

Л.А. Воропанова /д.т.н./

ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)» (Владикавказ)

Н.Т. Кисиев, З.А. Гагиева /к.т.н./

ОАО «Горно-металлургический комбинат «Норильский никель» (Норильск)

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ СМЕСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТАНОЛАМИНА В КЕРОСИНЕ

Определены условия селективного и совместного извлечения ионов меди и железа из водного раствора экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине. Разработана принципиальная технологическая схема процесса экстракционного извлечения ионов меди (II) и железа (III) из водных растворов их солей.

Ключевые слова: экстракция, олеиновая кислота, триэтанолamin, керосин, водный раствор, железо, медь.

Постановка проблемы

Растворы, полученные при выщелачивании бедного сырья, растворы кучного и подземного выщелачивания, сточные воды, шахтные и рудничные воды содержат наряду с цветными металлами соли железа и меди. Селективное извлечение ионов железа и меди из таких растворов осаждением затруднено. Ионы Fe(II) осаждаются гидролитически совместно с основными ионами цветных металлов. Ионы Cu(II) и Fe(III) осаждаются в более кислой области, но вместе с ними также осаждаются ионы цветных металлов и органические примеси, ионы Fe(III) являются коагулянтами. Примеси железа и меди оказывают крайне негативное влияние на выход по току при электролизе многих цветных металлов. Кроме того, железо и медь содержатся в качестве примесей в производственных растворах солей других цветных металлов. Поэтому совместное и селективное извлечение ионов железа и меди является актуальной научно-технической проблемой.

Анализ последних исследований и публикаций

Селективное и совместное извлечение ионов тяжёлых металлов из растворов сложного состава возможно в процессах экстракции при использовании недорогих и эффективных экстрагентов [1-3].

В работах [4,5] исследовано извлечение ионов железа и меди из индивидуальных водных растворов их солей с использованием в качестве экстрагента смеси олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине в объёмном соотношении 6:3:41, соответственно. Выбор соотношения

олеиновой кислоты и триэтанолamina 2:1 связан с образованием молекулы поверхностно-активного вещества $C_{17}H_{33}COOH \cdot (CH_2CH_2OH)_3N$. Такое соотношение олеиновой кислоты и триэтанолamina и концентрации их смеси в экстрагенте (18 % об) имеет место в технологической смазке марки СП-3 (ГОСТ 5702-75), содержащей, % масс: олеиновую кислоту 10-12; триэтанолamin 4,5-6; машинное масло (инертный разбавитель) – остальное. Смазку такого состава обычно применяют для приготовления водно-масляных эмульсий, используемых в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей в прокатных, кузнечнопрессовых и других производствах.

Использование смазки СП-3 в качестве экстрагента связано с возможностью ионов металлов, как комплексообразователей, осуществлять связь с органическими лигандами через атом кислорода карбоксильных групп олеиновой кислоты и азота триэтанолamina. Установлено, что большую склонность к азоту имеют ионы Cu(II), вероятно, эта связь энергетически выгоднее связи с кислородом. Максимальным сродством к экстрагенту обладают ионы Fe(III), устойчивость комплексов которых увеличивается за счёт координационного взаимодействия с азотом. Это обусловлено тем, что азотсодержащие полиядерные лиганды обладают способностью связывать поливалентные легкогидрализующиеся катионы в прочные комплексы, что подтверждает их высокую комплексообразующую способность и склонность к образованию сложных трёхмерных каркасов. В большом избытке ионы железа выступают в качестве сшивающего агента для воднорастворимого триэтанолamina, что приводит к созданию структур коагуляционно-

экстракционного взаимодействия. Результаты экстракции ионов металлов из водных растворов смеси двух, трёх и четырёх солей свидетельствуют о том, что различие в экстрагируемости ионов металлов можно использовать для группового и селективного их извлечения при совместном присутствии, а также для очистки растворов основного компонента от примесей.

Цель (задачи) исследования

Целью данной работы является определение условий селективного и совместного извлечения ионов железа и меди из растворов смеси их солей экстракцией с использованием в качестве экстрагента смеси олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине в объёмном соотношении 12:6:82 соответственно.

Основной материал исследования

Для приготовления растворов использовали соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация ионов металлов в исходном растворе C_0 составила, г/дм³: 1,09-1,24 Cu(II) и 0,67-0,81 Fe(III). Температура исходного раствора 22 °С, величина pH 2,2-2,4.

Экстракцию осуществляли при перемешивании и регулировании постоянной величины pH 30-50 мин., в качестве нейтрализаторов исполь-

зовали растворы NaOH и H₂SO₄. Нагрев осуществляли до 40-45 °С. Исследованиями установлено, что при комнатной температуре экстракция осуществляется менее эффективно.

Результаты экстракции оценивали остаточной концентрацией C , г/дм³, ионов металлов в рафинате, коэффициентом распределения $D = C_{орг} / C_{вод}$, извлечением металлов в органическую фазу E , % масс от исходного, коэффициентом разделения $\beta = D_{Fe} / D_{Cu}$ в зависимости от величины pH, соотношения объёмов водной B и органической O фаз В:О. Отмечали также окраску равновесных фаз – рафината и экстракта.

В табл. 1 и на рис. 1 даны результаты экстракции в зависимости от pH раствора. Концентрация ионов металлов в исходном растворе, г/дм³: 1,24 Cu(II) и 0,67 Fe(III). Соотношение О:В=1:3. Время перемешивания 30 мин.

В исследованном интервале pH из раствора смеси солей Cu(II) и Fe(III) селективное извлечение ионов Fe(III) возможно в интервале $3 < \text{pH} \leq 5$, совместное извлечение ионов Cu(II) и Fe(III) – в интервале $5,5 < \text{pH} \leq 7,5$.

В табл. 2 и на рис. 2а даны результаты экстракции в зависимости от объёмного соотношения В:О в интервале pH=3-4 из раствора смеси солей Cu(II) и Fe(III).

Концентрация ионов металлов в исходном

Табл. 1. Зависимость результатов экстракции ионов Cu(II) и Fe(III) смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине от величины pH раствора

| № п.п. | pH | Концентрация, г/дм ³ | | D | | E, % масс | | β | Цвет фаз | |
|--------|---------|---------------------------------|------|-------|------|-----------|-------|---------|---|----------------------|
| | | Cu | Fe | Cu | Fe | Cu | Fe | | органической | водной |
| 1 | 1,8 | 1,19 | 0,54 | 0,13 | 0,72 | 4,03 | 19,4 | 6 | коричневая | мутная голубоватая |
| 2 | 2 | 1,23 | 0,64 | 0,02 | 0,14 | 0,81 | 4,48 | 6 | мутная бежевая | светло-голубая |
| 3 | 2,8-3,3 | 1,18 | 0,62 | 0,15 | 0,24 | 4,84 | 7,46 | 2 | мутная бежевая | светло-зеленая |
| 4 | 3,8-4,1 | 1,15 | 0,01 | 0,24 | 198 | 7,26 | 98,51 | 843 | ярко-коричневая | мутная голубая |
| 5 | 4 | 1,07 | 0,01 | 0,48 | 198 | 13,71 | 98,51 | 415 | ярко-коричневая | зеленоватая |
| 6 | 4,8-5,2 | 0,22 | 0,01 | 13,91 | 198 | 82,26 | 98,51 | 14 | коричнево-зеленая | синяя |
| 7 | 5,5-6 | 0,14 | 0,01 | 23,57 | 198 | 88,71 | 98,51 | 8 | две фазы: верх – зеленая, низ – зелено-коричневая | светло-голубая |
| 8 | 6,8 | 0,09 | 0,01 | 38,33 | 198 | 92,74 | 98,51 | 5 | две фазы: верх – зеленая, низ – светло-зеленая | голубовато-синеватая |
| 9 | 7-7,5 | 0,05 | 0,01 | 79,67 | 198 | 96,37 | 98,51 | 3 | две фазы: верх – зеленая, низ – зелено-коричневая | голубоватая |

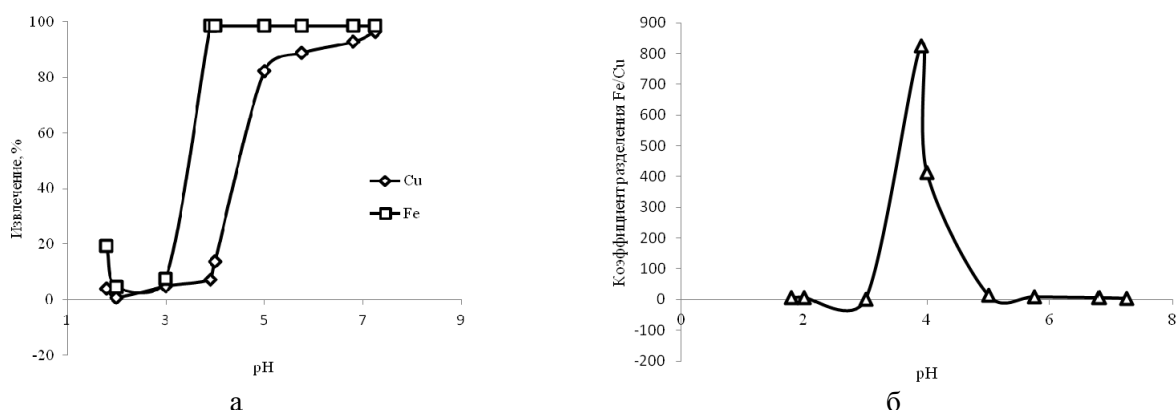


Рис. 1. Зависимость извлечения ионов Cu(II) и Fe(III) смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине при объёмном соотношении O:B=1:3 (а) и коэффициента разделения $\beta = D_{Fe}/D_{Cu}$ (б) от величины pH раствора:

растворе составила, г/дм³: 1,16 Cu(II) и 0,69 Fe(III) для опытов 1-5 и 1,20 Cu(II) и 0,81 Fe(III) для опытов 6-11. Время перемешивания 50 мин., в опытах 6-11 в водной фазе выпадает осадок.

Селективное извлечение ионов Fe(III) возможно при соотношении B:O ≤ 7, при B:O ≥ 8 в водной фазе выпадает осадок. В последнем случае извлечение из водной фазы ионов металлов рассчитывали совместно в органическую фазу и осадок.

В табл. 3 и на рис. 2б даны результаты экстракции в зависимости от объёмного соотношения B:O при pH=7 из раствора смеси солей

Cu(II) и Fe(III).

Концентрация ионов металлов в исходном растворе составила, г/дм³: 1,09 Cu(II) и 0,81 Fe(III). Время перемешивания 50 мин., в опытах 5-7 в водной фазе выпадает осадок.

Совместное извлечение ионов Cu(II) и Fe(III) возможно при соотношении 1 < B:O ≤ 4. В опытах 5-7 не удалось получить pH=7, т.к. в опыте 5 при pH > 5, в опыте 6 при pH > 4,8 и в опыте 7 при pH > 4,2 в водной фазе выпадали осадки. Извлечение из водной фазы ионов металлов рассчитывали совместно в органическую фазу и осадок.

Экспериментально установлено, что реэкс-

Табл. 2. Зависимость результатов экстракции ионов Cu(II) и Fe(III) смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине от объёмного соотношения B:O при pH=3-4

| № п.п. | B:O | Концентрация, г/дм ³ | | D | | E, % масс | | β | Цвет фаз | |
|--------|-----|---------------------------------|------|------|-------|-----------|-------|------|-------------------|------------------------|
| | | Cu | Fe | Cu | Fe | Cu | Fe | | органической | водной |
| 1 | 3 | 1,15 | 0,01 | 0,03 | 204 | 0,86 | 98,55 | 7820 | ярко-коричневая | мутная голубая |
| 2 | 4 | 1,09 | 0,11 | 0,26 | 21,09 | 6,03 | 84,06 | 82 | ярко-коричневая | прозрачная голубая |
| 3 | 5 | 0,82 | 0,11 | 2,07 | 26,36 | 29,31 | 84,06 | 13 | ярко-коричневая | прозрачная голубая |
| 4 | 6 | 1,09 | 0,10 | 0,39 | 35,40 | 6,03 | 85,51 | 92 | ярко-коричневая | прозрачная голубая |
| 5 | 7 | 1,09 | 0,20 | 0,45 | 17,15 | 6,03 | 71,01 | 38 | ярко-коричневая | прозрачная голубая |
| 6 | 8 | 1,11 | 0,27 | – | – | 7,50 | 66,67 | – | бежево-оранжевая | мутная зеленоватая |
| 7 | 9 | 1,09 | 0,35 | – | – | 9,17 | 56,79 | – | бежево-желтая | мутная желтая |
| 8 | 10 | 1,14 | 0,60 | – | – | 5,00 | 25,93 | – | бежево-оранжевая | мутная зеленая |
| 9 | 11 | 1,09 | 0,71 | – | – | 9,17 | 12,35 | – | бежево-коричневая | прозрачная зеленоватая |
| 10 | 13 | 1,12 | 0,72 | – | – | 6,67 | 11,11 | – | бежево-коричневая | прозрачная зеленоватая |
| 11 | 15 | 1,20 | 0,79 | – | – | 0 | 2,47 | – | бежевая | мутная зеленоватая |

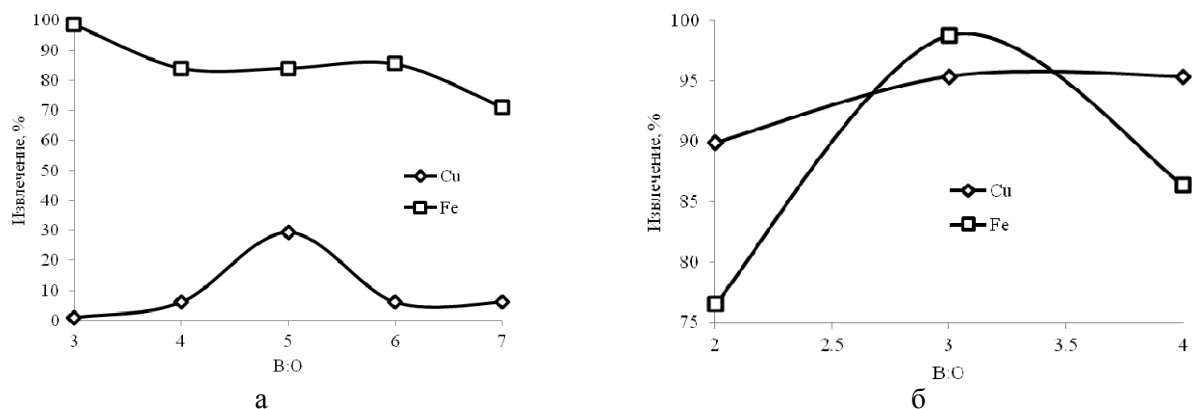


Рис. 2. Зависимость извлечения ионов Cu(II) и Fe(III) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от объёмного соотношения В:О при pH=3-4 (а) и pH=7 (б)

Табл. 3. Зависимость результатов экстракции ионов Cu(II) и Fe(III) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от соотношения объёмов В:О при pH=7

| № п.п. | В:О | pH | Концентрация, г/дм ³ | | D | | E, % масс | | β | Цвет фаз | |
|--------|-----|-----|---------------------------------|------|-------|-------|-----------|-------|------|-------------------|--------------------|
| | | | Cu | Fe | Cu | Fe | Cu | Fe | | органической | водной |
| 1 | 1 | 7,2 | 0,22 | 0,42 | 3,95 | 0,93 | 79,78 | 48,15 | 0,24 | темно-зеленая | белая |
| 2 | 2 | 7 | 0,11 | 0,19 | 17,78 | 6,53 | 89,89 | 76,54 | 0,37 | темно-зеленая | мутная голубая |
| 3 | 3 | 7 | 0,05 | 0,01 | 62,28 | 240 | 95,40 | 98,77 | 3,85 | темно-зеленая | прозрачная голубая |
| 4 | 4 | 6,8 | 0,05 | 0,11 | 83,04 | 25,45 | 95,40 | 86,42 | 0,31 | темно-зеленая | прозрачная голубая |
| 5 | 5 | 5 | 0,33 | 0,11 | – | – | 69,67 | 86,42 | – | светло-зеленая | прозрачная голубая |
| 6 | 6 | 4,8 | 0,65 | 0,11 | – | – | 40,26 | 86,42 | – | зелено-коричневая | прозрачная |
| 7 | 7 | 4,2 | 0,82 | 0,12 | – | – | 24,63 | 85,19 | – | коричневая | прозрачная |

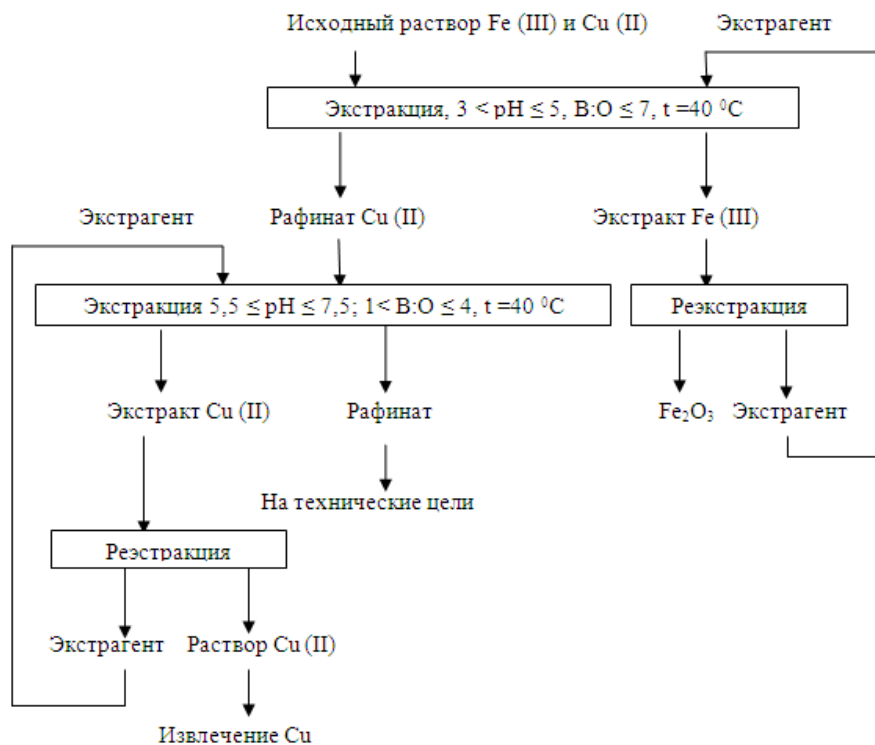


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема извлечения ионов Cu(II) и Fe(III) из водного раствора смеси их солей

тракция может быть осуществлена раствором серной кислоты, причём в процессе рекстракции происходит дальнейшее разделение металлов: в первых порциях рекстракта выделяется больше меди, чем железа.

Исходя из экспериментальных данных, разработана технологическая схема процесса экстракционного извлечения ионов Cu(II) и Fe(III) из водных растворов их солей (рис. 3).

Выводы

Селективное извлечение ионов Cu(II) и Fe(III) из водного раствора смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине следует осуществлять в две стадии: 1 стадия – извлечение Fe(III) при $3 < pH \leq 5$, $B:O \leq 7$ и температуре $t = 40$ °C; 2 стадия – извлечение Cu(II) при $5,5 \leq pH \leq 7,5$; $1 < B:O \leq 4$ и $t = 40$ °C. Совместное извлечение железа и меди следует осуществлять при $5,5 \leq pH \leq 7,5$; $1 < B:O \leq 4$ и $t = 40$ °C.

Список литературы

1. Extraction of Leaching Solution with Low Ni

and Co Content / Wang Fuxing [et al.] // Xiyou jinshu (Chinese Journal of Rare Metals). – 2011. – Vol.35, Issue 5. – P. 753-758.
 2. Wieszczycka K. Recovery of Zn(II) from multielemental acidic chloride solution with hydrophobic 3-pyridineketoxime // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol.114. – P. 17-23.
 3. The modelling of ZnCl2 extraction and HCl co-extraction by TBP diluted in ShellSol 2046 / K.H. Lum [et al.] // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol.133. – P. 64-74.
 4. Voropanova L.A., Velichko L.N. Extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II) chromium (III) and iron (II, III) ions from aqueous solutions with a technical lubricant // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1999. – T.72, №11. – С. 1970-1975.
 5. Воропанова Л.А. Обезвреживание стоков, содержащих ионы цветных металлов, путём экстракции их смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2001. – №5. – С. 32-38.

L.A. Voropanova /Dr. Sci. (Eng.)/

The North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University) (Vladikavkaz)

N.T. Kisiev, Z.A. Gagieva /Cand. Sci. (Eng.)/

OJSC "MMC "Norilsk Nickel" (Norilsk)

EXTRACTION OF IRON AND COPPER IONS BY A MIXTURE OF OLEIC ACID AND TRIETHANOLAMINE IN KEROSENE

Background. Solutions obtained by leaching of poor raw materials, solutions of the heap and underground leaching, wastewater, mine waters contain along with non-ferrous metal salts of iron and copper. Selective extraction of ions of iron and copper from such solutions by deposition is difficult. Therefore, the joint and selective extraction of ions of iron and copper is an actual scientific and technical problem.

Materials and/or methods. The conditions of the joint and selective extraction of ions of iron and copper from solutions of their salts' mixture were determined using as extra agent a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene in a volume ratio 12:6:82, respectively.

Results. The selective extraction of ions of Cu(II) and Fe(III) from an aqueous solution of a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene should be carried out in two stages: stage 1 – extraction of Fe (III) when $3 < pH \leq 5$, $B:O \leq 7$ and $t = 40$ °C; stage 2 – extraction of Cu(II) with $5,5 \leq pH \leq 7,5$; $1 < B:O \leq 4$ and $t = 40$ °C. The joint extraction of iron and copper should be carried out at $5,5 \leq pH \leq 7,5$; $1 < B:O \leq 4$ and $t = 40$ °C.

Conclusion. The developed method of extraction by a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene provides a high selectivity of extraction of iron ions from aqueous solutions of salts of iron and copper, as well as high joint extraction of iron and copper.

Keywords: extraction, oleic acid, triethanolamine, kerosene, aqueous solution, iron, copper.

Статья поступила 17.01.2016 г.

© Л.А. Воропанова, Н.Т. Кисиев, З.А. Гагиева, 2016

Рецензент д.т.н., проф. Ю.Б. Высоцкий