

Т. И. Ратчина (асп.), Л. С. Ершова (асп.), Т. П. Белова (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ВЕРСАТИКОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56; тел. (4152) 495435,
e-mail: nigtc@nigtc.ru

T. I. Ratchina, L. S. Ershova, T. P. Belova

THE RESEARCH OF NON-FERROUS METALS AND IRON EXTRACTION FROM THE SULFATE SOLUTIONS BY VERSATIC AND OLEIC ACIDS

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
ph. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

В статье приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении экстракции цветных металлов и железа из модельных сульфатных растворов смесью триэтаноламина (ТЭА) и версатиковой кислоты (ВК) в керосине и смесью ТЭА и олеиновой кислоты (ОК) в керосине. Получены зависимости степени извлечения и коэффициентов распределения цветных металлов и железа от pH водной фазы. Показано, что медь и железо максимально экстрагируются ВК и ТЭА в керосине в диапазоне pH 3.0–4.0, а никель и кобальт — при pH 9.0. В то же время, при использовании в качестве экстрагента ОК и ТЭА в керосине во всем диапазоне pH медь, никель, кобальт и железо экстрагируются одновременно.

Ключевые слова: версатиковая кислота; керосин; коэффициент распределения; олеиновая кислота; степень извлечения; триэтаноламин; цветные металлы; экстракция.

The article presents the experimental data obtained during the examination of extraction of non-ferrous metals and iron from the model sulfate solutions using mixture of triethanolamine (TEA) and versatic acid (VA) in kerosene and mixture of TEA and oleic acid (OA) in kerosene. The dependences of the recovery ratio and coefficients of non-ferrous metals and iron distribution on aqueous phase pH were obtained. It was shown that copper and iron are maximally extracted by VA and TEA in kerosene while pH ranges from 3.0 to 4.0; and nickel and cobalt while pH 9.0. While using OA and TEA as an extractant in kerosene, copper, nickel, cobalt and iron are extracted at the same time under any pH values.

Key words: coefficient of distribution; extraction; kerosene; non-ferrous metals; oleic acid; recovery ratio; triethanolamine; versatic acid.

С увеличением роста накопившихся отходов гидрометаллургических производств и сложностью добычи и переработки бедных руд возникает необходимость поиска альтернативных технологий переработки руд. За последние 20 лет наметилась тенденция снижения содержания металлов в добываемых рудах и, зачастую, их содержание стало сопоставимым с содержанием в отходах металлургической промышленности. Также есть данные, что при переработке руд горно-металлургических предприятий в отвалы уходит до 80% добываемого

полезного компонента¹. Достаточно остро стоит вопрос о выборе метода извлечения ценных компонентов из полученных продуктивных растворов гидрометаллургических производств и сточных вод горно-перерабатывающей промышленности. Таким методом является жидкостная экстракция. Она имеет несомненные преимущества по сравнению с методами осаждения и фильтрации. Нерешенной проблемой остается прямое экстракционное концентрирование никеля и кобальта из сульфатных растворов выщелачивания, содержащих примеси железа. Экстракционные спосо-

Дата поступления 31.03.20

бы в последнее время стали перспективным направлением в технологии переработки растворов выщелачивания цветных металлов из-за простоты использования, высокой степени извлечения, непрерывности процессов². Первоначально экстракция была разработана химиками-аналитиками для концентрирования следовых количеств элементов. Впервые в производственном масштабе жидкостная экстракция была применена во время Второй Мировой войны в ходе реализации Манхэттенского проекта для производства изотопов высокой чистоты, которые были использованы в первом ядерном оружии. В 1950-х гг. экстракция была применена при добыче урана в Южной Африке. В 1970 г. жидкостная экстракция была использована в гидрометаллургии цветных металлов, на первом медном заводе в Аризоне (США). В Советском Союзе принципы и подходы к разработке реагентов для экстракции получили широкое распространение в 1960–1970-х гг., прежде всего благодаря работам отечественных ученых — Ю. А. Золотова, А. М. Розена, А. В. Николаева и многих других.

Применение экстракции для производства высокочистой меди включает стадию выщелачивания серной кислотой, собственно экстракционную очистку и электрохимическое извлечение. По сравнению с пирометаллургической схемой — концентрирование, плавка, рафинирование — эксплуатационные затраты на реализацию гидрометаллургической схемы с использованием экстракции на 30% ниже³.

В настоящее время жидкостную экстракцию используют при переработке никелевой руды месторождения Булонг, расположенного в 30 км к востоку от г. Калгурли (Австралия). Кобальт, медь, цинк и марганец отделяют от никеля с помощью фосфорорганического кислотного реагента Cyanex-272, при этом происходит минимальное совместное извлечение никеля. Для концентрирования никеля используют версатиковую кислоту — синтетическую разветвленную третичную C₁₀-карбоновую кислоту, также известную, как неодекановая кислота или *Versatic 10*. Высокосортный раствор никеля направляется на производство катодного никеля высокой чистоты⁴.

В отличие от технологической схемы Bulong, процесс INCO Goro (Новая Каледония) при переработке растворов выщелачивания латеритных руд, использует для экстракции никеля и кобальта серозамещенную фосфорорганическую кислоту CYANEX-301. Однако, реэкстракцию проводят не серной кислотой, а соляной. Для разделения никеля и

кобальта используют аниониты, содержащие третичные аминны. Версатиковая кислота и ее производные широко используются в качестве экстрагентов при извлечении редкоземельных и цветных металлов^{5–8}. Экстракцию цветных металлов проводят наряду с таким экстрагентом, как *Cyanex-272*^{9, 10}, с помощью олеиновой кислоты и триэтаноламина^{11, 12}.

Цель настоящей работы заключается в определении степени экстракции смесью триэтаноламина и высших карбоновых кислот в керосине, порядка экстрагируемости и реэкстракции ионов никеля, меди, кобальта и железа из смешанных растворов в зависимости от концентрации металлов и их соотношения.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований был приготовлен модельный многокомпонентный раствор, содержащий сульфаты никеля, меди, кобальта и железа, мг/л: Ni (II) — 500; Cu (II) — 200; Co (II) — 100; Fe (II) — 700. Состав раствора отвечает составу продуктивного раствора первой ступени чанового бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд, полученного в НИГТЦ ДВО РАН на лабораторной установке¹³. Модельные растворы готовили путем растворения точной навески соответствующей соли. Водородный показатель корректировался гидроксидом аммония. Всего было приготовлено восемь растворов, отличающихся значением pH в диапазоне 2.0–9.0. В работе использовалась версатиковая кислота *Versatic (TM) Acid 10 (Hexion)* (ВК), предоставленная компанией «НЕО КЕМИКАЛ», олеиновая кислота (*Radiacid*) (ОК), триэтаноламин (ТЭА), в качестве инертного растворителя использовали керосин. Состав органической фазы представлял собой смесь ВК, ТЭА и керосина либо ОК, ТЭА и керосина. Соотношение компонентов органической фазы выдерживалось равным 2:1:14, ранее установленным как оптимальное^{14, 15}. Объемное соотношение органической и водной фаз выдерживали, равным 1:3. Время контакта фаз составляло 10 мин. Экстракцию проводили при комнатной температуре. Результаты экстракции оценивали по равновесной концентрации C_i металлов в водной фазе, коэффициент распределения D , рассчитывали по формуле:

$$D = C_{орг} / C_{вод};$$

E — извлечение, как массовую долю от исходного содержания, рассчитывали по формуле:

Состав растворов в ходе первого цикла экстракции/реэкстракции

Состав раствора	C (Me ²⁺) Исходная	Экстракция, V _{о.ф.} / V _в =1:3		Резэкстракция, V _{о.ф.} / V _в = 1:1			
		C (Me ²⁺) Орг. фаза	C (Me ²⁺) Рафинат	Массовая доля H ₂ SO ₄ , %			
				5%	10%	15%	20%
	Содержание ионов металлов, мг/л						
Ni ²⁺	500±70	84±7.1	471±66	20.3±2.8	35.8±5.0	42.1±5.9	39.1±5.5
Cu ²⁺	200±26	561±73	29±3.8	526±68	524±68	520±68	526±68
Co ²⁺	100±30	36±11	92±30	29.0±8.7	35.3±10.6	36.4±10.9	29.0±8.7
Fe ²⁺	700±120	1420±240	267±45	1290±219	1330±226	1310±223	1330±226

$$E = (C_0 - C_t) 100 / C_0 \quad 5, 6.$$

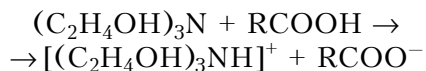
По окончании процесса измеряли рН водной фазы.

Результаты и их обсуждение

В присутствии таких высших карбоновых кислот, как версатиковая, олеиновая и др., водорастворимые комплексные соединения тяжелых металлов с ТЭА могут быть экстрагированы в органическую фазу. Необходимым условием является превышение мольного содержания ТЭА над содержанием карбоновой кислоты в 3–5 раз. ТЭА расходуется на образование комплексного соединения с ионами металлов, предположительно имеющего состав:



Избыток ТЭА взаимодействует с карбоновой кислотой по схеме:



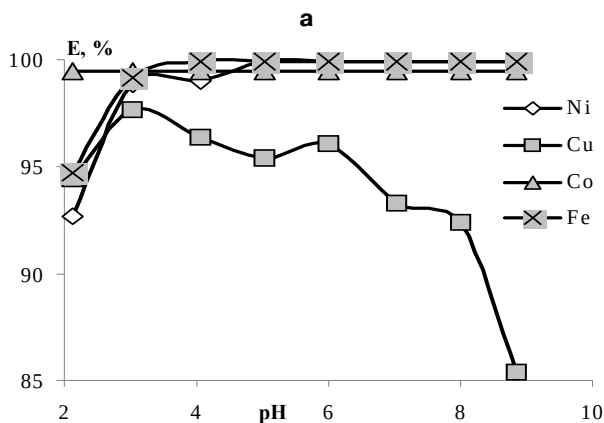
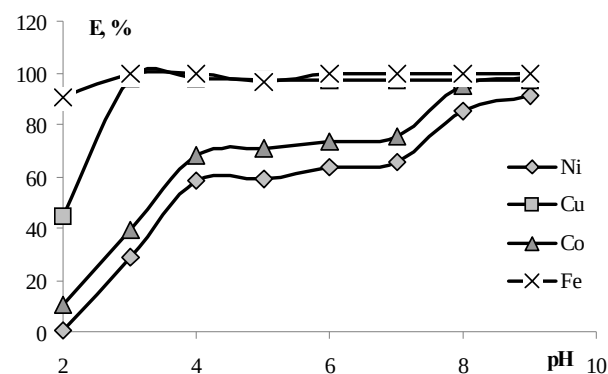
Анионы высших карбоновых кислот замещают сульфат-ионы в структуре комплекса, обеспечивая тем самым растворимость комплексных соединений металлов в органической фазе.

На основании экспериментальных данных (табл.) построены графики зависимости степени извлечения E и коэффициента распределения D от рН многокомпонентного раствора (рис.1). При экстракции цветных металлов и железа смесью ВК и ТЭА в керосине степень извлечения нарастает при изменении рН от 2.0 до 9.0 (рис. 1а), при этом при рН = 3.0 экстрагируется до 97.6% меди и 99.9% железа, в то время как никеля экстрагируется 28.6%, кобальта – 39.6%. При снижении рН до 2.0 извлечение никеля падает до 0.37%, кобальта – до 10.8%, а извлечение железа остается на высоком уровне и составляет 90.3%. Максимальное извлечение всех компонентов достигается при рН = 9.0, никеля извлекается 91.3%, меди – 96.9%, кобальта – 98.6%, железа – 99.9%.

При экстракции цветных металлов и железа смесью ОК и ТЭА в керосине (рис. 1б) во всем

изученном диапазоне рН не наблюдается значительных различий в степени извлечения. Степень извлечения остается высокой, ее значения лежат в интервале 92.7–99.9 %, и лишь при рН = 9.0 извлечение меди снижается до 85.4%.

На рис. 1в и 1г представлены зависимости коэффициента распределения металлов между органической и водной фазами при экстракции с использованием в качестве экстрагентов ВК с ТЭА и ОК с ТЭА в керосине, соответственно. Для никеля при экстракции с использованием ВК и ТЭА в керосине коэффициенты распределения остаются невысокими, их значения едва превышают 30 единиц (рис. 1в). При экстракции смесью ОК и ТЭА значения коэффициента распределения превышают 3000 единиц (рис. 1г). Железо имеет высокие коэффициенты распределения независимо от состава экстрагента и значения рН: 3800 ед. при экстракции ВК с ТЭА и рН более 3.0; 4500 ед. при экстракции ОК с ТЭА и рН более 4.0.



б

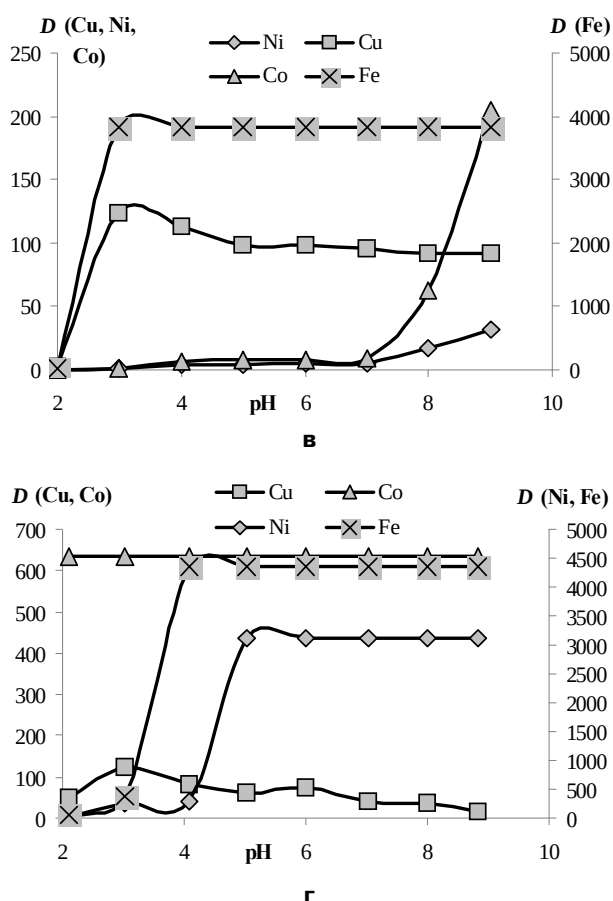


Рис.1. Зависимость степени извлечения E (а, б) и коэффициента распределения D (в, г) цветных металлов и железа от pH исходного раствора: а, в – ВК и ТЭА в керосине; б, г – ОК и ТЭА в керосине

Литература

1. Шуленина З.И., Багров В.В., Десятов А.В. и др. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015. – 401 с.
2. Касиков А.Г., Рыбин С.Г., Багрова Е.Г., Шарандо М.А. Экстракционное извлечение меди, кобальта и серной кислоты в технологии переработки сульфидной никель-кобальтовой массы // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Матер. 2-й Российской конф. с междунар. уч. (г. Санкт-Петербург, 2013). – Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2013. – С.208-210.
3. Carter R.A. Copper hydromet enters the mainstream // Engineering & Mining Journal. – 1997. – V.198, №9. – Pp.26-30.
4. Kathryn C. Sole. Solvent Extraction in Modern Base-Metal Hydrometallurgy // 6th World Congress of Chemical Engineering. – Melbourne, 2001.
5. Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Катаев А.В. Функционализированные трет-карбоновые кислоты Versatic экстрагенты металлов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Матер. 2-й Российской конф. с междунар. уч. (г. Санкт-Петербург, 2013). – Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2013. – С.246-248.

Коэффициент распределения по меди при экстракции ВК с ТЭА достигает максимального значения 124 при показателю pH исходного раствора, равном 3.0, при pH=4.0 его значение снижается до 113, при дальнейшем повышении pH от 4.0 до 9.0 он снижается до 92.4. При использовании ОК с ТЭА значение коэффициента распределения меди достигает максимального значения 125 при pH=3.0, но при возрастании pH до 9.0 снижается до 17.6.

Экстракция кобальта проходит стабильно во всем изученном диапазоне pH. Так, при использовании ОК с ТЭА, значение коэффициента распределения превышает 600 единиц. При экстракции смесью ВК с ТЭА в керосине при повышении pH от 3.0 до 9.0 его величина возрастает от 2.0 до 205.

Таким образом, для отделения железа из многокомпонентных сульфатных растворов, содержащих наряду с железом, медь, никель и кобальт, рекомендуется проводить экстракцию смесью ВК и ТЭА в керосине при pH = 2.0–3.0. При pH = 2.0 в рафинате остается 99.6% никеля и 89.2% кобальта и до 10% железа. При повышении pH до 3.0 ед. содержание железа в растворе снижается до 0.5 мг/л, меди до 4.0 мг/л. В рафинате остается 70% никеля и 60% кобальта от первоначального значения. Никель и кобальт максимально экстрагируются при pH = 9.0.

References

1. Shulenina Z.I., Bagrov V.V., Desyatov A.V. i dr. Voda tekhnogennaya. Problemy, tekhnologii, resursnaya cennost' [Technogenic water. Problems, technologies, resource value]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2015, 401 p.
2. Kasikov A.G., Rybin S.G., Bagrova E.G., Sharando M.A. Ekstraktsionnoye izvlecheniye medi, kobal'ta i sernoy kisloty v tekhnologii pererabotki sul'fidnoy nikel'-kobal'tovoy massy [Extraction extraction of copper, cobalt and sulfuric acid in the technology of processing sulfide nickel-cobalt mass]. Novyye podkhody v khimicheskoy tekhnologii mineral'nogo syr'ya: Mater. 2-y Ros. konf. s mezhhdunar. uch. (g. Sankt-Peterburg, 2013) [New approaches in chemical technology of mineral raw materials: Mater. 2nd Rus. Conf. with int. uch. (St. Petersburg, 2013)]. Apatity, Kol'skii nauch. tsentr. RAS, 2013. – Pp.208-210.
3. Carter R.A. [Copper hydromet enters the mainstream]. Engineering & Mining Journal, 1997, vol.198, no.9, pp.26-30.
4. Kathryn C. Sole. [Solvent Extraktion in Modern Base-Metal Hydrometallurgy]. 6th World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Australia, 2001.
5. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Funkcionalizirovannye tret-karbonavye kisloty Versatic ekstragenty metallov [Functionalized tert-carboxylic acids Versatic metal extractants]. Novyye

6. Радусhev A.B., Батуева Т.Д., Ваулина В.Н., Катаев А.В. Новые N O-лиганды на основе карбоновых кислот *Versatic 10* как реагенты для экстракции меди (II) // Материалы V Междунар. интернет-симп. по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012.— Владивосток, 2012.— С.118-121.
7. Zela Tanlega Ichlas, Sunara Purwadaria. Solvent extraction separation of nickel and cobalt from a sulfate solution containing iron (II) and magnesium using versatic 10 // AIP Conference Proceedings.— 2017.— №1805.— P.030003.
8. GotFryd L., Pietek G., Szolomicki Z, Becker K. Neodecanoic acid as extractant of selected non-ferrous metals // Physicochem. Probl. Miner. Process.— 2015.— V.51, №2.— Pp.435-445.
9. Faxin Xiao, Yong Wang, Xiaoni Shen, Zheng Li, Jilska M. Perera, Geoffrey W. Stevens. Effect of SDS on kinetics for Co-Cyanex 272 complex in a neutral micellar phase // Hydrometallurgy.— 2017.— №167.— Pp.36-38.
10. Воропанова Л.А., Пухова В.П. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки CYANEX 272 // Записки горного института.— 2018.— Т.233.— С.498-505.
11. Величко Л.Н. Экстракционное извлечение ионов меди (II) из сернокислых растворов смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина // Неделя горняка.— 2001.— №10.
12. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Экстракция ионов железа и меди смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине // Вестник ДонНТУ.— 2016.— Т.4, №4.— С.10-14.
13. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института.— 2019.— Т.235.— С.47-54.
14. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Экстракция цветных металлов и железа из сульфатных растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.208-213.
15. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Экстракция ионов никеля, меди, кобальта и железа смесью триэтаноламина и версатиковой кислоты в керосине // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.154-161.
6. Radushev A.V., Batueva T.D., Vaulina V.N., Kataev A.V. *Novye N O-ligandy na osnove karbonovykh kislot Versatic 10 kak reagenty dlya ekstraktsii medi (II)* [New N O-ligands based on carboxylic acids *Versatic 10* as reagents for the extraction of copper (II)]. *V Mezhdunar. internet-simp. po sorbtzii i ekstraktsii ISSE-2012* [Proceedings of the V Intern. internet sim. on sorp-tion and extraction ISSE-2012]. Vladivostok, pp.118-121.
7. Ichlas Z.T., Purwadaria S. [Solvent extraction separation of nickel and cobalt from a sulfate solution containing iron (II) and magnesium using *Versatic 10*]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, no.1805, p.030003. doi 10.1063/1.4974414.
8. GotFryd L., Pietek G., Szolomicki Z, Becker K. [Neodecanoic acid as extractant of selected non-ferrous metals]. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2015, vol.51, no.2, pp.435-445.
9. Faxin Xiao, Yong Wang, Xiaoni Shen, Zheng Li, Perera J.M., Stevens G.W. [Effect of SDS on kinetics for Co-Cyanex 272 complex in a neutral micellar phase]. *Hydrometallurgy*, 2017, no.167, pp.36-38.
10. Voropanova L.A., Pukhova V.P. *Ekstraktsiya ionov medi, kobal'ta i nikelya iz vodnykh rastvorov ekstragentom marki CYANEX 272* [Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions with an extractant of the CYANEX 272]. *Zapiski gornogo instituta* [Notes of Gorny Institute], 2018, vol.233, pp.498-505.
11. Velichko L.N. *Ekstraktsionnoye izvlecheniye ionov medi (II) iz sernokislykh rastvorov smes'yu oleinovoy kisloty i trietanolamina* [Extraction extraction of copper (II) ions from sulfuric acid solutions with a mixture of oleic acid and triethanolamine]. *Nedelya gornyaka* [Miner's week], 2001 no.10.
12. Voropanova L.A., Kisiev N.T., Gagieva Z.A. *Ekstraktsiya ionov zheleza i medi smes'yu oleinovoy kisloty i trietanolamina v kerosine* [Extraction of iron and copper ions with a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene]. *Vestnik DonNTU* [Vestnik Donetsk National Technical University], 2016, vol.4, no.4, pp.10-14.
13. Khaynasova T.S. Factors affecting the bacterial-chemical processes of processing sulfide ores [Faktory, vliyayushchiye na bakterial'no-khimicheskiye protsessy pererabotki sul'fidnykh rud]. *Zapiski gornogo instituta* [Notes of Gorny Institute], 2019, vol.235, pp.47-54.
14. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. *Ekstraktsiya tsvetnykh metallov i zheleza iz sul'fatnykh rastvorov* [Extraction of non-ferrous metals and iron from sulfate solutions]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2018, no.S57, pp.208-213.
15. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. *Ekstraktsiya ionov nikelya, medi, kobal'ta i zheleza smes'yu trietanolamina i versatikovoy kisloty v kerosine* [Extraction of nickel, copper, cobalt and iron ions with a mixture of triethanolamine and versatic acid in kerosene]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2018, no.S57, pp.154-161.

Авторы выражают благодарность компании «НЕО КЕМИКАЛ» за предоставление версатиковой кислоты *Versatic (TM) Acid 10 (Hexion) (BK)* для проведения экспериментальных исследований.