

УСЛОВИЯ СЕЛЕКТИВНОГО И СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ИЗ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЭКСТРАКЦИЕЙ СМЕСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТАНОЛАМИНА В КЕРОСИНЕ

Н.Б. Кокоева*, Н.Т. Кисиев**, Л.А. Воропанова***



Н.Б. Кокоева



Н.Т. Кисиев



Л.А. Воропанова

Аннотация. Определены оптимальные условия селективного и совместного извлечения примесей меди и железа из никелевого электролита экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине.

Ключевые слова: селективное извлечение, никелевый электролит, олеиновая кислота, триэтанолamin.

Для получения качественного никеля необходимо, чтобы содержание примесей Cu, Fe и др. в электролите не превышало оптимальных концентраций.

При растворении никелевого анода большинство примесей переходит в раствор, создавая концентрации, во много раз превышающие оптимальные. Поэтому для получения катодного никеля требуемого качества необходимо очистка никелевого электролита от металлов-примесей [1–4].

Ионы меди из никелевого электролита обычно удаляют методом цементации более электроотрицательным металлом – никелем. Для этой цели используют никелевый порошок. Очистка электролита от железа проводится путем окисления хлором для перевода железа в трехвалентное состояние и последующего осаждения в виде основных солей переменного состава, нейтрализацию кислоты гидролиза осуществляют карбонатом никеля [5–10].

Целью работы является поиск оптимальных условий (величина pH и объемное соотношение водной В и органической О фаз В : О) селективного и совместного извлечения железа и меди из никелевого электролита экстракцией. Состав электролита, г/дм³: 0,5 – 0,89 Fe, 1,02 – 1,24 Cu, 63,5 – 82,7 Ni.

В качестве экстрагента использовали смесь

олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине в объемном соотношении 12 : 6 : 82 соответственно.

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

На рис. 1 дана схема приборов для проведения экстракции.

Стакан 2 с исходным раствором, содержащим экстрагируемые ионы, и экстрагентом помещали на нагреватель 3 для нагрева смеси до заданной температуры. Для лучшего массообмена содержимое стакана перемешивали мешалкой 1 в течение заданного времени и затем переносили в делительную воронку, где смесь отстаивалась и разделялась на экстракт и рафинат. После отстаивания рафинат, а затем экстракт, через нижнее выходное отверстие делительной воронки сливали в отдельные емкости. Химический анализ изучаемой пробы проводили по стандартным методикам.

Результаты экстракции оценивали извлече-

* Кокоева Наталья Борисовна – к. т. н., старший преподаватель. Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), Россия, РСО-А, г. Владикавказ.

** Кисиев Николай Теймуразович – и.о. мастера обжигового цеха Никелевого завода ОАО «ГМК «Норильский никель».

*** Воропанова Лидия Алексеевна – д. т. н., профессор, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет, Россия, РСО-А, г. Владикавказ (lidia_metallidia_metall@mail.ru).

нием металлов в экстракт ϵ , % масс от исходного количества, и коэффициентом разделения $\beta_{Fe/Cu}$ ионов железа (III) и меди (II).

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Условия экстракции: температура 40°C, продолжительность экстракции 10–15 мин, pH = 2,7–4,7, В:О = 1–4,5.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Для исследования был выбран линейный план Бокса В₂ с числом опытов 8. Независимыми переменными (в безразмерном масштабе) были: pH раствора (X_1) и соотношение В:О (X_2). Ниже приведена связь между безразмерными и размерными масштабами независимых переменных:

$$\chi_1 = \frac{pH - 3,7}{2,7}, \quad \chi_2 = \frac{B:O - 2,75}{1}$$

В результате обработки экспериментальных данных получены адекватные математические модели извлечения железа и коэффициента разделения в кодовом масштабе:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Fe} &= 61,811 - 11,444\chi_1 + 6,133\chi_2 + 3,205\chi_1^2 + \\ &+ 0,496\chi_2^2 - 1,003\chi_1\chi_2 \quad (1) \\ (S_{ad}^2 &= 2,133; F = 71,093; F_{0,05;7;2} = 19,353); \\ \beta_{Fe/Cu} &= 1,393 \cdot 10^3 - 510,719\chi_1 + 61,551\chi_2 + 47,637\chi_1^2 + \\ &+ 8,651\chi_2^2 - 16,49\chi_1\chi_2 \quad (2) \end{aligned}$$

$$(F = 72,448; F_{0,05;7;2} = 19,353);$$

где ϵ_{Me} – извлечение металла в раствор, %;
 $\beta_{Fe/Cu}$ – коэффициент разделения;
 χ_1 – pH раствора в безразмерном масштабе;
 χ_2 – соотношение В:О в безразмерном масштабе;

S_{ad}^2 – дисперсия адекватности;
 F – экспериментальное значение F-статистики;
 $F_{0,05; N-1; N-k}$ – табличное значение критерия Фишера.

Так как получены низкие показатели извлечения меди, математическая обработка экспериментальных данных не производилась.

В связи с тем, что для уравнений (1–2) $F > F_{0,05; N-1; N-k}$ они признаны адекватными экспериментальным данным с уровнем значимости 0,05.

Из уравнения (1–2) следует, что самое сильное влияние на извлечение железа в экс-

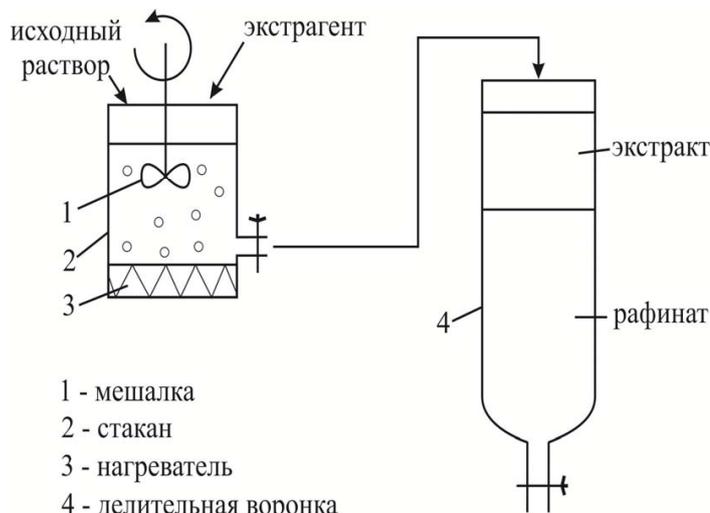


Рис. 1. Схема приборов для проведения экстракции

тракт оказывает величина pH, затем – отношение В : О.

По полученным математическим моделям проведена оптимизация (табл. 2) с определением значений независимых переменных в кодовом масштабе, соответствующих наибольшему извлечению железа.

Условному оптимуму соответствуют следующие значения независимых переменных в процессе экстракции никелевого электролита: (pH) $X_1 = -1$ (2,7) и отношение (В : О) $X_2 = +1$ (4,5).

Этим условиям соответствует опыт 3 табл. 1, в котором получены следующие значения зависимых переменных: $\epsilon_{Fe} = 80,46\%$, $\epsilon_{Cu} = 3,56\%$ и $\beta_{Fe/Cu} = 114,31$.

На рис. 2 по данным табл. 1 получены результаты селективного извлечения железа (III) в экстракт из никелевого электролита смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине в зависимости от величины pH и соотношения В : О, температура 40 °С, продолжительность экстракции 10–15 мин:

a – извлечение железа ϵ_{Fe} ,

Таблица 1

Матрица планирования и результаты эксперимента экстракции ионов железа и меди из никелевого электролита смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине

№ п/п	Кодовый масштаб		Натуральный масштаб		Извлечено в экстракт, %		$\beta_{Fe/Cu}$
	X_1	X_2	pH	В:О	Cu	Fe	
1	-1	-1	2,7	1	9,06	58,64	17,8
2	1	-1	4,7	1	20,65	80,02	104,88
3	-1	1	2,7	4,5	3,56	80,46	114,31
4	1	1	4,7	4,5	27,9	94,82	85,96
5	-1	0	2,7	2,75	6,23	66,29	36,86
6	1	0	4,7	2,75	26,84	87,64	71,63
7	0	-1	3,7	1	8,62	66,54	18,4
8	0	1	3,7	4,5	9,82	84,02	47,8

б – коэффициент разделения $\beta_{Fe/Cu}$.

СОВМЕСТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

Условия экстракции: температура 40 °С, продолжительность экстракции 50 мин., pH = 5- 7, В:О = 1- 4,5.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 3. Для исследования был выбран линейный план Бокса В₂ с числом опытов 8. Независимыми переменными (в безразмерном масштабе) были: pH раствора (X₁) и соотношение В : О (X₂). Ниже приведена связь между безразмерными и размерными масштабами независимых переменных:

$$\chi_1 = \frac{pH - 6}{5}, \quad \chi_2 = \frac{B:O - 2,75}{1}.$$

В результате обработки экспериментальных данных получены адекватные математические модели извлечений металлов в кодовом масштабе:

– извлечение меди в экстракт:

$$\varepsilon_{Cu} = 77,206 - 2,396\chi_1 + 7,553\chi_2 + 0,525\chi_1^2 - 1,069\chi_2^2 - 0,286\chi_1\chi_2; \quad (3)$$

$$(S_{ad}^2 = 0,178; F = 62,646; F_{0,05;7;2} = 19,353)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 77,11 - 1,195\chi_1 + 13,488\chi_2 + 0,21\chi_1^2 - 1,918\chi_2^2 - 0,12\chi_1\chi_2 \quad (4)$$

$$(S_{ad}^2 = 0,307; F = 69,917; F_{0,05;7;2} = 19,353),$$

где ε_{Me} – извлечение металла в раствор, %;

χ_1 – pH раствора в безразмерном масштабе;

χ_2 – соотношение В : О в безразмерном масштабе;

S_{ad}^2 – дисперсия адекватности;

F – экспериментальное значение F-статистики;

$F_{0,05; N-1; N-k}$ – табличное значение критерия Фишера.

В связи с тем, что для уравнений (3–4) $F > F_{0,05; N-1; N-k}$, они признаны адекватными экспериментальным данным с уровнем значимости 0,05.

Из уравнений (3–4) следует, что самое сильное влияние на извлечение меди и железа в экстракт ока-

Таблица 2
Результаты оптимизации по моделям (1–2)

Функция оптимизации	Условия оптимумов		Значения функций отклика
	X ₁	X ₂	
ε_{Fe}	-1	+1	84,092
$\beta_{Fe/Cu}$	-1	+1	2038

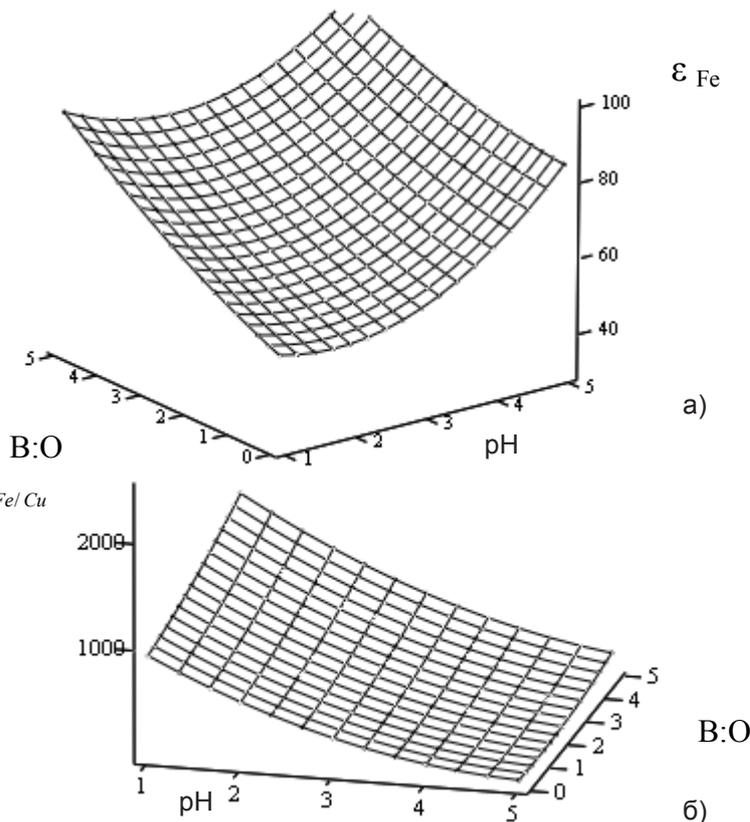


Рис. 2. Результаты селективного извлечения железа (III) в экстракт из никелевого электролита смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине в зависимости от величины pH и соотношения В : О, температура 40 °С, продолжительность экстракции 10–15 мин:

а – извлечение железа ε_{Fe} ;

б – коэффициент разделения $\beta_{Fe/Cu}$.

Таблица 3

Матрица планирования и результаты эксперимента экстракции ионов железа и меди из никелевого электролита смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине

№ п/п	Кодовый масштаб		Натуральный масштаб		Извлечено в экстракт, %	
	X ₁	X ₂	pH	В:О	Cu	Fe
1	-1	-1	5	1	83,65	87,21
2	1	-1	7	1	90,65	90,05
3	-1	1	5	4,5	84,25	95,25
4	1	1	7	4,5	89,25	97,25
5	-1	0	5	2,75	86,87	97,75
6	1	0	7	2,75	93,58	98,88
7	0	-1	6	1	86,25	88,21
8	0	1	6	4,5	86,60	96,25

зывает соотношение В : О, затем – величина рН.

По полученным математическим моделям проведена оптимизация (табл. 4) с определением значений независимых переменных в кодовом масштабе, соответствующих наибольшему извлечению меди и железа. Как видно, оптимальные условия экстракции совпадают по X_1 и по X_2 .

Таким образом, условному оптимуму соответствуют следующие значения независимых переменных в процессе экстракции никелевого электролита: (рН) $X_1 = -1$ (5) и (В : О) $X_2 = +1$ (4,5).

Этим условиям соответствует опыт 3 (см. табл. 3), в котором получены следующие значения зависимых переменных: $\epsilon_{Cu} = 84,25\%$, $\epsilon_{Fe} = 95,25\%$.

На рис. 3 по данным табл. 3 показана зависимость совместного извлечения железа ϵ_{Fe} (а) и меди ϵ_{Cu} (б) в экстракт из никелевого электролита от величины рН и соотношения В : О экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине, температура 40 °С, продолжительность экстракции 50 мин.

ВЫВОДЫ

Экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине можно очистить никелевый электролит от примесей железа и меди:

1. Оптимальное значение селективного извлечения железа $\epsilon_{Fe} = 80,46\%$, ($\epsilon_{Cu} = 3,56\%$) и $\beta_{Fe/Cu} = 114,31$ возможно при рН = 2,7 и В : О = 4,5;

2. Оптимальное значение совместного извлечения железа (III) $\epsilon_{Fe} = 95,25\%$ и меди (II) $\epsilon_{Cu} = 84,25\%$ возможно при рН = 5 и В : О = 4,5.

Таблица 4

Результаты оптимизации по моделям (3–4)

Функция оптимизации	Условия оптимумов		Значения функций отклика
	X_1	X_2	
ϵ_{Fe}	-1	+1	90,205
ϵ_{Cu}	-1	+1	86,897

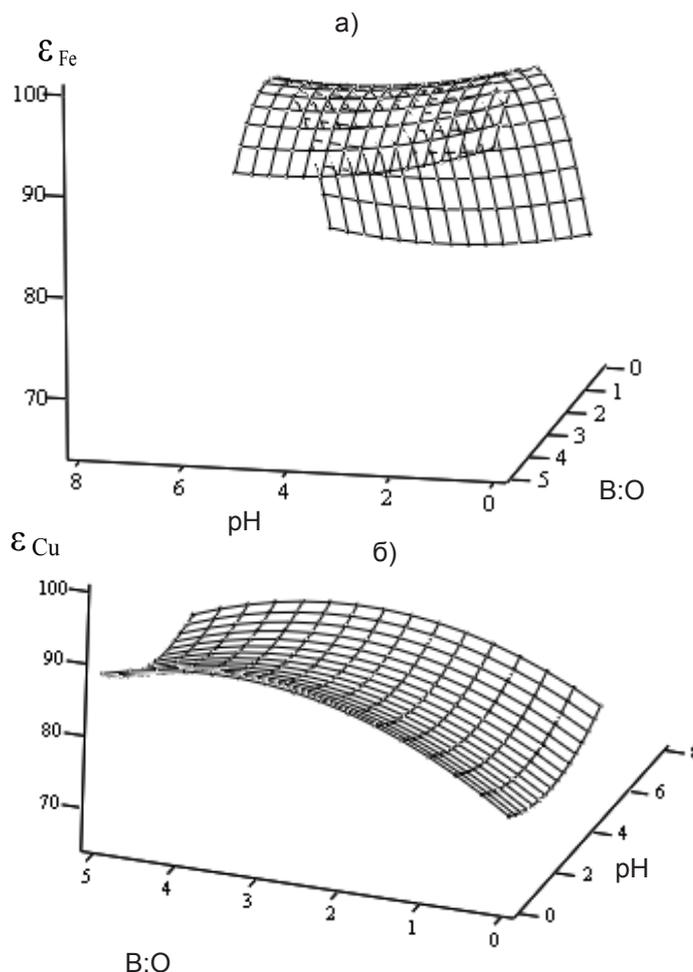


Рис. 3. Зависимость совместного извлечения железа ϵ_{Fe} (а) и меди ϵ_{Cu} (б) в экстракт из никелевого электролита от величины рН и соотношения В : О экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina в керосине, температура 40 °С, продолжительность экстракции 50 мин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Республики Северная Осетия-Алания в рамках научного проекта № 17-48-150696\17

ЛИТЕРАТУРА

- Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. *Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов.* – М.: *Металлургия*, 1993. 432 с.
- Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. *Кобальт.* – М.: *Машиностроение.* ч. 2, 1995. С. 351–397.
- Шиврин Г.Н., Головицкая Т.А., Илюшин С.А., Колманов А.А. *Проблемы электролиза меди и никеля.* – Рязань: НП «Голос губернии», 2011. 352 с.
- Набойченко С.С., Ни Л.П., Шеерсон Я.М., Чугаев Л.В. *Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов.* – Ека-

теринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2002. 940 с.

5. Воропанова Л.А. Обезвреживание стоков, содержащих ионы цветных металлов, путем экстракции их смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, № 5, 2001. С. 32–38.

6. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т. Очистка никелевого электролита от примесей железа (III) и меди (II) экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина / Записки горного института. Т. 214, 2015. С. 28–33.

7. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Экстракция ионов железа и меди из водных растворов смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине / Вестник ДонНТУ. Специальный выпуск «Металлургические процессы и оборудование». 2016. № 4(4). С. 10–14.

8. Патент РФ 2591915, C22B 3/40, C22B 15/00, заявка

2015105130/02, приоритет 16.02.2015, опубл. 20.07.2016 БИ № 20. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ экстракции ионов железа и меди из водных растворов смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине.

9. Патент РФ 2604286, C25D 21/18, заявка 2015127592, приоритет 08.07.2015, опубл. 10.12.2016 БИ № 34. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ очистки никелевого электролита от примесей железа (III) и меди (II) экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина.

10. Патент РФ 2604289, C22B 3/26, C22B 23/00, C22B 15/00, заявка 2015127591, приоритет 08.07.2015, опубл. 10.12.2016 БИ № 34. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ очистки никелевого электролита от примесей железа (III), кобальта (III) и меди (II) экстракцией.

CONDITIONS FOR SELECTIVE AND JOINT EXTRACTION OF IRON AND COPPER IONS FROM NICKEL ELECTROLYTE BY EXTRACTION WITH A MIXTURE OF OLEIC ACID AND TRIETHANOLA-MINE IN KEROSENE

N.B. Kokoeva¹, N.T. Kisiev², L.A. Voropanova³

¹ North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), NCIMM (STU)

² Noril'skii Nikel' GMK OAO.

³ Dr, professor. North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), NCIMM (STU) (lidia_metallidia_metall@mail.ru).

Abstract. Optimum conditions for selective and collaborative extraction of copper and iron impurities from nickel electrolyte by extraction with a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene were determined.

Keywords: selective extraction, nickel electrolyte, oleic acid, triethanolamine.

REFERENCES

1. Khudyakov I.F., Klyayn S.E., Ageev N.G. *Metallurgiya medi, nikelya, soputstvuyushchikh elementov i proektirovanie tsekhov.* – M.: Metallurgiya, 1993. 432 s.
2. Reznik I.D., Sobol' S.I., Khudyakov V.M. *Kobal't.* – M.: Mashinostroenie. ch. 2, 1995. S. 351–397.
3. Shvirin G.N., Golovitskaya T.A., Ilyushin S.A., Kolmanov A.A. *Problemy elektroliza medi i nikelya.* – Ryazan': NP «Golos gubernii», 2011. 352 s.
4. Naboychenko S.S., Ni L.P., Sheerson Ya.M., Chugaev L.V. *Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov.* – Ekaterinburg: Izd-vo UGTU-UPI, 2002. 940 s.
5. Voropanova L.A. *Obезvrezhivanie stokov, sodержashchikh iony tsvetnykh metallov, putem ekstraksii ikh smes'yu oleinoy kisloty i trietanolamina // Izv. VUZov, Tsvetnaya metallurgiya, № 5, 2001. С. 32–38.*
6. Voropanova L.A., Kisiev N.T. *Ochistka nikel'evogo elektrolita ot primesey zheleza (III) i medi (II) ekstraksiei smes'yu oleinoy kisloty i trietanolamina / Zapiski gornogo instituta. Т. 214, 2015. С. 28–33.*
7. Voropanova L.A., Kisiev N.T., Gagieva Z.A. *Ekstraksiya ionov zheleza i medi iz vodnykh rastvorov smes'yu oleinoy kisloty i trietanolamina v kerosine / Vestnik DonNTU. Spetsial'nyy vypusk «Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie». 2016. № 4(4). С. 10–14.*
8. Patent RF 2591915, C22B 3/40, C22B 15/00, заявка 2015105130/02, приоритет 16.02.2015, опубл. 20.07.2016 БИ № 20. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ экстракции ионов железа и меди из водных растворов смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине.
9. Patent RF 2604286, C25D 21/18, заявка 2015127592, приоритет 08.07.2015, опубл. 10.12.2016 БИ № 34. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ очистки никелевого электролита от примесей железа (III) и меди (II) экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина.
10. Patent RF 2604289, C22B 3/26, C22B 23/00, C22B 15/00, заявка 2015127591, приоритет 08.07.2015, опубл. 10.12.2016 БИ № 34. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Способ очистки никелевого электролита от примесей железа (III), кобальта (III) и меди (II) экстракцией.

