

Металлургия техногенных и вторичных ресурсов

УДК 66.061.3

DOI: 10.14529/met210309

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Д.С. Луцкий, А.С. Игнатович, Р.Р. Хисматуллин

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Статья посвящена исследованию процесса экстракционного извлечения меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, которые помимо меди содержат ионы такого ценного элемента, как рений. За последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост спроса на редкие металлы. Рений является одним из высоковольтостребованных, но при этом одним из наиболее труднодоступных и дорогих. Высокий спрос на рений обусловлен его использованием в авиа- и ракетостроении как ключевого компонента сплавов, применяемых при изготовлении двигателей, либо в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве компонента катализаторов. Совокупность вышеперечисленных фактов обуславливает повышение рентабельности переработки медных шлаков. Жидкостная экстракция меди является стадией, предваряющей дальнейшее сорбционное извлечение рения из технологических растворов выщелачивания в ходе комплексной переработки медных шлаков. В качестве объекта исследования применяли модельные растворы, близкие по элементному составу растворам аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильного производства. Определены экстракционные характеристики процесса извлечения меди с применением раствора хелатирующего экстрагента LIX 84-I в керосине. Получена зависимость степени извлечения компонентов раствора выщелачивания от соотношения объемов водной и органической фаз, а также степени разбавления экстрагента в керосине. Показана эффективность экстрагента LIX 84-I при извлечении меди из аммиачных растворов сложного солевого состава. Установлены оптимальное соотношение объемов водной и органической фаз, а также наиболее эффективная, с практической точки зрения, концентрация экстрагента в органической фазе.

Ключевые слова: экстракция, сорбция, извлечение, медь, рений, перренат, шлак.

На данный момент в России количество произведенных техногенных медьсодержащих отходов сопоставимо с объемами балансовых месторождений. Ежегодно металлургическая промышленность производит около 100 млн т шлаков, содержащих рений, пригодных к дальнейшей переработке. На долю медеплавильного производства приходится более 10 млн т шлаков [1–3].

В сложившейся ситуации крупные медеплавильные комбинаты разрабатывают технологии вовлечения собственных отходов в технологические цепочки. В отношении шлаков медеплавильного производства одной из наиболее перспективных технологий переработки является гидрометаллургический способ, включающий стадии выщелачивания, экстракционного извлечения меди и дальнейшего сорб-

ционного извлечения ценных рассеянных элементов, таких как рений [4–6].

Технологический раствор, полученный после аммиачного выщелачивания медеплавильных шламов, отправляется на стадию экстракционного извлечения меди, после чего из обедненного раствора выделяют перренат с применением сорбционных методов. Для разработки эффективной промышленной технологии необходимо определение технологических параметров вышеописанных процессов [7–9].

В данной работе изучена жидкостная экстракция меди как предварительная стадия для дальнейшего сорбционного извлечения рения из технологических растворов. Определены экстракционные характеристики процесса извлечения меди с применением экстрагента

LIX 84-I. Показана его эффективность при извлечении меди из аммиачных растворов сложного солевого состава [10–15].

Методика эксперимента

В работе был изучен процесс экстракции меди из модельных растворов переработки шлаков медеплавильного производства.

Процесс экстракции в ходе исследований осуществлялся следующим образом. В конический стеклянный реактор помещается объем водной фазы, представляющей модельный раствор выщелачивания шлаков медеплавильных производств (табл. 1), и объем органической фазы, представляющей собой раствор исследуемого экстрагента в керосине. Процесс экстракции протекает при поддержании постоянной температуры реактора в термостатированном внешнем контуре, непрерывном перемешивании с определенной скоростью вращения магнитной мешалки и временем контакта фаз. Данный процесс проводился на автоматизированной системе параллельных реакторов марки «HEL». После расщепления органическую фазу отделяли от водной с помощью конической делительной воронки подходящего объема. Органическая и водная фаза анализировалась на содержание меди.

Экстракция меди осуществлялась из аммиачных растворов, моделирующих по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Раствор готовили путем растворения навесок сульфата меди, сульфата аммония, перрената аммония в воде с добавлением достаточного количества водного раствора аммиака. Состав модельного раствора выщелачивания представлен в табл. 1.

Этот состав основан на данных, полученных авторами [16, 17] при автоклавном аммиачном выщелачивании шлака со следующими параметрами: температура выщелачивания, °С – 140; удельный расход кислорода, нл/г концентрата – 0,05; парциальное давление кислорода, МПа – 0,6; продолжительность процесса выщелачивания, мин – 120;

концентрация аммиака, моль/дм³ – 2,55; концентрация сульфата аммония, г/дм³ – 50.

В качестве экстрагента применяли раствор хелатирующего экстрагента LIX 84-I в керосине. Данный экстрагент хорошо зарекомендовал себя на ряде предприятий и принят к внедрению для переработки медных сульфидных концентратов и руд [18–21]. Растворы экстрагента необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной LIX 84-I аликвоты в керосине марки «к.ч.». Точную концентрацию растворов экстрагента устанавливали методом инфракрасной спектроскопии. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра марки pH-150M с комбинированным электродом. Концентрация меди в водной и органической фазах до и после экстракции определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра Epsilon 3 и подтверждалась титриметрически.

В работе было изучено влияние соотношения объемов водной и органической фаз и концентрации экстрагента при постоянном pH водной фазы на степень извлечения меди из модельного раствора.

Полученные результаты и обсуждение

В ходе эксперимента были получены экспериментальные данные по экстракции меди из модельных и растворов аммиачного выщелачивания медеплавильных шлаков с применением экстрагента LIX 84-I.

Процесс экстракции проводили в термостатированных условиях при постоянной температуре в 20 °С.

Было изучено влияние соотношения объема фаз на степень извлечения меди. Результаты эксперимента, показывающие влияние соотношения объема фаз на степень извлечения меди при экстракции неразбавленным экстрагентом LIX 84-I, представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что степень извлечения меди из аммиачного раствора в экстрагент резко снижается при увеличении объема водной фазы более объемного соотношения $V_{org} : V_{aq} = 1 : 1$. В свою очередь, увеличение

Таблица 1
Состав модельного раствора и раствора после аммиачного выщелачивания шлака медеплавильного производства

| Тип раствора | Содержание, г/дм ³ | | Содержание, мг/дм ³ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | Cu | SO ₄ ²⁻ | |
| Модельный раствор | 28,32 | 60,00 | 1,00 |

Таблица 2

Влияние соотношения объемов водной и органической фаз на степень извлечения меди при экстракции неразбавленным экстрагентом LIX 84-I

| Соотношение объемов фаз, $V_{org} : V_{aq}$ | Молярная концентрация меди в водной фазе после экстракции, C_b [М] | Молярная концентрация меди в экстрагенте после экстракции, C_3 [М] | Степень извлечения меди в экстрагент, E [%] |
|---|--|--|---|
| 2 : 1 | 0,000 | 0,223 | 100,00 |
| 1 : 1 | 0,000 | 0,446 | 100,00 |
| 1 : 2 | 0,145 | 0,602 | 67,54 |
| 1 : 4 | 0,280 | 0,661 | 37,11 |
| 1 : 8 | 0,339 | 0,849 | 23,81 |

Таблица 3

Степень извлечения меди в экстрагент в зависимости от его концентрации

| Массовая доля экстрагента LIX при разбавлении керосином, % | Молярная концентрация меди в водной фазе после экстракции, C_b [М] | Молярная концентрация меди в экстрагенте после экстракции, C_3 [М] | Степень извлечения меди в экстрагент, E [%] |
|--|--|--|---|
| 100 | 0,000 | 0,446 | 100,00 |
| 70 | 0,015 | 0,430 | 96,59 |
| 40 | 0,207 | 0,239 | 53,61 |
| 10 | 0,374 | 0,071 | 16,02 |

объема органической фазы выше данного значения не окажет никакого положительного влияния на процесс экстракции.

Результаты эксперимента, показывающие влияние разбавления экстрагента керосином на степень извлечения меди при экстракции, представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что использование в качестве экстрагента 70%-ного раствора LIX 84-I в керосине незначительно снижает степень извлечения меди в экстракт, тогда как при использовании 40%-ного раствора LIX 84-I в керосине показатель извлечения падает почти в 2 раза – до 53,61 %.

Выводы

1. Установлены зависимости извлечения меди из модельных растворов аммиачного

выщелачивания для различных концентраций экстрагента и соотношений водной и органической фаз. Показано, что увеличение концентрации экстрагента и его объема приводит к росту извлечения меди в органическую фазу.

2. Установлено оптимальное соотношение объемов водной и органической фаз, которое составило $V_{org} : V_{aq} = 1 : 1$.

3. Установлена оптимальная концентрация экстрагента в органической фазе, которая составила 70 %.

4. Стехиометрической расход экстрагента позволяет совмещать операции извлечения и концентрирования меди из растворов аммиачного выщелачивания, что особо актуально при переработке растворов, образующихся при переработке техногенного сырья.

Литература

1. Украинцев, И.В. Бедное, некондиционное и техногенное сырье как перспективный источник получения меди / И.В. Украинцев, В.С. Трубилов, А.С. Клепиков // Цветные металлы. – 2016. – № 10. – С. 36–42.
2. Рений в нетрадиционном сырье: распределение и возможность извлечения / И.Д. Трошкина, А.В. Шиляев, Т.Г. Адрахманова [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 6. – С. 87–90.
3. Палант, А.А. Металлургия рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
4. Перспективные направления обогащения техногенных отходов / Г.И. Газалеева, С.Л. Орлов, А.Г. Савин, В.Н. Закирничный // Экология и промышленность России. – 2013. – № 1. – С. 16–21.

5. Чантурия, В.А. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья / В.А. Чантурия, Л.А. Вайсберг, А.П. Козлов // *Обогащение руд.* – 2014. – № 2. – С. 3–8.
6. Извлечение рения при гидрометаллургической переработке осмийсодержащих полупродуктов сульфидных медных руд / А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, А.Ю. Спыну и др. // *Записки Горного института.* – 2013. – Т. 202. – С. 161.
7. Модестова, С.А. Исследование вскрытия необезмеженных электролитных шламов медно-го производства / С.А. Модестова // *Записки Горного института.* – 2010. – Т. 186. – С. 191.
8. Воропанова, Л.А. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Суапех 272 / Л.А. Воропанова, В.П. Пухова // *Записки Горного института.* – 2018. – Т. 233. – С. 498.
9. Лакерник, М.М. *Металлургия цветных металлов* / М.М. Лакерник, Н.Н. Севрюков. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1957. – 536 с.
10. Борисова, Л.В. *Аналитическая химия рения* / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
11. Экстракция ионов кадмия, свинца, кобальта, меди и цинка из водных растворов в гидрофильно-гидрофобные ионные жидкости / С.В. Смирнова, В.Е. Баулин, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2016. – Т. 57. – № 1. – С. 11–17.
12. Аллабергенев, Р.Д. *Фундаментальная и прикладная гидрометаллургия* / Р.Д. Аллабергенев. – Ташкент: ГП «Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов», 2012. – 276 с.
13. *Металлургия меди, никеля, кобальта* / В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И. Тионов. – М.: *Металлургия*, 1966. – 406 с.
14. Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате / Г.Л. Пашков, И.Ю. Флейтлих, А.И. Холькин и др. // *Химия в индустриях устойчивого развития.* – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 355–364.
15. A Study on LIX84-I Extraction Copper from Ammoniac Leach Solution of Copper Oxidized Ore / Ying Bo Mao, Jian Jun Fang, Ya Wen et al. // *Applied Mechanics and Materials.* – 2013. – Vol. 281. – P. 457–460. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.281.457
16. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, Б.С. Иванов, М.А. Серебряков // *Цветные металлы.* – 2016. – № 10. – С. 23–28.
17. Юн, А.Б. Разработка и обоснование параметров горнотехнической системы комплексного освоения жезказганского месторождения в условиях выполнения выбывающих мощностей рудников: дис. ... д-ра техн. наук / А.Б. Юн. – Караганда, 2016.
18. Гиндин, Ж.М. *Экстракционные процессы и их применение* / Ж.М. Гиндин. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
19. Травкин, В.Ф. *Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд* / В.Ф. Травкин, А.М. Заставный. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1980. – 47 с.
20. Copper (II) extraction from multicomponent sulfuric-acid solutions by means of LIX84I / V. Stefanova, P. Iliev, W. Mroz, B. Stefanov // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* – 2010. – Vol. 45, no. 1. – P. 99–104.
21. *Последние достижения в области жидкостной экстракции* / Пер. с англ.; под ред. К.М. Хансона. – М.: Химия, 1994. – 448 с.

Луцкий Денис Сергеевич, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры физической химии, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург; denis.lutskii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-9124-0418.

Игнатович Александр Сергеевич, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург; asignatovich@yandex.ru.

Хисматуллин Ринат Рамилевич, студент группы МЦ-17, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург; s170657@stud.spmi.ru.

Поступила в редакцию 4 марта 2021 г.

**EXTRACTION OF COPPER FROM SOLUTIONS OF AMMONIA
LEACHING OF COPPER MELTING PRODUCTION SLAGS**

D.S. Lutskiy, *denis.lutskii@gmail.com*, ORCID ID: 0000-0002-9124-0418

A.S. Ignatovich, *asignatovich@yandex.ru*,

R.R. Khismatullin, *s170657@stud.spmi.ru*

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation

The article is devoted to the study of the process of extraction of copper from solutions of ammonia leaching of slags of copper-smelting industries, which, in addition to copper, contain ions of such a valuable element as rhenium. Over the past decade, there has been a steady increase in the demand for rare metals. Rhenium is one of the highly demanded, but at the same time one of the most difficult and expensive. The high demand for rhenium is due to its use in aircraft and rocketry as a key component of alloys used in the manufacture of engines, or in the oil refining industry as a component of catalysts. The combination of the above facts leads to an increase in the profitability of processing copper slag. Liquid extraction of copper is a stage preceding further sorption extraction of rhenium from technological leaching solutions in the course of complex processing of copper slag. As an object of research, we used model solutions similar in elemental composition to solutions of ammonia leaching of slags from copper smelting industries. The extraction characteristics of the copper extraction process using a solution of the chelating extractant LIX 84-I in kerosene were determined. The dependence of the degree of extraction of the components of the leaching solution on the ratio of the volumes of the aqueous and organic phases, as well as the degree of dilution of the extractant, was obtained. The efficiency of the extractant LIX 84-I in the extraction of copper from ammonia solutions of complex salt composition is shown. The optimal ratio of the volumes of the aqueous and organic phases and concentration of the extractant in the organic phase has been established.

Keywords: extraction, sorption, extraction, copper, rhenium, perrhenate, slag.

References

1. Ukraintsev I.V., Trubilov V.S., Klepikov A.S. [Poor, substandard and technogenic raw materials as a promising source of copper production]. *Non-ferrous metals*, 2016, no. 10, pp. 36–42. (in Russ.)
2. Troshkina I.D., Shilyaev A.V., Adrakhmanova T.G. et al. Rhenium in unconventional raw materials: distribution and the possibility of extraction. *Exploration and protection of mineral resources*, 2011, no. 6, pp. 87–90. (in Russ.)
3. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniya* [Metallurgy of rhenium]. Moscow, Science Publ., 2007. – 298 p.
4. Gazaleeva G.I., Orlov S.L., Savin A.G., Zakirnichny V.N. [Prospective directions of industrial waste enrichment]. *Ecology and Industry of Russia*, 2013, no. 1, pp. 16–21. (in Russ.)
5. Chanturia V.A., Vaisberg L.A., Kozlov A.P. [Priority areas of research in the field of processing of mineral raw materials]. *Processing of ores*, 2014, no. 2, pp. 3–8. (in Russ.)
6. Boduen A.Ya., Petrov G.V., Spynu A.Yu., Andreev Yu.V., Mardar I.I. [Extraction of rhenium in the hydrometallurgical processing of osmium-containing intermediate products of sulfide copper ores]. *Notes of the Mining Institute*, 2013, vol. 202, p. 161. (in Russ.)
7. Modestova S.A. [Investigation of the opening of non-bridged electrolyte sludge from copper production]. *Notes of the Mining Institute*, 2010, vol. 186, p. 191. (in Russ.)
8. Voropanova L.A., Pukhova V.P. [Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions with Cyanex 272 extractant]. *Notes of the Mining Institute*, 2018, vol. 233, p. 498. (in Russ.)
9. Lakernik M.M., Sevryukov N.N. *Metallurgiya tsvetnykh metallov* [Metallurgy of non-ferrous metals]. Moscow, State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, 1957. 536 p.
10. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analiticheskaya khimiya reniya* [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow, Science Publ., 1974. 322 p.

11. Smirnova S.V., Baulin V.E., Torocheshnikova I.I., Pletnev I.V. [Extraction of cadmium ions, lead, cobalt, copper and zinc from aqueous solutions in hydrophilic-hydrophobic ionic liquid]. *Journal of the University of Moscow. Series 2. Chemistry*, 2016, vol. 57, no. 1, pp. 11–17. (in Russ.)
12. Allabergenov R.D. *Fundamental'naya i prikladnaya gidrometallurgiya* [Fundamental and Applied Hydrometallurgy]. Tashkent, State Enterprise "Scientific Research Institute of Mineral Resources", 2012. 276 p.
13. Smirnov V.I., Zeidler A.A., Khudyakov I.F., Tikhonov A.I. *Metallurgiya medi, nikelya, kobal'ta* [Metallurgy of copper, nickel, cobalt]. Moscow, Metallurgy Publ., 1966. 406 p.
14. Pashkov G.L., Fleitlikh I.Yu., Khol'kin A.I. et al. [Development and development of extraction processes at the Norilsk mining and metallurgical plant]. *Chemistry for sustainable development*, 2010, vol. 18, no. 3, pp. 355–364. (in Russ.)
15. Ying Bo Mao, Jian Jun Fang, Ya Wen, Shan Wang, Tie Min Zhang, Wen Juan Zhao. A Study on LIX84-I Extraction Copper from Ammoniac Leach Solution of Copper Oxidized Ore. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, vol. 281, pp. 457–460. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.281.457
16. Petrov G.V., Baudouin A.Ya., Ivanov B.S., Serebryakov M.A. [Study of ammonia autoclave leaching of substandard copper concentrate containing silver and rhenium]. *Non-ferrous metals*, 2016, no. 10, pp. 23–28. (in Russ.)
17. Yun A.B. *Razrabotka i obosnovaniye parametrov gornotekhnicheskoy sistemy kompleksnogo osvoyeniya zhezkazganskogo mestorozhdeniya v usloviyakh vospolneniya vybyvayushchikh moshchnostey rudnikov: dis. d-ra tekhn. nauk* [Development and substantiation of the parameters of the mining system for the integrated development of the Zhezkazgan deposit in conditions of replenishment of the retiring capacities of the mines. Doct. sci. diss.]. Karaganda, 2016.
18. Gindin Zh.M. *Ekstraktsionnyye protsessy i ikh primeneniye* [Extraction processes and their application]. Moscow, Science Publ., 1984. 144 p.
19. Travkin V.F., Zastavnyy A.M. *Ekstraktsionnyye i sorbtionnyye metody pererabotki okislennykh mednykh rud* [Extraction and sorption methods for processing oxidized copper ores]. Moscow, TsNIITsvetmet of Economics and Information, 1980. 47 p.
20. Stefanova V., Iliev P., Mroz W., Stefanov B. Copper (II) extraction from multicomponent sulfuric-acid solutions by means of LIX84I. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2010, vol. 45, no. 1, pp. 99–104.
21. *Posledniye dostizheniya v oblasti zhidkostnoy ekstraktsii* [Recent Advances in Liquid Extraction]. Transl. from Engl.; Hanson K.M. (Ed.). Moscow, Chemistry Publ., 1994. 448 p.

Received 4 March 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Луцкий, Д.С. Исследование экстракции меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильного производства / Д.С. Луцкий, А.С. Игнатович, Р.Р. Хисматуллин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 3. – С. 82–87. DOI: 10.14529/met210309

FOR CITATION

Lutskiy D.S., Ignatovich A.S., Khismatullin R.R. Extraction of Copper from Solutions of Ammonia Leaching of Copper Melting Production Slags. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 82–87. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210309
