Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 542. 61

РОЛЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РУД

И. Н. Пискунов

Одной из важнейших задач обогатителей и металлургов является изыскание более совершенных методов комплексного использования полиметаллических руд: свинцово-медно-цинковых и медно-цинковых, содержащих, кроме основных металлов Cu, Pb, Zn, ряд других металлов-спутников — Au, Ag, V, Cd, Se, Te, Sn, Tl, Ge, In, Ni, Co, As, Sb, Hg и др.

Стоимость заключенных в рудах основных металлов, включая благородные, составляет часто не более 50—70% от стоимости всех металлов в рудах [Абдеев, 1963; Козлов, 1962].

Обычные методы обогащения большинства полиметаллических руд не обеспечивают получения богатых и чистых селективных концентратов при достаточно высоком извлечении соответствующих одноименных металлов. Извлечение свинца в свинцовый концентрат составляет 75—88%, цинка в цинковый концентрат 78—85%, меди в медный концентрат 68—78%.

В ряде случаев в результате обогащения полиметаллических руд получают только свинцово-медные концентраты, со значительным количеством цинка, причем содержание цинка в свинцово-медных концентратах достигает 11—13 и меди 4% и выше [Козлов, 1962; Абдеев, 1963]. Медные концентраты также часто содержат много цинка и свинца. Переработка таких концентратов на металлургических предприятиях связана с большими потерями металлов и рядом неполадок в рудных и последующих переделах.

Известно, например, что одновременное присутствие в свинцовых концентратах значительных количеств цинка и меди усложняет процесс шахтной плавки свинцового агломерата, а также процесс рафинирования чернового свинца. Высокое содержание цинка в медных концентратах отрицательно сказывается на процессе отражательной плавки концентратов. Получение достаточно чистых концентратов связано с повышенным выходом промпродуктов, переработка которых должна осуществляться иным методом.

В этом случае главной задачей обогатительных процессов будет получение чистых медных, чистых свинцовых и чистых цинковых концентратов и бедных металлами хвостов, переработка которых может быть успешно осуществлена существующими методами.

К полиметаллическим следует относить также некоторые железные магнетитовые руды, содержащие в виде включений кобальтоносный пирит

и сульфидные минералы цветных металлов. Эти руды являются сырьевой базой для производства чугуна и стали. Ценность железа в этих рудах достигает в ряде случаев лишь 50% стоимости всех ценных составляющих руды. Комплексное использование таких руд путем магнитного их обогащения с последующей селективной флотацией хвостов магнитной сепарации позволяет получить цветные металлы, использовать серу для производства серной кислоты и получить дополнительно высококачественное сырье для доменного производства.

Это положение подтверждается результатами исследований процессов комплексного использования руды одного из крупных железорудных месторождений СССР Применением различных методов обжига или процессов хлоридовозгонки металлов при высоких температурах, а также применением автоклавных процессов можно перевести ценные металлы, присутствующие в концентратах флотации или промежуточных продуктах, в водорастворимые соединения. Однако последующая гидрометаллургическая переработка полученных продуктов обжига дает часто бедные и сложные по составу растворы, переработка которых обычными методами затруднительна и неэкономична.

Селективное выделение металлов из сложных по составу растворов обычно связано с большим расходом реагентов, необходимостью осуществления процессов сгущения, фильтрации и промывки получаемых осадков. Иногда для более полного разделения металлов осадки, полученные при первом выделении металлов из растворов, вновь подвергают растворению и вторичному осаждению, повторяя все ранее осуществленные операции. При этом некоторая часть ценных металлов теряется с отвальными кеками, составляя иногда значительную долю от содержания их в исходном сырье. Все это ограничивает область применения гидрометаллургических процессов, как известно, весьма эффективных при переработке многих видов сырья, обеспечивающих комплексное его использование.

Наиболее перспективна переработка таких растворов с применением экстракционных процессов или процессов ионного обмена. Эти процессы эффективны как при комплексном использовании железных руд, так и при переработке промпродуктов, получаемых в результате обогащения полиметаллических свинцово-медно-цинковых или медно-цинковых руд.

Экстракционные процессы и процессы ионного обмена устраняют многие трудности, возникающие при переработке сложных по составу растворов. В настоящей статье рассматриваются только экстракционные процессы. Сущность процесса в том, что присутствующие в сложном по составу растворе ценные металлы в известных условиях могут быть селективно выделены при помощи органических веществ, ограниченно растворимых в воде и составляющих самостоятельную фазу с четко выраженной поверхностью раздела.

В эту органическую фазу ценные металлы переходят либо в виде нормальных солей органических реагентов, либо в виде комплексных соединений. При этом можно создать такие условия, при которых в органическую фазу может переходить только часть присутствующих в водной фазе металлов. Оставшиеся в водной фазе металлы выделяются уже при новых условиях, обеспечивающих экстракцию либо в такую же, что и в первом случае, органическую фазу, либо в другую, с отличными от первой свойствами. Экстрагированные металлы могут быть вновь переведены в водную фазу при помощи неорганических растворителей. При низкой концентрации ценных металлов в растворах для сокращения объема перерабатываемых растворов целесообразно в качестве начальной стадии ввести операцию коллективной экстракции металлов. Водная фаза при этом является отвальной, а из органической фазы путем избирательной реэкстракции можно

осуществить раздельное выделение металлов в конечные водные фазы. Одновременно происходит регенерация экстрагента, который может быть использован для переработки новой порции растворов.

В результате процессов экстракции и реэкстракции получают однокомпонентные по содержанию ценных металлов растворы высокой концентрации, переработка которых не представляет затруднений и может быть осуществлена либо путем электролиза с нерастворимыми анодами, либо путем осаждения ценного металла в виде нерастворимого соединения. Водная фаза после выделения из нее ценных металлов может быть направлена в канализацию либо в оборот для выщелачивания новых порций исходного сырья.

Примером успешной экстракции для извлечения ценных металлов из растворов могут служить исследования Ленинградского горного института по переработке бедных и сложных по составу ниобиевых концентратов, полученных при обогащении руд одного из месторождений СССР. Руды эти плохо обогащаются вследствие тонкого прорастания пирохлора с минералами пустой породы. Концентраты получаются бедные по содержанию $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ (от 2,9 до 22%). Переработка таких концентратов обычными методами (сульфатизацией, хлорированием, сплавлением с NaOH и др.) не дала положительных результатов. Концентраты были предварительно обработаны 20%-ным раствором HCl при комнатной температуре с целью выделения из них некоторых примесей, а затем остатки дополнительно обработаны крепкими растворами HF ($t = 60 \div 70°$ C).

В раствор вместе с ниобием переходил тантал, обычный спутник ниобия в рудах, титан и другие металлы. Выделение ниобия и тантала связано с большим расходом осадителя (NH_4OH) и загрязнением осадка титаном и другими примесями. Во избежание этого был использован трибутилфосфат $(C_4H_9)_3\,PO_4$ [Pittuck , Freitag, Lord, 1958].

В результате разработана схема доводки ниобиевых концентратов. Как видно на рис. 1, из сложного по составу раствора в органическую фазу (экстракт) переходят главным образом ниобий и тантал, образующие гидрофобные соединения с трибутилфосфатом. Реэкстракция осуществляется 1%-ным HF, при этом полностью регенерируется трибутилфосфат. Из полученной водной фазы ниобий и тантал выделяются в виде гидроокисей при помощи NH_4OH, содержание в которых $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ в конечном продукте достигает 88%. Суммарное извлечение этих металлов в обогащенный продукт составило 92—96% от содержания их в исходном концентрате.

Раздельное выделение металлов из растворов можно успешно осуществить также при помощи жирных или нафтеновых кислот [Гиндин и др., 1959; Fletcher, Wilson, Bull, 1961]. В таком случае экстракция металлов из водной фазы в органическую протекает по схеме

$$2HR_{орг} + Me^{2+}_{вод} \rightleftarrows MeR_{2орг} + 2H^{+}_{вод},$$

где R — анион жирной или нафтеновой кислот.

Как следует из уравнения, уменьшение концентрации ионов H^+ способствует экстракции, сдвигая равновесие вправо.

При наличии в водном растворе нескольких металлов выделение их может происходить последовательно в зависимости от значения pH раствора.

Реэкстракция металлов из органической фазы легко осуществляется растворами минеральных кислот (HCl, H_2SO_4).

Исследованиями Ленинградского горного института установлена возможность успешного экстрагирования металлов из сложных по составу растворов. При использовании в качестве экстрагента раствора нафтеновой кислоты в керосине суммарное извлечение металлов в органическую фазу

составляет 98—99%. Последующей реэкстракцией металлов удается в несколько раз повысить концентрацию их в конечных водных растворах при суммарном извлечении ценных металлов 95—97% от содержания в исходном растворе. Реэкстракция металлов из органической фазы возможна с раздельным выделением их в водную фазу. Операции раздельного выделения металлов можно осуществить достаточно эффективно и другими методами, так как концентрация металлов в конечных растворах, полученных после переработки коллективной органической фазы, достигает высоких значений.

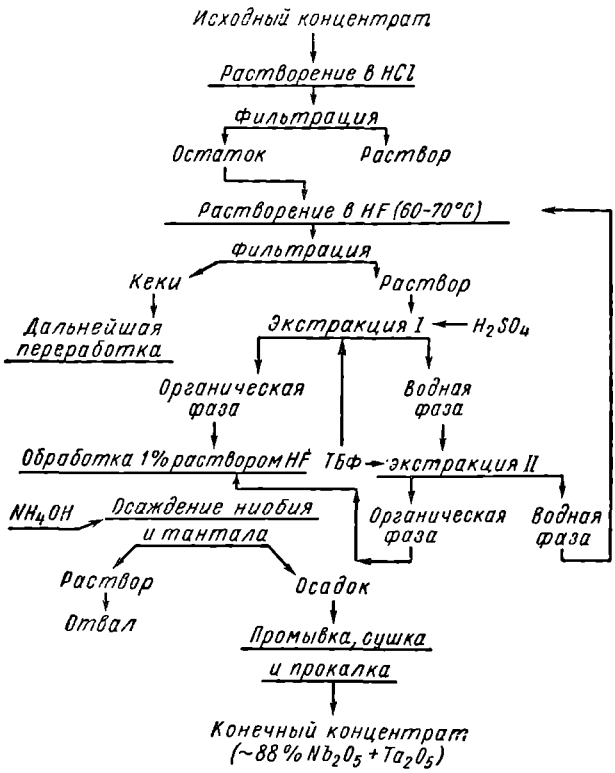


Рис. 1. Схема обработки бедных ниобиевых концентратов.

При переработке бедных и сложных по составу растворов экстракционным методом решающее влияние на технико-экономические показатели оказывает объем растворов, подлежащих переработке. Существующие аппараты (вибрационные колонны, экстракторы ящичного типа и др.) в связи с незначительной разницей удельных весов разделяемых фаз имеют низкую удельную производительность.

Применение экстракторов роторного типа с центробежным разделением фаз позволяет достигнуть производительности, в несколько десятков раз превышающей получаемую на существующих типах аппаратов. Роторный смесительно-отстойный экстрактор с центробежным разделением фаз, разработанный Ленинградским технологическим институтом и проверенный в полупромышленном масштабе Ленинградским горным институтом совместно с институтом ВНИИЦветмет, является наиболее производительным и высокоэффективным экстракционным аппаратом из существующих в настоящее время. Это достигается за счет использования для интенсификации процесса смешения механической мешалки с большим числом оборотов, а для интенсификации процесса разделения — поля центробежных сил, что позволяет во много раз увеличить эффективность разделения фаз (рис. 2).

Экстракторы могут быть соединены в единую систему с различным числом ступеней. Движение жидкостей осуществляется по принципу противотока. Каждая ступень состоит из смесительной камеры с вертикальными перегородками или диффузором, мешалки, отстойной камеры и перекачивающего устройства. Легкая и тяжелая фазы поступают в смесительную камеру через подводящие патрубки, расположенные в низу корпуса экстрактора. В результате всасывающего действия шнекового устройства смесь фаз поступает в отстойный ротор, где под действием центробежной

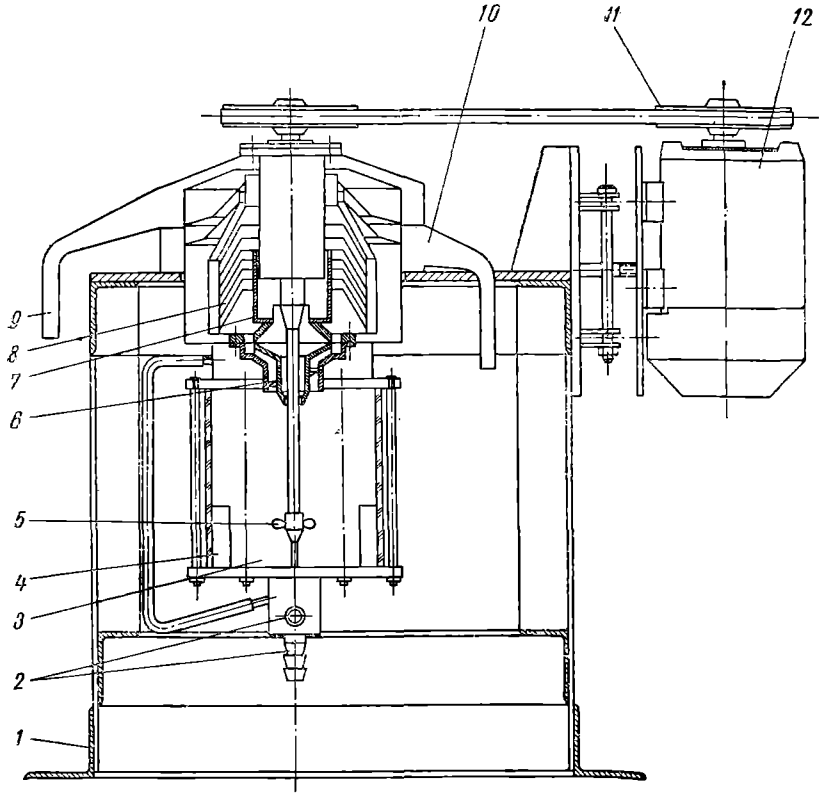


Рис. 2. Экстрактор роторного типа с центробежным разделением фаз:

1 — рама; *2* — питающий штуцер; *3* — камера смешения; *4* — отражательные перегородки; *5* — мешалка; *6* — перекачивающее устройство; *7* — стакан; *8* — ротор; *9, 10* — кольцевой приемник со штуцером соответственно для легкой и тяжелой фаз; *11* — шкив; *12* — электродвигатель.

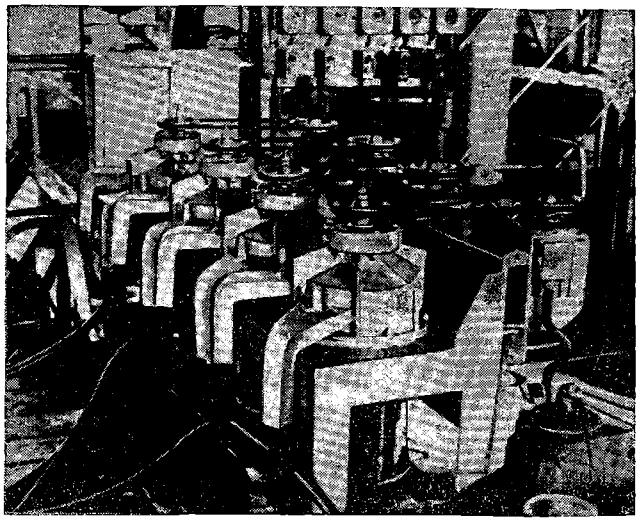


Рис. 3. Полупромышленная установка экстракторов роторного типа на опытном заводе ВНИИЦветмета.

силы происходит полное разделение фаз. Тяжелая фаза собирается на периферии ротора и при движении вверх переливается в кольцевой приемник, а оттуда — в смесительную камеру следующей ступени. Легкая фаза собирается в центральной части ротора, откуда выбрасывается в приемник и дальше в смесительную камеру предыдущей ступени по ходу тяжелой фазы.

Испытания полупромышленной экстракционной установки (рис. 3) экстрактора, состоящего из четырех экстракторов роторного типа, соединенных последовательно, на опытном заводе ВНИИЦветмета подтвердили более высокую удельную производительность по сравнению с существующими типами экстракторов и полноту протекающих в них процессов.

ЛИТЕРАТУРА

Абдеев М. А. и др. Комплексное использование свинцово-цинковых руд. Металлургиздат, 1963.

Гиндин Л. М. и др. Экстракционное извлечение металлов кислородсодержащими органическими растворителями. В сб. работ по извлечению металлов из норильских полиметаллических руд. Норильск, 1959.

Козлов Г. В. Обогащение руд Гайского месторождения. Цветные металлы, № 11, 1962.

Fletcher A. W. Wilson J. C. Bull. Inst. Min. Met., № 652, Trans. 70, 355, 1961.

Pittuck A. D., Freitag C. A., Lord T. V. Canad. Min. and Met. bull. IV, vol. 51, № 552, 1958.