

ОПТИМИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ ЖЕЛЕЗА СМЕСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТАНОЛАМИНА

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 поэтапной 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.

ОПТИМИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ ЖЕЛЕЗА СМЕСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТАНОЛАМИНА

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

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

²Донишгоҳи политехникии Томск, ш. Томск, Россия

Дар кор таъсири ҳарорат ба раванди экстраксияи зина ба зинаи Fe(III) ва Zn(II) аз маҳлулҳои хлоридӣ бо истифодаи трибутилфосфат таҳқиқ карда шудааст. Муайян гардид, ки тағйирёбии речаи ҳарорат ба коэффисиентҳои тақсимшавии металлҳо, дараҷаи истихроҷи онҳо ва селективнокӣи 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 экстраксия мегардад, дар ҳоле ки ҳамзамон истихроҷи Zn(II) нисбатан паст боқӣ мемонад. Қиматҳои максималии коэффисиенти ҷудокунии 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 селективнокӣи раванд мегардад. Натиҷаҳои бадастомада метавонанд ҳангоми таҳияи технологияҳои тозакунии маҳлулҳои бисёркомпонентии гидрометаллургӣ ва электролитҳои никелӣ аз пайвастиҳои оҳан истифода шаванд.

Калидвожаҳо: Fe(III); Zn(II); маҳлулҳои хлоридӣ; экстраксия; трибутилфосфат; ҳарорат.

OPTIMIZATION OF NICKEL ELECTROLYTE PURIFICATION FROM IRON USING A MIXTURE OF OLEIC ACID AND TRIETHANOLAMINE

D.L. Ilizarov, N.B. Kokoeva, N.V. Martyushev

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 цветной металлургии сопровождается постоянным усложнением состава перерабатываемого сырья и увеличением объёмов многокомпонентных растворов, образующихся в гидрометаллургических процессах [1, 2]. Особенно это характерно для никелевого производства, где при электрохимической переработке сырья в электролитах наряду с никелем накапливаются железо, медь и другие примеси, оказывающие существенное влияние на стабильность технологического процесса и качество конечного продукта [3]. Присутствие железа в никелевых электролитах приводит к ухудшению условий электроосаждения никеля, повышению расхода реагентов и снижению срока службы оборудования [4]. Кроме того, железо активно участвует в гидролитических процессах и может вызывать образование труднофильтруемых осадков, осложняющих эксплуатацию гидрометаллургических схем [5].

Традиционно очистка никелевых электролитов от железа осуществляется осадительными методами, основанными на окислении Fe(II) до Fe(III) с последующей нейтрализацией раствора [6–8]. Несмотря на широкое промышленное применение подобных технологий, они обладают рядом существенных недостатков. Основными из них являются высокий расход реагентов, образование больших объёмов шламов и совместное осаждение цветных металлов, прежде всего никеля и меди [9]. В результате возникают дополнительные потери ценных компонентов и необходимость дальнейшей переработки образующихся отходов. В условиях ужесточения экологических требований и роста стоимости сырья подобные процессы становятся все менее эффективными и экономически оправданными.

В последние годы значительное внимание уделяется экстракционным методам очистки гидрометаллургических растворов [10]. Использование жидкостной экстракции позволяет проводить селективное извлечение компонентов без образования значительных количеств твёрдых отходов, а также обеспечивает возможность регенерации органической фазы и возврата реагентов в технологический цикл [11]. Особенно перспективным направлением считается применение смесевых экстракционных систем на основе органических кислот и аминов, обладающих высокой способностью к образованию комплексных соединений с ионами металлов [12, 13].

Одной из наиболее перспективных экстракционных систем в последние годы считается смесь олеиновой кислоты и триэаноламина. Подобная композиция позволяет достаточно гибко регулировать селективность извлечения металлов за счёт изменения кислотности раствора, температуры процесса и фазового соотношения O:W. В ряде работ показано, что органические кислоты способны эффективно взаимодействовать с ионами Fe(III) и Cu(II), образуя сравнительно устойчивые экстрагируемые комплексы. Никель при этом, в большинстве случаев сохраняется преимущественно в водной фазе. Именно это делает подобные системы особенно интересными для очистки никелевых электролитов с содержанием Ni 45–70 г/дм³, железа 1,5–6,0 г/дм³ и меди порядка 0,2–1,5 г/дм³.

Однако механизмы взаимодействия компонентов экстракционной системы с многокомпонентными растворами до конца все еще изучены недостаточно. В литературе встречаются достаточно противоречивые данные по оптимальным значениям pH, температуры и концентрации экстрагентов. Например в одних исследованиях максимальное извлечение Fe наблюдалось уже при pH 1,8–2,0, тогда как в других работах наиболее эффективной считалась область 2,2–2,5.

Следует также учитывать, что для промышленных никелевых электролитов характерны значительные колебания состава растворов. Содержание железа, меди и других примесей может изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от состава исходного сырья и режима работы гидрометаллургического передела. Кроме того изменение температуры и кислотности раствора позволяет в определенных пределах управлять селективностью процесса и изменять характер извлечения примесей из никелевого электролита.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали модельные и промышленные гидрометаллургические растворы, содержащие ионы Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и Co(II).

Основное внимание уделялось никелевым электролитам, образующимся при электрорафинировании никеля, а также многокомпонентным хлоридным и сульфатным растворам металлургического происхождения. Содержание никеля в исходных электролитах составляло 45–70 г/дм³, железа 1,5–6,0 г/дм³, меди 0,2–1,5 г/дм³ при кислотности 25–60 г/дм³ H₂SO₄. Для приготовления модельных растворов использовали соли FeCl₃·6H₂O, FeSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O, NiSO₄·7H₂O и ZnCl₂ квалификации «ч.д.а.». Растворы готовили на дистиллированной воде по ГОСТ 6709–72 с последующей корректировкой кислотности растворами HCl и H₂SO₄ концентрацией 1–6 моль/дм³.

Экстракционные исследования проводили в лабораторных делительных воронках объёмом 250 и 500 см³, а также в стеклянных термостатируемых реакторах марки РВД-2 с механическими мешалками IKA Eurostar 20 digital. Скорость перемешивания составляла 300–600 об/мин. В качестве органической фазы применяли смесь олеиновой кислоты и триэаноламина в керосине марки ТС-1. Концентрация олеиновой кислоты изменялась в пределах 0,15–0,45 моль/дм³, триэаноламина — 0,10–0,35 моль/дм³. В отдельных опытах дополнительно использовали трибутилфосфат марки «х.ч.» концентрацией 50–100 %. Соотношение органической и водной фаз изменяли от О:В = 1:1 до 1:4. Продолжительность контакта фаз составляла 1–15 мин, однако в большинстве экспериментов время перемешивания принимали равным 5 мин, поскольку именно за этот период достигалось до 90–95 % извлечения Fe.

Температуру процесса поддерживали в диапазоне 20–60 °С с использованием ультратермостата LOIP LT-211. Контроль температуры осуществляли цифровыми датчиками Testo 110 с точностью ±0,5 °С. Кислотность растворов регулировали растворами NaOH и H₂SO₄, а значение pH контролировали pH-метром HANNA HI-2211 с комбинированным стеклянным электродом. Исследования проводили при pH 1,5–3,5, поскольку в данном интервале наблюдалось наиболее выраженное изменение селективности экстракции железа и меди относительно никеля. После завершения контакта фаз растворы разделяли отстаиванием в течение 3–10 мин. В ряде опытов использовали постадийную подачу экстрагента порциями по 20–30 % от общего объёма органической фазы.

Содержание металлов в водной и органической фазах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Квант-2А», фотоколориметрии на КФК-3-01 и комплексонометрического титрования. Анализ содержания железа проводили с использованием сульфосалицилового метода, меди — йодометрическим методом, никеля — комплексонометрически с мурексидом. Погрешность определения концентраций не превышала 3 %. Все опыты выполняли не менее трёх раз, а результаты рассчитывали как среднее значение серии параллельных экспериментов.

Для оценки эффективности процесса рассчитывали степень извлечения металлов, коэффициенты распределения и коэффициенты разделения Fe/Ni и Fe/Cu. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами математической статистики и регрессионного анализа с использованием программ OriginPro 2021 и Microsoft Excel. На основании полученных результатов строили зависимости степени извлечения металлов от температуры, кислотности и фазового соотношения, что позволило определить оптимальные параметры очистки никелевого электролита от железа и меди.

Результаты исследования

На первом этапе исследовали влияние кислотности раствора на степень извлечения Fe и потери никеля. Установлено, что при pH ниже 1,8 экстракция железа протекает сравнительно слабо, а степень его извлечения обычно не превышает 45–55%. Например при pH 1,5 извлечение Fe составляло около 48,6%, а коэффициент разделения Fe/Ni оставался на уровне 9. Потери никеля при этом были небольшими — порядка 0,4–0,7%, однако сама эффективность очистки электролита оставалась недостаточной.

Это связано с высокой устойчивостью гидратированных форм железа в водной фазе и недостаточно активным взаимодействием Fe(III) с компонентами органической фазы. Кроме того при низкой кислотности система оставалась более инертной, а распределение металлов между фазами происходило медленнее. Время достижения равновесия иногда превышало 8–10 мин.

При увеличении pH до 2,2–2,5 наблюдалось резкое увеличение степени извлечения железа. Уже при pH 2,0 извлечение Fe достигало 81–82%, а при pH 2,2–2,5 возрастало до 94–97%. Одновременно коэффициент разделения Fe/Ni увеличивался с 18 до 24–31. Это хороший показатель. Потери никеля при этом оставались сравнительно низкими и обычно не превышали 1,5–2%. Так, при pH 2,5 степень извлечения железа составляла 97,1%, извлечение меди — около 31%, а потери никеля находились на уровне 2%.

Полученные результаты показывают, что изменение кислотности раствора оказывает достаточно сложное влияние на характер распределения металлов между органической и водной фазами. В области pH 2,2–2,5 наблюдаются наиболее благоприятные условия для селективного извлечения железа. Вероятно это связано с тем, что именно в данном интервале кислотности создаются оптимальные условия для образования сравнительно устойчивых экстрагируемых комплексов Fe(III) с компонентами органической фазы. При этом никель в значительной степени сохраняется в водном растворе. Благодаря этому обеспечивается достаточно высокая селективность процесса даже в присутствии меди, цинка, кобальта и других примесей, характерных для промышленных никелевых электролитов.

Следует отметить, что при pH 2,2–2,5 система работала наиболее устойчиво. Разделение фаз происходило сравнительно быстро, а образование промежуточных межфазных прослоек практически не наблюдалось. В большинстве опытов время полного разделения фаз не превышало 3–4 мин. Кроме того органическая фаза после экстракции сохраняла достаточно хорошую прозрачность и не проявляла заметных признаков деградации даже после нескольких последовательных циклов работы.

Эксперименты показали, что повышение кислотности выше оптимального диапазона приводит к изменению характера экстракционного процесса. Увеличение pH выше 3,0 не обеспечивает роста степени извлечения железа. При pH 2,4–2,5 извлечение Fe составляло 96–97%, при pH 3,2–3,5 оно немного снижалось. Одновременно начинали возрастать потери никеля и увеличивалось извлечение меди. В результате дальнейшее повышение кислотности становилось уже нецелесообразным с точки зрения селективной очистки никелевого электролита.

Таким образом проведенные исследования позволяют считать область pH 2,2–2,5 наиболее благоприятной для проведения процесса экстракционной очистки. Именно в данном интервале достигается оптимальное сочетание высокой степени извлечения железа, сравнительно небольших потерь никеля и удовлетворительных гидродинамических характеристик системы. При этом коэффициент разделения Fe/Ni достигал 24–31, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности исследуемой экстракционной смеси даже при переработке многокомпонентных гидрометаллургических растворов.

Таблица 1 – Влияние кислотности раствора на степень извлечения железа и потери никеля при экстракционной очистке никелевого электролита

Table 1 – Effect of solution acidity on the degree of iron extraction and nickel loss during solvent extraction purification of nickel electrolyte

pH раствора	Температура, °C	O:W	Извлечение Fe, %	Извлечение Cu, %	Потери Ni, %	Коэффициент разделения Fe/Ni
1,5	40	1:2	48,6	8,2	0,4	9
1,8	40	1:2	63,4	12,5	0,7	13
2,0	40	1:2	81,7	18,9	1,1	18
2,2	40	1:2	94,2	24,3	1,5	24
2,4	45	1:2	96,8	29,7	1,8	29
2,5	45	1:2	97,1	31,4	2,0	31
2,7	45	1:2	96,4	45,8	3,1	22
2,9	50	1:2	95,7	67,3	4,5	17
3,2	50	1:2	93,5	78,2	5,8	12
3,5	55	1:2	91,8	84,6	6,5	9

Таким образом область pH 2,2–2,5 можно считать наиболее благоприятной для проведения экстракционной очистки никелевых электролитов. Именно в этом диапазоне достигается оптимальное сочетание высокой степени извлечения Fe(III), сравнительно низких потерь Ni и

удовлетворительных гидродинамических характеристик системы. При этом коэффициент разделения Fe/Ni достигал 24–31, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности выбранной экстракционной системы даже для многокомпонентных гидрометаллургических растворов.

Существенное влияние на процесс оказывала температура. Это проявлялось достаточно отчетливо уже на первых стадиях экспериментов. Исследования показали, что при повышении температуры от 20 до 40–45°C скорость экстракции железа заметно возрастает, а степень извлечения Fe увеличивается в среднем на 18–25%. Так, если при 20°C извлечение железа обычно составляло около 68–74%, то уже при 35–40°C оно достигало 89–95%, а при 45°C повышалось до 96–97%. При этом потери никеля оставались сравнительно небольшими — порядка 1,5–2%. Это было важно.

одновременно с увеличением температуры наблюдалось и достаточно заметное изменение кинетики распределения компонентов между фазами. Уже на первых стадиях экспериментов было установлено, что при нагреве раствора скорость перехода Fe(III) в органическую фазу существенно возрастает. Если при температуре около 20–25°C равновесное распределение компонентов обычно устанавливалось лишь через 8–10 мин после начала перемешивания, то при 40–45°C основная часть железа переходила в органическую фазу уже в течение первых нескольких минут контакта. В большинстве опытов при данных температурах около 70–75% Fe извлекалось уже за первые 1–2 мин перемешивания. Это хороший показатель.

Для меди и никеля подобный эффект проявлялся значительно слабее. Скорость их перехода в органическую фазу возрастала не так интенсивно. В результате именно в области температур 40–45°C создавались наиболее благоприятные условия для селективного извлечения железа из никелевого электролита. При этом коэффициент разделения Fe/Ni в ряде опытов достигал 24–31, а степень извлечения железа стабильно сохранялась на уровне 95–97%.

Следует отметить, что изменение температурного режима одновременно влияло и на характер поведения самой органической фазы. При умеренном нагреве система становилась менее вязкой, улучшался массоперенос между фазами и ускорялось образование экстрагируемых комплексных соединений железа.

Проведенные авторами исследования, позволяют считать область температур 40–45°C наиболее благоприятной для селективной экстракционной очистки никелевого электролита от железа. Именно в данном интервале достигается оптимальное сочетание высокой степени извлечения Fe, сравнительно низких потерь Ni и удовлетворительных гидродинамических характеристик системы. Кроме того в этих условиях сохраняется достаточно высокая устойчивость органической фазы и обеспечивается сравнительно быстрое разделение слоев после завершения процесса экстракции.

Таблица 2 – Влияние температуры и фазового соотношения на эффективность экстракционной очистки никелевого электролита

Table 2 – Effect of temperature and phase ratio on the efficiency of solvent extraction purification of nickel electrolyte

Температура, °C	O:W	Время контакта, мин	Извлечение Fe, %	Извлечение Cu, %	Потери Ni, %	Время разделения фаз, мин
20	1:1	10	68,4	11,3	0,8	2
25	1:1	10	74,6	13,7	1,0	2
30	1:2	7	82,1	18,2	1,2	3
35	1:2	5	89,4	22,8	1,4	3
40	1:2	5	95,3	27,4	1,6	4
45	1:2	5	97,0	31,5	1,9	4
50	1:3	5	96,2	56,7	3,8	5
55	1:3	5	94,8	73,9	5,1	6
60	1:4	5	92,7	81,4	6,3	8

Подобное изменение селективности связано с температурным влиянием на устойчивость комплексных соединений металлов и изменение распределения компонентов между фазами. Для железа повышение температуры способствует интенсификации образования экстрагируемых комплексов, тогда как для никеля и меди температурный эффект выражен слабее при умеренном нагреве, но резко возрастает при температурах выше 50 °С. Таким образом, область 40–45 °С можно рассматривать как оптимальную для селективного извлечения железа из никелевого электролита (Рисунок 1).

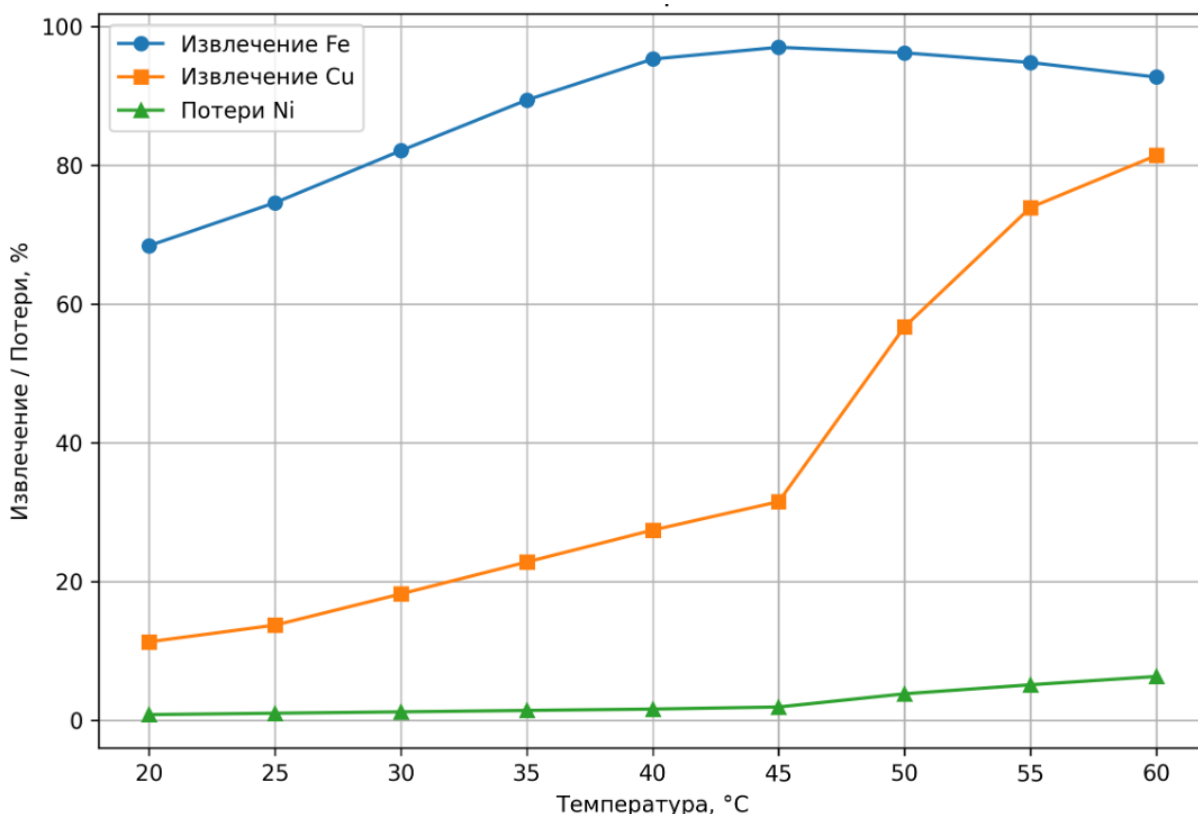


Рисунок 1 – Влияние температуры на степень извлечения Fe, Cu и потери Ni при экстракционной очистке никелевого электролита

Figure 1 – Effect of temperature on the degree of Fe and Cu extraction and Ni loss during solvent extraction purification of nickel electrolyte

При исследовании влияния фазового соотношения O:W оказалось, что рост объёма органической фазы действительно улучшает извлечение железа, но одновременно увеличивает и потери никеля с медью. При O:W = 1:1 извлечение Fe держалось примерно на уровне 82–88 %, а уже при 1:2 возрастало до 95–97 %. Дальше рост был уже незначительным. При соотношениях 1:3 и 1:4 железо извлекалось лишь немного лучше, зато расход экстрагента резко возрастал, и экономические показатели становились хуже.

Поэтому оптимальным вариантом выбрали O:W = 1:2. Этого оказалось достаточно.

Интересно, что сама кинетика процесса шла очень быстро. Уже через 1–2 мин в органическую фазу переходило около 70–75 % Fe, а через 5 мин степень извлечения доходила до 90–95 %. После этого процесс почти стабилизировался, и увеличение времени контакта практически не влияло на распределение железа между фазами.

Для никеля и меди картина была совсем другой, процесс шел медленнее. Даже при длительном контакте их извлечение оставалось заметно ниже, что в определенной степени и обеспечивало

селективность системы. При этом при увеличении времени контакта более 6–7 мин начинали возрастать потери Ni, особенно при повышенной температуре 45–50°C.

В целом система показала достаточно устойчивую работу. Особенно в диапазоне O:W = 1:2, где удавалось получать высокую степень очистки электролита при сравнительно небольших потерях никеля и умеренном расходе органической фазы.

Это объясняется различиями в устойчивости и скорости образования экстрагируемых комплексных форм металлов. Полученные данные позволяют предположить возможность сокращения времени контакта фаз при промышленной реализации процесса и уменьшения объема экстракционного оборудования.

При исследовании состава органической фазы было установлено, что наиболее устойчивые и селективные результаты достигаются при содержании олеиновой кислоты порядка 0,25–0,35 моль/дм³ и триэтаноламина около 0,15–0,25 моль/дм³. Именно в этом диапазоне система работала наиболее стабильно. При меньших концентрациях экстрагентов степень извлечения железа заметно снижалась, поскольку в органической фазе оказывалось недостаточно активных центров для связывания Fe(III). Например при содержании олеиновой кислоты около 0,15 моль/дм³ извлечение железа обычно не превышало 68–74%, даже при температуре 40–45°C и времени контакта фаз около 5 мин.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния состава органической фазы на устойчивость работы экстракционной системы и селективность разделения компонентов. Полученные результаты показали, что наиболее стабильная работа системы наблюдается при содержании олеиновой кислоты порядка 0,25–0,35 моль/дм³ и концентрации триэтаноламина около 0,15–0,25 моль/дм³. Именно в этой области достигалось наиболее благоприятное сочетание степени извлечения железа, устойчивости органической фазы и сравнительно низких потерь никеля.

При концентрации олеиновой кислоты ниже 0,15–0,18 моль/дм³ извлечение железа заметно падало. Но повышение концентрации триэтаноламина более 0,30–0,35 моль/дм³ приводил к извлечению меди. В некоторых сериях опытов извлечение Cu увеличивалось до 55–60%, хотя при нормальном составе органической фазы составляло примерно 24–32%. Одновременно росли и потери никеля. Из-за этого коэффициент разделения Fe/Ni снижался почти в 2 раза.

Кинетика процесса тоже менялась. При оптимальном составе до 90–95% Fe(III) переходило в органическую фазу буквально за первые 3–5 мин контакта. Но при высокой вязкости системы процесс шел медленнее, поскольку ухудшался перенос вещества между фазами.

Интересные результаты были получены при изменении pH и температуры. При pH 2,8–3,0 и 50–55°C система начинала активно извлекать уже не только железо, но и медь. Извлечение Cu доходило до 75–85%, при этом Fe сохранялось на уровне 94–96%. Вероятно это связано с изменением устойчивости комплексных соединений в органической фазе.

Одновременно усиливалась и экстракция никеля. Особенно сильно это проявлялось при O:W = 1:3–1:4 и температурах выше 50°C. Потери Ni в этих условиях возрастали до 4–6,5%. Коэффициент разделения Fe/Ni снижался с 29–31 до примерно 12–17, что уже ухудшало селективность процесса.

При pH выше 3,2 система работала нестабильно. Появлялось помутнение, образовывались труднофильтруемые соединения железа. Иногда между фазами возникали промежуточные пленки, из-за которых разделение растворов сильно затягивалось.

В результате было установлено, что смесь олеиновой кислоты и триэтаноламина позволяет достаточно гибко управлять процессом очистки никелевого электролита. При изменении температуры от 45 до 55°C и pH 2,7–3,2 происходило своеобразное перераспределение селективности системы между Fe, Cu и Ni. Это выглядело как температурно-кислотная инверсия селективности.

На основе опытов была предложена схема очистки никелевого электролита. Раствор предварительно корректировали до pH 2,2–2,5 и нагревали до 40–45°C. После этого электролит поступал в смесительно-отстойные аппараты. Контакт фаз занимал примерно 3–5 мин. За это время извлекалось до 90–95% Fe(III). Далее органическую фазу регенерировали раствором серной кислоты и возвращали обратно в цикл.

Эксперименты показали, что органическая фаза сохраняет стабильность примерно 8–10 циклов без заметного ухудшения характеристик. При содержании Fe 1,5–6 г/дм³ и Cu 0,2–1,5 г/дм³ извлечение железа обычно оставалось в пределах 92–97%. Это достаточно высокий показатель для подобных систем.

Предложенная схема позволяла уменьшить содержание железа в никелевом электролите без дополнительных осадительных операций. При этом потери никеля снижались примерно в 1,5–2 раза, уменьшалось образование железосодержащих шламов и снижалась нагрузка на гидрометаллургическое оборудование.

Обсуждения

Полученные результаты показывают, что использование смеси олеиновой кислоты и триэтаноламина позволяет эффективно осуществлять селективную очистку никелевых электролитов от железа без применения дополнительных осадительных операций. В ходе исследований установлено, что наибольшее влияние на процесс оказывают кислотность раствора и температура экстракции. Именно изменение этих параметров определяет распределение Fe, Cu и Ni между водной и органической фазами и в значительной степени влияет на селективность процесса.

Установлено, что оптимальная область работы экстракционной системы соответствует pH 2,2–2,5 и температуре 40–45 °C. В данных условиях достигается высокая степень извлечения железа — до 95–97 % — при сравнительно низких потерях никеля, не превышающих 1,5–2 %. Полученные значения коэффициента разделения Fe/Ni свидетельствуют о достаточно высокой селективности исследуемой системы и хорошо согласуются с современными представлениями о поведении комплексных соединений железа в кислых гидрометаллургических растворах.

Исследования также показали, что основная часть железа извлекается уже в течение первых минут контакта фаз. Так, в первые 1–2 мин в органическую фазу переходило до 70–75% Fe(III), а через 3–5 мин степень извлечения железа обычно достигала 90–95%. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз уже практически не влияло на распределение железа между фазами. Это указывает на достаточно высокую скорость образования экстрагируемых комплексов Fe(III) с компонентами органической фазы и позволяет рассматривать возможность сокращения продолжительности процесса при промышленной реализации технологии. Кроме того уменьшение времени контакта фаз позволяет не только снизить энергозатраты на перемешивание, но и уменьшить общий объем экстракционного оборудования. Это имеет достаточно большое значение при промышленной реализации процесса, особенно при переработке значительных объемов никелевых электролитов. Полученные результаты показывают, что основная часть Fe(III) извлекается уже на первых стадиях контакта растворов, тогда как дальнейшее увеличение продолжительности процесса уже практически не оказывает заметного влияния на распределение железа между фазами. Подобный характер кинетики свидетельствует о высокой скорости образования экстрагируемых комплексов железа в органической фазе.

Было установлено, что слишком большое количество органической фазы уже почти не улучшает очистку электролита. При O:W выше 1:2 извлечение Fe росло совсем незначительно, обычно всего на 1–3 %, зато потери никеля и расход экстрагента увеличивались уже довольно сильно. Особенно это проявлялось при соотношениях 1:3 и 1:4, где система начинала работать менее стабильно.

Гидродинамика тоже ухудшалась. Это было заметно.

После экстракции время разделения слоев увеличивалось иногда до 6–8 мин. В отдельных опытах появлялись устойчивые межфазные прослойки и легкое помутнение органической фазы, особенно при температурах выше 50 °C и высоком содержании меди порядка 1,2–1,5 г/дм³. Из-за этого работа системы становилась менее устойчивой, а расход реагентов возрастал.

Полученные результаты в целом хорошо совпадают с современными представлениями о работе экстракционных систем на основе аминов и органических кислот. При pH 2,2–2,5 и температурах около 40–45 °C преимущественно извлекалось железо, а никель в основном оставался в водной фазе. Но уже при 50–55 °C и pH 2,8–3,2 начинала усиливаться совместная экстракция Cu и Ni.

Селективность постепенно ухудшалась. Особенно при нагреве.

Вероятно это связано с изменением устойчивости комплексных соединений металлов в органической фазе. Для Fe умеренный нагрев ускорял образование комплексов и улучшал массоперенос. Но дальнейшее повышение температуры уже приводило к росту извлечения меди и никеля, из-за чего очистка становилась менее селективной. Кроме того возрастал и расход экстрагента, поскольку часть органической фазы растворялась в водном растворе.

Исследования показали, что система очень чувствительна к pH. При pH ниже 1,8 извлечение Fe оставалось недостаточным, а при 2,2–2,5 достигались наиболее хорошие результаты. В этой

области потери Ni обычно не превышали 1,5–2 %. Однако дальнейшее увеличение pH вызывало рост совместной экстракции меди и ухудшение разделения фаз.

Интересно, что в системе наблюдалось своеобразное изменение селективности. При температурах 45–55 °С и pH 2,7–3,2 экстракция начинала активно извлекать уже не только железо, но и медь. Такой режим может быть полезен для комплексной очистки растворов, хотя селективность по никелю при этом снижалась уже достаточно сильно.

По сравнению с обычными осадительными методами экстракционная схема имела несколько заметных преимуществ. Уменьшалось образование железосодержащих шламов, снижался расход нейтрализующих реагентов, а потери никеля были в 1,5–2 раза ниже.

Выводы

1. Определено, что наибольшее влияние на эффективность процесса оказывают кислотность раствора, температура экстракции и фазовое соотношение органической и водной фаз.

2. Показано, что оптимальные условия очистки никелевого электролита достигаются при pH 2,2–2,5, температуре 40–45 °С и фазовом соотношении O:W = 1:2.

3. В оптимальных условиях степень извлечения железа составляет 95–97 %, при этом потери никеля не превышают 1,5–2 %, а коэффициент разделения Fe/Ni достигает 24–31.

4. Установлено, что повышение температуры выше 50 °С приводит к увеличению совместной экстракции меди и никеля, ухудшению селективности процесса и росту расхода органической фазы.

5. Показано, что основная часть Fe(III) извлекается уже в течение первых 3–5 мин контакта фаз. При этом за первые 1–2 мин в органическую фазу переходило до 70–75% железа, а через 5 мин степень извлечения Fe достигала 90–95%. Дальнейшее увеличение времени контакта практически не влияло на распределение железа между фазами. Это позволяет сократить продолжительность процесса и уменьшить количество экстракционных стадий, что имеет достаточно большое значение при промышленной реализации технологии. Установлено, что увеличение объема органической фазы выше оптимального значения O:W = 1:2 уже не обеспечивает существенного повышения степени извлечения железа. Так, при переходе от соотношения 1:2 к 1:3 и 1:4 извлечение Fe возрастало незначительно, однако одновременно увеличивались потери никеля, расход экстрагента и ухудшались экономические показатели процесса. Кроме того при высоком содержании органической фазы наблюдалось ухудшение разделения фаз и увеличение времени их расслоения.

6. Предложена технологическая схема экстракционной очистки никелевого электролита, включающая стадии подготовки раствора, экстракции, разделения фаз и регенерации органической фазы. Установлено, что при pH 2,2–2,5 и температуре 40–45 °С обеспечивается снижение содержания железа до нормативных значений без применения дополнительных осадительных операций. При этом существенно уменьшается образование металлургических шламов и снижаются потери никеля.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования экстракционных систем на основе олеиновой кислоты и триэтанолamina для совершенствования гидрометаллургических процессов производства никеля. Показано, что изменение температуры, кислотности и фазового соотношения позволяет достаточно эффективно управлять селективностью процесса и разрабатывать более ресурсосберегающие и экологичные технологии переработки многокомпонентных растворов цветной металлургии.

Рецензент: Туркин В.А. — д.т.н., профессор Государственного морского университета имени адмирала Ф.Ф. Ушакова

Литература

1. 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.
2. Улахович, Н. А. Экстракция как метод разделения и концентрирования / Н. А. Улахович // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 6. – С. 39–46.
3. 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.
4. Воропанова, Л. А. Экстракция ионов цинка (II) из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева // Цветная металлургия. – 2015. – № 5. – С. 53–59.
5. Снурников, А. П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии / А. П. Снурников. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
6. 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.

7. Kruger, J. Соображения по проблеме железа при гидрометаллургическом извлечении цинка / J. Kruger, R. Pullenberg // *Erzmetall.* – 1981. – № 7–8. – С. 380–387.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Воропанова, Л. А. Экстракция железа и цинка из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева. – Деп. ВИНТИ № 354-B2014 от 30.12.2014. – 32 с.
13. 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.
14. Воропанова, Л. А. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом / Л. А. Воропанова, Н. Б. Кокоева // *Записки Горного института.* – 2015. – Т. 213. – С. 24–30.
15. 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.
16. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1993. – С. 303–307.
17. 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.
18. 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.

Reference

1. 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.
1. Ulakhovich, N. A. Extraction as a Method of Separation and Concentration / N. A. Ulakhovich // *Soros Educational Journal.* – 1999. – No. 6. – P. 39–46.
2. Gulevich, A. L. Extraction Methods of Separation and Concentration of Substances: A Manual for Students of the Chem. Faculty of Specialization. 1-31 05 01 “Chemistry (in areas)” / A. L. Gulevich, S. M. Leshchev, E. M. Rakhmanko. – Minsk: BSU, 2009. – 153 p.
3. 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.
4. Snurnikov, A. P. Integrated use of mineral resources in non-ferrous metallurgy / A. P. Snurnikov. – М.: Metallurgy, 1986. – 384 p.
5. Naboychenko, S. S. Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals / S. S. Naboychenko, L. P. Ni, Ya. M. Shneerson, A. V. Chugaev. – Ekaterinburg: Publishing house of USTU-UI, 2002. – 940 p.
6. Kruger, J. Considerations on the problem of iron in hydrometallurgical extraction of zinc / J. Kruger, R. Pullenberg // *Erzmetall.* – 1981. – No. 7-8. – P. 380–387.
7. 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.
8. Patent 2571743 RF, 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.
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. Voropanova, L. A. Extraction of iron and zinc from aqueous solutions with tributyl phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva. – Dep. VINITI No. 354-B2014 dated 30.12.2014. – 32 p.
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. Voropanova, L. A. Extraction of Iron (III) Ions from Aqueous Solutions with Tributyl Phosphate / L. A. Voropanova, N. B. Kokoeva // *Notes of the Mining Institute.* – 2015. – Vol. 213. – P. 24–30.
14. 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.
15. Vol'dman, G. M. Theory of Hydrometallurgical Processes / G. M. Vol'dman, A. N. Zelikman. – Moscow: Metallurgy, 1993. – P. 303–307.

16. 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.

17. 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.

18. 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. – Pp. 104–129.

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 Кафқози 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 техники, дотсент	к.т.н., доцент	Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Кафқози 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	Martyushev Nikita Vladimirovich
Номзади илмҳои техники, 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		