

СТРАТЕГИИ ЗА МИНИМИЗИРАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ТРИВАЛЕНТНОТО ЖЕЛЯЗО (Fe III) ВЪРХУ МЕДНИТЕ ЙОНООБМЕННИ И ТЕЧНИ ЕКСТРАКЦИОННИ ПРОЦЕСИ

Тодор Ангелов, Ирена Григорова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700; irena_mt@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Комбинацията от процесите излужване, йонообмен, течна екстракция и електролиза може да бъде прилагана за третиране на различни видове набогатени излужващи разтвори. Независимо дали тези разтвори са получени от първични или вторични материали и дали излужването е табанно, кулово или агитационно, крайния продукт винаги е медни катоди с високо качество. Йонообменните процеси - сорбция и течна екстракция - не само подобряват качеството на набогатения излужващ разтвор, превръщайки го в богат електролит, достатъчно чист за процеса на електролиза, но и действат като високо-ефективна „бариера“ за различните замърсители. Подобреното управление на тривалентното желязо (Fe III) позволява на хидрометалургичните заводи, прилагащи комбинацията от процесите излужване, йонообмен, течна екстракция и електролиза да работят стабилно дори и при третиране на набогатени излужващи разтвори със сравнително високо съдържание на желязо. Настоящата работа очертава основните механизми за третиране на симптомите и редуциране на първичните ефекти на тривалентното желязо (Fe III), както и основните стратегии за минимизиране влиянието му върху основните технологични операции.

OPERATIONAL STRATEGIES OF MINIMIZING IRON (III) EFFECTS ON COPPER ION EXCHANGE AND SOLVENT EXTRACTION OPERATIONS

Todor Angelov, Irena Grigорова

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; irena_mt@abv.bg

ABSTRACT. The combined process using leaching, ion exchange, solvent extraction and electrowinning are highly flexible dealing with a broad range of pregnant leach solutions. No matter if those solutions are produced from primary or secondary raw materials via dump leaching, heap leaching or agitation leaching, the result is always high-purity copper cathode product. The ion exchange processes- sorption and solvent extraction - not only upgrading the pregnant leach solution, converting it into a loaded electrolyte sufficiently rich and pure for electrowinning, but also act as a very effective barrier for impurities. Improved Iron (III) management in plant design allows hydrometallurgical plants using the combined process with leaching, ion exchange, solvent extraction and electrowinning to operate stably with relatively high iron content in the pregnant leach solutions. This paper outlines the base mechanisms for the treatment of symptoms and reduction of primary effects as well as the iron (III) minimizing strategies for the main process operations.

Въведение

В повечето окисни медни находища желязото се среща под формата на оксиди, сулфати, сулфиди и силикатни минерали, които лесно реагират с излужващия разтвор. В зависимост от относителното разпределение на тези минерали, в излужващия разтвор се появяват фери (Fe³⁺) или феро (Fe²⁺) йони, които водят до промяна - повишаване или понижаване на окислително-редукционния потенциал Eh на разтвора.

Съдържанието на желязо в медните порфирни руди обикновено е между 2 и 6 %. В не-окисните находища желязото най-често е разпределено в следните минерали – сулфиди (пирит, халкопирит, борнит и др.), окиси (магнетит), силикати (биотит, амфибол, актинолит, хлорит, и монтморилонит) при излужването на които в излужващия разтвор се освобождават феро (Fe²⁺) йони, по-голямата част от които вследствие на аерацията се окисляват до фери-йони (Fe³⁺).

Типа на реакциите с участието на желязо и общото влияние на тези реакции върху химията на излужващия разтвор са представени по-долу:

- Влияние на окислително-редукционния потенциал (Eh): Eh зависи от съотношението Fe³⁺/Fe²⁺ в излужващия разтвор:



$$Eh = E^0 + 1.36 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

- Влияние на наличието на фери – йони: разтварянето на медните сулфиди зависи от фери-йоните в излужващия разтвор, тъй като те действат като окислителен агент (Таблица 1).

Комбиниранията L/IX/SX/EW процес, разработен от компания Ионтех Инженеринг и съчетаващ процесите на излужване, йонообмен, течна екстракция и електролиза е изключително гъвкав и може да бъде използван за третиране на набогатени излужващи разтвори с различен състав (Jergensen, 1999).

Таблица 1.

Химия на излужването на медните сулфидни материали

Минерал	Cu, %	Химия на излужването
Халкозин	80	$Cu_2S + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+} + CuS$ $CuS + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+} + S^0$
Ковелин	66,5	$CuS + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+} + S^0$
Дигенит	78,1	$Cu_9S_5 + 4Fe^{3+} = 4Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + 5CuS$ (CuS ще се излужва като ковелин)
Халкопирит	34,6	$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} = Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0$ $CuFeS_2 + 4Fe^{3+} + 2H_2O + O_2 = Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + H_2SO_4$
Пирит	0	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$
Елем. сяра	0	$S^0 + Fe^{3+} + 4H_2O = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H$

Йонообменните процеси (сорбция и течна екстракция) са селективни към медните йони, но въпреки това при тях е налице предизвикателството - тривалентно желязо (Fe^{3+}), което както беше казано по-горе, се появява в разтвора при процеса на излужване на медните руди.

Тривалентното желязо (Fe^{3+}) оказва пряко и косвено влияние, както върху работата на йонообменните процеси (сорбция и течна екстракция), така и върху тази на електролизата. Тези влияния от своя страна генерират допълнителни ефекти, които могат много бързо да доведат до значително понижение в ефективността на процесите.

Настоящата работа очертава някои стратегии за минимизиране на влиянието на тривалентното желязо върху процесните операции, както и основните механизми за отделянето му от йонообменните реагенти.

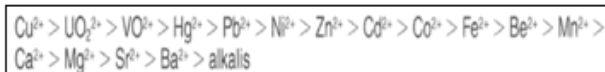
Влияние на тривалентното желязо (Fe^{3+}) върху процеса на сорбция

Сорбционното извличане от набогатените излужващи разтвори е основна технологична операция от комбинация L/IX/SX/EW процес за получаване на катодна мед. За тази цел могат да се използват различен тип йонообменни смоли (силнокисели или слабокисели катионити с различни функционални групи) от сернокисели разтвори с ниско съдържание на примеси (Harland, 1994). Те обаче не притежават необходимата селективност по отношение на медния катион. За тази цел е създадено ново направление в синтеза на йонообменни смоли – реагенти с функционални групи способни избирателно да сорбират комплексирал метал.

Сорбционните свойства на йонообменната смола се определят от способността на разнополярните (аминни и диацетатни) функционални групи да образуват с металните йони комплекси с различна устойчивост.

Характерна химическа особеност на медния йон е

неговата склонност към образуването на здрав комплекс с мономерни аминокиселини. Благодарение на това в реда на селективност, медта заема първо място от двувалентните метални йони (Фиг. 1), което е гаранция за относително висока селективност:



Фиг. 1. Ред на селективност за двувалентните метални йони

Също така от теорията и практиката на йонния обмен е известно, че селективността е в линейна зависимост от заряда на даден катион. В този случай преобладаващо влияние върху селективността, оказва електростатичното взаимодействие, което расте с увеличаване на йонния заряд. Казаното, обуславя конкурентната сорбция на тривалентното желязо Fe^{3+} , което обаче води до някои негативни ефекти, посочени по-долу.

Понижаване на работния капацитет на йонообменната смола

Както беше споменато, йонообменната смола е селективна и към Fe^{3+} , като същото се акумулира в нея по време на всеки цикъл на набогатяване с мед, а това води до значително понижение на работния й капацитет.

В зависимост от съдържанието на тривалентно желязо в излужващите разтвори, работния капацитет на йонообменната смола може се понижи с до 40%.

При лабораторните тестове със свежа смола с разтвор съдържащ Fe^{3+} и Cu^{2+} беше установено натоварване на смолата с приблизително равни количества мед и тривалентно желязо. За това свидетелства и зеленикавия цвят на набогатената смола (той е комбинация от жълтия цвят на Fe^{3+} и синия на Cu^{2+}) (Фиг. 2)



Фиг. 2. Смола, набогатена с мед и тривалентно желязо (вляво) и само с мед (вдясно)

«Късо съединяване» и увеличени загуби на налягане през слоя йонообменна смола

Когато разтвореното тривалентно желязо Fe^{3+} се окисли се образува филм от железен хидроксид $Fe(OH)_3$, който се отлага върху външната страна на зрънцата смола. Този филм блокира равномерното разпределение на

разтворите през слоя смола. С течение на времето, между покритите с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ зрънца смола се формират канали и тъй като разтворите избират пътя на най-малкото съпротивление се получава т.нар. късо съединяване. В този случай активната площ на слоя смола се намалява, загубите на налягане се увеличават и процесът на сорбция е изключително неефективен.

Разрушаване на йонообменната смола

В някои случаи тривалентно желязо Fe^{3+} може да доведе до разрушаване на смолата чрез утаяване под формата $\text{Fe}(\text{OH})_3$, както и да действа като катализатор за окислението и от кислорода. В такъв случай процеса на сорбция трябва да бъде спряен и смолата да се смени с нова.

Влияние на тривалентното желязо (Fe^{3+}) върху процесите на течна екстракция и електролиза

Физичният или химичния трансфер на желязо от набогатените излужващи разтвори към електролита резултира в рязко намаление на капацитета на органичната фаза, понижаване на ефективността по ток (ефективността по ток се понижава до изключително неприемливи нива, когато желязото в електролизата надвишава 2 g/l) и необходимост от по-големи bleed потоци със свързаните с тях разходи (Cupertino et al., 1999).

Само тривалентното желязо Fe^{3+} се екстрахира химически, а неговия принос към общия пренос на желязо зависи от следните фактори:

- Характеристика на течна-екстракционния реагент-екстрактанта;
- Концентрация на екстрактанта;
- Съдържание на мед и рН на набогатения излужващ разтвор;
- О/А Съотношение в смесителите (съотношение на органичната към водната фаза);
- Конфигурация на течна - екстракционната верига.

По-горе беше споменато, че трансфера на желязо от набогатените излужващи разтвори към електролизата може да се осъществи по два начина – чрез физичен и химичен трансфер.

Физичен трансфер

- Чрез водното увличане от набогатения излужващ разтвор в натоварената органика;
- Пренос на „брада“ (твърдо – органично - водна фаза, образуваща се при процеса на течна екстракция и дължаща се най-вече на суспендирани частици от излужването,) съдържаща водна фаза от екстракцията (процеса на набогатяване на екстрактанта с мед) към реекстракцията (процеса на отделяне на медта от екстрактанта с помощта на разтвор на сярна киселина).

Химичен трансфер

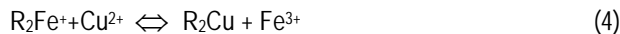
Химичния пренос на желязо е реален, но сложен и все още не разбран достатъчно добре феномен. Fe^{2+} не се екстрахира от течна-екстракционните реагенти-

екстрактантите, но Fe^{3+} се екстрахира и то по същия механизъм, както Cu :

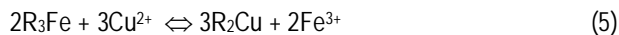


където: RH – органична фаза
 R_2Fe^+ - органично-железен комплекс

Екстракцията е относително бърза, а изместването на желязото от мед следва уравнението :



или



където: R_2Fe^+ и R_3Fe - органично-железни комплекси
 R_2Cu - органично-меден комплекс

Може да се каже, че екстракцията на желязо от медни излужващи разтвори с помощта на течна-екстракционните екстракти се управлява от:

1. рН - по-високото рН фаворизира екстракцията на желязото;
2. Максималното медно натоварване на органиката - по-високото медно натоварване възпрепятства натрупването с желязо.

Замърсяване с желязо

Желязото в производствената органична фаза може да доведе до ситуация при която, ако тя напусне постоянното си местоположение за няколко дни, става трудна за реекстрахиране. Това може би се дължи на образуването на третични комплекси на оксимите (активната част на течна-екстракционните реагенти) с тривалентно Fe^{3+} . След като вече има три оксима свързани с желязото, на протона е физически трудно да се доближи до оксимната група и да "съблече" Fe . Реакцията тук е :



където: R_2Fe^+ и R_3Fe - органично-железни комплекси.

Влияние на набогатените излужващи разтвори върху химичния пренос на желязо

- Набогатените излужващи разтвори може да съдържат аниони, като например Cl^- , които подсилват преноса на желязо.
- Набогатените излужващи разтвори може да съдържат органични замърсители, като хумати и сулфонати, които се установяват в органичната фаза и екстрахират желязото.

Влияние на органичните деградационни продукти върху химичния пренос на желязо

- Бактериалното окисление на разтворителя може да доведе до образуването на карбоксилатни съединения, които могат да трансферират желязото.

Стратегии за минимизиране на влиянието на тривалентното желязо върху процесите сорбция и течна екстракция

Основни механизми за отделянето му от йонообменните реагенти

В световната практика са известни няколко метода за отстраняване на Fe^{3+} от набогатените излужващи разтвори, в случаите, когато то е пречещ елемент за дадена технологична операция. Тези методи са:

- Неутрализация на киселите разтвори до определена стойност на pH, при която Fe^{3+} се утаяват под формата на основен хидроксид. Този метод обаче е оправдан от икономическа и технологична гледна точка само когато концентрацията на Fe^{3+} в разтворите е от порядъка на g/l и процеса се провежда при даден температурен режим.

- Редукция на Fe^{3+} до Fe^{2+} с използването на химични редуктори. Като такъв най-подходящ е Na_2SO_3 , но той освен редукция на Fe^{3+} ще редуцира и Cu^{2+} до Cu^+ . Това ще промени и параметрите на сорбция/екстракция на медта.

- Редукция на Fe^{3+} до Fe^{2+} с пропускане на продуктивните разтвори през колони, запълнени с медни или железни зрънца.

- Сорбция на Fe^{3+} . Чрез избор на подходящ сорбент може да се постигне селективност при минимални загуби на медта.

Всички тези методи обаче са не са достатъчно ефективни, свързани са с големи допълнителни разходи и значителни загуби на мед, а и елиминират почти напълно тривалентното желязо Fe^{3+} , което е от особено значение за окислението и разтварянето на сулфидните медни минерали и затова присъствието му в излужващите разтвори е наложително.

Правилно проектираните и работещи при оптимални условия процеси на сорбция и течна екстракция, които са част от комбинирания L/IX/SX/EW процес, предлагат високоефективни стратегии за минимизиране влиянието на тривалентното желязо, както и механизми за отделянето му от йонообменните реагенти - йонообменна смола и органична фаза.

Сорбция

Стратегии за минимизиране на влиянието на тривалентното желязо върху процеса

- Промяната на посоката на подаване на хранващите разтвори в режима на набогатяване (Iontix процес) позволява максимално използване на капацитета на йонообменната смола и изключително висока селективност при извличане на медта пред тривалентното желязо.

- Работата с максимално висок специфичен дебит на разтворите (16-20 BV/h) не позволява на тривалентното

желязо да се сорбира от смолата, тъй като то е с по-бавни сорбционни кинетики от тези на медта.

- Промяната на посоката на подаване на хранващите разтвори в режима на набогатяване (Iontix процес), (Tsekov et al., 2011) подобрява характеристиките на потоците, минимизира загуби на налягане и „късото съединяване“ през слоя смола.

- Подаването на разтворите във възходящ поток подпомага отделянето на суспендираните твърди частици и евентуално филма от железен хидроксид ($Fe(OH)_3$), който се отлага в слоя смола.

- Регенерацията с оптимални концентрации на сярна киселина не позволява на евентуално сорбираното желязо (което е в минимално количество) да премине в регенерата и оттам към следващите етапи на процеса.

Механизми за отделянето на тривалентното желязо от смолата

За отделяне на евентуално сорбираното тривалентно желязо и възстановяване на работния капацитет на смолата се използват механизмите, представени по-долу:

- Дълбока регенерация - регенерация на смолата с много висока концентрация на сярна киселина в регенерационните разтвори - 18-20% и изпращане на получения регенерат обратно към процеса на излужване.

- Периодично на кисване на смолата - смолата във всяка йонообменна колона се кисне в продължение на 1-2 часа в разтвор на сярна киселина с концентрация 18-20%, след което се промива с чиста вода

Течна екстракция

Стратегии за минимизиране на влиянието на тривалентното желязо върху процеса

Преноса на желязо от хранващите разтвори към процеса на електролиза може да бъде химичен и физичен, като по-значителна част е физичния пренос.

Минимизиране на физичния пренос:

- Използване на немодифицирани екстрактанти с ниска склонност към увличания - LIX-84 - I, LIX 984N, LIX 973N и др.

- Поддържане на органичната фаза в добро състояние, чрез периодична обработка с глина (5-15 g.глина/l. органична фаза).

- Работа при оптимални периферни скорости на импелерите (250 – 300 m/min) и сравнително ниски специфични дебита в утаителите (3,5-4,5 m³/m²/h).

- Работа с адекватна дебелина на органичната фаза в утаителите (200-250 mm), което редуцира пространствена и скорост до оптималните нива от 4-5 cm/s.

- Използване на Picket fence прегради и коалесцери в утаителите, с цел поддържане на спокоен поток и намаляване на увличането.

- Регулярно изваждане на „брадата“ от техно-екстракционната система.

Минимизиране на химичния пренос

- Работа при максимално натоварване на органичната фаза: 92-95%.

- Работа с оптимална концентрация на екстрактант в органичната фаза: при работа с по-високи концентрации на екстрактант се екстрахира и тривалентно желязо.
- Поддържане на рН на захранващите разтвори, достатъчно ниско, че да отговаря на медния трансфер - рН 1,8.
- Обработване на органичната фаза с глина (бентонит или монтморилонит) с цел отстраняване на замърсителите, които я натоварват с желязо.

Механизми за отделянето на тривалентното желязо от органичната фаза

Дори и в добре проектирани течно-екстракционни заводи, работещи с органична фаза с добри физични свойства е възможен прекомерен пренос на желязо. Решението в такива случаи е в използването на някой от механизмите описани по-долу:

- Инсталирането на пречистващо/измиващо стъпало за натоварената органична фаза: пречистващото/измиващото стъпало отстранява увлечените Fe и Cl.

Ако рН на промивните води е по-ниско от това на водната фаза в първото екстракционно стъпало, а пък медното съдържание е по-високо от това на водната фаза в него, то тогава може да се наблюдава известно реекстрахиране на Fe, чрез киселина или изместването му от медта. Възможно е така да се установят медните и киселинните нива на промивните води, че фактически да няма реекстрахиране на мед в пречистващото стъпало. Обикновено концентрациите на мед и сярна киселина са следните: Cu = 1,0 - 3,5 g/l и H₂SO₄ = 5 - 10 g/l.

- Супер-реекстракция: осъществява се чрез вземане на малък поток от вече реекстрахирана органична фаза и изпращането ѝ в отделно реекстракционно стъпало, където контактува с воден разтвор с високо съдържание на сярна киселина 220-230 g/l. Супер-реекстракцията отделя екстрахираното тривалентно желязо и възстановява пълния екстракционен капацитет на органичната фаза.

Заклучение

Селективността към медта пред големия брой други метали, представени в набогатените излужващи разтвори е основата за ефективно протичане на процеса на течна екстракция с цел получаване на медни катоди с високо качество LME Grade A с помощта на процеса на електролиза.

Основния замърсител в медните набогатени излужващи разтвори е тривалентното желязо и то е толкова широко разпространено, че винаги трябва да се има в предвид. Всъщност много често концентрацията на желязо в набогатените излужващи разтвори е по-висока от тази на медта.

Хидрометалургичните заводи, прилагащи технологичния подход комбиниращ процесите излужване, йонообмен, течна екстракция и електролиза работят стабилно дори и при третиране на набогатени излужващи разтвори съдържащи високи концентрации на тривалентно желязо, тъй като предлагат голям брой стратегии за минимизиране на влиянието на Fe³⁺ върху йонообменните процеси, както и някои високоефективни механизми за отделянето му от основните реагенти.

Литература

- Jergensen, V. G. 1999. Copper Leaching, *Solvent Extraction and Electrowinning Technology*, SME, 296.
- Harland, C. E. 1994. *Ion Exchange: Theory and Practice*, 2nd Edition, 289.
- Cupertino, D. C., Charlton, M. H., Buttar, D., Swart, R. M., Maes, C. J. 1999. A study of copper/iron separation in modern solvent extraction plants, *In Proceeding of Cobre 99 Conference*, 9.
- Tsekov, V., Savov, G., Angelov, T., Nishkov, I. 2011. Development and applications of Iontech ion exchange (Iontix) process, *In: Proceeding of WMC*, 5.