

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА ПРИ ПОСТАДИЙНОЙ ЭКСТРАКЦИИ Fe(III) И Zn(II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

¹Д.Л. Илизаров, ¹Н.Б. Кокоева, ²Н.В. Мартюшев

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет),
Владикавказ, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

В работе исследовано влияние температуры на процесс постадийной экстракции Fe(III) и Zn(II) из хлоридных растворов трибутилфосфатом. Установлено, что изменение температурного режима оказывает существенное влияние на коэффициенты распределения металлов, степень их извлечения и селективность разделения компонентов. Эксперименты проводились на модельных хлоридных растворах, содержащих Fe(III) и Zn(II), при температурах от 20 до 65°C. В качестве экстрагента использовали трибутилфосфат концентрацией 50 об. %, разбавленный керосином. Показано, что повышение температуры до 45–55°C способствует увеличению степени извлечения Fe(III) до 96–98% после трех стадий экстракции при сравнительно низкой соэкстракции Zn(II). Максимальные значения коэффициента разделения Fe/Zn составили 28–31. Установлено, что дальнейшее повышение температуры приводит к росту извлечения Zn(II), ухудшению разделения фаз и снижению селективности процесса. Исследовано распределение компонентов по стадиям экстракции и показано, что основная часть Fe(III) извлекается уже на первой стадии процесса. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий очистки многокомпонентных гидрометаллургических растворов и никелевых электролитов от соединений железа без применения дополнительных осадительных операций.

Ключевые слова: Fe(III); Zn(II); хлоридные растворы; экстракция; трибутилфосфат; температура.

ТАДҚИҚИ ОМИЛИ ҲАРОРАТ ҲАНГОМИ ЭКСТРАКЦИЯИ ЗИНА БА ЗИНАИ Fe(III) ВА Zn(II) АЗ МАҲЛУЛҲОИ ХЛОРИДӢ

¹Д.Л. Илизаров, ¹Н.Б. Кокоева, ²Н.В. Мартюшев

¹Донишқадаи кӯҳӣ-металлургии Қафқози Шимолӣ (Донишгоҳи давлатии технологӣ), ш. Владикавказ, Россия

²Донишгоҳи политехникии Томск, ш. Томск, Россия

Дар қор таъсири ҳарорат ба раванди экстракцияи зина ба зинаи Fe(III) ва Zn(II) аз маҳлулҳои хлоридӣ бо истифодаи трибутилфосфат тадқиқ карда шудааст. Муайян гардид, ки тағйирёбии речаи ҳарорат ба зарифҳои тақсимишавии металлҳо, дараҷаи истихроҷи онҳо ва селективнокии ҷудокунии компонентҳо таъсири назаррас мерасонад. Таҷрибаҳо дар маҳлулҳои модели хлоридӣ, ки дорои Fe(III) ва Zn(II) мебошанд, дар ҳарорати аз 20 то 65°C гузаронида шуданд. Ҳамчун экстрагент трибутилфосфати дорои консентратсияи 50 ҳаҷм.% истифода шуд. Нишон дода шуд, ки баланд шудани ҳарорат то 45–55°C боиси зиёд шудани дараҷаи истихроҷи Fe(III) то 96–98% пас аз се марҳилаи экстракция мегардад, дар ҳоле ки ҳамзамон истихроҷи Zn(II) нисбатан паст боқӣ мемонад. Қиматҳои максималии зарифи ҷудокунӣ Fe/Zn ба 28–31 расиданд. Муайян гардид, ки баландшавии минбаъдаи ҳарорат боиси зиёд шудани истихроҷи Zn(II), бад шудани ҷудошавии фазаҳо ва паст шудани селективнокии раванд мегардад. Натиҷаҳои бадастомада метавонанд ҳангоми таҳияи технологияҳои тозакунии маҳлулҳои бисёркомпонентии гидрометаллургӣ ва электролитҳои никелӣ аз пайвастиҳои оҳан истифода шаванд.

Калидвоژهаҳо: Fe(III); Zn(II); маҳлулҳои хлоридӣ; экстракция; трибутилфосфат; ҳарорат.

STUDY OF THE TEMPERATURE FACTOR IN STAGE-BY-STAGE EXTRACTION OF Fe(III) AND Zn(II) FROM CHLORIDE SOLUTIONS

¹D.L. Ilizarov, ¹N.B. Kokoeva, ²N.V. Martyshev

¹North Caucasus Mining and Metallurgy Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

The paper investigates the influence of temperature on the stage-by-stage extraction of Fe(III) and Zn(II) from chloride solutions using tributyl phosphate. It was established that changes in temperature significantly affect the distribution coefficients of metals, extraction efficiency, and separation selectivity. Experiments were carried out using model chloride solutions containing Fe(III) and Zn(II) at temperatures ranging from 20 to 65°C. Tributyl phosphate with a concentration of 50 vol.% diluted in kerosene was used as the extractant. It was shown that increasing the temperature to 45–55°C promotes an increase in Fe(III) extraction up to 96–98% after three extraction stages while maintaining relatively low Zn(II) co-extraction. The maximum Fe/Zn separation coefficient reached 28–31. It was established that further temperature increase leads to higher Zn(II) extraction, deterioration of phase separation, and reduction of process selectivity. The distribution of components over the extraction stages was investigated, showing that the main part of Fe(III) is extracted already at the first stage of the process. The obtained results can be used in the development of technologies for purification of multicomponent hydrometallurgical solutions and nickel electrolytes from iron compounds without additional precipitation operations.

Keywords: Fe(III); Zn(II); chloride solutions; extraction; tributyl phosphate; temperature.

Введение

Современное развитие гидрометаллургических технологий связано с необходимостью переработки сложного многокомпонентного сырья, а также с вовлечением в переработку техногенных отходов и растворов различного происхождения. В условиях постепенного истощения богатых месторождений возрастает значение процессов, позволяющих эффективно извлекать цветные металлы из бедных концентратов, никелевых электролитов, растворов выщелачивания и различных техногенных продуктов. Одной из основных проблем при переработке подобных систем остается недостаточная селективность разделения компонентов, особенно в случае совместного присутствия железа и цветных металлов в растворе [1-3].

Хлоридные растворы представляют значительный интерес для гидрометаллургии благодаря высокой растворимости металлических соединений и возможности интенсификации процессов экстракционного разделения. Вместе с тем присутствие Fe(III) и Zn(II) в одной системе существенно осложняет процесс селективного извлечения. Это связано с тем, что в хлоридных средах данные металлы способны образовывать устойчивые комплексные соединения, поведение которых в процессе экстракции во многом оказывается близким [4-6]. В результате при использовании традиционных методов экстракции часто наблюдается совместное извлечение железа и цинка, что приводит к снижению качества разделения и увеличению расхода реагентов.

Сейчас для извлечения железа из хлоридных растворов довольно часто применяют нейтральные экстрагенты, прежде всего трибутилфосфат. На практике обычно используют ТБФ концентрацией около 50 об.%, поскольку именно в этом диапазоне система работает наиболее устойчиво, а извлечение Fe(III) достигает 88–96%. При этом селективность процесса сильно зависит не только от концентрации HCl, но и от температуры, соотношения фаз О:В=1:1 и даже времени контакта фаз. Например, при содержании соляной кислоты ниже 4,0 моль/дм³ устойчивость хлоридных комплексов железа начинает заметно снижаться, а коэффициент распределения D_{Fe} уменьшается почти в 1,5–2 раза [7–10].

В литературе достаточно подробно рассмотрены вопросы влияния кислотности раствора и концентрации экстрагента, однако температурный фактор до сих пор изучен не так хорошо. Особенно это относится к постадийному введению органической фазы. А ведь именно температура, во многом определяет скорость массопереноса между фазами и условия образования комплексов FeCl₄⁻. В ряде работ отмечалось, что уже при нагреве раствора до 45–50°C коэффициент распределения железа возрастает с 5,1 до 12,6, а степень извлечения Fe(III) после 3 стадий достигает 95–96,2%.

Особый интерес в последние годы начинают вызывать именно постадийные схемы экстракционного разделения, при которых органическая фаза вводится в систему не однократно, а последовательно отдельными порциями. Обычно количество стадий составляет от 3 до 5, хотя в ряде технологических схем их число может быть и больше. Подобный подход позволяет достаточно гибко регулировать распределение компонентов между фазами и управлять селективностью процесса без существенного изменения состава исходного раствора или концентрации экстрагента. Это имеет большое значение для многокомпонентных гидрометаллургических систем, где одновременно присутствуют железо, цинк и другие цветные металлы. При этом становится возможным поэтапное извлечение компонентов с различной степенью сродства к органической фазе. Особенно важно это для хлоридных растворов, поскольку в подобных системах устойчивость комплексных соединений металлов может существенно изменяться даже при незначительном изменении температуры или кислотности среды.

При постадийной схеме уже на первых стадиях процесса происходит преимущественное извлечение Fe(III).

Тогда как переход Zn(II) в органическую фазу остается сравнительно небольшим. В большинстве случаев извлечение цинка после первой стадии не превышает 10–15%, а после трех стадий обычно находится в пределах 18–25%. Для растворов с содержанием железа порядка 18–22 г/дм³ и концентрацией Zn(II) около 8–12 г/дм³ это особенно важно, поскольку наличие железа заметно осложняет последующие стадии переработки растворов, увеличивает расход реагентов и ухудшает стабильность работы технологической схемы в целом. Особенно сильно это проявляется при очистке никелевых электролитов и переработке многокомпонентных хлоридных растворов [11–14]. Кроме

того избыток железа в растворах может приводить к дополнительному загрязнению товарных продуктов и вызывать необходимость применения дополнительных осадительных операций. Это усложняет технологическую схему процесса и увеличивает себестоимость переработки.

Следует отметить, что температурный фактор в подобных системах оказывает достаточно сложное влияние на процесс экстракции. Причем влияние это нельзя назвать однозначным. С одной стороны повышение температуры приводит к ускорению массопереноса между фазами и способствует более интенсивному образованию экстрагируемых хлоридных комплексов железа. В результате коэффициент распределения Fe(III) начинает заметно возрастать. Так, при повышении температуры от 20 до 50°C степень извлечения железа после трех стадий может увеличиваться с 88–90 до 96–98%, а остаточная концентрация Fe(III) в растворе снижается менее чем до 1 г/дм³. Процесс идет быстрее. Кроме того уменьшается необходимое количество стадий экстракции для достижения требуемой степени очистки раствора. В ряде случаев это позволяет сократить расход органической фазы почти на четверть. Для промышленных схем очистки растворов подобный эффект имеет достаточно большое значение.

Но одновременно при дальнейшем повышении температуры начинают проявляться уже и отрицательные эффекты.

Это тоже достаточно хорошо заметно. При нагреве системы выше 60°C постепенно усиливается соэкстракция Zn(II) . Например, если при 45–50°C извлечение цинка после трех стадий обычно составляет около 22–25%, то при 65°C оно уже достигает 30–34%. Одновременно коэффициент разделения Fe/Zn уменьшается практически в 1,5 раза. В результате селективность процесса начинает ухудшаться, несмотря на сохраняющееся высокое извлечение железа. Кроме того повышение температуры приводит к изменению условий разделения фаз после экстракции. Иногда процесс становится менее устойчивым.

При температурах выше 55–60°C начинает возрастать время разделения органической и водной фаз. Если при 20°C расслоение обычно происходит за 2,5–3 мин, то при 65°C этот показатель может достигать уже 6–7 мин, а в некоторых опытах и больше. В отдельных случаях появляются устойчивые межфазные пленки и эмульсионные прослойки толщиной несколько миллиметров. Они осложняют проведение процесса и могут приводить к дополнительным потерям органической фазы. Растворимость трибутилфосфата в водной фазе также возрастает. Иногда потери ТБФ увеличиваются почти в 2 раза. Для лабораторных условий это не всегда критично, однако при промышленной переработке больших объемов растворов подобные потери уже становятся достаточно существенными.

При этом именно сочетание постадийной схемы экстракции и умеренного температурного воздействия позволяет получить наиболее благоприятные технологические показатели процесса. Установлено, что при температурах порядка 45–55°C требуемая степень очистки растворов достигается уже после 3 стадий экстракции, тогда как при комнатной температуре обычно требуется не менее 4 стадий. За счет этого уменьшается расход органической фазы и сокращается общее количество используемого экстрагента. Для гидрометаллургических схем переработки растворов объемом несколько м³/ч это имеет достаточно большое значение. Особенно если учитывать высокую стоимость экстрагентов и необходимость их последующей регенерации.

Следует отметить и еще одну особенность подобных систем.

Температура влияет не только на степень извлечения компонентов, но и на устойчивость хлоридных комплексов металлов в растворе. Для Fe(III) повышение температуры до 45–55°C способствует более интенсивному образованию комплексов типа FeCl_4^- , которые достаточно хорошо сольватируются трибутилфосфатом при концентрации ТБФ около 50 об.%. Для Zn(II) такой эффект в области умеренных температур выражен значительно слабее. Именно поэтому в диапазоне 45–55°C удается получить наиболее высокие значения коэффициента разделения Fe/Zn . Однако при дальнейшем нагреве системы ситуация постепенно начинает изменяться. Усиливается образование экстрагируемых хлоридных форм цинка, способных переходить в органическую фазу. Это уже ухудшает селективность разделения компонентов.

Таким образом температурный режим является одним из наиболее важных факторов, определяющих эффективность постадийной экстракции Fe(III) и Zn(II) из хлоридных растворов.

Повышение температуры до определенного предела способствует росту коэффициента распределения железа и увеличению степени его извлечения. Однако слишком сильный нагрев уже приводит к ухудшению селективности разделения, усилению соэкстракции $Zn(II)$ и ухудшению гидродинамических характеристик системы. Поэтому подбор оптимального температурного диапазона остается одной из наиболее важных задач при разработке технологий очистки хлоридных растворов от соединений железа.

В связи с этим исследование влияния температуры на постадийную экстракцию $Fe(III)$ и $Zn(II)$ из хлоридных растворов, представляет как научный так и практический интерес для современной гидрометаллургии [17].

Целью работы является исследование влияния температуры на закономерности постадийной экстракции $Fe(III)$ и $Zn(II)$ из хлоридных растворов трибутилфосфатом, а также установление условий, обеспечивающих повышение селективности разделения железа и цинка за счет изменения температурного режима процесса.

Материалы и методы исследования

Исследование процесса постадийной экстракции $Fe(III)$ и $Zn(II)$ из хлоридных растворов проводилось на модельных растворах, состав которых подбирался с учетом концентраций компонентов, характерных для гидрометаллургических растворов и технологических электролитов. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации «х.ч.» и дистиллированную воду. В качестве источников железа и цинка применяли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $ZnCl_2$. Концентрация $Fe(III)$ в исходном растворе составляла 18–22 г/дм³, $Zn(II)$ – 8–12 г/дм³. Концентрация соляной кислоты поддерживалась на уровне 4,0–4,5 моль/дм³, поскольку при меньших концентрациях наблюдалось снижение устойчивости хлоридных комплексов железа и ухудшение экстракционных характеристик системы.

В качестве экстрагента использовали трибутилфосфат марки «ч.д.а.». Экстракцию проводили в термостатируемых делительных воронках. Объем водной фазы составлял 100 см³, органической— 100 см³, соотношение фаз О:В 1:1. Продолжительность контакта фаз составляла 5 мин, что согласно предварительным экспериментам обеспечивало достижение состояния, близкого к равновесному. После окончания перемешивания разделение фаз происходило в течение 3–7 мин в зависимости от температуры процесса. При температурах выше 50°C наблюдалось некоторое увеличение времени разделения фаз, вероятно связанное со снижением межфазного натяжения и изменением вязкости органической фазы.

Исследование температурного фактора проводили в диапазоне от 20 до 65°C. Основные серии опытов выполнялись при температурах 20, 35, 50 и 65°C. Поддержание температуры осуществляли с использованием ультратермостата UTU-4 с точностью поддержания температуры $\pm 0,5^\circ C$. Контроль температуры растворов производили цифровым термометром Testo 735-2. Перед началом каждого опыта водную и органическую фазы выдерживали в термостате не менее 15 мин для установления стабильного температурного режима.

Постадийную экстракцию осуществляли последовательной обработкой исходного раствора свежими порциями органической фазы. Количество стадий составляло от 3 до 5 в зависимости от температуры процесса. После каждой стадии производили отделение органической фазы и отбор проб водной фазы для анализа остаточного содержания $Fe(III)$ и $Zn(II)$. Объем отбираемой пробы составлял 5 см³. Установлено, что при температурах 50–65°C степень извлечения $Fe(III)$ на первой стадии возрастала на 12–18% по сравнению с процессом при 20°C, тогда как извлечение $Zn(II)$ изменялось менее значительно.

Определение содержания железа проводили фотометрическим методом на спектрофотометре КФК-3-01 с использованием сульфосалициловой кислоты после восстановления $Fe(III)$ до $Fe(II)$. Оптическую плотность измеряли при длине волны 425 нм. Содержание $Zn(II)$ определяли методом комплексонометрического титрования раствором трилона Б концентрацией 0,05 моль/дм³ с индикатором эриохром черный Т. Для контроля кислотности растворов использовали рН-метр HANNA HI 2211 с точностью измерения $\pm 0,01$ рН.

На основании экспериментальных данных рассчитывали коэффициенты распределения металлов D по уравнению отношения концентрации компонента в органической фазе к его остаточной концентрации в водной фазе. Коэффициент разделения $\beta_{\text{Fe/Zn}}$ определяли как отношение коэффициентов распределения железа и цинка. Для повышения достоверности результатов каждый эксперимент проводили не менее трех раз. Среднеквадратичное отклонение результатов не превышало 5%.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с использованием программ Microsoft Excel 2019 и OriginPro 8.5. По результатам обработки строили зависимости степени извлечения Fe(III) и Zn(II), коэффициентов распределения и коэффициентов разделения от температуры процесса и номера стадии экстракции. Анализ экспериментальных данных проводили с учетом представлений о сольватационном механизме экстракции хлоридных комплексов железа трибутилфосфатом. Предполагалось, что повышение температуры способствует ускорению процессов массопереноса и изменению устойчивости комплексных форм металлов в растворе, что оказывает непосредственное влияние на селективность процесса.

Все эксперименты проводились в условиях, исключающих выпадение осадков и образование устойчивых эмульсий. Визуальный контроль состояния фаз осуществлялся после каждой стадии экстракции. При выбранных режимах проведения процесса образование третьей фазы не наблюдалось. Полученные результаты использовались для оценки возможности практического применения постадийной экстракции при очистке технологических растворов и никелевых электролитов от соединений железа без использования осадительных операций.

Результаты исследования

В ходе проведенных исследований было установлено, что температура оказывает существенное влияние как на степень извлечения Fe(III), так и на характер распределения Zn(II) между водной и органической фазами при постадийной экстракции трибутилфосфатом из хлоридных растворов. Полученные результаты показали, что изменение температурного режима приводит к заметному изменению коэффициентов распределения компонентов и, соответственно, коэффициента разделения Fe/Zn. При этом характер изменения извлечения железа и цинка оказался различным, что представляет практический интерес при разработке процессов селективной очистки технологических растворов.

При температуре 20°C степень извлечения Fe(III) на первой стадии экстракции при соотношении фаз O:B=1:1 и концентрации ТБФ 50 об.% составляла 61,4%. После второй стадии суммарное извлечение железа возрастало до 79,8%, а после третьей стадии достигало 88,6%. Остаточная концентрация железа в водной фазе после трех стадий экстракции снижалась с исходных 20,4 г/дм³ до 2,3 г/дм³. В то же время степень извлечения Zn(II) при аналогичных условиях была значительно ниже и составляла 9,8% на первой стадии, 15,6% после второй и 18,4% после третьей стадии. Коэффициент разделения $\beta_{\text{Fe/Zn}}$ при 20°C находился в диапазоне 18,4–21,7 в зависимости от стадии процесса.

Повышение температуры до 35°C приводило к увеличению степени извлечения железа практически на всех стадиях экстракции. Так, извлечение Fe(III) на первой стадии возрастало до 69,2%, после второй стадии достигало 86,1%, а после третьей — 93,4%. Остаточное содержание железа в растворе после трех стадий составляло около 1,2 г/дм³. Одновременно наблюдалось незначительное увеличение извлечения Zn(II). На первой стадии степень извлечения цинка составляла 11,5%, после третьей — 21,8%. При этом коэффициент разделения Fe/Zn возрастал до 24,3–26,8, что свидетельствует об улучшении селективности процесса при умеренном повышении температуры.

Наиболее заметное изменение параметров процесса наблюдалось при температуре 50°C. В этих условиях степень извлечения Fe(III) на первой стадии достигала 78,5%, а после третьей стадии превышала 96%. Остаточная концентрация железа в водной фазе снижалась до 0,7–0,8 г/дм³. Коэффициент распределения D_{Fe} возрастал с 5,1 при 20°C до 12,6 при 50°C. Для Zn(II) рост коэффициента распределения происходил значительно слабее. Значение D_{Zn} изменялось лишь от 0,12 до 0,48 (Таблица 1). В результате коэффициент разделения $\beta_{\text{Fe/Zn}}$ достигал максимальных

значений 28,7–31,4. Полученные результаты показывают, что именно температурный диапазон 45–55°C является наиболее благоприятным для селективного извлечения железа из исследуемых растворов.

Таблица 1 – Влияние температуры на показатели постадийной экстракции Fe(III) и Zn(II) из хлоридных растворов
Table 1 – Effect of temperature on the performance of stage-by-stage extraction of Fe(III) and Zn(II) from chloride solutions

Температура, °C	Извлечение Fe(III) (1 стадия), %	Суммарное извлечение Fe(III) (3 стадии), %	Извлечение Zn(II) (3 стадии), %	D_{Fe}	D_{Zn}	$\beta_{Fe/Zn}$
20	61,4	88,6	18,4	5,1	0,12	21,7
35	69,2	93,4	21,8	8,4	0,31	26,8
50	78,3	95,2	24,3	12,6	0,41	30,7
65	82,1	98,1	33,8	14,3	0,76	18,9

Следует отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 65°C характер процесса уже начинал заметно меняться.

Следует отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 60–65°C характер процесса уже начинал заметно изменяться. Хотя суммарная степень извлечения Fe(III) после 3 стадий продолжала расти и в отдельных опытах достигала 97–98,1%, одновременно достаточно резко усиливалась экстракция Zn(II). Это было хорошо заметно. Так, при 50°C извлечение цинка обычно находилось на уровне 24–25%, а коэффициент распределения D_{Zn} составлял около 0,41. Но уже при 65°C извлечение Zn(II) возрастало до 29–34%, а значение D_{Zn} увеличивалось почти в 2 раза — до 0,76.

При этом коэффициент разделения $\beta_{Fe/Zn}$ снижался с максимальных 28,7–31,4 до 18,9–20,6. В результате слишком сильный нагрев системы, уже не обеспечивал необходимую селективность процесса, даже несмотря на достаточно высокое извлечение железа. Кроме того при температурах выше 60°C наблюдалось увеличение времени разделения фаз до 6–7 мин, а в отдельных опытах — почти до 8 мин. Иногда появлялись устойчивые межфазные пленки, толщиной несколько миллиметров. Это тоже осложняло проведение экстракции.

Полученные результаты показывают, что температура влияет не только на скорость массопереноса между водной и органической фазами, но и на устойчивость хлоридных комплексов металлов в растворе. Для Fe(III) повышение температуры до 45–55°C способствует более интенсивному образованию комплексов $FeCl_4^-$, которые достаточно хорошо сольватируются трибутилфосфатом при концентрации ТБФ около 50 об.%. В этих условиях коэффициент распределения D_{Fe} возрастал с 5,1 при 20°C до 12,6 при 50°C, а остаточная концентрация железа в растворе уменьшалась с 20,4 до 0,7–0,8 г/дм³. Процесс шел быстрее.

Одновременно ускорялся переход железа через межфазную границу, и уже первая стадия экстракции при 50°C обеспечивала удаление около 78–79% Fe(III) от исходного содержания. Для Zn(II) такой температурный эффект в диапазоне 20–50°C был выражен значительно слабее, поэтому извлечение цинка оставалось сравнительно небольшим — обычно не выше 18–24%. Однако при дальнейшем повышении температуры до 60–65°C ситуация постепенно менялась. Начинало усиливаться образование экстрагируемых хлоридных комплексов Zn(II), способных переходить в органическую фазу. В результате селективность разделения заметно ухудшалась, а коэффициент $\beta_{Fe/Zn}$ снижался почти в 1,5 раза. Это ускоряет переход железа через межфазную границу и повышает эффективность экстракции. Для Zn(II) такой эффект при 20–50°C выражен значительно слабее. Однако при дальнейшем повышении температуры до 60–65°C начинает возрастать образование экстрагируемых хлоридных форм цинка, что ухудшает разделение компонентов.

Исследование распределения металлов по стадиям показало, что основная часть Fe(III) извлекается уже на первой стадии процесса.

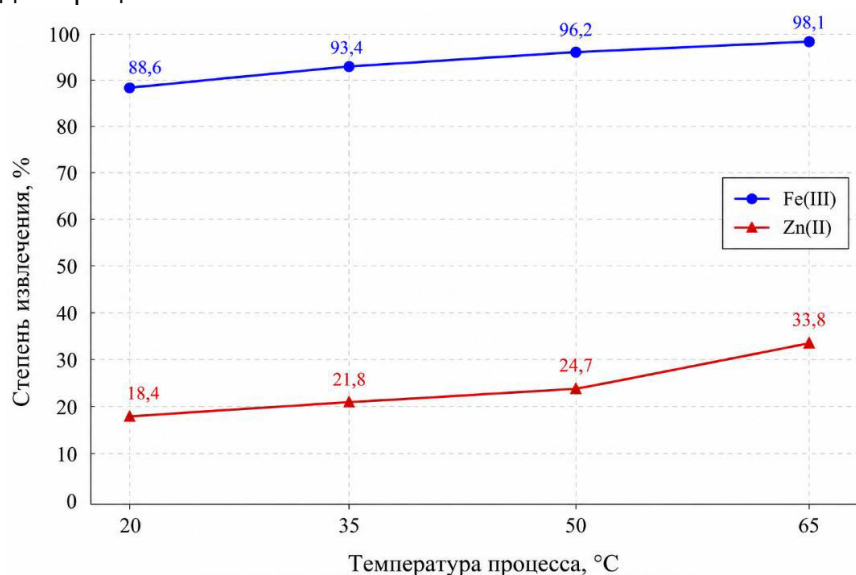


Рисунок 1 – Показана зависимость степени извлечения железа и цинка от температуры процесса. Использовался стадийный механизм экстракции

Figure 1 – Dependence of iron and zinc extraction efficiency on the process temperature using a stage-by-stage extraction mechanism

При 20°C полное разделение органической и водной фаз происходило примерно за 2,5–3 мин, это считалось вполне стабильным режимом. Но при повышении температуры до 35°C время разделения уже возрастало до 3,5–4 мин, при 50°C составляло 4–5 мин, а при 65°C иногда достигало 6–7 мин, особенно при высоком содержании ТБФ в органической фазе — порядка 70 об.%. Кроме того при температурах выше 60°C начинали появляться устойчивые межфазные пленки толщиной до нескольких миллиметров. Они осложняли проведение процесса и иногда приводили к потерям органической фазы до 0,4–0,5 г/дм³.

Температура влияла и на расход экстрагента. Это было достаточно заметно.

Так, при 20°C для снижения остаточной концентрации Fe(III) ниже 1 г/дм³ требовалось не менее 4 стадий экстракции. После трех стадий остаточное содержание железа еще составляло около 2,3 г/дм³. При 35°C этот показатель уменьшался до 1,2 г/дм³, а при 50°C аналогичный результат достигался уже после 3 стадий, при этом степень извлечения железа превышала 96–96,2%. Суммарный расход органической фазы уменьшался примерно на 22–25%, а общее количество используемого ТБФ снижалось почти на четверть. Это для промышленных схем очистки имеет большое значение. Особенно если учитывать стоимость экстрагента, расход керосина марки ТС-1 и объемы перерабатываемых растворов до 100–250 см³ в одном цикле.

Исследование влияния концентрации ТБФ также показало достаточно интересные результаты. При увеличении содержания экстрагента от 30 до 50 об.% степень извлечения Fe(III) возрастала очень заметно. Например, при температуре 50°C и концентрации ТБФ 30 об.% после трех стадий извлекалось около 84% железа, а коэффициент распределения DFe находился на уровне 6,8–7,1. При содержании ТБФ 50 об.% этот показатель уже достигал 96–96,2%, а значение DFe возрастало до 12,6. Дальнейшее повышение концентрации до 70 об.% давало уже не такой большой эффект — извлечение железа увеличивалось всего на 1–2%. Зато начинала усиливаться соэкстракция Zn(II), которая возрастала до 30–33%, увеличивалась вязкость органической фазы и ухудшалось разделение фаз после контакта. Поэтому концентрацию ТБФ 50 об.% можно считать наиболее оптимальной для данной системы.

Полученные данные показывают, что температура влияет и на коэффициент распределения железа DFe по стадиям экстракции. При 20°C после первой стадии значение DFe составляло 5,1.

После второй оно снижалось до 3,4, а после третьей уже до 2,1. При 35°C эти значения составляли соответственно 8,4; 5,9 и 3,8. При 50°C показатели были заметно выше — 12,6; 8,9 и 5,7 соответственно. Такое уменьшение коэффициента распределения по стадиям вероятно связано со снижением концентрации Fe(III) в водной фазе с 20,4 до 0,7–0,8 г/дм³, и изменением условий комплексообразования в растворе.

Исходя из полученных данных и проведенных экспериментов именно диапазон температур 45–55°C можно считать наиболее благоприятным для реализации данной технологии. В этих условиях обеспечивается наиболее оптимальное сочетание высокой степени извлечения Fe(III), сравнительно низкой соэкстракции Zn(II) и удовлетворительных гидродинамических характеристик системы. Кроме того при таком режиме уменьшается расход ТБФ и сокращается количество стадий экстракции, что особенно важно для промышленных схем очистки никелевых электролитов и многокомпонентных гидрометаллургических растворов.

Обсуждения

Полученные результаты показывают, что температурный фактор оказывает достаточно сложное влияние на процесс постадийной экстракции Fe(III) и Zn(II) из хлоридных растворов. Причем влияние это нельзя назвать однозначным. С одной стороны повышение температуры от 20 до 50°C приводит к заметному росту степени извлечения железа, а также ускоряет процессы массопереноса между органической и водной фазами. Но одновременно при температурах выше 60°C начинает усиливаться соэкстракция Zn(II), что уже ухудшает селективность разделения компонентов.

Так, при 20°C суммарное извлечение Fe(III) после трех стадий составляло около 88,6%, тогда как при 35°C этот показатель возрастал уже до 93–94%. При 50°C степень извлечения железа достигала 96–98%, а остаточная концентрация Fe(III) в растворе снижалась до 0,7–0,8 г/дм³.

Для Zn(II) температурный эффект выражен значительно слабее. Это важно. Например при 20°C извлечение цинка после трех стадий составляло около 18–19%, при 35°C возрастало до 21–22%, а при 50°C обычно не превышало 24–25%. Благодаря этому коэффициент разделения Fe/Zn достигал максимальных значений — порядка 28–31. В результате именно температурный диапазон 45–55°C можно считать наиболее благоприятным для селективного извлечения железа из исследуемых растворов.

Однако дальнейшее повышение температуры уже изменяет характер процесса. При 60–65°C извлечение Fe(III) действительно продолжает возрастать и достигает 97–98%, но одновременно начинает резко увеличиваться переход Zn(II) в органическую фазу. В ряде опытов извлечение цинка возрастало до 29–34%, а коэффициент распределения D_{Zn} увеличивался почти в 2 раза по сравнению с процессом при 50°C — с 0,41 до 0,76. При этом коэффициент разделения $\beta_{Fe/Zn}$ наоборот снижался до 18,9–20,6. Это уже ухудшало селективность процесса.

Вероятно подобное изменение связано с усилением образования экстрагируемых хлоридных комплексов цинка при высоких температурах. Кроме того возрастает растворимость органической фазы в водном растворе. При 65°C потери ТБФ достигали 0,42 г/дм³, тогда как при 20°C они составляли лишь около 0,18 г/дм³. То есть увеличение происходило более чем в 2 раза. Одновременно возрастало и время полного разделения фаз — с 2,5–3 до 6–8 мин. В некоторых опытах появлялись устойчивые межфазные пленки толщиной несколько миллиметров, осложняющие проведение процесса.

Следует отметить и достаточно важную особенность распределения металлов по стадиям экстракции. Основная часть Fe(III) извлекалась уже на первой стадии. Так, при температуре 50°C первая стадия обеспечивала удаление около 78–79% железа от исходной концентрации 20,4 г/дм³. Вторая стадия дополнительно извлекала еще около 14–15%, а вклад третьей обычно не превышал 4–5%. Для Zn(II) картина была другой. На первой стадии извлекалось около 13%, на второй — 8–10%, а на третьей еще порядка 5–6%. Благодаря этому появляется возможность управлять селективностью процесса без изменения состава раствора или соотношения фаз О:В=1:1.

Температура оказывает влияние и на кинетику процесса. Это тоже достаточно хорошо видно по полученным результатам. При 20°C состояние близкое к равновесному достигалось примерно за 4–5 мин перемешивания, при 35°C — уже за 3–4 мин, а при 50°C процесс шел еще быстрее. Но при

слишком длительном контакте фаз, порядка 8–10 мин, начинала усиливаться соэкстракция $Zn(II)$. В отдельных опытах при температурах 60–65°C извлечение цинка дополнительно возрастало еще на 3–5%. Поэтому слишком продолжительное перемешивание фаз нельзя считать целесообразным. Особенно для промышленных условий.

Проведенные исследования показывают, что повышение температуры сверх 45–55°C уже приводит к ухудшению разделения фаз, росту потерь органической фазы и усилению соэкстракции $Zn(II)$, вследствие чего селективность процесса начинает снижаться. Поэтому именно диапазон 45–55°C можно считать наиболее оптимальным для реализации данной технологии в гидрометаллургических схемах очистки растворов от соединений железа.

Выводы

Установлено, что температура достаточно сильно влияет на процесс постадийной экстракции $Fe(III)$ и $Zn(II)$ из хлоридных растворов трибутилфосфатом. Это было хорошо заметно. При повышении температуры от 20 до 50°C коэффициент распределения железа D_{Fe} возрастал с 5,1 до 12,6, а степень извлечения $Fe(III)$ после 3 стадий увеличивалась с 88,6 до 96,2%. При этом извлечение $Zn(II)$ менялось значительно слабее — только с 18,4 до 24–25%. Благодаря этому сохранялась высокая селективность процесса, а коэффициент разделения Fe/Zn достигал 28–31. Наиболее благоприятным оказался диапазон температур 45–55°C. Именно в этих условиях процесс шел наиболее стабильно, а разделение компонентов было лучшим.

Однако дальнейшее повышение температуры уже ухудшало технологические показатели процесса. Несмотря на то, что степень извлечения $Fe(III)$ возрастала до 97–98%, одновременно усиливалась соэкстракция $Zn(II)$, которая достигала 29–34%. Коэффициент разделения Fe/Zn при этом снижался до 18,9–20,6. Кроме того начинало ухудшаться разделение фаз. Время расслоения органической и водной фаз увеличивалось с 2,5–3 до 6–7 мин, возрастала растворимость ТБФ в водной фазе — с 0,18 до 0,42 г/дм³. Появлялись и устойчивые межфазные пленки, иногда толщиной несколько миллиметров. Это осложняло проведение процесса, особенно при переработке больших объемов растворов.

Установлены и основные закономерности распределения компонентов по стадиям экстракции. Показано, что большая часть $Fe(III)$ извлекается уже на первой стадии. Так, при температуре 50°C первая стадия обеспечивала удаление около 78–79% железа от исходной концентрации 20,4 г/дм³. Вторая стадия дополнительно извлекала еще 14–15%, а вклад третьей обычно не превышал 4–5%. Для $Zn(II)$ картина была другой. Цинк распределялся между стадиями более равномерно: на первой стадии извлекалось около 13%, на второй — 8–10%, а на третьей еще порядка 5–6%. Благодаря этому постадийная схема позволяет достаточно эффективно управлять селективностью процесса, без изменения состава раствора или концентрации HCl .

Показано, что температура оказывает влияние не только на степень извлечения металлов, но и на кинетику процесса. При повышении температуры ускоряется массоперенос между фазами и уменьшается время достижения состояния близкого к равновесному. Так, при 20°C для достижения равновесия требовалось около 4–5 мин перемешивания, тогда как при 50°C аналогичное состояние достигалось уже через 2–3 мин. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз до 10 мин степень извлечения $Fe(III)$ изменялась незначительно, однако одновременно возрастала соэкстракция $Zn(II)$.

Установлено так же, что применение постадийной схемы экстракции позволяет уменьшить расход органической фазы и сократить количество стадий процесса. При температуре 50°C требуемая степень очистки раствора достигалась уже после 3 стадий экстракции, тогда как при 20°C требовалось не менее 4 стадий. Суммарный расход органической фазы при этом снижался примерно на 22–25%, что имеет достаточно большое практическое значение для гидрометаллургических процессов очистки растворов.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий очистки многокомпонентных хлоридных растворов и никелевых электролитов от соединений железа без применения дополнительных осадительных операций. Использование оптимального температурного диапазона 45–55°C и постадийной схемы экстракции позволяет повысить эффективность

гидрометаллургической переработки сырья, снизить расход реагентов и упростить технологическую схему процесса.

Рецензент: Аврамчук В.С. — д.т.н., профессор Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева.

Литература

1. Снурников, А. П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии / А. П. Снурников. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
2. Набойченко, С. С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Л. П. Ни, Я. М. Шнеерсон, А. В. Чугаев. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.
3. Kruger, J. Соображения по проблеме железа при гидрометаллургическом извлечении цинка / J. Kruger, R. Pullenberg // Erzmetall. – 1981. – № 7–8. – С. 380–387.
4. Jiang, K. The Process Improvement Researches for Zinc Hydrometallurgy / K. Jiang, H. Wang, B. Zhang // World of Metallurgy – ERZMETALL. – 2015. – Vol. 68, No. 3. – P. 181–185.
5. Kongolo, K. Cobalt and Zinc Recovery from Copper Sulphate Solution by Solvent Extraction / K. Kongolo, M. D. Mwema, A. N. Banza, E. Gock // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16, No. 12. – P. 1371–1374. – DOI: 10.1016/j.mineng.2003.09.001.
6. Улахович, Н. А. Экстракция как метод разделения и концентрирования / Н. А. Улахович // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 6. – С. 39–46.
7. Гулевич, А. Л. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ: пособие для студентов хим. фак. спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» / А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е. М. Рахманько. – Минск: БГУ, 2009. – 153 с.
8. Воропанова, Л. А. Экстракция ионов цинка (II) из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева // Цветная металлургия. – 2015. – № 5. – С. 53–59.
9. Воропанова, Л. А. Селективная экстракция железа и цинка из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева // Цветная металлургия. – 2015. – № 12. – С. 30–35.
10. Пат. 2572927 РФ, МПК C22B 15/00, C22B 3/16, C25C 1/12. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева. – № 2014136589/02; заявл. 09.09.2014; опубл. 20.01.2016.
11. Пат. 2571743 РФ, МПК C22B 3/38. Экстракция ионов цинка (II) из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева. – № 2014136669/05; заявл. 09.09.2014; опубл. 20.12.2015.
12. Lum, K. H. The Modelling of ZnCl₂ Extraction and HCl Co-Extraction by TBP Diluted in ShellSol 2046 / K. H. Lum, G. W. Stevens, J. M. Perera, S. E. Kentish // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 133. – P. 64–74.
13. Fleitlikh, I. Yu. Zinc Extraction from Sulphate-Chloride Solutions with Mixtures of a Trialkyl Amine and Organic Acids / I. Yu. Fleitlikh, G. L. Pashkov, N. A. Grigorieva, O. A. Logutenko // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 149. – P. 110–117.
14. Zhang, K. Recovery of Gallium from Leach Solutions of Zinc Refinery Residues by Stepwise Solvent Extraction with N235 and Cyanex 272 / K. Zhang, L. Qiu, J. Tao, X. Zhong, Z. Lin, R. Wang, Z. Liu // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 205. – Art. no. 105722. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105722.
15. Loan, M. Defining the Paragoethite Process for Iron Removal in Zinc Hydrometallurgy / M. Loan, O. M. G. Newman, R. M. G. Cooper, J. B. Parrow, G. M. Parkinson // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 81, No. 2. – P. 104–129.
16. Wang, Y. Hydrometallurgical Process for Recovery of Cobalt from Zinc Plant Residue / Y. Wang, C. Zhou // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 63, No. 3. – P. 225–234. – DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00213-4.
17. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1993. – С. 303–307.

Reference

1. Snurnikov, A. P. Integrated Use of Mineral Resources in Non-Ferrous Metallurgy / A. P. Snurnikov. - Moscow: Metallurgy, 1986. - 384 p.
2. Naboychenko, S. S. Autoclave Hydrometallurgy of Non-Ferrous Metals / S. S. Naboychenko, L. P. Ni, Ya. M. Shneerson, A. V. Chugaev. - Yekaterinburg: Publishing House of USTU-UPI, 2002. - 940 p.
3. Kruger, J. Considerations on the Problem of Iron in Hydrometallurgical Extraction of Zinc / J. Kruger, R. Pullenberg // Erzmetall. - 1981. - No. 7-8. - pp. 380-387.
4. Jiang, K. The Process Improvement Researches for Zinc Hydrometallurgy / K. Jiang, H. Wang, B. Zhang // World of Metallurgy - ERZMETALL. – 2015. – Vol. 68, No. 3. – P. 181–185.
5. Kongolo, K. Cobalt and Zinc Recovery from Copper Sulphate Solution by Solvent Extraction / K. Kongolo, M. D. Mwema, A. N. Banza, E. Gock // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16, No. 12. – P. 1371–1374. – DOI: 10.1016/j.mineng.2003.09.001.

6. Ulakhovich, N. A. Extraction as a Method of Separation and Concentration / N. A. Ulakhovich // Soros Educational Journal. - 1999. - No. 6. - P. 39-46.
7. Gulevich, A. L. Extraction Methods of Separation and Concentration of Substances: A Manual for Students of the Chemistry Faculty. Specialist. 1-31 05 01 "Chemistry (by Areas)" / A. L. Gulevich, S. M. Leshchev, E. M. Rakhmanko. - Minsk: BSU, 2009. - 153 p.
8. Voropanova, L. A. Extraction of Zinc (II) Ions from Aqueous Solutions with Tributyl Phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva // Non-Ferrous Metallurgy. - 2015. - No. 5. - P. 53-59.
9. Voropanova, L. A. Selective extraction of iron and zinc from aqueous solutions with tributyl phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva // Non-ferrous metallurgy. - 2015. - No. 12. - P. 30-35.
10. Patent. 2572927 RF, IPC C22B 15/00, C22B 3/16, C25C 1/12. Extraction of iron (III) ions from aqueous solutions with tributyl phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva. - No. 2014136589/02; declared 09.09.2014; published 20.01.2016.
11. Patent 2571743 of the Russian Federation, IPC C22B 3/38. Extraction of zinc (II) ions from aqueous solutions with tributyl phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva. - No. 2014136669/05; declared 09.09.2014; published 20.12.2015.
12. Lum, K. H. The Modelling of $ZnCl_2$ Extraction and HCl Co-Extraction by TBP Diluted in ShellSol 2046 / K. H. Lum, G. W. Stevens, J. M. Perera, S. E. Kentish // Hydrometallurgy. - 2013. - Vol. 133. - P. 64-74.
13. Fleitlikh, I. Yu. Zinc Extraction from Sulphate-Chloride Solutions with Mixtures of a Trialkyl Amine and Organic Acids / I. Yu. Fleitlikh, G. L. Pashkov, N. A. Grigorieva, O. A. Logutenko // Hydrometallurgy. - 2014. - Vol. 149. - P. 110-117.
14. Zhang, K. Recovery of Gallium from Leach Solutions of Zinc Refinery Residues by Stepwise Solvent Extraction with N235 and Cyanex 272 / K. Zhang, L. Qiu, J. Tao, X. Zhong, Z. Lin, R. Wang, Z. Liu // Hydrometallurgy. - 2021. - Vol. 205. - Art. no. 105722. - DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105722.
15. Loan, M. Defining the Paragoethite Process for Iron Removal in Zinc Hydrometallurgy / M. Loan, O. M. G. Newman, R. M. G. Cooper, J. B. Parrow, G. M. Parkinson // Hydrometallurgy. - 2006. - Vol. 81, No. 2. - P. 104-129.
16. Wang, Y. Hydrometallurgical Process for Recovery of Cobalt from Zinc Plant Residue / Y. Wang, C. Zhou // Hydrometallurgy. - 2002. - Vol. 63, No. 3. - P. 225-234. - DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00213-4.
17. Voldman, G. M. Theory of hydrometallurgical processes / G. M. Voldman, A. N. Zelikman. - M.: Metallurgy, 1993. - P. 303-307.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН – СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ – INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Илизаров Даниэль Леонидович	Илизаров Даниэль Леонидович	Ilizarov Daniel Leonidovich
Аспирант	Аспирант	Graduate student
Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Қафқози Шимоли (Донишгоҳи давлатии технологӣ)	Северо-Кавказский горно- металлургический институт (Государственный технологический университет)	North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)
E-mail: ilizarov177@gmail.com		
TJ	RU	EN
Кокоева Наталья Борисовна	Кокоева Наталья Борисовна	Kokoeva Natalia Borisovna
Номзади илмҳои техникӣ, дотсент	к.т.н., доцент	Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Қафқози Шимоли (Донишгоҳи давлатии технологӣ)	Северо-Кавказский горно- металлургический институт (Государственный технологический университет)	North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)
E-mail: kokoeva.natali.borisovna@yandex.ru		
TJ	RU	EN
Мартюшев Никита Владимирович	Мартюшев Никита Владимирович	Martyshev Nikita Vladimirovich
Номзади илмҳои техникӣ, дотсент	к.т.н., доцент	Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Донишгоҳи политехникии Томск, Федератсияи Россия, ш. Томск	Томский политехнический университет, Российская Федерация, г. Томск	Tomsk Polytechnic University, Russian Federation, Tomsk
E-mail: martjushev@tpu.ru		