ВВЕДЕНИЕ

Содержание таллия в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$% (по массе). Известны некоторые минералы таллия, но большая часть его находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах свинца, цинка, меди, железа и в таких силикатах, как полевой шпат, слюда, лепидолит, где таллий замещает калий и рубидий. Наибольшие концентрации таллия обнаружены в сульфидах железа (пиритах и марказитах), где его содержание достигает 0,1-0,5 %.

Основным сырьевым источником таллия в настоящее время служат отходы и полупродукты, получаемые при переработке сульфидных руд. При окислительном и агломерационном обжиге сульфидных концентратов часть таллия уносится с газами и концентрируется в пыли электрофильтров и других пылеулавливающих устройствах. Это объясняется летучестью TlO_2 и Tl_2S.

При агломерационном обжиге свинцового концентрата более 50 % таллия уносится с газами. Пыль электрофильтров обычно содержит десятые доли процента таллия. В процессе шахтной плавки в шлаки переходит до 20 % таллия, остальное количество примерно поровну распределяется между свинцом и пылью. При рафинировании свинца большая часть таллия (70-80 %) переходит в медистые съемы, 10-15 % переходит в щелочной плав, получающийся при очистке свинца от мышьяка и сурьмы.

При обжиге цинковых концентратов большая часть таллия возгоняется и вместе с кадмием попадает в циклонную и котельную пыль. Пыли выщелачивают вместе с огарками, при этом ~85 % таллия переходит в сернокислые растворы, при очистке которых таллий цементируется вместе с медью и кадмием и извлекается из кеков попутно с кадмием.

При окислительном обжиге медных концентратов весь таллий остается в огарке. В процессе отражательной плавки таллий распределяется между штейном и шлаком. В процессе конвертирования медных штейнов 50-75 % таллия переходит в шлаки, а в процессе фьюмингования шлаков 90-99 % таллия концентрируется в возгонах.

Исходные материалы обычно содержат от сотых до десятых долей процента таллия. Из них таллий выщелачивают разбавленной серной кислотой. Для более полного извлечения проводят предварительную сульфатизацию гранулированного материала в кипящем слое при 300-400 °С.

Для получения таллиевых концентратов таллий выделяют из растворов в виде гидрооксида таллия (III), сульфида, хромата, хлорида таллия (I), извлекают ионным обменном или сорбцией, жидкостной экстракцией, цементацией. Выбор способа зависит от концентрации таллия в растворе и содержание сопутствующих элементов.

Экстракционные способы позволяют существенно упростить технологию извлечения таллия.

На предприятиях используют способ экстракции таллия из сернокислых растворов раствором иода в трибутилфосфате (ТБФ 50 %-ный раствор в керосине). При контакте органической фазы с таллийсодержащим раствором некоторая часть йода переходит в раствор в виде ионов иода вследствии присутствия в растворе восстановителей: As (III), Fe (II) (если необходимо в раствор вводят восстановитель Na_2SO_3). Образующийся в растворе TlJ переходит в органическую фазу, образуя комплекс $TlJ_3 \cdot 3ТБФ$:

$$Tl{+}водн + J{-}водн + (J_2 \cdot 3ТБФ)орг \leftrightarrow TlJ_3 \cdot 3ТБФ$$

При небольшой концентрации ионов иода в растворе кадмий, медь, мышьяк, сурьма и цинк экстрагируются в малой степени. Индий необходимо предварительно извлечь из раствора, например, экстракцией Д2ЭГФК (ди-2-этилгексил фосфорной кислотой).

Таллий реэкстрагируют из органической фазы раствором 350 г/л H_2SO_4 с добавлением пероксида водорода для окисления ионов иода до элементарного иода, что приводит к разрушению комплекса и регенерации экстрагента:

$$2\ (TlJ3 \cdot 3ТБФ) + H_2SO_4 + H_2O_2 + 3ТБФ = Tl_3SO_4 + 3(J_2 \cdot 3ТБФ) + 2H_2O$$

При соответствующих отношениях объемов органической и водной фаз на стадиях экстракции и реэкстракции из исходных растворов, содержащих 0,2-0,6 г/л таллия, получают реэкстракты с концентрацией таллия 20-35 г/л, из которых выделяют черновой таллий цементацией на цинке.

Извлечение таллия из растворов переработки пылей свинцового производства

Задание

1 Выполнить металлургический расчет с составлением материального баланса по всем операциям с получением таллия

2 Выполнить расчет процесса экстракции (число ступеней экстракции, геометрические размеры экстрактора)

Исходные данные:

Состав раствора, г/дм^3: Zn – 65, Cd – 8,2, Tl – 0,35, In – 0,05, Fe – 0,01, H_2SO_4 – 18.

Извлечение таллия:

- при экстракции 95-98 %,

- при реэкстракции 99-99,5 %.

Соизвлечение кадмия при экстракции 0,5 %, плотность индиевого рафината 1,05 кг/дм^3.

Производительность по раствору 150 м^3/сут.

РЕШЕНИЕ

1.1 Расчет технологического процесса

Пересчитаем содержание компонентов раствора на заданную производительность 150 м^3/сутки (150000 дм^3/сутки).

Zn: 65·150000 / 1000 = 9750 кг,

Cd: 8,2·150000 / 1000 = 1230 кг,

Tl: 0,35·150000 / 1000 = 52,5 кг,

In: 0,05·150000 / 1000 = 7,5 кг,

Fe: 0,01·150000 / 1000 = 1,5 кг,

H_2SO_4: 18·150000 / 1000 = 2700 кг.

1) Экстракция индия

Рассчитаем необходимые массы Д2ЭГФК и керосина при экстракции индия.

Объем раствора на экстракцию 150000 дм^3, содержание индия 0,05 г/дм^3. при экстракции О: В = 1: 30. Плотность электролита 0,8 кг/дм^3.

Объем экстрагента:

150000 / 30 = 5000 дм^3.

Масса экстрагента

5000·0,8 = 4000 кг.

Экстрагент используется в виде 20% раствора в керосине, тогда масса Д2ЭГФК составит

4000·0,2 = 800 кг.

Масса керосина

4000 – 800 = 3200 кг.

В растворе, поступающем на экстракцию содержится 7,5 кг In. Извлечение индия в экстракт принимаем равным 99 %. Тогда содержание индия в экстракте составит:

7,5·0,99 = 7,43 кг.

Рассчитаем массу исходного раствора:

$\rho_{раствора}$ = 65 + 8,2 + 0,35 + 0,05 + 0,01 + 18 + 1000 = 1092 г/дм^3 = 1,1 кг/дм^3

$m_{раствора} = V \cdot \rho_{раствора}$ = 150000·1,1 = 165000 кг.

По результатам расчетов заполняем таблицу 1 материального баланса экстракции индия.

Таблица 1 – Материальный баланс экстракции индия

Загружено			Получено		
Наименование	Всего, кг	В нем In, кг	Наименование	Всего, кг	В нем In, кг
Раствор	165000	7,50	Экстракт	4007,43	7,43
Д2ЭГФК	800	-	Рафинат	164992,57	0,07
Керосин	3200	-			
Итого	169000	7,50	Итого	169000	7,50

2) Экстракция таллия

Плотность индиевого рафината ~1,05 кг/дм^3

$V_{раф} = m/\rho$ = 164992,57 / 1,05 = 157136 дм^3

Содержание таллия в исходном растворе:

52,5·103 / 157136 = 0,3 г/дм^3.

В реэкстракте содержание таллия 20-35 г/дм^3 (примем 30 г/дм^3), следовательно, обогащение

30 / 0,3 = 100 раз.

На реэкстракции О: В = 10: 1, следовательно при экстракции О: В = 1: 10.

Рассчитаем объем экстрагента

157136 / 10 = 15714 дм^3.

Экстрагент используется в виде 50 %-ного раствора ТБФ в керосине + 80 г/дм^3 J_2. При плотности экстрагента 0,8 кг/дм^3 его масса составит:

$m_{экстрагента}$ = 15714·0,8 = 12571,2 кг.

Рассчитаем добавку J_2 на экстракцию:

15714·80 = 1257120 г = 1257,12 кг.

30 % J_2 надо восстановить сульфитом натрия (Na_2SO_3) по реакции

1257,12·0,30 = 377,13 m_{Na2SO3}

$J_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$

m_{Na2SO3} = (377,13·126) / (2·126,90) = 187,23 кг.

Na_2SO_3 подается в виде раствора с содержанием 250 г/дм^3. Примем плотность раствора 1 кг/дм^3.

250 г - 1 дм^3

187,23·103 – х

х = 187,23·103 / 250 = 748,92 дм^3

$m_{раствора}$ = V·ρ = 748,92·1. = 748,92 кг.

Содержание Tl в исходном растворе 0,3 г/дм^3 или 52,5 кг.

Извлечение таллия при экстракции 95-98 %, следовательно, в экстракте содержание таллия составит:

52,5·0,95 = 49,88 кг.

Соэкстракцией кадмия пренебрегаем.

Масса экстракта составит:

$m_{экстракта} = m_{(50\ \%ТБФ\ в\ керосине)} + m_{Tl} + m_J$=12571,2+ 49,88 + 1257,12 = 13878,2 кг.

По результатам расчета составляем таблицу 2 материального баланса экстракции таллия.

Таблица 2 – Материальный баланс экстракции таллия

Загружено			Получено		
Наименование	Всего, кг	В нем Tl, кг	Наименование	Всего, кг	В нем Tl, кг
Раствор	164992,57	52,5	Экстракт	13878,2	49,88
50% р-р ТБФ в керосине	12,571,2 1257,12	- -	Рафинат	165691,61	2,62

J_2 P-р Na_2SO_3	748,92	-			
Итого	179569,81	52,5	Итого	179569,81	52,5

3) Реэкстракция таллия

Условия О: В = 10: 1

Объем экстракта (ρ = 0,8 кг/дм^3)

13878,2 / 0,8 = 17347,75 дм^3

Объем реэкстрагента составит

17347,75 / 10 = 1734,78 дм^3

Реэкстрагент используется в виде 350 г/дм^3 H_2SO_4 + 3% H_2O (от массы экстракта)

Масса H_2SO_4:

350·1734,78 = 607173 г = 607 кг.

В пересчете на 96 % H_2SO_4:

607 / 0,96 = 632 кг.

Плотность реэкстрагента 1,21 кг/дм^3, тогда

$m_{реэкстрагента}$ = 17,34,78·1,21 = 2099,1 кг.

Масса воды в реэкстрагенте:

2099,1 – 632 = 1467,1 кг.

Масса H_2O_2:

13878,2·0,03 = 416,35 кг.

В пересчете на 30 % H_2O_2:

416,35 / 0,3 = 1387,83 кг.

Содержание таллия в экстракте 79,88 кг. Извлечение при реэкстракции 99 %, тогда содержание таллия в реэкстракте составит:

m_{Tl} = 49,88·0,99 = 49,38 кг (60,98 кг Tl_2SO_4)

Масса реэкстракта составит:

$m_{реэкстракта} = m_{реэкстрагента} + m_{Tl}$ = 2099,1 + 1387,83 + 49,38 = 3536,31 кг.

Составляем таблицу 3 материального баланса реэкстракции.

Таблица 3 – Материальный баланс реэкстракции таллия

Загружено			Получено		
Наименование	Всего, кг	В нем Tl, кг	Наименование	Всего, кг	В нем Tl, кг
Экстракт	13878,2	49,88	Реэкстракт	3536,31	49,38
Реэкстрагент:	632	-	Экстрагент	13828,82	0,5
H2SO4 (96%)	1467,1	-			
H2O	1387,83	-			
H2O2					
Итого	17365,13	49,88	Итого	17365,13	49,88

Цементация таллия на цинковой пластине:

60,98	x	y	z
Tl_2SO_4	+ Zn	= 2Tl +	$ZnSO_4$
504,74	65,38	2·204,37	161,38

$x(m_{Zn})$= 60,98·65,38 / 504,74 = 7,90 кг,

$y(m_{Tl})$= 60,98·2·204,37 / 504,74 = 49,38 кг,

$z(m_{ZnSO4})$= 60,98·161,38 / 504,74 = 19,5 кг.

1.2. Расчет процесса экстракции

1.2.1. Расчет числа ступеней экстракции

Рассчитаем число ступеней экстракции при экстракции таллия 50 %-ным раствором ТБФ в керосине + 80 г/дм^3 J_2, содержание таллия в исходном растворе 0,3 г/дм^3, извлечение в органическую фазу 95 %, О: В = 1: 10. По литературным данным коэффициент распределения $К_Р$ = 50.

$V_{водн}$ = 157136 дм^3

$V_{орг}$ = 157136 / 10 ≈ 15714 дм^3

Начальная концентрация таллия

m_0 = 0,3 / 204,37 = 1,47·10^{-3} моль/дм^3,

где 204,37 – мольная масса таллия.

Конечная концентрация таллия при извлечении 95 % равна

0,3·0,05 = 0,015 г/дм^3 или

m_1 = 0,015 / 204,37 = 0,73·10^{-4} моль/дм^3

число ступеней экстракции определим по формуле

$$p = \frac{\lg m_0 - \lg m_1}{\lg(V_1 + K_P V_2) - \lg V_1},$$

где p - теоретическое число ступеней экстракции,

m_0 – начальная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе, моль/дм3,

m_1 – конечная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе, моль/дм^3,

V_1 – объем водной фазы, дм^3

V_2 – объем органической фазы, дм^3

K_P – коэффициент распределения.

$$p = \frac{\lg 1{,}47 \cdot 10^{-3} - \lg 0{,}73 \cdot 10^{-4}}{\lg(157136 + 50 \cdot 15714) - \lg 157136} = 1{,}7$$

Практическое число ступеней экстракции:

$p_{прак}$ = p / 0,9 = 1,7 / 0,9 = 1,9.

Принимаем 2 ступени экстракции

1.2.2. Расчет экстрактора (смеситель-отстойник ящичного типа)

Для расчета геометрических размеров экстрактора надо вычислить общий объем потока водной и органической фаз по формуле:

$$V_{ОБЩ} = \frac{V_B}{24} + \frac{V_O}{24},$$

где V_B – объем водной фазы, м^3/сут;

V_O - объем органической фазы, м^3/сут.

Тогда

$$V_{ОБЩ} = \frac{157{,}136}{24} + \frac{15{,}714}{24} = 7{,}20 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем камер определяем по формулам

$$V_{СМЕС} = \frac{V_{ОБЩ} \cdot \tau_{СМ}}{60 \cdot 0{,}8}$$

$$V_{ОТСТ} = \frac{V_{ОБЩ} \cdot \tau_{ОТСТ}}{60 \cdot 0{,}8},$$

где $V_{смес}$ и $V_{отст}$ – объемы смесительной и отстойной камер, м^3;

$V_{общ}$ - общий поток водной и органической фаз, м^3/ч;

$\tau_{см}$ и $\tau_{отст}$ – время смешивания и время отстаивания, мин;

0,8 – коэффициент заполнения экстрактора.

$\tau_{см}$ = 6 мин, $\tau_{отст}$ = 10 мин

тогда

$$V_{СМЕС} = \frac{7{,}20 \cdot 6}{60 \cdot 0{,}8} = 0{,}9 \text{ м3}$$

$$V_{ОТСТ} = \frac{7{,}20 \cdot 10}{60 \cdot 0{,}8} = 1{,}5 \text{ м3}$$

Соотношение размеров смесительной камеры обычно принимают

B_c: l_c: H_c = 1: 1: 1,5,

где B_c – ширина смесительной камеры,

l_c - длина смесительной камеры,

H_c - высота смесительной камеры.

Тогда

$$B_C = l_C = \sqrt[3]{\frac{V_{СМЕС}}{1{,}5}} = \sqrt[3]{\frac{0{,}9}{1{,}5}} = 0{,}84 \text{ м}$$

H_c = 1,5 B_c = 1,5·0,84 = 1,26 м.

Соотношение размеров отстойной камеры: высоту и ширину отстойной камеры можно принять равными высоте и ширине смесительной камеры, тогда

$V_{отст} = B_c \cdot H_c \cdot z$

Следовательно, длина отстойной камеры

$z = V_{отст} / (B_c \cdot H_c) = 1,5 / (0,84 \cdot 1,26) = 1,42$ м,

общая длина аппарата

$l_{общ} = l_c + z = 0,84 + 1,42 = 2,26$ м.

1.2.3. Расчет необходимого количества экстракторов

Объем одного экстрактора вычисляется по формуле

$V_1 = (B_c + H_c + l_{общ}) \cdot p_{практ}$

$V_1 = (0,84 + 1,26 + 2,26) \cdot 2 = 4,78$ м^3.

Необходимое количество экстракторов будет найдено из соотношения

$n = V_{общ} / V_1$

$n = 7,2 / 4,78 = 1,5$

Принимаем 2 экстрактора.