

Научная статья
УДК 669.25
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЫ И ОБОРУДОВАНИЯ В НОВОМ КОБАЛЬТОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Николай Михайлович Тарасенко¹, Александр Павлович Тюкин², Александр Георгиевич Касиков³

^{1,2}АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

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

¹tarasenkonn@kolagmk.ru

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Проведены пуско-наладочные работы по введению в строй экстракционного оборудования в новой схеме экстракционного извлечения кобальта с использованием третичного амина из растворов от гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов. В результате оптимизации экстракционных процессов получены концентрированные растворы хлорида кобальта, пригодные для производства товарного кобальта.

Ключевые слова:

кобальт, экстракция, третичные амины, экстрактор, хлорид кобальта

Для цитирования:

Тарасенко Н. М., Тюкин А. П., Касиков А. Г. Промышленное освоение экстракционной схемы и оборудования в новом кобальтовом производстве АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 78–83. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014.

Original article

INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF THE EXTRACTION SCHEME AND EQUIPMENT IN THE NEW COBALT PRODUCTION OF THE KOLA MMC

Nikolay M. Tarasenko¹, Alexander P. Tyukin², Alexander G. Kasikov³

^{1,2}JSC "Kola Mining and Metallurgical Company", Monchegorsk, Russia

³I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹tarasenkonn@kolagmk.ru

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Annotation

Commissioning works on commissioning of extraction equipment in a new scheme of cobalt extraction using tertiary amine from solutions from hydrochloride leaching of hydrated cobalt concentrates were carried out. As a result of optimization of extraction processes, concentrated solutions of cobalt chloride suitable for the production of commercial cobalt were obtained.

Keywords:

cobalt, extraction, tertiary amines, extractor, cobalt chloride

For citation:

Tarasenko N. M., Tyukin A. P., Kasikov A. G. Industrial development of the extraction scheme and equipment in the new cobalt production of the Kola MMC / N. M. Tarasenko, // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 78–83. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014.

Введение

Кобальт является одним из наиболее значимых критических металлов, спрос на который растет с каждым годом. Увеличение потребления кобальта в последнее время вызвано в первую очередь его использованием для получения электродных материалов и в производстве спецтехники [1–4]. В России единственным крупным производителем кобальта с 2015 г. является АО «Кольская ГМК», где этот металл получают методом электроэкстракции из растворов хлорида кобальта [5]. Технология основана

на предварительной экстракционной очистке с использованием третичных аминов хлоридных никель-кобальтовых растворов от меди и цинка, двухступенчатой экстракции кобальта и части примесей, промывке экстракта от никеля раствором соляной кислоты и анолита и резкэкстракции кобальта водой. В связи с аварийным выходом из строя в сентябре 2022 г. экстракционного оборудования возникла острая необходимость его быстрой замены.

На комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» имелись полиэтиленовые экстракторы, предназначенные для экстракции серной кислоты из упаренных растворов медного производства, изготовленные фирмой «Минпрок» по чертежам ИХТРЭМС КНЦ РАН более 20 лет назад. Количество исправных экстракторов составило 18 единиц, что меньше, чем ранее использовалось в кобальтовом производстве. С учетом предыдущих исследований и работы опытно-промышленной установки по получению кобальтовых солей из гидратных кобальтовых концентратов [5] было предложено не проводить экстракционную очистку никель-кобальтовых растворов от меди, а вернуться к очистке от нее методом цементации, которую ранее осуществляли с использованием никелевого порошка трубчатых печей. Однако цементация на никелевом порошке не обеспечивала глубокой очистки растворов от меди, поэтому было предложено ее проводить с использованием более активных осадителей в виде металлического железа и серы. Промышленные испытания способа цементационного осаждения показали возможность снижения концентрации меди в концентрированном хлоридном никель-кобальтовом растворе до 5 мг/л [6], что позволило направлять очищенные растворы на дальнейшую экстракционную переработку.

Цель настоящей работы состояла в быстром освоении новой схемы и экстракционного оборудования на площадях бывшего цеха меди.

Освоение первой нитки экстракционного извлечения кобальта

Экстракционный участок с использованием полиэтиленовых трубчатых экстракторов (рис. 1) был организован в кратчайший срок в здании бывшего цеха меди силами специалистов Кольской ГМК и АО «ГК «Русредмет»». Экстракционная схема включала трехступенчатую экстракцию, кислотную промывку экстракта от примесей никеля, свинца и марганца, 8-ступенчатую резкэкстракцию кобальта и 2-ступенчатую резкэкстракцию примесей.



Рис. 1. Каскад полиэтиленовых экстракторов, установленный на площадке бывшего цеха меди

Перед запуском в производство каждый экстрактор прошел техническое обслуживание в ремонтно-механическом цехе, где были обновлены уплотнительные прокладки, очищены и проверены всех резьбовые соединения, а также с целью выявления протечек реализована

предварительная опрессовка перед установкой на технологическое место. Так как экстракторы проектировались для другого технологического процесса, смонтировали стенд для испытаний каждого экстрактора с целью проверки их работоспособности на действующих технологических растворах. Данный стенд был создан и для установления производительности экстракторов на планируемой экстракционной системе.

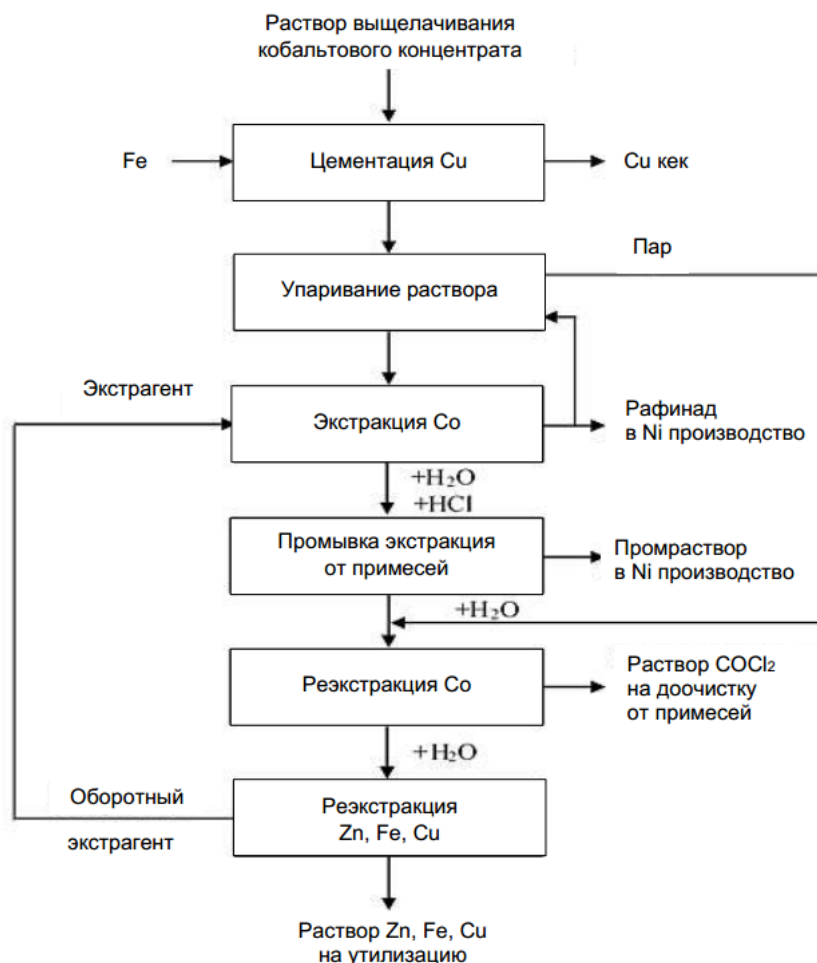


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки растворов от гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов

Перед пуском экстракции кобальта осуществлен предварительный перевод третичного амина в хлоридную форму с помощью концентрированной соляной кислоты на кислотном каскаде. Далее для обеспечения высокого хлоридного фона, необходимого для экстракции хлорокомплекса кобальта (II) осуществлен запуск выпарной установки и всего передела экстракционной переработки никель-кобальтовых растворов согласно схеме (рис. 2). Схема, с учетом отсутствия достаточного количества экстракционного оборудования при возобновлении производства кобальта, исключала проведение операций экстракции меди, отсутствовал также каскад обеднения кобальта. Кроме того, из-за переноса кобальтового производства в цех меди стало невозможным использование католита на стадиях промывки и резэкстракции кобальта. Вследствие чего для промывки кобальтового экстракта использовали 28–30 %-ю соляную кислоту. В пусковой период наблюдалось повышенное содержание кислоты в рафинате и резэкстракте кобальта. Высокое содержание кислоты в рафинате обусловлено присутствием соляной кислоты в оборотной органике. Кислотность в рафинате нормализовалась

спустя четыре круга оборота органики через систему. Первоначальная версия повышенного содержания кислоты в реэкстракте кобальта была аналогична той, что и в рафинате, но кислотность не снижалась вплоть до 20 оборотов органики. Испытания показали, что при подаче соляной кислоты в 8-й экстрактор каскада промывки (табл. 1) происходила частичная реэкстракция кобальта, а соляная кислота, наоборот, экстрагировалась третичным амином, что хорошо согласуется с возможностью третичных аминов к сверхэквивалентной экстракции кислоты [6]. Изменение концентрации кислоты и кобальта по ступеням каскада представлено в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации HCl и Co по ступеням каскада промывки.
Исходная концентрация кобальта в экстракте 14,9 г/л

Элемент, кислота	Фазы	Номера экстракторов промывного каскада				
		4	5	6	7	8
HCl	Органическая	5,3	6,6	9,3	11,3	11,9
	Водная	190,8	228,9	252,2	274,4	227,3
Co	Органическая	14,2	13,8	14,2	13,3	13,7
	Водная	23,2	11,7	7,24	5,10	7,8

Для уменьшения кислотности реэкстракта кобальта были предприняты меры по снижению содержания кислоты в промывном каскаде путем разбавления водной фазы в двух экстракторах на конце каскада выхода органической фазы. При помощи данного мероприятия удалось снизить кислотность в реэкстракте кобальта на 35–40 %, что по-прежнему не было удовлетворительно для правильного ведения технологического процесса. Следующая мера по снижению кислотности заключалась в тонкой настройке работы экстракторов промывки путем исключения турбулентности в воронке перелива органики, снижения переизмельчения эмульсии в камерах смешения и увеличения слоя органики в отстойниках экстракторов. Благодаря проведенным мероприятиям удалось привести к соответствию кислотность в кобальтовом реэкстракте.

Освоение второй нитки экстракционного оборудования



Рис. 3. Полипропиленовый экстрактор производства «Русредмет» во второй нитке экстракции кобальта

Имеющиеся в наличии экстракторы все же не могли обеспечить потребности в металлическом кобальте, и поэтому в «Русредмете» в сжатые строки изготовили новые экстракционные аппараты (рис. 3). В отличие от трубчатых экстракторов они имели более рациональную форму и были изготовлены из полипропилена, который считается более устойчивым материалом по сравнению с полиэтиленом. После поступления экстрактов на промышленную площадку все аппараты успешно прошли гидравлические испытания на стенде, после чего установлены на технологические места. Для ускорения процесса запуска второго этапа экстракторы промывного каскада были настроены по аналогии с экстракторами первого этапа. Благодаря опытам первого

этапа запуск второго этапа реализован в кратчайшие сроки, однако в процессе эксплуатации выявили негерметичность соединений и подвижность части гидрозатвора со стационарной его частью.

Оперативно проведена модернизация гидрозатворов путем установки инертного уплотнительного кольца на подвижную часть гидрозатвора с предварительной фрезеровкой посадочного места для уплотнения на нем. Все это обеспечило устойчивую работу второй нитки экстракционного оборудования.

В результате точного регулирования работы экстракционных каскадов и согласования их работы в марте 2023 г. получены реэкстракты, содержащие более 120 г/л кобальта и всего 1–3 мг/л никеля (табл. 2), чего ранее не достигалось в кобальтовом производстве Кольской ГМК. Как следствие, содержание никеля в катодном металле, по сравнению с 2022 г., снизилось, причем его поступление связано не с кобальтовым реэкстрактом, а с частичным растворением никелированных тоководов.

Таблица 2

Усредненные значения содержания HCl и металлов в кобальтовых реэкстрактах, март 2023 г.

Кобальтовые реэкстракты, полученные на первой и второй нитках	Компоненты							
	Ni, мг/л	Co, г/л	HCl, г/л	Fe, г/л	Mn, мг/л	Zn, мг/л	Pb, мг/л	Cu, мг/л
Первая нитка (каскад полиэтиленовых экстракторов)	3	127	37,9	0,87	1,9	0,17	< 0,05	0,18
Вторая нитка (каскад полипропиленовых экстракторов)	1	122	36,6	1,65	5,6	0,12	< 0,05	0,11

Среднее содержание меди и цинка в кобальтовых реэкстрактах на вновь построенном участке несколько выросло в связи с тем, что был исключен каскад экстракции меди. В данный момент планируется запуск технологии, обеспечивающей снижение поступления меди и цинка в реэкстракт кобальта.

Таким образом, в АО «Кольская ГМК» всего через несколько месяцев после начала проведения оперативных мероприятий стали выпускать товарный кобальт, необходимый для производства отечественных спецматериалов.

Список источников

1. Потылицын В. А. Производство и потребление кобальта // Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 6–10.
2. Исследования и разработки ИХТРЭМС КНЦ РАН в области материаловедения для решения задач специальной техники / В. Т. Калинин [и др.] // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 3. С. 177–182.
3. ИТС 12–2019. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство никеля и кобальта» // Кодекс: сайт. 2020. 230 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/564068891> (дата обращения: 05.02.2023).
4. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Хомченко О. А. Освоение экстракционной технологии нового кобальтового производства в АО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. 2018. № 1 (901). С. 14–19.
5. Результаты обследования и анализ работы экстракционного передела опытно-промышленной установки комбината «Североникель» по производству основного карбоната кобальта / А. Г. Касиков [и др.] // Неделя химических технологий в Санкт-Петербурге (28–31 октября 2022 г.): сб. материалов конф. 2022. С. 110–114.
6. Глубокая медоочистка никель-кобальтовых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» / М. И. Рябушкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 218–222.
7. Banda R., Nguyen H., Sohn S. H., Lee M. S. Recovery of HCL from chloride leach solution of spent hds catalyst by solvent extraction // Chem. Process Eng. 2013. Vol. 34 (1). P. 153–163.

References

1. Potylitsyn V. A. Proizvodstvo i potreblenie kobal'ta [Production and consumption of cobalt]. *Cvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 2015, No. 1, pp. 6–10. (In Russ.).

2. Kalinnikov V. T., Kasikov A. G., Orlov V. M., Gpishin N. N., Fpejdin B. M. Issledovaniya i razrabotki IHTREMS KNC RAN v oblasti materialovedeniya dlya resheniya zadach special'noj tekhniki [Researches and developments of IHTREMS KSC RAS in the field of materials science for solving problems of special equipment]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2009, Vol. 10, No. 3, pp. 177–182. (In Russ.).
3. ITS 12–2019. Informacionno-tekhnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam “Proizvodstvo nikelya i kobal'ta” [ITS 12–2019. Information and Technical Reference Book on the best available technologies “Production of nickel and cobalt”]. 2020, 230 p. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/564068891> (accessed: 05.02.2023).
4. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. Osvoenie ekstrakcionnoj tekhnologii novogo kobal'tovogo proizvodstva v AO “Kol'skaya GMK” [Mastering the extraction technology of the new cobalt production in JSC “Kola MMC”]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2018, No. 1 (901), pp. 14–19. (In Russ.).
5. Kasikov A. G., Diakova L. V., Subach G. I., Homchenko O. A. Rezul'taty obsledovaniya i analiz raboty ekstrakcionnogo peredela opytно-promyshlennoj ustanovki kombinata «Severonikel'» po proizvodstvu osnovnogo karbonata kobal'ta [Results of investigation and analysis of extraction process of pilot plant of Severonickel Combine for production of basic cobalt carbonate]. *Sbornik materialov konferencii “Nedelya himicheskikh tekhnologij v Sankt-Peterburge” (28–31 oktyabrya 2022 g.)* [Collection of conference materials. Week of Chemical Technology in St. Petersburg. October 28–31, 2022], 2022, pp. 110–114. (In Russ.).
6. Ryabushkin M. I., Savos'kin D. S., Tyukin A. P., Rabchuk A. V., Smirnov K. V., Smirnov P. V., Stepanov D. V., Volchek K. M., Kasikov A. G. Glubokaya medeochistka nikel'-kobal'tovykh rastvorov akcionernogo obshchestva “Kol'skaya GMK” [Deep Copper Treatment of Nickel-Cobalt Solutions of Joint Stock Company “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. 2, pp. 218–222. (In Russ.).
7. Banda R., Nguyen H., Sohn S. H., Lee M. S. Recovery of HCL from chloride leach solution of spent hds catalyst by solvent extraction. *Chemical Engineering and Processing*, 2013, Vol. 34 (1), pp. 153–163.

Сведения об авторах

Н. М. Тарасенко — старший технолог;

А. П. Тюкин — кандидат технических наук, начальник научно-технического отдела;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

N. M. Tarasenko — Senior Technologist;

A. P. Tyukin — PhD (Engineering), Head of the Scientific and Technical Department;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.