

Научная статья
УДК 66.067.16+66.936.46
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063

СОСТАВ И СТРУКТУРА «ТРЕТЬЕЙ ФАЗЫ» НА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПЕРЕДЕЛАХ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Артём Юрьевич Соколов¹, Николай Михайлович Тарасенко², Александр Георгиевич Касиков³

^{1,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

²tarasenkonn@kolagmk.ru

³a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Работа посвящена изучению фазового и химического состава «третьей фазы» экстракционных переделов АО «Кольская ГМК». Показано, что «третью фазу» возможно разделить на три основных компонента: водный раствор, который по химическому составу схож с исходным раствором, поступающим на экстракцию; органическая фаза, содержащая цветные металлы; твёрдая фаза, адсорбировавшая на себя экстрагент, цветные и благородные металлы. При анализе твёрдой фазы установлено, что её основой является микродисперсный диоксид кремния, находящийся в исходных растворах, поступающих на экстракцию.

Ключевые слова:

цветные металлы, никелевое производство, экстрагент, «третья фаза»

Для цитирования:

Соколов А. Ю., Тарасенко Н. М., Касиков А. Г. Состав и структура «третьей фазы» на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 380–385. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063.

Original article

COMPOSITION AND STRUCTURE OF A “THIRD PHASE” AT EXTRACTION PROCESSES OF JSC “KOLA MMC”

Artem Y. Sokolov¹, Nikolay M. Tarasenko², Alexandr G. Kasikov³

^{1,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

²Join Stock Company “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

²tarasenkonn@kolagmk.ru

³a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Abstract

The paper is devoted to the study of the phase and chemical composition of the “third phase” of the extraction stages of Kola MMC JSC. It has been shown that the “third phase” can be divided into 3 main components: an aqueous solution, which is chemically similar to the feed solution entering the extraction; organic phase containing non-ferrous metals; and a solid phase that has adsorbed the extractant, non-ferrous and noble metals. When analyzing the solid phase, it was established that its basis is microdispersed silicon dioxide found in the feed solutions supplied for extraction.

Keywords:

non-ferrous metals, nickel production, extractant, “third phase”

For citation:

Sokolov A. Yu., Tarasenko N. M., Kasikov A. G. Composition and structure of a “third phase” at extraction processes of JSC “Kola MMC” // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 380–385. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063.

Введение

Жидкостная экстракция широко применяется в аналитической химии, фармацевтической и биохимической промышленности, а также в гидрометаллургии. Экстракционные методы в настоящее время являются одним из основных способов разделения веществ в химической технологии [1].

Экстракция, по сравнению с другими методами извлечения, обладает рядом преимуществ: высокая селективность и чистота разделения, простота аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса и применение автоматизации. Многократное использование экстрагента обеспечивает экономичность и перспективность технологических процессов [2].

Несмотря на все преимущества жидкостной экстракции, при её промышленном применении в гидрометаллургии необходимо учитывать ряд факторов (растворимость компонентов экстракционной смеси в водной фазе, деградацию экстрагента в процессе многократного использования), отслеживать возможный унос органической фазы с водной и др. Помимо этого, в ходе распределения компонента между органической и водной фазами возможно образование дополнительной, так называемой «третьей фазы» [3], что приводит к усложнению технологического процесса.

Зачастую «третья фаза» образуется по двум основным причинам — расслаивание органической экстракционной смеси в ходе экстракции [4] или же за счёт твёрдых взвешенных частиц в водной фазе, которые сорбируют органическую фазу при экстракции с последующей агломерацией частиц [5]. Если избежать расслаивания экстрагента возможно путём применения модификаторов [6], то удаление нерастворённых микрочастиц из водной фазы зачастую представляет из себя невыполнимую задачу. Образующаяся «третья фаза» снижает эффективность разделения металлов, а также затрудняет фильтрацию водных производственных растворов.

В настоящий момент в АО «Кольская ГМК» жидкостная экстракция применяется на двух производственных этапах — очистка никелевого электролита от цинка и экстракционное извлечение кобальта, причём на обоих экстракционных переделах наблюдается образование «третьей фазы». Для вышеуказанных процессов в качестве экстрагента применяется триалкиламин (ТАА) в инертном разбавителе с добавлением высокомолекулярного алифатического спирта в качестве модификатора. Применяемые соотношения ТАА и модификатора позволяют избегать расслаивания органической фазы на стадиях экстракции и реэкстракции, следовательно, причиной образования «третьей фазы» является состав исходного водного раствора, подаваемого на экстракцию.

Целью представленной работы является изучение состава и структуры «третьей фазы» на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» для оценки потерь экстрагента и цветных металлов, выводимых из производственного цикла с «третьей фазой».

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

В качестве объекта исследования выбраны «третьи фазы» экстракционных переделов АО «Кольская ГМК», образующиеся при экстракционной очистке никелевого электролита от цинка и при экстракции кобальта из никелевого электролита. Разделение «третьих фаз» проводилось посредством вакуумного фильтрования с образованием водной, органической и твёрдой фазы. Для определения концентрации цветных металлов в органической фазе проводилась глубокая реэкстракция при соотношении О:В = 1:10 раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³. Твёрдый остаток после фильтрации репульповывали раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³, сушили до постоянной массы, затем обрабатывали ацетоном для удаления адсорбированных органических соединений.

Определение состава органических компонентов проводилось посредством газовой хромато-масс-спектрометрии (GCMS-QP2010, Shimadzu, Япония). Удельную поверхность образцов определяли на приборе TriStar 3020 (Micromeritics, США, концентрацию цветных металлов в водной фазе — методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAAnalyst 400, PerkinElmer, США), концентрацию металлов в твёрдых образцах — посредством хромато-массспектрометрии (ELAN 9000, Perkin Elmer, США).

Результаты исследований

Первым этапом работы стала фильтрация полученной «третьей фазы» с последующим определением её фазового состава. Установлено, что в «третьей фазе» экстракции кобальта порядка 50 % составляет твёрдая фаза, 30 % — водный раствор хлоридов цветных металлов и менее 20 % — фаза экстрагента (рис. 1). «Третья фаза» цинкоочистки, в свою очередь, содержит более 70 % органической фазы, порядка 20 % твёрдой фазы и менее 10 % водной фазы.

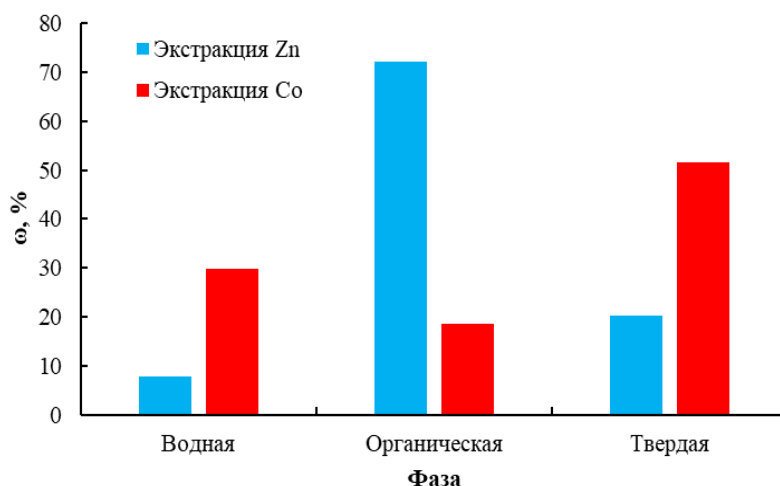


Рис. 1. Фазовый состав «третьей фазы» экстракции цинка и кобальта

При анализе жидких фаз установлено, что концентрация цветных металлов в водных растворах в целом соответствует их содержанию в исходных растворах, поступающих на экстракцию (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается и для концентраций цветных металлов в органической составляющей «третьей фазы»: их содержание в органической фазе сопоставимо с составом экстрактов, поступающих в дальнейшем на промывку и реэкстракцию (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация цветных металлов в жидких фазах «третьей фазы»

«Третья фаза»	Фаза	С (Me), г/л			
		Co	Ni	Cu	Zn
Экстракция Zn	В	4,1	110	1,82	<0,001
	О	0,005	0,002	0,12	0,01
Экстракция Co	В	49,2	67,7	—	—
	О	9,5	0,005	—	—

При определении органических составляющих «третьих фаз» установлена схожесть не только их химического состава, но и близость концентрации органических соединений. «Третья фаза» экстракции как кобальта, так и цинка, содержит: 24–28 % ТАА; до 3 % октанола-1; 6,5 % деканола-1; порядка 50 % алифатических и 15 % ароматических углеводородов соответственно. Представленное концентрационное распределение органических веществ в целом соответствует их соотношению в экстракционных смесях, применяемых для экстракции цинка и кобальта. Единственное различие заключается в том, что для экстракции цинка применяется 10–15 %-й раствор ТАА [7], а цинковая «третья фаза» содержит 24 % ТАА.

При изучении остатков фильтрации «третьей фазы» установлено, что они обладают высокой гигроскопичностью: в обоих образцах влажность превышает 60 % (табл. 2), при этом потери при прокаливании сухих остатков при температуре 500 °С составляют 45,9 % для «третьей фазы» экстракции кобальта и 63,3 % для экстракции цинка (см. табл. 2), что говорит о большем содержании органических компонентов в сухом остатке от цинковой «третьей фазы» и, следовательно, меньшем содержании в нём цветных металлов, что подтверждается массовой долей остатка от исходных «третьих фаз».

Таблица 2

Содержание воды и летучих компонентов в остатках фильтрования «третьей фазы»

Измеряемая характеристика	Твёрдый остаток фильтрации «третьей фазы»	
	Экстракция Zn	Экстракция Co
Влажность, %	63,3	60,2
Потери при прокаливании сухого остатка, %	63,3	45,9
ω остатка от исходной «третьей фазы», %	2,7	11,1

Для более подробного изучения пульпы остатка фильтрации «третьей фазы» проводилась её репульпация раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³. В качестве исходного образца взят остаток от фильтрации «третьей фазы» кобальтового производства. При репульпации в течение 1 ч при температуре 50 °С и Т:Ж = 1:5 получен раствор, содержащий 5,73 и 6,73 г/л Co и Ni соответственно.

После сернокислотной репульпации высушенный остаток обработали ацетоном для удаления остатка экстрагента, адсорбировавшегося на твёрдой фазе. В результате отмывки при Т:Ж = 1:10 количество остатка сократилось в 2,5 раза. Полученный порошок представляет собой мелкодисперсный диоксид кремния с площадью удельной поверхности 60 м²/г (рис. 2).

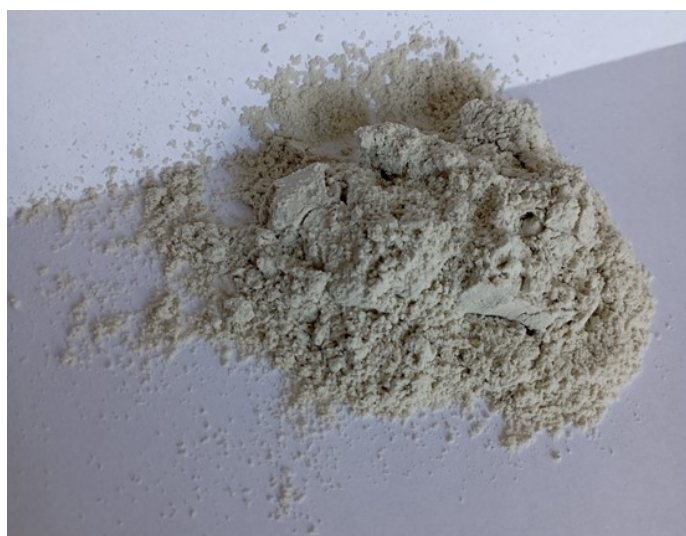


Рис. 2. Диоксид кремния, полученный из «третьей фазы» экстракции кобальта

Таблица 3

Состав высушенной «третьей фазы» экстракции кобальта и полученного диоксида кремния

Образец	С (Me), %			С (Me), г/г					
	Ni	Co	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag
Высушенный остаток «третьей фазы»	11,38	8,32	0,79	0,26	4,35	0,15	0,83	0,17	0,41
Полученный SiO ₂	0,07	0,04	3,06	1,49	17,21	0,33	3,90	0,72	2,10

При изучении химического состава высушенного остатка «третьей фазы» экстракции кобальта установлено, что концентрация кобальта и никеля в нём превышает 8 и 11 % соответственно (табл. 3). Кроме того, третья фаза содержит и благородные металлы, в том числе более 4 г/т палладия. После

серноокислотной репульпации и отмывки от органических компонентов концентрация цветных металлов в полученном диоксиде кремния не превышает 0,1 %, в то время как благородные металлы концентрируются, а содержание палладия превышает 17 г/т (см. табл. 3).

Полученные в ходе работы данные указывают на то, что причиной образования третьей фазы является именно диоксид кремния, присутствующий в техногенных растворах никелевого производства. В ходе экстракции кремний извлекается в органическую фазу, что приводит к накоплению SiO₂ в фазе экстрагента при его повторном использовании. При контакте насыщенного диоксидом кремния органической фазы наблюдается унос водной фазы, содержащей цветные и благородные металлы, которые впоследствии концентрируются в твёрдой фазе на поверхности кремнезёма и в органической фазе, также адсорбированной на SiO₂. С аналогичной проблемой столкнулись авторы [8] при экстракции цинка из хлоридных растворов дибутилбутилфтолатом. В качестве решения проблемы образования «третьей фазы» в работе предлагалось добавлять фтор-ионы в виде фторида натрия, способствующего растворению SiO₂. Однако введение фтор-ионов в действующий производственный цикл не представляется возможным в связи с нестойкостью применяемого оборудования к фтору. Наличие в «третьей фазе» благородных металлов не позволяет проводить её утилизацию, следовательно, в дальнейшем необходимо изыскать способ её эффективной переработки.

Выводы

Результаты исследования показывают важность изучения состава «побочных» продуктов гидрометаллургических процессов. На основании химического анализа образцов «третья фаза» установлено, что причиной её образования на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» является диоксид кремния, накапливающийся в оборотном экстрагенте и адсорбирующий как органическую, так и водную фазу в процессе увеличения его концентрации. Показано, что «третья фаза», усложняющая экстракционные процессы, может содержать в себе и ценные компоненты — цветные и благородные металлы, высокие концентрации которых говорят о необходимости её дальнейшей переработки.

Список источников

1. Kislik V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Oxford: Elsevier, 2012. 571 p.
2. Байдельдинова Д., Сидорина Е. Н., Набоко Е. П. Характеристика жидкостной экстракции // Сборник докладов V Междунар. науч.-практ. конф. молодых учёных и студентов «Металлургия XXI столетия глазами молодых». 2019. С. 10–13.
3. Vasudeva Rao P. R., Kolaril Z. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. Vol. 14, No. 6. P. 955–993.
4. Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation / L. Berthon [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2007. Vol. 25, No. 5. P. 545–576.
5. The Formation Mechanism of Third Phase in Nickel Electrolyte / C. Ailiang [et al.] // Materials Engineering — From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang. Switzerland, Springer, 2021. P. 129–138.
6. How Phase Modifiers Disrupt Third-Phase Formation in Solvent Extraction Solutions / L. Berthon [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2021. Vol. 39, No. 2. P. 204–232.
7. Варнавская А. О., Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Влияние состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 18–23.
8. Fletcher A. W., Cage R. C. Dealing with a siliceous crud problem in solvent extraction // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 15. P. 5–9.

References

1. Kislik V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Oxford, Elsevier, 2012, 571 p.
2. Baideldinova D., Sidorina E. N., Naboko E. P. Harakteristika zhidkostnoj ekstrakcii [Solvent extraction characterization]. *Sbornik dokladov V Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenyh i studentovmolodyh uchenyh i studentov "Metallurgiya XXI stoletiya glazami molodyh"* [Collection of reports of the V international scientific and practical conference of young scientists and students "Metallurgy of the 21st century through the eyes of young people"]. 2019, pp. 10–13.
3. Vasudeva Rao P. R., Kolaril Z. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1996, Vol. 14, No. 6, pp. 955–993.
4. Berthon L., Martinet L., Testard F., Madic C., Zemb T. Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007. Vol. 25, No. 5, pp. 545–576.
5. Ailiang C., Jiale M., Guanwen L., Sujun L., Peng Z., Yutian M., Shengli C., Zuojuan D., Li B., Jinxi Q. The Formation Mechanism of Third Phase in Nickel Electrolyte // *Materials Engineering — From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang*. Switzerland, Springer, 2021, p. 129–138.
6. Berthon L., Paquet A., Saint-Louis G., Guilbaud P. How Phase Modifiers Disrupt Third-phase Formation in Solvent Extraction Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2021. Vol. 39, No. 2, pp. 204–232.
7. Varnavskaya A. O., Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Vliyanie sostava ekstrakcionnoj smesi na izvlechenie cinka iz koncentrirovannyh hloridnyh nikel'nykh rastvorov AO "Kol'skaya GMK" [Influence of the extractant composition on the zinc extraction from concentrated nickel chloride solutions of JSC "Kola MMC"]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 5, pp. 18–23. (In Russ.).
8. Fletcher A. W., Cage R. C. Dealing with a siliceous crud problem in solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 1985, Vol. 15, pp. 5–9.

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — младший научный сотрудник;

Н. М. Тарасенко — старший технолог;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Y. Sokolov — Junior Researcher;

N. M. Tarasenko — Senior Technologist;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.