

RECOVERY OF TECHNICAL-GRADE MINERAL ACIDS FROM COPPER-NICKEL PROCESS SOLUTIONS

A.V. Tyuremnov, E.K. Kopkova, P.B. Gromov, E.A. Shchelokova

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KolSC RAS

Findings on mineral acid (HCl , H_2SO_4) recovery from process solutions by using high-molecular aliphatic spirits as extragents are reported.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. Тюремнов, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, sklokin@chemy.kolasc.net.ru

В современных гидрометаллургических технологиях при переработке полиметаллических руд в качестве растворителей часто используют минеральные кислоты, которые обеспечивают эффективное вскрытие минералов с последующей переработкой образующихся технологических растворов. В частности применение на вскрытии соляной и серной кислот позволяет комплексно использовать практически все составляющие сырья и получать конечные продукты различного качества. При этом образуются промежуточные и отработанные кислотные стоки, из которых необходимо извлекать кислоты для повторного их использования в цикле производства, как с целью уменьшения экологического вреда, так и для повышения экономики производства. Как показывает мировая практика, одним из наиболее эффективных и высокопроизводительных способов выделения кислот из растворов может являться жидкостная экстракция с использованием органических реагентов, например, нейтральных кислородсодержащих спиртов или аминов. Кроме того, экстракционные методы позволяют очищать полученные кислоты от сопутствующих примесей и получать качественные конечные продукты. В виду низких энергозатрат, простоты экстракционного оборудования и его обслуживания экстракционные процессы весьма привлекательны для практического промышленного использования.

В Институте химии Кольского научного центра РАН проведены физико-химические исследования и разработана экстракционная технологии регенерации серной кислоты из отработанных медно-никелевых электролитов АО «Комбинат Североникель» ОАО «КГМК» (г. Мончегорск), а также показана принципиальная возможность экстракционного выделения соляной кислоты из растворов с высоким солевым фоном. Проведено систематическое изучение физико-химических и экстракционных свойств кислородсодержащих экстрагентов, относящихся к классу высокомолекулярных алифатических спиртов с различной длиной и строением углеводородного радикала ROH ($R = \text{C}_5\text{—C}_8$). Показано, что алифатические спирты обладают оптимальными экстракционными характеристиками (доступность, невысокая стоимость, низкая плотность, вязкость и растворимость в водно-солевых растворах, высокая температура вспышки) и являются перспективными экстрагентами для выделения минеральных кислот.

Изотермы экстракции изученных кислот алифатическими спиртами имеет вогнутую форму с областью оптимальной экстракции 500-800 г/л для серной кислоты и 100-200 г/л для соляной (Рис.1). Изучение химизма экстракции кислот спиртами методами ИК- и ПМР-спектроскопии показало, что экстракция протекает по гидратно-сольватному механизму с переходом в органическую фазу гидратированных сольватов переменного состава: $m\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, $p\text{ROH} \cdot q\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Значения сольватных чисел (m , p) зависят от длины углеводородного радикала спирта и возрастают с ее уменьшением. Гидратные числа (n , q) взаимосвязаны с содержанием «свободной воды» в растворе и определяются концентрацией электролита в водной фазе.

Вогнутая форма изотерм экстракции кислот спиртами предполагает легко протекающую реэкстракцию с незначительным расходом реэкстрагента и получением концентрированных реэкстрактов: при соотношении объемов органической и водной фаз $V_o:V_v=8:1$ необходимо всего 3 ступени реэкстракции для полного извлечения кислот из органической фазы. При этом из насыщенной органической фазы может быть, например, получен раствор, содержащий 480-500 г/л серной кислоты, который пригоден для непосредственного использования в производстве для технических целей.

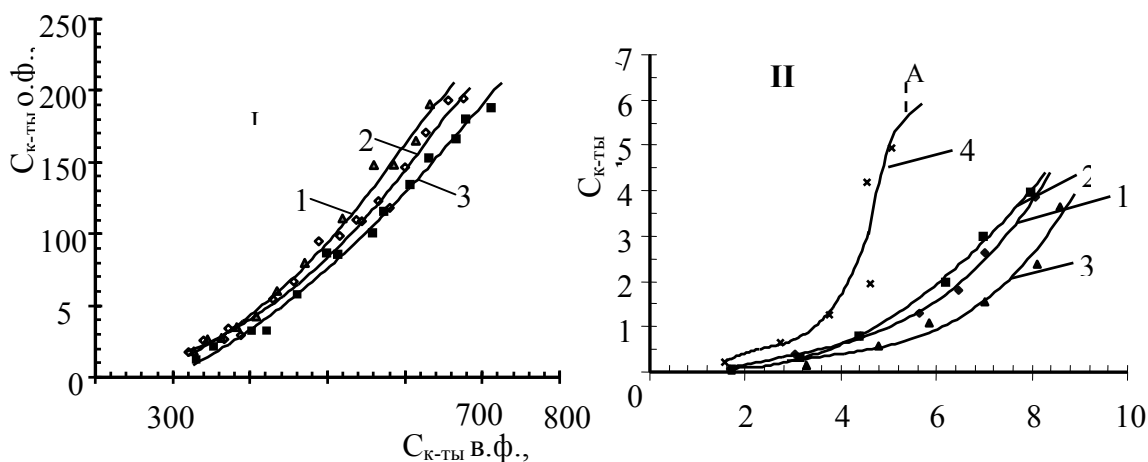


Рис. 1. Изотермы экстракции серной (I) и соляной (II) кислот алифатическими спиртами: 1- н-октанол; 2 – октанол-2; 3 – изо-октанол; 4 – пентанол (А – граница полной смешиваемости фаз)

Установлено, что регенерированные кислоты отвечают необходимым требованиям для их повторного использования в технологическом цикле, либо в других процессах. При использовании операции промывки экстрактов перед реэкстракцией возможно получение кислот улучшенного качества по содержанию примесных элементов. Разработана методика определения рабочих параметров процесса регенерации кислот (необходимое число ступеней и соотношения водной и органической фаз для стадий экстракции и реэкстракции).

Экстракционная технология регенерации серной кислоты проверена в укрупненном масштабе на лабораторном экстракционном каскаде в непрерывном режиме, общее извлечение серной кислоты в реэкстракт составляет 60-70%. Выданы исходные данные для проектирования ОПУ в ЦМ АО «Комбинат Североникель». Аппаратурно-технологическая схема ОПУ экстракции серной кислоты из маточника ЦМ представлена на рисунке 2.

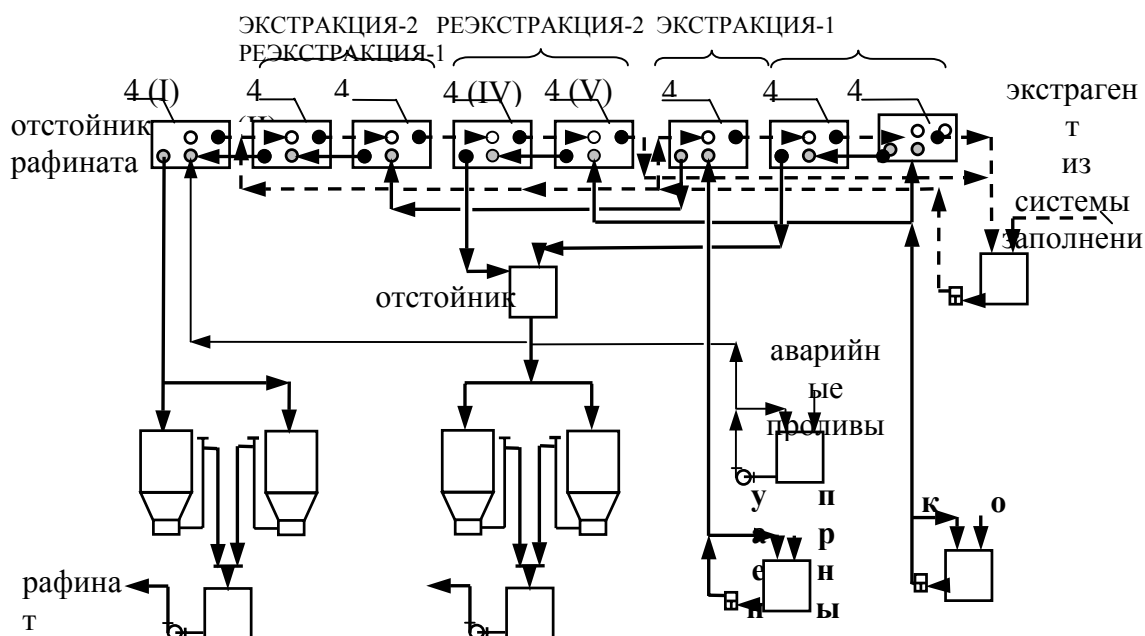


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема ОПУ экстракции серной кислоты из маточника ЦМ

Регенерация минеральных кислот из отработанных растворов и возврат их в производственный процесс позволяет не только снизить потери и сократить расход дорогостоящих кислот, но и предотвратить вредные выбросы их в гидросферу и снизить экологическую нагрузку на природную среду.

BITUMOLITE ROCKS OF ONEZSHSKAYA STRUCTURE – PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR MANUFACTURE OF SHUNGITE CONCENTRATE

M.M. Filippov, V.I. Kevlich, P.V. Medvedev

Institute of Geology, KarRS RAS

New spheres of application of Karelian shungite-containing rocks, creation of construction materials and technologies of manufacture of carbon nano-clusters can be realized if the problem of making of shungite matter with ash content below 1% is solved. Investigation of genesis of shungite rocks in Karelia allows us to suggest to use bitumolite rocks as material for manufacture of shungite concentrate. The preference is given to pyronaphthtoids, in which the mineral matter is not chemically tied with the shungite component and can be separated at the stage of crushing. So far these rocks were not regarded as useful mineral material. Nevertheless, the content of antraxolite in them can be as high as 15% and the accessible reserves are estimated in hundred million tons.

БИТУМОЛИТОВЫЕ ПОРОДЫ ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ШУНГИТОВОГО ВЕЩЕСТВА

М. М. Филиппов, В. И. Кевлич, П. В. Медведев

Институт геологии, Карельский научный центр РАН

Новые направления практического применения шунгитоносных пород Карелии - создание конструкционных материалов и технологий производства нанокластеров углерода, могут быть реализованы при решении проблемы получения концентратов шунгитового вещества (ШВ)¹ с зольностью, не превышающей 1%.

Впервые проблема обогащения шунгита² Шуньгского месторождения была поставлена в 1931 г. (табл. 1). В институте «МЕХАНОБР» при обогащении использовали операцию дробления, измельчения и комплекс методов: ручную разборку, разделение в тяжелых жидкостях, на концентрационных столах, отсадку, флотацию (Яшин, 1931); были получены концентраты ШВ с зольностью более 15%. В институте Прикладной химии проводились исследования по обогащению разогретого шунгита путем воздействия на него газообразного хлора (Рождественский, 1932). Наиболее эффективно процесс протекает при температуре 1000⁰С, а продукты обогащения содержали 11,06% золы. В том же институте проводились опыты по хлорированию антраксолита³ с исходной зольностью около 3%; получены продукты, содержащие 0,66% золы. В 1984 г. (Дюккиев и др., 1984) в опытах по обогащению максовитов⁴ Зажогинского месторождения использовали автоклавирование в

¹ **Шунгитовое вещество** - органическое вещество (ОВ), входящее в состав осадочных и вулканогенно-осадочных пород (сапропелевое; миграционное - бывшие углеводороды, или смешанное); находится на метаантрацитовой стадии углефикации; состоит из углерода – 95 – 98%, водорода, азота, серы, кислорода.

² **Шунгиты** - породы, содержащие от 45 до 80 % ШВ; имеют параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к сапробитумолитовым породам, слагают субпластовые тела или локальные участки среди максовитов.

² **Максовиты** - породы, содержащие от 10 до 45 % ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к экструзивным сапробитумолитовым породам.

³ **Антраксолиты** - природные битумы, содержит С - 96-99%, Н - до 1,5%, N, S, O; V, Ni, Mo.

⁴ **Максовиты** - породы, содержащие от 10 до 45 % ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к сапробитумолитовым породам