

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА из ТОНКОДИСПЕРСНОГО ОСАДКА

Разработаны математическая модель и метод расчета процесса сорбционного извлечения целевого компонента из тонкодисперсного осадка, содержащего этот компонент, карбоксильным катионитом КМ-2п. Метод использован для сорбционного концентрирования марганца после процесса сернокислого выщелачивания из железомарганцевых руд.

Введение

В ряде технологий обогащения используется метод сорбционного извлечения целевого компонента из тонкодисперсного осадка, содержащего этот компонент. Примером такой технологии является извлечение марганца из бедных железомарганцевых руд методом сернокислого выщелачивания.

После завершения процесса выщелачивания содержащей марганец руды проводят нейтрализацию нагретой до 60–70 °С сернокислой пульпы известковым молоком до pH 6–6,5 с последующим фильтрованием. При этом получают два продукта: раствор сульфата марганца и влажный кек, влажность которого колеблется от 45 до 60 %. Из раствора сульфата марганца осаждают карбонат марганца с использованием бикарбоната аммония, а влажный кек репульпируют в воде при Ж:Т = 2:1 с последующим извлечением марганца из полученного после репульпирования раствора сорбционным методом.

Содержание марганца в репульпатах, полученных из различных по крупности помола и режимах выщелачивания рудных пульп, колебалось в пределах 6,6–9,25 г/л в жидкой фазе и 5,0–5,95 % в твердой фазе.

Материалы и методы исследования

С использованием реальных репульпатов проведены исследования по сорбционному извлечению марганца. В качестве сорбента использовали карбоксильный катионит КМ-2п в Са-форме. Сорбент добавляли в количестве 30 % по объему к суспензии репульпата. Насыщенный сорбент отделяли от суспензии на сите, отмывали и проводили анализ на содержание в нем марганца. Далее проводили регенерацию катионита 1 н раствором хлорида кальция, что позволяет многократно использовать сорбент для извлечения марганца из репульпата. Регенерат использовали для осаждения марганца в форме карбоната.

Пробу, отобранную от суспензии, фильтровали и определяли содержание марганца в жидкой и твердой фазах. К оставшейся суспензии добавляли порцию свежего катионита в таком же количестве. Такую обработку суспензии порциями катионита проводили 5 раз. Было проведено 5 серий опытов. Результаты сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата представлены в *табл. 1*.

Данные, приведенные в *табл. 1*, позволяют сделать следующие выводы.

Система сорбционного извлечения Mn из суспензии репульпата является трехкомпонентной, в которой участвуют два процесса: десорбция Mn из твердой фазы (кека) в жидкую фазу (воду) и сорбция по механизму ионного обмена на катионите КМ-2п.

По экспериментальным данным построена изотерма $a = f(c)$ сорбции Mn из раствора на катионите КМ-2п в Са-форме (*рис. 1*). Изотерма является линейной с коэффициентом распределения $\Gamma = 55$.

В твердой фазе кека содержится нерасстворимая в воде фаза Mn на уровне ~ 1,95 %.

Е.В. Веницианов*,

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией охраны вод, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

Д.Ю. Жуков,

ведущий научный сотрудник Технопарка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

О.О. Юшманова,

кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: eugeniy.venitsianov@gmail.com

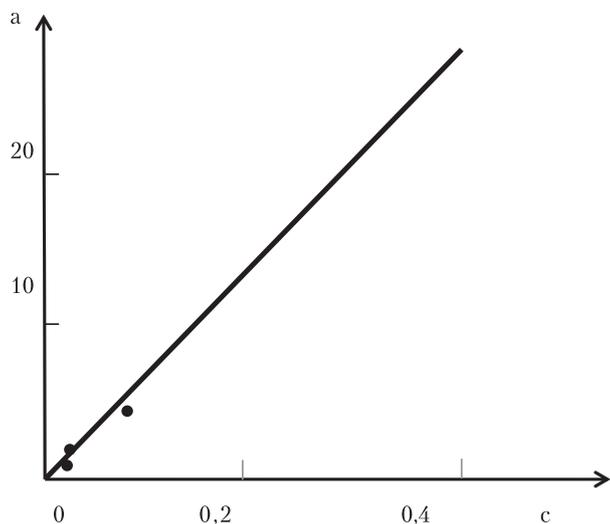


Рис. 1. Изотерма сорбции Mn на катионите KM-2п в Са-форме.

Результаты и их обсуждение

Математическая модель

Математическая модель процесса сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата создается на основе следующих допущений

1. Процесс сорбции происходит в ограниченном объеме суспензии. В ней находится определенное количество сорбента, состоящего из зерен радиусом R_c . Суспензия состоит также из частиц. Для определенности будем полагать, что их радиус равен R_g ($\ll R_c$). В зернах сорбента и частицах твердой фазы суспензии происходит диффузия, но с разными коэффициентами: D_c — для зерна сорбента и D_g — для частиц взвеси. Объем тщательно перемешивается, поэтому концентрация сорбируемого компонента в растворе зависит только от времени и не зависит от координат в объеме.

2. Модель внутридиффузионной кинетики для зерна сферической формы задает-

Таблица 1

Результаты сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата

Стадия сорбции	Содержание марганца		
	жидкая фаза, г/л	твердая фаза, %	катионит, г/л
Исх. репульпат	6,6–9,25	5,0–5,95	0,0
1	0,300–0,600	2,8–3,9	22–30
2	0,020–0,100	2,4–3,6	2,3–4,3
3	0,010–0,050	2,0–2,4	0,3–1,0
4	0,002–0,005	1,8–2,1	0,2–0,4
5	0,001–0,002	1,8–2,1	0,1–0,2

Ключевые слова:

сорбция, математическая модель, концентрирование, марганец, сернокислородное выщелачивание

ся вторым законом Фика с коэффициентом внутренней диффузии D и имеет вид:

$$\frac{\partial(r^2 a^{(s)})}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где D — коэффициент внутренней диффузии (для сорбента с индексом «с», для взвеси — «в»), r — координата (переменный радиус) в зерне, радиус зерен R (те же индексы), $a^{(s)}(r, t)$ — локальные концентрации в зернах (те же индексы), t — время.

Уравнение баланса массы

$$Vc + m_c a_c + m_g a_g = M_0, \quad (2)$$

где V — объем жидкой фазы, дм^3 , $c(t)$ — концентрация целевого компонента в растворе, г/дм^3 , m_c — масса сорбента, г , равная произведению массовой плотности сорбента ρ_c и объема сорбента V_c , $a_c(t)$ — концентрация целевого компонента в сорбенте, г/г , M_0 — суммарная масса целевого компонента в системе (она распределена между жидкой фазой, взвесью и сорбентом). Аналогично $m_g = \rho_g V_g$ — масса взвеси, г , равная произведению массовой плотности взвеси ρ_g и объема взвеси V_g , $a_g(t)$ — концентрация целевого компонента в зернах взвеси, г/г .

Обратим внимание на то, что концентрации в жидкой и твердой фазах мы измеряем в разных единицах: масса компонента на единицу объема жидкой фазы, а концентрации a в осадке (взвеси) и сорбенте измеряется на единицу массы, N — число частиц в единице раствора (для сорбента индекс «с», для взвеси — «в»), так что объем сорбента V_c в единице объема раствора равен: $V_c = 4/3\pi R_c^3 N_c$. Аналогичная формула для взвеси (индекс «в»).

Начальные условия для системы (1) — (2):

$$a_g(0) = a_{g0}, a_c(0) = 0, c(0) = 0, \quad (3)$$

означающие, что в начальный момент времени весь целевой компонент находится во взвеси, а раствор и сорбент его не содержат.

Учитывая, что концентрация в твердой фазе взвеси имеет нерастворимую составляющую, будем обозначать через $a_g(t)$ растворимую часть Mn. Тогда при больших t концентрация a_g стремится к нулю.

Кроме того, задаются граничные условия для уравнения диффузии (1):

$$a_g^{(s)}(R, t) = \Gamma_g c(t), a_c^{(s)}(R, t) = \Gamma_c c(t), \\ \nabla a_g^{(s)}(0, t) / \nabla r = \nabla a_c^{(s)}(0, t) / \nabla r = 0, \quad (4)$$

которые указывают на то, что концентрации компонента в растворе и зерне на поверхности раздела связаны линейно, а также на симметрию распределения в зерне. Основанием является линейность изотермы сорбции, причем $\Gamma_c \gg 1$.

Замыкает систему уравнение, связывающее локальную концентрацию в зерне $a^{(s)}(r, t)$ с усредненной концентрацией $a(t)$ в уравнении баланса (2):

$$a = \frac{3}{R^3} \int_0^R a^{(s)}(r, t) r^2 dr$$

(для сорбента индекс «с», для взвеси — «в»). (5)

При $t \rightarrow \infty$ получим следующие выражения для равновесных концентраций:

$$\begin{aligned} c(\infty) &= c\infty, \quad av(\infty) = av\infty = \Gamma v c\infty, \\ ac(\infty) &= ac\infty = \Gamma c c\infty, \end{aligned} \quad (6)$$

где $c\infty$ — равновесная концентрация компонента в растворе.

Если воспользоваться уравнением баланса для массы компонента (2) и уравнениями для равновесных концентраций (6), то получим уравнение, связывающее начальную концентрацию растворимой фазы марганца в кеке a_{e0} с равновесной концентрацией в растворе $c\infty$:

$$c\infty = \frac{M_0}{V + V_v \rho_v \Gamma_v + V_c \rho_c \Gamma_c} \cdot (7)$$

Частное решение ищем в виде

$$e^{-\lambda^2 t} \{ \sigma(r); \varphi(r); \xi \},$$

где s, j, x — соответственно, для сорбента, взвеси и раствора.

Отсюда следует вид решения:

$$\sigma = \frac{A}{r} \sin \frac{\lambda r}{\sqrt{D_c}}; \quad \varphi = \frac{B}{r} \sin \frac{\lambda r}{\sqrt{D_v}},$$

где A и B — неопределенные коэффициенты, которые будем находить из решения полной задачи. Используя граничные условия (4) и уравнение баланса (2), получим характеристическое уравнение для λ :

$$\begin{aligned} &4\pi N_c D \Gamma_c R_c \left(1 - \frac{\lambda R_c}{\sqrt{D_c}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda R_c}{\sqrt{D_c}}\right) + \\ &+ 4\pi N_v D \Gamma_v R_v \left(1 - \frac{\lambda R_v}{\sqrt{D_v}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda R_v}{\sqrt{D_v}}\right) + \lambda^2 V = 0 \end{aligned}$$

Решение для $a^{(s)}(r, t)$ (для сорбента индекс «с», для взвеси — «в») и $c(t)$ ищем в виде ряда:

$$A_0 y_0 + \sum_i A_i e^{-\lambda_i^2 t} y_i.$$

Собственные функции:

$$y_0 = \{ \Gamma_c, \Gamma_v, 1 \}$$

$$y_i = \left\{ \Gamma_c R_c \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \frac{1}{r} \sin \frac{\lambda_i r}{\sqrt{D_c}}; \right.$$

$$\left. \Gamma_v R_v \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{1}{r} \sin \frac{\lambda_i r}{\sqrt{D_v}}; \right.$$

$$\left. \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \right\}$$

Скалярное произведение собственных функций:

$$\langle y_i y_j \rangle = \frac{N_c}{\Gamma_c} \int_0^{R_c} 4\pi r^2 \sigma_i \sigma_j dr + \frac{N_v}{\Gamma_v} \int_0^{R_v} 4\pi r^2 \varphi_i \varphi_j dr + V \xi_i \xi_j$$

Собственные функции ортогональны, так как скалярное произведение

$$\langle y_0 y_i \rangle = 0, \langle y_i y_j \rangle = 0 \text{ при } i \neq j.$$

При $i=j$.

$$\langle y_0 y_0 \rangle = \Gamma V_c + \Gamma_v V_v + V,$$

$$\langle y_i y_i \rangle = 2\pi R_c^3 N_c \Gamma_c \sin^2 \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \left(1 - \frac{\sqrt{D_c}}{\lambda_i R_c} \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \cos \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}}\right) +$$

$$+ 2\pi R_v^3 N_v \Gamma_v \sin^2 \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \left(1 - \frac{\sqrt{D_v}}{\lambda_i R_v} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \cos \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}\right) +$$

$$V \sin^2 \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin^2 \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}$$

Начальное условие:

$$A_0 y_0 + \sum A_i y_i = \{0, 1, 0\}$$

Умножая скалярно на y_0, y_i , получим

$$A_0 = \frac{V_v}{\Gamma_c V_c + \Gamma_v V_v + V}$$

Вычисляем

$$\begin{aligned} A_i \langle y_i y_i \rangle &= \langle \{0; 1; 0\} \{ \sigma_i; \varphi_i; \xi_i \} \rangle = \\ &= \frac{N_v}{\Gamma_v} \int_0^{R_v} 4\pi r^2 \Gamma_v R_v \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{dr}{r} = \\ &= 4\pi R_v N_v \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{D_v}{\lambda_i^2} \left(1 - \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}\right). \end{aligned}$$

Поделив на $\langle y_i, y_j \rangle$, получаем коэффициенты A_i . Разработана программа расчета изменения концентрации в растворе по времени.

На рис. 2 представлена динамика изменения концентрации $c(t)$ в растворе для следующих значений параметров модели:

График представлен в безразмерных переменных:

$$u = \frac{c}{a_0}, q = \frac{a}{a_0}, q^{(s)} = \frac{a^{(s)}}{a_0}, \tau = t \frac{D}{R^2}, \rho = \frac{r}{R}$$

где a_0 — исходная концентрация целевого компонента в твердой фазе, u — безразмерная концентрация целевого компонента в растворе, q — безразмерная усредненная по зерну концентрация целевого компонента в твердой фазе, соответственно, $q^{(s)}$ — локальная концентрация в твердой фазе, t — безразмерное время, r — безразмерная координата в зерне (переменный радиус, $0 < r < 1$).

Отметим две характерные концентрации: c_∞ и st . st — максимальное значение концентрации в растворе, соответствующее начальной стадии, когда вследствие более медленной кинетики сорбции можно пренебречь сорбированным количеством компонента; далее концентрация в растворе уменьшается и асимптотически приближается к c_∞ . Величина st следует из уравнения баланса для начальной стадии (2), когда можно положить $ac = 0$:

$$c_m = \frac{M_0}{V + V_s \rho_s \Gamma_s} \cdot (8)$$

Сравним выражения (7) и (8): очевидно, что $st > c_\infty$, т.к. знаменатель в (8) больше на величину $V_s \rho_s \Gamma_s$.

Оптимизация процесса сорбционного извлечения марганца

Из анализа экспериментальных данных для эффективного перемешивания и воды для получения однородной суспензии было выбрано объемное соотношение Ж : Т = 2 : 1.

Возникает задача обоснования оптимального соотношения сорбента (в табл. 1 приведены данные, когда сорбент добавляли в количестве 30 % по объему к суспензии репульпата) и объема суспензии.

В рамках линейного приближения время достижения равновесия зависит только от доли использованной емкости сорбента, например, для доли 0,9 — время для линейной изотермы $t_{0,9}$ не зависит от исходной концентрации в растворе суспензии.

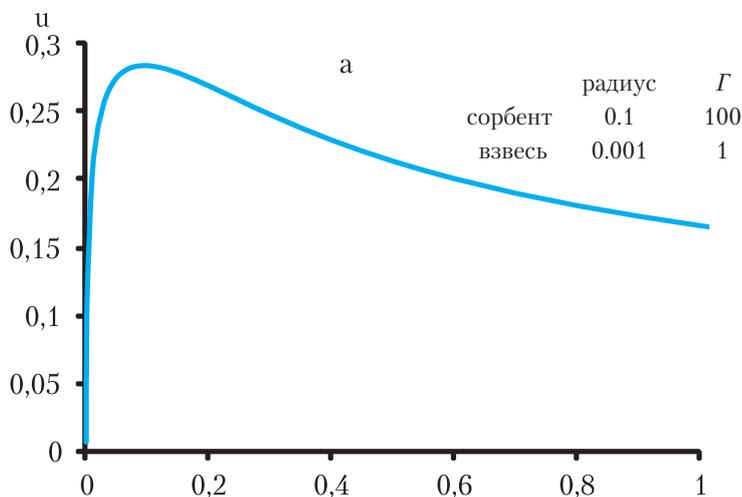


Рис. 2. Изменение концентрации в растворе: а. малые безразмерные времена, б. выход на асимптоту.

Процесс сорбционного извлечения является многостадийным, поэтому после каждой стадии сорбции на определенном объеме сорбента происходит отделение сорбента от суспензии и его регенерация.

Будем считать критерием оптимальности концентрацию целевого компонента в общем регенерате сорбента, т.е. регенерате, получаемом после всех стадий при их объединении.

Решим следующую задачу: выберем некоторый объем сорбента V_{c0} и рассмотрим 2 варианта сорбции — в одну стадию с объемом $2 V_{c0}$ и в две стадии с объемом V_{c0} на каждой из двух стадий.

Для одностадийного варианта общее количество сорбированного компонента будет равно

$$M_1 = 2\Gamma c_\infty m_{c0}$$

где масса сорбента $m_{c0} = \Gamma V_{c0}$, а величина равновесной концентрации дается формулой (7), которую удобно записать в виде:

$$c_\infty = \frac{M_0}{V + m_s \Gamma_s + 2m_{c0} \Gamma_c}$$

Масса извлеченного компонента при этом варианте сорбции будет равна:

$$M_1 = \frac{M_0 \Gamma_c m_{c0}}{V + m_s \Gamma_s + 2m_{c0} \Gamma_c},$$

где использованы обозначения после формулы (2).

Для двухстадийной сорбции масса извлеченного компонента на первой стадии равна:

$$M_{21} = \frac{M_0 \Gamma_c m_{c0}}{V + m_s \Gamma_s + m_{c0} \Gamma_c},$$

а на второй стадии

$$M_{22} = \frac{(M_0 - M_{21})\Gamma_c m_{c0}}{V + m_g \Gamma_g + m_{c0} \Gamma_c}.$$

Общее количество извлеченного вещества при втором (двухстадийном) варианте сорбции будет равно

$$M_2 = M_{21} + M_{22}.$$

Сравнивая M_1 и M_2 , находим с использованием приведенных выше выражений, что

$$M_1 - M_2 = -\frac{M_0 A^2 V'}{(V' + 2A)(V' + A)^2},$$

где введены обозначения

$$A = m_{c0} \Gamma_c, \quad V' = V + m_g \Gamma_g.$$

Таким образом, при заданном объеме сорбента двухстадийная сорбция оказывается более эффективной по извлечению целевого компонента, чем одностадийная. Эту теорему можно обобщить на любое число стадий и сформулировать следующим образом.

Если заданный объем сорбента V разделить на N частей DV , так что $V = NDV$, то последовательная сорбция N порциями сорбента с объемами DV более эффективна, чем сорбция в одну стадию объемом сорбента V . Однако безграничное дробление наталкивается на технологическое ограничение, т.к. каждую малую порцию DV придется обрабатывать отдельно, т.е. разделять объем суспензии и сорбента и регенерировать отдельно. Поэтому на практике нужен компромисс по числу порций.

Нами технологически обоснован выбор объема сорбента, равный 30 % от общего объема суспензии.

При этом достаточно провести всего 3 стадии сорбции, что обеспечивает извлечение до 95 % растворимой фракции марганца.

Заключение

Экспериментально показана возможность и эффективность сорбционного извлечения растворимой фракции марганца, содержащейся во влажном кеке, который образуется на стадии осаждения сульфата марганца известковым молоком с последующим фильтрованием. Влажный кек репульпируют в воде при Ж:Т = 2:1 с последующим извлечением марганца из полученной суспензии сорбционным методом на катионите КМ-2п в Са-форме. Эффективность сорбционного извлечения обеспечивается достаточно высоким коэффициентом распределения изотермы сорбции, равным 55.

Впервые разработана и обоснована математическая трехфазная модель сорбции компонента из раствора суспензии, включающая жидкую фазу, взвесь и гранулированный сорбент для диффузионной кинетики. Найдено решение, позволяющее рассчитывать необходимое время сорбции извлекаемого из раствора компонента.

Впервые теоретически обоснован эффект «дробной сорбции», заключающийся в том, что последовательная сорбция N порциями сорбента с объемами DV более эффективна, чем сорбция в одну стадию объемом сорбента $V = NDV$. Рекомендованы условия сорбции, включающие трехстадийную последовательную сорбцию из водного раствора суспензии объемом сорбента, равного 30 % от общего объема суспензии на каждой стадии сорбции, обеспечивающие извлечение 95 % марганца из кека, образующегося после осаждения сульфата марганца.

E.V. Venicianov, D.Yu. Zhukov, O.O. Yushmanova

SORPTION EXTRACTION OF A TARGET COMPONENT FROM A FINELY DISPERSED RESIDUAS

A mathematical model and a calculation method were developed for sorption extraction of a target component from a finely dispersed residuas using the carbonaceous resin KM-2p. The method was used for manganese concentrating after sulfuric desalination from ferriferous manganese ores.

Key words: sorption, mathematical model, concentrating, manganese, sulfurous desalination