

ТЕЧНОФАЗНА ЕКСТРАКЦИЯ НА МЕД ОТ РАЗТВОРИ, ПОЛУЧЕНИ ПРИ ПРАБОТВАНЕ НА ПОЛИМЕТАЛНИ КОНКРЕЦИИ

Петър Илиев¹, Владислава Стефанова², Бисерка Лучева³

¹Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София, E-mail: pkiliev@gmail.com

^{2,3}Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София

РЕЗЮМЕ. Алтернативен суровинен източник на мед, никел и кобалт са дълбоководните полиметални манганови конкреции (ПМК). При комбинираните пиро-хидрометалургични схеми за преработване на ПМК от областта Clairon Clipperton на Тихия океан, цветните метали бяха концентрирани в междинен продукт – FeCuNiCoMn сплав. След окислителното автоклавно разтваряне на сплавта в сярно-кисели разтвори е получен продуктивен разтвор, съдържащ в g/l: 5.83 Cu, 0.05 Fe, 6.38 Ni, 0.66 Co, 2.63 Mn и 20.5 H₂SO₄. В настоящето изследване са представени експериментални резултати за извличане на медта от разтвора чрез течнофазна екстракция с хелатообразуващ екстрагент LIX84I в разределител керосин. Изследвано е влиянието на основните параметри на екстракция на медта в присъствието на други метални йони: pH на разтвора (1.5÷3); концентрация на LIX84I (12÷24 об.%); отношение на водната (V_B) към органичната (V_O) фаза (1:0.2÷1:5) върху степента на екстракция на медта. Оценена е селективната способност на екстрагента. Въз основа на експерименталните данни са определени оптималните параметри на тристепенна противотокова екстракция на медта от разтвора: pH - 2.25; концентрация на LIX84I в разределител керосин – 18 об.%; отношение на V_B: V_O = 1:1 и време на контактиране на фазите – 3 мин. Степента на екстракция на медта е 98.80%.

Ключови думи: Полиметални конкреции, комплексна сплав, мед, екстракция, LIX84I.

COPPER SOLVENT EXTRACTION FROM SOLUTIONS OBTAINED DURING POLYMETALLIC MANGANESE NODULES PROCESSING

Peter Iliev¹, Vladislava Stefanova², Biserka Lucheva³

¹ University of Chemical Technologies and Metallurgy, 1756 Sofia, e-mail: pkiliev@gmail.com

^{2,3} University of Chemical Technologies and Metallurgy, 1756 Sofia

ABSTRACT. Alternative raw material source for copper, nickel and cobalt are the polymetallic manganese nodules (PMN). At combined pyro-hydrometallurgical schemes for processing PMN from Clairon Clipperton fracture zone of the Pacific Ocean, non-ferrous metals are concentrated into an intermediate product – FeCuNiCoMn alloy. After oxidative autoclave dissolution of the alloy in dilute sulfuric acid solutions productive solution containing, in g/l: 5.83 Cu, 0.05 Fe, 6.38 Ni, 0.66 Co, 2.63 Mn and 20.5 H₂SO₄ was obtained. In the present study experimental results for copper extraction from the solution by means of solvent extraction with chelating extractant LIX84I in kerosene diluents are presented. The influence of the main parameters of copper extraction in the presence of other metals ions: solution pH (1.5÷3); concentration of LIX84I in kerosene (12÷24 v/v %); aqueous (V_{aq}) to organic (V_{org}) phase ratio (1:0.2 to 1:5), on degree of copper extraction was determined. The selective capacity of the extractant was assessed. On the basis of experimental data the optimal parameters of three-stage countercurrent copper extraction from the solution was determined: solution pH - 2.25; LIX84I concentration in kerosene thinner - 18 v/v %, phase ratio (V_{aq}) : (V_{org}) = 1:1; and phase contact time – 3 min. The copper extraction degree is 98.80 %.

Key words: polymetallic nodules, complex alloy, copper, extraction, LIX84I

Въведение

Нарастващото потребление на цветни метали и бързото изчерпване на континенталните руди доведе до необходимостта от разработване на алтернативни метални източници. Такъв източник са световните океани, които съдържат милиони тонове мед, никел и кобалт под формата на полиметални манганови конкреции (Rona 2003). Усилията на изследователите, през последните три десетилетия са насочени към разработване на хидрометалургични (Anand et al., 1988; Madhuchanda et al., 2003; Partenov et al., 2004) и комбинирани пиро-хидрометалургични схеми (Tetsuyoshi et al., 1995; Zequan et al., 1996) за добив на мед, никел, кобалт и манган от ПМК.

При комбинирани пиро-хидрометалургични схеми ПМК първоначално се подлагат на редукиционно топене, при което цветните метали се концентрират в FeCuNiCoMn сплав, а основното количество манган остава в шлаката. Получената сплав се характеризира с високо съдържание на Fe (>65%), в сравнение с това на медта и никела (12-13%) и особено това на кобалта (~1%). В предишни наши изследвания (Stefanova et al., 2004; Stefanova et al., 2009) са разработени няколко технологични варианта на разтваряне на сплавта. В един от вариантите, след окислително автоклавно разтваряне на сплавта в сярна киселина беше получен продуктивен разтвор съдържащ в g/l: 5.83 Cu, 0.05 Fe, 6.38 Ni, 0.66 Co, 2.63 Mn и 20.5 H₂SO₄.

За селективно извличане на медта от подобни разтвори през последните години най-често се прилага

процесът на течнофазна екстракция с органични екстрагенти (Robinson et al., 2000). Установено е, че някои екстрагенти притежават висока селективна способност по отношение на медта, което дава възможност за комбиниране на метода с процеса на електроекстракция. Екстракцията на мед най-често се извършва с органични киселини от вида на оксиосимите (алдооксими и кетооксими) с търговско наименование LIX (LIX84, LIX973N, LIX63, LIX64, LIX84I и др.), които се характеризират с висока селективност по отношение на Cu^{2+} в присъствие на йоните на Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др. метали (Dresinger, 2006; Moats and Free 2007; Monhemius, 1994).

Целта на настоящето изследване е експериментално изследване на течнофазна селективна екстракция на мед от многокомпонентен сяроокисел разтвор, получен след сяроокисело автоклавно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав с органичен екстрагент LIX84I в разтворител керосин.

Експерименти

Експериментите по течнофазна екстракция на медта са проведени с продуктивен разтвор, получен след окислително високотемпературно автоклавно разтваряне на CuFeNiCoMn сплав (фракция -0,125 mm) с химичен състав в мас. %: 65.95 Fe, 12.81 Ni, 12.10 Cu, 5.33 Mn, 1.33 Co, 1.07 C, 0.93 P и 0.48 др. Условието на разтваряне на сплавта и получените резултати са представени в Таблица 1.

Таблица 1.

Условия на автоклавно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав и химичен състав на получените продукти

Условия на разтваряне	Продукти на разтварянето	Елемент	-
4.8 об. % H_2SO_4 T – 403 K P_{O_2} – 0.35 MPa Тв.: Теч. = 1:20 τ = 4 ч.	Разтвор, g/l	Fe	0.05
		Cu	5.83
		Ni	6.38
		Co	0.66
		Mn	2.63
		H_2SO_4	20.5
	Утайка, %	Fe	37.5
		Cu	0.22
		Ni	0.02
		Co	0.003
		Mn	0.03
		H_2SO_4	-

При автоклавното разтваряне на комплексната сплав в разтвора преминават над 98 % от медта, никела, кобалта и мангана, като едновременно с това протича и хидролизното му почистване от желязо.

Като екстрагент е използван LIX84I, който представлява производна на хидрооксимиите (Davenport et al., 2002). Опитите са проведени в стъклени делителни фунии с обем 100 ml. Смесването на водната и органичната фаза се осъществява на принципа на преобръщането с помощта на ротационна машина, със скорост на въртене 35 min^{-1} . Органични екстракционни системи с определен състав са

подготвяни предварително чрез добавяне на хелатообразуващ екстрагент в разредител керосин.

След достигане на екстракционното равновесие (15-30 s), от водната фаза са взети проби на определяне концентрацията на Cu, Ni, Co и Mn по метода на атомна абсорбциония анализ със спектрофотометър Perkin-Elmer 5000.

Изследвано е влиянието на следните параметри: pH на разтвора, продължителност на контакта между водната и органичната фази (τ), концентрация на екстрагента в органичната фаза (C_{LIX84I}), отношение на обемите между водната и органичната фази ($V_{\text{в}}:V_{\text{орг}}$) върху степента на екстракция (E^{Cu}) и коефициента на разделяне (D^{Cu}) на медта.

Резултати и дискусия

Селективна екстракция на мед с LIX84I

Влияние на pH върху показателите на екстракция

Според (Меретуков, 1978) процесът на екстракция на мед с LIX-овете протича в много тесен интервал на $\text{pH} = 2 \div 2.5$. За проверка на този параметър е проведена серия опити при различни стойности на $\text{pH} = 1.5; 2; 2.5; 3$ и постоянни други параметри: $C_{\text{LIX84I}} = 18 \text{ об.}\%$; $V_{\text{в}}:V_{\text{орг}} = 1:1$; $\tau = 2 \text{ min}$.

Поради високата концентрация на сярна киселина в изследвания разтвор (Табл. 1) за достигане на дадена стойност на pH е проведена неутрализацията на разтвора с варно мляко. Влиянието на pH на разтвора върху коефициента на разделяне и степента на екстракцията са дадени в Таблица 2.

Таблица 2.

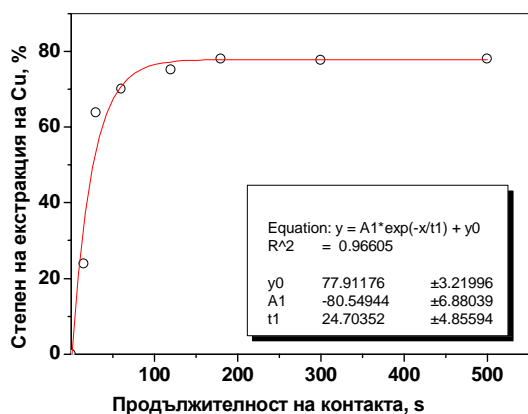
Влияние на pH върху степента на екстракция на мед с LIX84I

№	pH	$C_{\text{Cu в}}$, g/l	$C_{\text{Cu орг}}$, g/l	D^{Cu}	E^{Cu} , %
1	1.5	5.83	Не протича екстракция		
2	2	1.69	4.14	2.45	71.01
3	2.25	0.96	4.87	5.07	83.53
4	2.5	0.79	5.04	6.38	86.45
5	2.75	0.76	5.07	6.67	86.96
6	3.0	0.74	5.09	6.88	87.31

Тъй като с увеличаване на pH над 2.5, D^{Cu} и E^{Cu} нарастват незначително от 6.38 до 6.88 и от 86.45 до 87.31, останалите експерименти са проведени при начално $\text{pH} = 2.5$.

Влияние на τ върху показателите на екстракция

Времето, необходимо за достигане на равновесие между йоните на медта във водната и органичната фази е изследвано в интервала от 30 до 500 s при следните постоянни параметри: $\text{pH} = 2.5$, концентрацията на мед в разтвора ($C_{\text{в}}^{\text{Cu}}$) - 5.83 g/l, $C_{\text{LIX84I}} = 18 \text{ об.}\%$ и $V_{\text{в}}:V_{\text{орг}} = 1:1$. Получените експериментални резултати са представени графично на Фиг.1.



Фиг. 1. Влияние на продължителността на контакта между водната и органичната фази върху E_{Cu} при $C_{Cu_в} = 5.38$ g/l

Получената експоненциална зависимост показва, че времето необходимо за постигане на равновесие е ~200 s. Тази висока скорост на екстракция на медта е от съществено значение за технологичното осъществяване на процеса в непрекъснатия вариант.

Влияние на C_{LIX84I} и $V_в:V_{орг}$ върху показателите на екстракция

В Таблица 3 са обобщени експерименталните резултати относно влиянието на началната концентрация на LIX84I (от 12 до 24 об. %) в разтворител керосин и $V_в:V_{орг}$ (от 1:0.2 до 1:5) върху D_{Cu} и E_{Cu} . Опитите са проведени при pH = 2.5 и $\tau = 180$ s.

Таблица 3. Влияние на C_{LIX84I} и $V_в:V_{орг}$ върху екстракционните показатели на медта

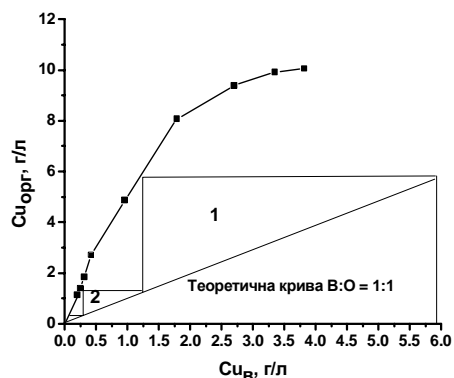
pH	$V_в:V_{орг}$	Lix об. %	$Cu_{раф}$ g/l	$Cu_{орг}$ g/l	D_{Cu}	E_{Cu} %
2.25	1:1	12	1.13	4.70	4.16	80.61
2.25	1:1	18	0.96	4.87	5.07	83.53
2.25	2:1	18	1.79	8.08	4.51	69.29
2.25	3:1	18	2.70	9.39	3.47	53.68
2.25	4:1	18	3.35	9.92	2.96	42.54
2.25	5:1	18	3.82	10.05	2.63	34.47
2.25	1:2	18	0.42	2.71	6.45	92.96
2.25	1:3	18	0.31	1.84	5.93	94.68
2.25	1:4	18	0.23	1.40	6.61	96.05
2.25	1:5	18	0.18	1.13	5.65	96.91
2.25	1:1	24	0.60	5.23	8.71	89.71

Очевидно е, че с увеличаване както концентрация на екстрагента, така и обема на органичната фаза екстракционните показатели на медта се повишават.

Опитът на заводите, използващи течнофазна екстракция за извличане на мед от бедни разтвори (2-3 g/l), показва обаче, че по-целесъобразно е да се работи с по-ниска концентрация на LIX и отношение $V_в:V_{орг}$, поради влошаване на условията за разделяне на водната от органичната фази и високата цена на екстрагента. На практика се провежда дву- или тристепенна екстракция (Dresinger et al., 2003).

Изотерма на екстракция на медта

За да се определи теоретичния брой на степените на екстракция и възможността за набогатяване на органичната фаза с мед е построена изотермата на екстракция на медта с помощта на диаграмата на McCabe-Thiele (Фиг.2). Екстракцията е провеждана с 18 об. % разтвор на LIX84I в разредител керосин при различни отношения $V_в:V_{орг}$ (от 1:0.2 до 1:5).



Фиг. 2. McCabe-Thiele диаграма за екстракция на медта с 18 об. % LIX84I в разредител керосин

От диаграмата се вижда, че след двустепенна екстракция с LIX84I и отношение $V_в:V_{орг} = 1$ в рафината остава 0.1 g/l Cu. В органичната фаза преминават в g/l: 0.01 Fe, 0.15 Ni, 0.07 Co, 0.03 Mn.

Изследване на противотокова екстракция на медта

Въз основа на McCabe-Thiele диаграмата е проведена двустепенна противотокова екстракция на медта при $V_в:V_{орг} = 1$ с използване на 18 об. % LIX84I в разредител керосин. Получените резултати са представени в Таблица 4.

Таблица 4. Анализ на входящите и изходящите потоци по време на двустепенна противотокова екстракция на мед с 18 % LIX84I в разредител керосин

Фаза	pH	Cu, g/l	E_{Cu} , %
Изходен разтвор	2.5	5.83	
Органична фаза	-	-	-
Рафинат след I-ва степен на екстракция	1.3	0.96	83.5
Рафинат след II-ра степен на екстракция	1.0	0.128	97.8
Заредена органична фаза	-	5.70	-

Анализът на резултатите показва, че след втората степен на екстракция степента на екстракция на медта е 97.8%.

Реекстракция на медта от заредената органична фаза

Влияние на концентрацията на H_2SO_4 и $V_K:V_{орг}$ върху степента на реекстракция

За провеждане на експериментите по реекстракция на медта е използвана органична фаза (500 ml), съдържаща 5.70 g/l мед. Опитите са проведени с разтвор на H_2SO_4 с концентрация: 180, 200 и 220 g/l, при различни отношения на обемите на киселината и органичната фаза ($V_K:V_{орг}$). Условието на провеждане на опитите и получената степен на реекстракция (RE^{Cu}) са дадени в Таблица 5.

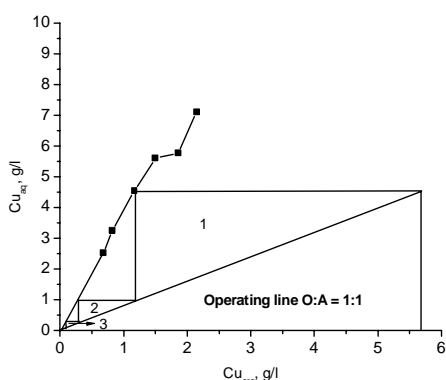
Таблица 5.

Влияние на концентрацията на сярна киселина и $V_K:V_{орг}$ върху степента на реекстракцията

$V_K:V_{орг}$	Равновесна концентрация на медта		H_2SO_4 g/l	RE^{Cu} %
	H_2SO_4 , g/l	О.Ф. g/l		
-				
1:1	4.65	1.05	220	81.57
1:1	4.56	1.14	200	80.00
1:1	4.47	1.23	180	78.42
1.5:1	3.25	0.82	180	85.61
2:1	2.51	0.68	180	88.07
1:1.33	5.60	1.5	180	73.68
1:1.5	5.76	1.86	180	67.36
1:2	7.10	2.15	180	62.28

От таблицата следва, че с увеличаване на концентрацията на сярна киселина от 180 до 220 g/l, RE^{Cu} нараства с 3.15 %. Максималната степен на реекстракция на медта (88.07%), при еднократно контактиране на фазите, е постигната при $V_K:V_{орг} = 2:1$, но концентрацията на медта в получения реекстракт е най-ниска (2.51 g/l). Очевидно е, че за извличане на медта от заредената органична фаза е необходимо няколкократно провеждане на процеса на реекстракция.

За определяне на необходимия брой степени на реекстракция е построена изотермата на реекстракция с помощта на диаграмата на McCabe-Thiele при $V_K:V_{орг} = 1:1$ и разтвор с концентрация 180 g/l H_2SO_4 (Фиг. 3).



Фиг. 3. McCabe-Thiele диаграма за реекстракция на медта с 180 g/l H_2SO_4

От построената изотерма на реекстракция се вижда, че след тристепенна реекстракция в органичната фаза остава около 0.2 g/l мед.

Изследване на противотокова реекстракция на медта с меден електролит

В заводите, прилагащи метода на течнофазна екстракция процесът на реекстракция се провежда с отработен електролит съдържащ от 150 до 185 g/l сярна киселина и от 30 до 41.5 g/l Cu (Davenport et al., 2002). В случая беше проведена тристепенна противотокова екстракция на медта с електролит, съдържащ 180 g/l H_2SO_4 и 35 g/l Cu при отношение на $V_K:V_{орг} = 1:1.5$. Получените резултати са представени в табл. 6.

Таблица 6.

Анализ на входящите и изходящите потоци по време на тристепенна противотокова реекстракция на медта

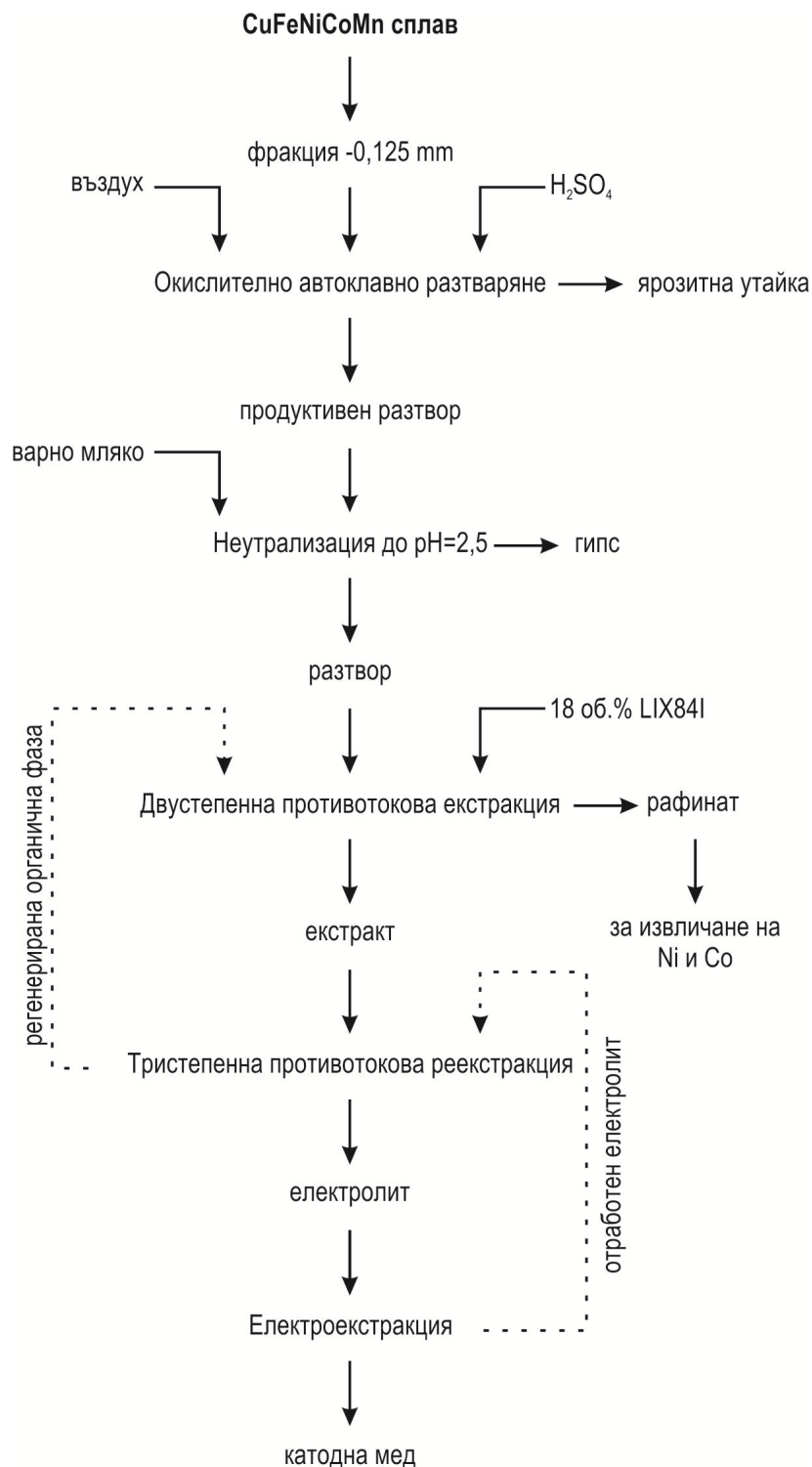
Фаза	H_2SO_4	Cu, g/l	E^{Cu} , %
Отработен електролит	180	35.0	-
Органична фаза	-	5.70	-
Реекстракт след I-ва степен на реекстракция	0.9	1.86	67.36
Реекстракт след II-ра степен на реекстракция	1.1	1.28	77.54
Реекстракт след III-та степен на реекстракция	1.3	0.61	89.29
Зареден електролит	168	42.63	-

Постигнатата степен на реекстракция след трикратно контактиране на фазите е 89.29 %. Подобна ниска степен на реекстракция е докладвана при работа с LIX84 и LIX64N (Ritcey and Ashbrook, 1979). В органичната фаза остава 0.61 g/l мед. Зареденият електролит съдържа 42.63 g/l Cu и 168 g/l H_2SO_4 и може директно да се подлага на електроекстракция.

Въз основа на проведеното експериментално изследване е предложена технологична схема на процеса на селективна противотокова екстракция на медта от сярникисел разтвор получен след окислително автоклавно разтваряне на комплексна сплав (фиг. 4).

Заклучение

Въз основа на проведеното експериментално изследване са определени оптималните технологични параметри на екстракция на мед от многокомпонентен разтвор със състав в g/l: 5.83 Cu, 0.05 Fe, 6.38 Ni, 0.66 Co, 2.63 Mn и 20.5 g/l H_2SO_4 с органичен екстрагент LIX841 в разтворител керосин. Разтворът беше получен след окислително автоклавно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав. Максимална степен на извличане на медта (97.8%) беше постигната след двустепенна, противотокова екстракция при следните параметри: pH на разтвора = 2.5; $S_{LIX841} = 18$ об. % $V_B:V_{орг} = 1:1$; $T = 298$ K и време на контактиране на фазите – 120s. Неутрализацията на разтвора до pH = 2.5 се провеждаше с варно мляко. Съдържанието на примеси в получения гипс в мас.% е следното: 0.05 Fe, 0.04 Cu, 0.03 Ni, 0.04 Mn и следи от Co.



Фиг. 4. Технологична схема за селективно извличане на медта чрез противотокова течнофазна екстракция с LIX841 в разтворител керосин

Тристепенната реекстракция на заредената органична фаза съдържаща 5.7 g/l Cu, е проведена с оборотен електролит със състав: 35 g/l Cu и 180 g/l H₂SO₄ при отношение $V_k:V_{орг} = 1:1.5$. Достигната степен на реекстракция на медта е 89.29%. В регенерираната органична фаза остава 0.6 g/l Cu.

Получения зареден електролит съдържа 42.63 g/l Cu и 168 g/l H₂SO₄, той може да се използва за получаване на мед със стандартна чистота чрез електроекстракция.

Благодарности

Авторите изразяват своята благодарност на фонд Научни изследвания при Министерството на Образованието, Младешта и науката за финансовата помощ при разработване на проект НН 3-11.

Литература

Anand, S., Das, S.C., Das, R.P., Jena, P.K., 1988. Leaching of manganese nodules in ammoniacal medium using ferrous sulphate as reductant, *Met. Trans. B.*, 19B, 331-335.

- Davenport, W.G., M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, 2002. Extractive Metallurgy of Copper, *Elsevier Science Ltd.*, Oxford, p. 310.
- Dresinger, D., 2006. Copper Leaching from Primary Sulphides: Options for Biological and Chemical Extraction of Copper, *Hydrometallurgy*, 83, 10-20.
- Dresinger, D.B., J.D.T.Steyl, K.C.Sole, J.Gnoinski, P. Dempsey, 2003. Hydrometallurgy of Copper in: *Proc. of the Copper 2003-Cobre 2003*, (Eds J.E. Dutrizak, C.G.Clement), Santiago, 1,VI, 223-238.
- Madhuchanda, M., Devi, N.B., Rath, P.C., Rao, K.S., Paramguru, R.K., 2003. Leaching of manganese nodules in hydrochloric acid in presense of sphalerite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 42, 1, 49-60.
- Меретуков, М. А., 1978. "Процессы Жидкостной Экстракции и Ионообменной Сорбции в Цветной Металлургии", М., *Металлургия*, 121 с., (in Russian).
- Moats, M., M. Free, 2007. A Bright Future for Copper Electrowinning, *JOM*, 59, 10, 34-36.
- Monhemius, A. J., 1994. Recent Advances in the Use of Solvent Extraction in Hydrometallurgy, *Bull. Chem. Tech. Mac.*, 13, 2, 7-12.
- Partenov, D., Stefanova, V., Avramov, A., Chimbulev, M., 2004. Hydrometallurgical processing of polymetallic nodules of the Pacific Ocean, *Tzetrnaya Metallurgia*, 2, 17-23, (in Russian).
- Ritcey, G.M., A.W. "Ashbrook, 1980. Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy, *Hydrometallurgy*, 5, 2-3, 292-293.
- Robinson, T., J. Jemkins, S. Rasmussen, 2003. Copper electrorefining and Electrowinning in: *Proc. of the Copper 2003-Cobre 2003*, (Eds J.E. Dutrizak, C.G. Clement) Santiago, 1, IV, 421.
- Rona, P.A. 2003. Resources of the sea floor. – *Science.*, 299, 673-674.
- Stefanova, V., P. Iliev, A. Avramov, 2004. Dissolution Studies on Polymetallic Alloy, *J. Univ. Chem. Technol. Met.*, 39, 4, 459-464.
- Stefanova, V., P. Iliev, B. Stefanov, A. Avramov, 2009. Selective Dissolution of FeCuNiCoMn Alloy Obtained after Pyrometallurgical Processing of Polymetallic Nodules, In: *OMS, The Eighth ISOPE Ocean Mining (& Gas Hydrates) Symposium*, Chennai, 20-24.
- Tetsuyoshi, K., M. Imamura, J. Takahashi, N. Tanaka, T. Nishizawa, 1995. Recovering Iron, Manganese, Copper, Cobalt and High-purity Nickel from Sea Nodules, *JOM*, 40-43.
- Zequan, H., X. Duan, Z. Xiang, 1996. The Rusting Technology for Alloy Obtained by Smelting Ocean Polymetallic Nodules, *Min. Met. Eng.*, 16, 4, 40-56.

Препоръчана за публикуване от Редакционен съвет