самостоятельную фазу.

Из среды межфазной взвеси дисперсные частицы выделяются медленно. Для ускорения этого процесса можно применить комбинацию методов переработки межфазной взвеси, например, введение в ее объем поверхностно-активных веществ и последующее центрифугирование. Было решено совместить с центрифугированием такие методы, как коагуляция и флокуляция. Вещества, образующие хлопья при флокуляции, могут быть легко удалены при помощи фильтрования или отстаивания [16-18].

На втором этапе для повышения эффективности центрифугирования предварительно в межфазную взвесь добавили поверхностно-активные вещества различных объемов и концентраций. Для серии испытаний приняли объем пробы межфазной взвеси, равный 50 см<sup>3</sup>. В качестве добавок использовали коагулянт POLYPACS-30 и флокулянты – полиакриламид АК-631 [19, 20]; магнафлок 338; праестол; ACCOFLOCA95; ACCOFLOCN100S. Эти реагенты были выбраны из-за их доступности и относительно невысокой стоимости. Они достаточно широко применяются на обогатительных фабриках при сгущении пульпы различного состава.

Перед проведением исследований коагулянты и флокулянты, представляющие собой порошкообразные материалы, растворяли в дистиллированной воде для получения растворов низкой концентрации (не более 1 %), так как высокая концентрация реагентов приводит к получению вязких растворов. Вязкие растворы сложно дозировать, эффективность их действия в суспензии невысока, что показали предварительные исследования. Полученные растворы флокулянтов и коагулянтов в необходимом количестве смешивали с заданным объемом межфазной взвеси, полученную смесь загружали в пробирки лабораторной центрифуги. На данном этапе необходимо было определить наиболее эффективный флокулянт или коагулянт. Критерием выбора обозначили количество выделившихся после центрифугирования жидких фаз – медесодержащего раствора и экстрагента.

Диапазон объемов добавок: 1–2 см<sup>3</sup>, диапазон концентраций ПАВ – 0,5–1%. Варьируемые параметры центрифугирования – продолжительность (5 или 10 мин) и скорость вращения ротора центрифуги (5 или 4 тыс. об/мин).

### Результаты и обсуждение

После центрифугирования с использованием добавок получили разделение межфазной взвеси на 3 фазы: органическая фаза (экстрагент) – уплотнённая твердая фаза – водный медесодержащий раствор. Таким образом, введение добавок позволило выделить третью фазу – медесодержащий раствор и сократить объем твердой фазы по сравнению с центрифугированием без добавок (рисунок 2).



Рисунок 2 – Распределение фаз после центрифугирования:  
1 – органическая фаза (экстрагент); 2 – уплотнённая твердая фаза;  
3 – водный медесодержащий раствор

Добавка 0,5 %-ного раствора полиакриламида или магнафлока в межфазную взвесь привело к выделению из взвеси медесодержащего раствора даже без применения центрифугирования. Этот раствор удалось отфильтровать от основного количества суспензии. При дальнейшем центрифугировании остатка суспензии нам вновь удалось добиться его разделения на три фазы, таким образом получив дополнительное количество медесодержащего раствора. Добавка 1 %-ного раствора разного объема POLYPACS-30 позволила без фильтрации получить три фазы после центрифугирования. Результаты балансовых опытов по центрифугированию приведены на рисунке 3.

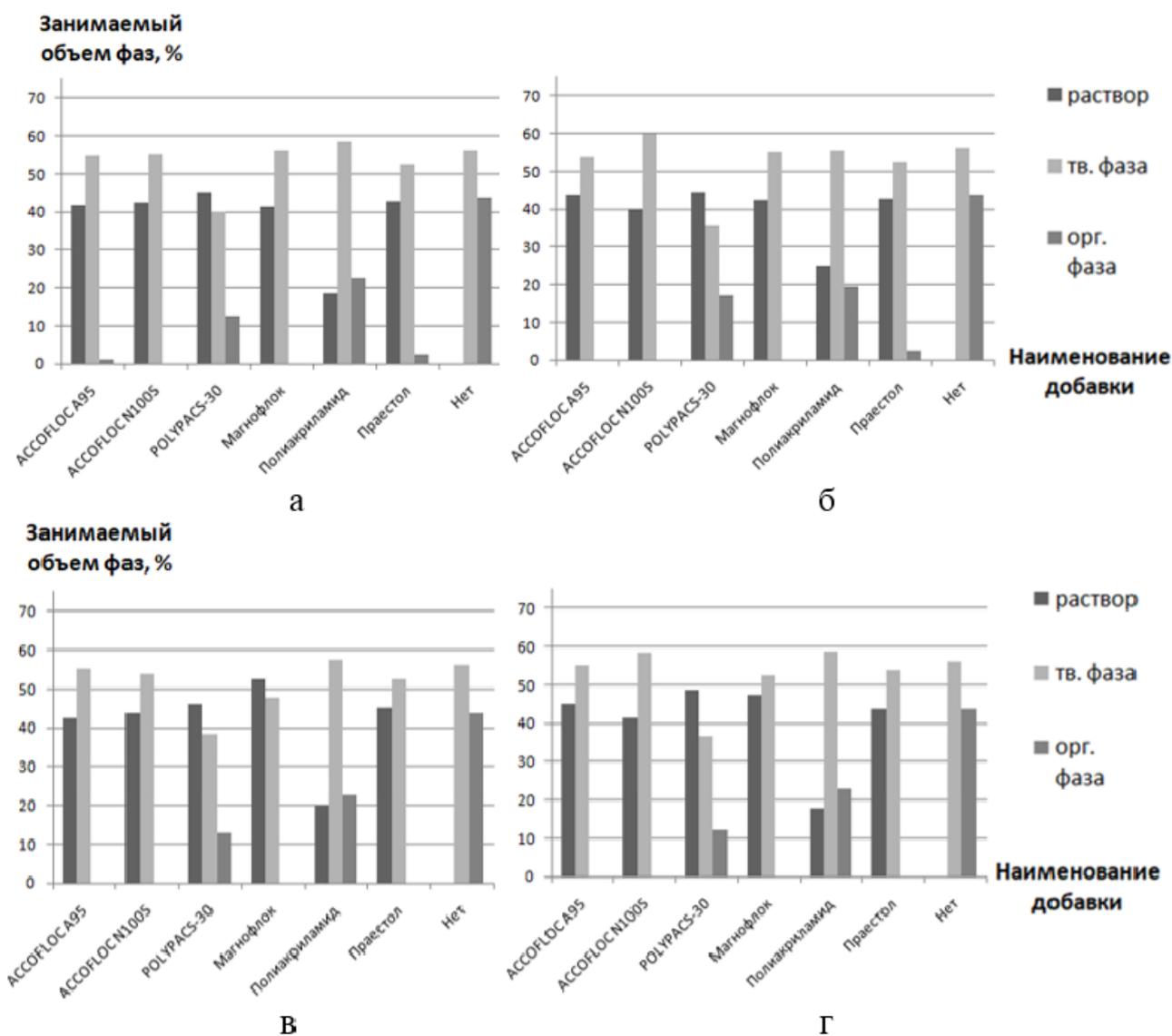


Рисунок 3 – Распределение фаз при 5 мин, 5000 об/мин  
 а – 0,5 %-ный раствор ПАВ,  $V=1\text{ см}^3$ ; б – 1 %-ный раствор  $V=1\text{ см}^3$ ;  
 в – 0,5 %-ный раствор  $V=2\text{ см}^3$ ; г – 1 %-ный раствор  $V=2\text{ см}^3$

## Заключение

Добавление коагулянта или флокулянта в объем межфазной взвеси несомненно влияет как на саму «бороду» (например, межфазная взвесь может приобрести свойство фильтруемости), так и на разделение фаз при последующем центрифугировании, так как в результате проведения этого процесса, в отличие от простого центрифугирования, в пробирке под действием центробежных сил происходит образование не двух, а трех фаз: верхней – органической (экстрагента), средней – уплотненной твердой фазы, и нижней – водного раствора, содержащего медь.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что полностью разрушить межфазную взвесь не удастся, но возможно существенно сократить ее объем. На основании проведенных исследований определили следующие основные критерии выбора технологической схемы переработки межфазной взвеси:

а) наименьший объем оставшейся уплотненной межфазной взвеси, направляемый на утилизацию;

б) наибольшее количество выделенных экстрагента и медесодержащего раствора, которое появится возможность вернуть в оборот на операцию экстракции.

Наибольший объем полученного медесодержащего раствора составил 53,49 % после добавки 2 см<sup>3</sup> 0,5 %-ного раствора магнафлока и последующем центрифугировании при 4000 об/мин в течение 10 мин.

Наибольший объем полученной органической фазы (экстрагента) составил 43,09 % в результате простого центрифугирования при 5000 об/мин в течение 5 мин. После применения 2 см<sup>3</sup> 0,5 %-ного раствора полиакриламида и последующем проведении центрифугирования при 4000 об/мин в течение 10 мин образовалось 30,86 % органической фазы, но также получили и медесодержащий раствор, объем которого составил 27,16 %.

Главным критерием, на наш взгляд, является минимальное количество переработанной уплотненной межфазной взвеси, которую необходимо будет утилизировать после выделения из нее полезных растворов. Наименьший объем уплотненной межфазной взвеси составил 35,8 % после добавки 1 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора POLYPACS-30 и центрифугирования при 5000 об/мин в течение 5 мин.

Таким образом, использование поверхностно-активных веществ в сочетании с центрифугированием для переработки межфазной взвеси является перспективным направлением, позволяющим решить проблемы возвращения в оборот ценных составляющих – дорогостоящего экстрагента и

медесодержащего раствора, а также сокращения количества межфазной взвеси, направляемой на утилизацию.

### ***Библиографический список***

1. Процессы и аппараты цветной металлургии / под ред. С. С. Набойченко. – Екатеринбург : УГТУ УПИ, 2005. – 700 с.
2. Алтушкин И. А. Практическая реализация механизма устойчивого развития в создании и становлении горно-металлургического холдинга медной отрасли России / И. А. Алтушкин, А. Е. Череповицын, Ю. А. Король. – Москва : Руда и Металлы, 2016. – 232 с.
3. Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов : материалы IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Иркутск, 24–25 апр. 2014 г. : сб. ст. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2014. – 295 с.
4. Марченко Н. В. Металлургия тяжелых цветных металлов : электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Красноярск : СФУ, 2009. – 394 с.
5. Меретуков М. А. Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии / М. А. Меретуков. – Москва : Металлургия, 1978. – 120 с.
6. Мартиросян В. А. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золото-медных сульфидных концентратов дробона методом экстракции / В. А. Мартиросян, Ю. О. Лисовская, М. Э. Сасунцян // Вестник ГИУА. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – № 1. – С. 1–6.
7. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – Москва : Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
8. Основы гидрометаллургических процессов : учеб. пособие / под ред. В. А. Луганов. – Алматы : КазНТУ, 2005. – 219 с.
9. Ритчи Г. М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Г. М. Ритчи, А. В. Эшбрук. – Москва : Металлургия, 1983. – 480 с.
10. Пат. № 2609112 Рос. Федерация, МПК С22В 3/00. Способы извлечения органического экстрагирующего растворителя из эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, образующихся в контурах гидрометаллургической экстракции растворителем : № 2014113430/12 : заявл. 30.08.2012 : опубл. 30.01.2017 / Содерстром М. Д., Секстон К. ; патентообладатель Сайтек Текнолоджи Корп. – 4 с.
11. Разделение суспензий в химической промышленности / Т. А. Малиновская, И. А. Кобринский, О. С. Кирсанов. – Москва : Химия, 1983. – 264 с.
12. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии : учеб. для вузов / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1987. – 496 с.

13. Процессы и аппараты химической технологии / под ред. А. Н. Плановский. – Москва : Госхимиздат, 1962. – 847 с.
14. Применение высших спиртов для снижения образования эмульсии в процессах экстракции урана из серноокислых сред / Х. Д. Мырзакулова, Т. В. Разуваева, М. У. Умбеткулова [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень : науч.-техн. журн. – 2009. – № 15 (12). – С. 387–391.
15. Тураев Н. С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. – Москва : ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
16. Кардашев Г. А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г. А. Кардашев. – Москва : Химия, 1990. – 208 с.
17. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / под ред. С. В. Гетманцев. – Москва : АСВ, 2008. – 271 с.
18. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – Москва : Недра, 1983. – 288 с.
19. Громов В. Ф. Полиакриламид. Успехи химии / В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский. – Москва : Химия, 1979. – 67 с.
20. Савицкая М. Н. Полиакриламид / М. Н. Савицкая, Ю. Д. Холодова. – Киев : Техніка, 1969. – 188 с.