



Н.Б. Кокоева



Л.А. Воропанова

## Возможность извлечения Zn, Fe, Au, Ag экстракцией из хлоридного раствора

Н.Б. Кокоева\*, Л.А. Воропанова\*\*

В последнее время хлоридная гидрометаллургия находит применение в процессах выщелачивания полиметаллических концентратов [1]. Использование соляной кислоты вследствие повышенной ее способности к комплексообразованию интересно в схемах, включающих сорбционно-экстракционную технологию разделения металлов [2].

Исследована экстракция ионов железа и цинка трибутилфосфатом (ТБФ) из индивидуальных растворов их солей [3, 4]. Установлено, что результаты экстракции ионов железа (III) и цинка (II) зависят от исходной концентрации металлов, кислотности, температуры, соотношения органической О и водной В фаз О : В. Механизм экстракции связан с образованием в органической фазе трибутилфосфата хлоридных комплексов Fe (III) и Zn (II). ТБФ не экстрагирует ионы железа (II). Присутствие поваренной соли улучшает показатели экстракции. Лучшие результаты извлечения ионов Fe (III) получены из 3М раствора соляной кислоты при соотношении О : В = 1 : 4 и содержании в растворе, г/дм<sup>3</sup>: 5,6 Fe (III) и 150 NaCl. Лучшие результаты извлечения ионов цинка получены при соотношении О : В = 1 : 2.

Исследована [5] экстракция ионов железа и цинка трибутилфосфатом из растворов смеси их солей в условиях оптимального извлечения ионов Fe (III). Селективное извлечение ионов Fe (III) из смеси солей Fe (III) и Zn (II) возможно из 3М раствора соляной кислоты при соотношении О : В = 1 : 4. Для более глубокого совместного извлечения ионов Zn (II) и Fe (III) требуется увеличить соотношение между органической и водной фазами до О : В = 1 : 2.

Целью работы был поиск оптимальных условий (время и температура) экстракции железа, цинка, золота и серебра из хлоридного раствора с концентрацией, г/дм<sup>3</sup>: 24,51 Zn, 37,5 Fe, 1,04 Cu, 0,2 мг/дм<sup>3</sup> Au, 5,0 мг/дм<sup>3</sup> Ag.

Условия экстракции: отношение объемов

органической и водной фаз О : В = 1 : 1 (объем раствора V = 50 см<sup>3</sup>, объем ТБФ V<sup>ТБФ</sup> = 50 см<sup>3</sup>), концентрация соляной кислоты C<sup>HCl</sup> = 3н, концентрация поваренной соли C<sup>NaCl</sup> = 240 г/дм<sup>3</sup>.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Для исследования был выбран линейный план Бокса В<sub>2</sub> с числом опытов 8. Независимыми переменными (в безразмерном масштабе) были: продолжительность экстракции (X<sub>1</sub>) и температура (X<sub>2</sub>). Ниже приведена связь между безразмерными и размерными масштабами независимых переменных:

$$\chi_1 = \frac{\tau - 60}{30} \quad ; \quad \chi_2 = \frac{t - 40}{20}$$

иначе

$$\tau = 30 \chi_1 + 60, \quad t = 20 \chi_2 + 40$$

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

– извлечение цинка в экстракт:

$$\varepsilon^{Zn} = 53,321 - 0,107\chi_1 - 0,317\chi_2 + 9,528 \cdot 10^{-4}\chi_1^2 + 1,081 \cdot 10^{-3}\chi_2^2 + 4,167 \cdot 10^{-6}\chi_1\chi_2 \quad (1)$$

$$(S_{ad}^2 = 0,117; F = 158,734; F_{0,05;7;2} = 19,353);$$

– извлечение железа в экстракт:

$$\varepsilon^{Fe} = 82,703 - 0,145\chi_1 + 0,273\chi_2 + 1,128 \cdot 10^{-3}\chi_1^2 - 2,112 \cdot 10^{-3}\chi_2^2 - 1,417 \cdot 10^{-4}\chi_1\chi_2 \quad (2)$$

$$(S_{ad}^2 = 0,05; F = 77,089; F_{0,05;7;2} = 19,353);$$

– извлечение золота в экстракт:

$$\varepsilon^{Au} = 64,083 - 0,306\chi_1 + 1,137\chi_2 + 7,5 \cdot 10^{-3}\chi_1^2 - 8,75 \cdot 10^{-3}\chi_2^2 - 0,017\chi_1\chi_2 \quad (3)$$

$$(S_{ad}^2 = 1,298; F = 143,886; F_{0,05;7;2} = 19,353);$$

\* Кокоева Н.Б. – аспирант СК ГМИ (ГТУ).

\*\* Воропанова Л.А. – д. т. н. СК ГМИ (ГТУ).

Таблица 1

Матрица планирования и результаты эксперимента по экстракции хлоридного раствора  
 ( $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V_{\text{ГБФ}} = 50 \text{ см}^3$ ,  $C_{\text{HCl}} = 3\text{н}$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 240 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{\text{Au}} = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{Ag}} = 5 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{Zn}} = 24,51 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{\text{Fe}} = 37,5 \text{ г/дм}^3$ )

№ п/п	Кодовый масштаб		Натуральный масштаб		Остаточная концентрация, г/дм <sup>3</sup>					Экстрагировалось, г/дм <sup>3</sup>					Извлечено в экстракт, %					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	τ, мин	t, °С	Zn	Fe	Au, мг/дм <sup>3</sup>	Ag, мг/дм <sup>3</sup>	Zn	Fe	Au, мг/дм <sup>3</sup>	Ag, мг/дм <sup>3</sup>	Zn	Fe	Au	Ag	Zn	Fe	Au	Ag
1	-1	-1	30	20	13,56	6,0	0,056	3,56	10,95	31,50	0,144	1,44	44,68	84,0	72,0	28,8				
2	1	-1	90	20	13,35	6,4	0,028	4,54	11,16	31,10	0,172	0,46	45,53	82,93	86,0	9,2				
3	-1	1	30	60	15,75	4,47	0,063	4,0	8,76	33,03	0,138	1,0	35,74	88,08	69,0	20,0				
4	1	1	90	60	15,54	5,0	0,143	4,57	8,97	32,50	0,086	0,43	36,6	86,67	43,0	8,6				
5	-1	0	30	40	14,60	5,1	0,057	4,51	9,91	32,40	0,143	0,49	40,43	86,4	71,5	9,8				
6	1	0	90	40	14,71	5,2	0,059	4,65	9,80	32,30	0,141	0,35	39,98	86,13	70,5	7,0				
7	0	-1	60	20	13,56	6,52	0,057	4,51	10,95	30,98	0,143	0,49	44,68	82,61	71,5	9,8				
8	0	1	60	60	15,96	5,18	0,167	4,67	8,55	32,32	0,100	0,33	34,88	86,2	50,0	6,6				

№ п/п	D					β		
	Zn	Fe	Au, мг/дм <sup>3</sup>	Ag, мг/дм <sup>3</sup>	β <sub>Fe/Zn</sub>	β <sub>Au/Ag</sub>		
1	0,81	5,25	2,57	0,40	6,48	6,43		
2	0,84	4,86	6,14	0,10	5,79	61,4		
3	0,56	7,40	2,17	0,25	13,21	8,68		
4	0,58	6,50	0,40	0,09	11,21	4,44		
5	0,68	6,35	2,91	0,11	9,34	26,45		
6	0,67	6,21	2,40	0,08	9,27	30,00		
7	0,81	4,75	2,91	0,49	5,86	5,94		
8	0,54	6,24	1,00	1,15	11,56	0,87		

Таблица 2

Результаты оптимизации по моделям (1–3)

Функция оптимизации	Условия оптимумов		Значения функций отклика
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
$\varepsilon^{Zn}$	-1	-1	53,75
$\varepsilon^{Fe}$	-1	1	83,12
$\varepsilon^{Au}$	-1	1	65,54

где  $\varepsilon^{Au}$  – извлечение металла в раствор, %;  $\chi_1$  – продолжительность экстракции в безразмерном масштабе;  $\chi_2$  – температура 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 серебра, обработка экспериментальных данных не производилась.

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

Из уравнений (1–3) следует, что самое сильное влияние на извлечение цинка, железа и золота в экстракт оказывает температура, затем – продолжительность экстракции.

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

Как видно, оптимальные условия экстракции совпадают по X<sub>1</sub>. Подстановка значений оптимальных условий цинка (X<sub>1</sub> = -1 и X<sub>2</sub> = -1) в модели ( $\varepsilon^{Fe} = 82,57\%$ ,  $\varepsilon^{Au} = 63,23\%$ ) и железа (X<sub>1</sub> = -1 и X<sub>2</sub> = 1) в модели ( $\varepsilon^{Zn} = 53,11\%$ ) дали незначительные изменения извлечений.

Таким образом, условному оптимуму соответствуют следующие значения независимых переменных в процессе экстракции хлоридного раствора: продолжительность X<sub>1</sub> = -1 (30 мин.) и температура X<sub>2</sub> = 1 (20 °C).

Этим условиям соответствует опыт 1 (табл. 1), в котором получены следующие значения зависимых переменных:  $\varepsilon^{Zn} = 44,68\%$ ,  $\varepsilon^{Fe} = 84,0\%$  и  $\varepsilon^{Au} = 72,0\%$ .

### Выводы

1. При соотношении объемов органической и водной фаз O : B = 1 : 1, концентрации соляной кислоты C<sup>HCl</sup> = 3н и концентрации поваренной соли C<sup>NaCl</sup> = 240 г/дм<sup>3</sup> для интервала температур 20–60°С и времени 30–90 мин оптимальные параметры экстракции соответствуют 30 мин и температуре 20°С, при этом извлечения, % масс, составили:  $\varepsilon^n = 44,68$ ,  $\varepsilon^{Fe} = 84,0$  и  $\varepsilon^{Au} = 72,0\%$ . В этих условиях при одинаковом времени экстракции с повышением температуры извлечение железа растет, а цинка, серебра и золота – уменьшается, а при одинаковой температуре с увеличением времени экстракции извлечение железа и серебра уменьшается, а цинка и золота – растет.

2. Извлечение серебра в экстракт не превышает 30 %, в то время как извлечение золота в экстракт больше 50 % (исключение опыты 4 и 8, t = 60°С, время 60–90 мин.). В этих условиях возможно разделение золота и серебра (коэффициент разделения  $\beta = 5,94–61,40$ ).

3. Селективное извлечение железа возможно при повышенных температурах в условиях опытов 3, 4, 8 при t = 60°С, время не более 30 мин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П. и др. Процессы и аппараты цветной металлургии. РИО ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – Екатеринбург. 2005. 700 с.
2. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель, ч.3. – М., ООО «Наука и технологии», 2004. 608 с.
3. Барвинюк Н.Г., Воропанова Л.А., Суладзе З.А. Экстракция ионов цинка из водных растворов трибутилфосфатом // Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов, проблемы и перспективы». – Москва, 2009. С. 214–215.
4. Воропанова Л.А., Барвинюк Н.Г., Суладзе З.А. Экстрак-

ция ионов железа из водных растворов трибутилфосфатом при переработке природного и техногенного сырья // Материалы VII Международной конференции «Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений». – Владикавказ. 2010.

5. Воропанова Л.А., Барвинюк Н.Г., Суладзе З.А. Экстракционное извлечение ионов железа и цинка при переработке твердых и жидких отходов Тезисы докладов IX Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Котону. Бенин. 13–19 сентября 2010 г. С. 404–406

