Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

РАЗДЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Г. В. Иллювиева

Увеличение производства цветных металлов требует изыскания методов комплексной переработки бедных полиметаллических руд. Одним из существенных препятствий для широкого промышленного применения гидрометаллургических методов переработки подобных руд является отсутствие достаточно простых и экономически выгодных способов избирательного извлечения металлов из получающихся растворов.

Настоящее исследование предпринято с целью изыскания методов раздельного выделения железа, меди, никеля, кобальта и цинка из раствора, получающегося при выщелачивании продуктов сульфатизирующего обжига сульфидных концентратов некоторых магнетитовых руд.

Состав исходных растворов определялся содержанием элементов в обрабатываемом материале. Растворы приготовлялись из химически чистых сернокислых солей соответствующих металлов и содержали в одном литре кобальта 2,0—2,1 *г*, железа 3,8—4,0 *г*, меди 1,0—1,1 никеля 0,8—1,0 *г*, цинка 0,5—0,6 *г*.

Раздельное выделение элементов широко применяющимися в промышленности методами осаждения неизбежно сопряжено с трудоемкими операциями фильтрации или центрифугирования, которые особенно осложняются в растворах низких концентраций. Значительно более перспективны методы экстракции и ионного обмена, позволяющие вести непрерывный процесс с применением крайне простого оборудования и обеспечивающие одновременно с разделением элементов повышение их концентрации.

Установлено [1, 2], что все металлы, содержащиеся в исследуемых растворах, могут быть успешно экстрагированы жирными кислотами. Металл наиболее полно экстрагируется при определенных значениях кислотности среды, причем по возрастающим значениям pH выделения металлы располагаются в следующий ряд: Fe^{+3}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}. Для первых двух членов этого ряда величины pH выделения значительно отличаются. Последние три металла выделяются при близких значениях pH, и это значительно затрудняет их разделение.

В настоящее время экстракционный метод разделения металлов с помощью жирных кислот получил промышленное применение при очистке растворов от примесей перед электролитическим выделением кобальта. Исходные хлоридные растворы содержат в литре около 130 *г* кобальта и небольшие количества (не более 1—1,5 *г*) других металлов. Применение экстракционного метода разделения металлов для получающихся сульфатных растворов низкой концентрации требовало проведения специальных исследований.

Раздельное выделение меди и железа. Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков и другие исследователи [1, 2] установили возможность обменной экстракции с применением карбоновых кислот, при которой *более кислые* металлы переходят в органическую среду, а *более щелочные* — в водную [1]

Наиболее *щелочным* из металлов, присутствующих в исследуемых растворах, является кобальт, поэтому его соль карбоновой кислоты должна успешно выделять как медь, так и железо из водного раствора по реакции

$$2Fe \quad 3CoR_2 \rightarrow 2FeR_3 + 3Co^{+}$$

$$Cu^{+2} + CoR_2 \quad CuR_2 + Co^{+}$$

Такой способ выделения указанных металлов в данном случае наиболее удобен, так как одновременно повышается содержание кобальта в растворе, что облегчает процесс его последующего выделения.

В качестве экстрагента применялась фракция жирной кислоты C_7—C_9, выпускаемая Шебекинским комбинатом, имеющая средний молекулярный вес 140—143 и плотность 0,92 *г/мл*. Большинство солей этой фракции кислот малорастворимы как в воде, так и в органических растворителях. В табл. 1 приведены результаты определения растворимости некоторых солей, полученных при взаимодействии эквивалентных количеств концентрированных водных растворов сульфатов соответствующих металлов и едкого натра с кислотой C_7—C_9. Осадок соли отделен от водного раствора и промыт дистиллированной водой методом декантации до удаления ионов SO_4^{-2}.

Таблица

Растворимость солей жирной кислоты фракции C_7—C_9 при 16—18°

	pH равновесной водной фазы	Растворимость, *м/л*		
		в воде	в керосине	
FeR_3	3,99	$7{,}1 \cdot 10^{-8}$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	Красновато-коричневая пастообразная масса
CuR_2	4,97	10^{-1}	$2{,}7\ 10^{-2}$	Розовато-сиреневая масса, отдельные крупинки
ZnR_2	5,89	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Белая масса, отдельные крупинки
CoR_2	6,20	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$	Синевато-зеленая масса, отдельные крупинки

Примечание. Избыток твердой фазы отделялся центрифугированием.

Получение жидкой, подвижной органической фазы с достаточно высокой концентрацией соответствующей соли требует введения избытка жирной кислоты. Необходимое количество ее определялось следующим образом. К небольшому количеству приготовленного указанным выше способом мыла (1,0—2,0 *г*) порциями по 0,5 *мл* добавлялась жирная кислота или ее раствор в керосине до тех пор, пока после пятиминутного встряхивания органическая фаза становилась жидкой легко подвижной массой. Затем металл из органической фазы извлекался 25-процентным раствором серной кислоты, и раствор анализировался. В табл. 2 приведены максимальные концентрации металлов в полученных таким образом органических фазах и вычисленные по этим данным количества жирных кислот, необходимые для образования жидких орга-

[1] Терминами *более кислые* и *более щелочные* обозначаются металлы, имеющие более низкие и более высокие значения pH равновесной водной фазы при экстракционном выделении их жирными кислотами.

нических фаз Полученные данные, разумеется, весьма приближенны, однако они вполне убедительно показывают, что, тогда как соли кобальта, меди и железа легко образуют жидкую фазу при введении избытка экстрагента, тем меньшего, чем меньше его концентрация в керосине, соли цинка для образования жидких фаз требуют огромного избытка экстрагента, причем и в этом случае они образуют тонкодисперсную суспензию.

Таблица 2

Количество жирной кислоты, необходимое для получения жидких органических фаз при 18—20°

Концентрация жирной кислоты, *г/л*	Число молей жирной кислоты на один моль металла				Концентрация металла в органической фазе, *г/л*			
	Fe	Cu	Co	Zn	Fe	Cu	Co	Zn
920	19,9	9,1	14,7	109	20,6	45,6	26,3	3,93
400	8,3	4,5	6,2	370	19,2	40,8	27,0	0,50
200	2,1	2,5	3,8	390	37,8	31,8	22,3	0,24

Для выделения меди и железа применялись органические фазы, полученные при смешивании концентрированных растворов сульфата кобальта и соды (1,2 моля соды на моль кобальта) с раствором кислоты C_7—C_9 в керосине концентрацией 400 *г/л* (4,2 моля кислоты на моль кобальта). Органическая фаза отделялась и дважды промывалась водой для удаления натриевых солей. Она представляет собой легко подвижную жидкость красно-фиолетового цвета и содержит 38—40 *г* кобальта в 1 *л*. Извлечение кобальта в нее составляет 95—97%. В дальнейшем эта органическая фаза именуется кобальтовым мылом. Равновесная ей водная фаза имеет pH, равное 6,2—6,3.

Предварительными опытами установлено, что раздельное выделение железа и меди с помощью кобальтового мыла из исследуемых растворов осуществить не удается. При введении мыла в количестве, теоретически необходимом для выделения железа, одновременно выделяется до 80% меди. Поэтому во всех случаях оба металла выделялись совместно.

Коэффициенты разделения β для обоих металлов очень высоки [3]: для железа и кобальта более 10 000; для меди и кобальта 100—500. Это позволяет рассчитывать на возможность выделения их в одну стадию.

Опыты экстракции осуществлялись в фарфоровых или стеклянных сосудах при механическом перемешивании и последующем разделении фаз в делительных воронках или специальных отстойниках. Объем раствора для опыта 1—4 *л*.

В принятых условиях процесс обмена происходил достаточно быстро, и через 10 *мин*, как правило, достигалось равновесие. В большинстве опытов продолжительность перемешивания составляла 20 *мин*. Фазы разделялись после тридцатиминутного отстаивания.

Результаты опытов однократной экстракции (табл. 3) показывают, что количество мыла, близкое к теоретическому, полностью выделяет только железо. Увеличение количества вводимого мыла повышает глубину очистки раствора от меди с одновременным возрастанием извлечения никеля и цинка. Кобальтовое мыло во всех случаях расходуется не полностью. Таким образом, при выделении железа и меди однократной экстракцией получающиеся органические фазы содержат одновременно все металлы. Составы равновесных фаз для двух опытов экстракции представлены в табл. 4.

Таблица 3

Выделение железа и меди кобальтовым мылом при однократной экстракции

Введено мыла, доли теоретического количества	Использовано мыла, %	pH равновесной водной фазы	Извлечение из раствора, %			
			Fe	Cu		Zn
0,96	—	4,15	100	81,5	—	—
0,98	96,5	4,27	100	82,6	5,8	4,9
1,00		4,15	100	90,8	—	
1,03	—	4,28	100	92,6	—	—
1,05	92,0	4,36	100	93,6	10,0	8,0

Таблица 4

Состав равновесных фаз при выделении железа и меди однократной экстракцией кобальтовым мылом

Введено мыла, доли теоретического количества	Фаза	pH	Содержание,					Коэффициенты распределения			Коэффициенты разделения	
			Fe	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Cu	Co	Fe—Co	Cu—Co
0,98	Водная	4,27	Нет	0,17	0,91	0,50	8,78	∞	29	0,21	∞	138
	Органическая	—	24,7	4,93	0,33	0,17	1,84					
1,05	Водная	4,36	Нет	0,08	0,87	0,49	9,45	∞	66	0,46	∞	144
	Органическая	—	24,3	5,29	0,57	0,24	4,35					
	Исходный раствор	0,86	3,94	1,08	0,97	0,53	2,14	—				

Металлы выделялись из органической фазы раствором сульфата железа. Извлечение металлов происходит последовательно от *более щелочных к менее щелочным*, причем полной эквивалентности обмена не соблюдалось (рис. 1, табл. 5).

Таблица 5

Обмен ионов при выделении металлов из органической фазы после однократной экстракции кобальтовым мылом

Содержание в органической фазе, *г/л*					Концентрация $Fe_2(SO_4)_3$, *м/л*	Количество $Fe_2(SO_4)_3$, *мг-экв*		pH равновесной водной фазы	Выделено из органической фазы, *мг-экв*				
Fe	Cu	Co	Ni	Zn		введено	израсходовано		Cu	Co	Ni	Zn	всего
						82,2	82,2	2,73	41,0	41,4	6,2	2,3	90,9
24,7	4,93	1,84	0,33	0,17	0,55	82,2	54,8	0,17	64,3	2,6	1,2	0,5	68,6
						82,2	—23,7	—0,17	6,2	1,0	0,3	0,3	7,8
						246,6	114,3		111,5	45,0	7,7	3,1	167,3
						74,5	72,3	1,4	1,4	47,1	4,5	2,0	55,0
24,3	5,29	4,35	0,57	0,24	1,24	149,0	148,0	2,2	74,0	42,3	6,0	1,3	123,6
						74,5	—29,8	—0,40	39,0	10,9	2,9	0,5	53,3
						298,0	180,5		114,4	100,3	13,4	3,8	231,9

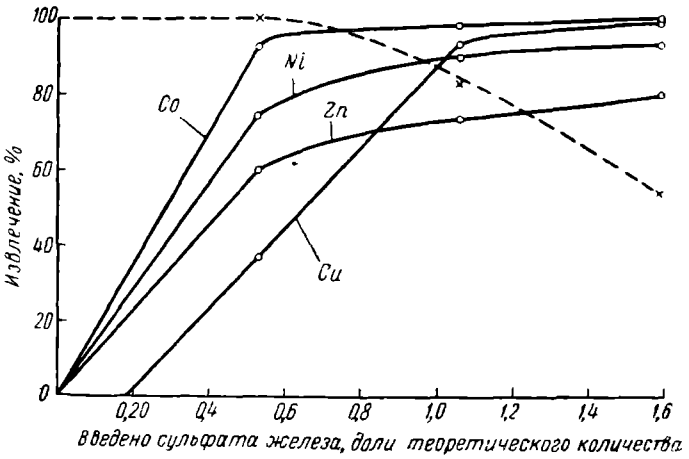
При 0,55-молярном растворе сульфата железа и pH равновесной водной фазы, большем нуля, количество выделенных металлов превышает число израсходованных ионов железа, так как выделение металлов происходит как за счет обмена с ионами железа.

$$3MeR_2 + 2Fe^{+3} \quad 2FeR_3 + 3Me^{+2},$$

так и с ионами водорода

$$MeR_2 + 2H^+ \rightarrow 2HR + Me^{+2}$$

а)



б)

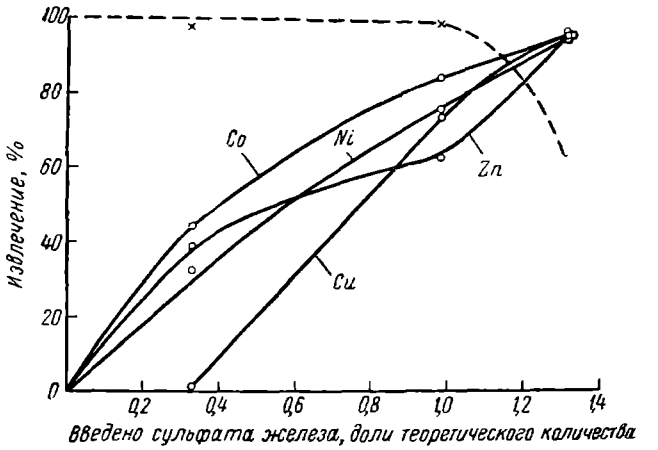


Рис. 1. Выделение металлов раствором сульфата железа из органической фазы, *м/л*: *а* — 0,55; *б* — 1,24
Пунктир — извлечение железа из водной фазы

При еще более низких значениях pH одновременно происходит вытеснение железа из органической фазы

$$FeR_3 + 3H^+ \rightarrow 3HR + Fe^{+3}$$

В результате содержание железа в растворе вновь возрастает (отрицательный расход).

При более высокой концентрации сульфата железа (1,24 *м/л*) и положительном значении pH (меньше 2,2) количество израсходованного

сульфата железа превышает количество выделенных металлов, т. е. очевидно, одновременно с реакцией обмена идет и прямая экстракция железа из раствора избытком экстрагента

$$Fe^{+3} + 3HR \rightarrow FeR_3 + 3H^+$$

При более низких значениях pH эта реакция протекает в противоположном направлении, и содержание железа в растворе вновь увеличивается. Суммарно в обоих случаях количество выделенных металлов превышает израсходованное количество сульфата железа. В принятых условиях практически полное выделение металлов требует введения близких к теоретическому количеств сульфата железа.

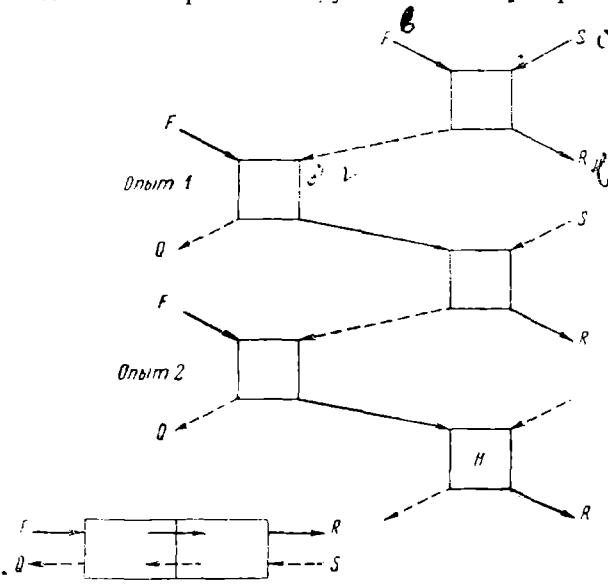


Рис. 2. Схема двухстадиальной противоточной экстракции меди и железа:
F и *R*; *S* и *Q* — исходная и конечная соответственно водная и органическая фазы

Последующее выделение железа из органической фазы производится растворами серной кислоты, причем теоретическое количество ее 15-процентного раствора извлекает 97—98% железа при концентрации его в растворе 70—72 *г/л*.

Таким образом, однократной экстракцией с применением кобальтового мыла можно полностью выделить из раствора железо и медь только при получении органической фазы, содержащей все металлы. Из такой органической фазы, используя последовательность выделения металлов, можно при дробной подаче сульфата железа (или вначале сульфата меди) выделить в первую очередь значительную часть кобальта, никеля и цинка, присоединив их к полученному ранее водному раствору, а затем извлечь остальную часть металлов и направить раствор на повторное разделение.

Более полного разделения металлов можно, очевидно, добиться при введении двухстадиальной противоточной экстракции по схеме рис. 2. Такой способ ведения процесса обеспечивает практически полное выделение меди и железа при отсутствии выделения никеля и цинка и полном использовании кобальтового мыла, количество которого на 10% выше теоретически необходимого.

Однако после 13 последовательных опытов по этой схеме содержание меди в промежуточных фазах и конечной органической фазе не достигает равновесного значения. В промежуточных фазах содержание меди непрерывно возрастает при одновременном снижении количества железа (рис. 3). Это изменение состава промежуточных фаз полностью согласуется с изменением их кислотности (рис. 4).

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что при наличии сложного водного раствора и ограниченного количества ко-

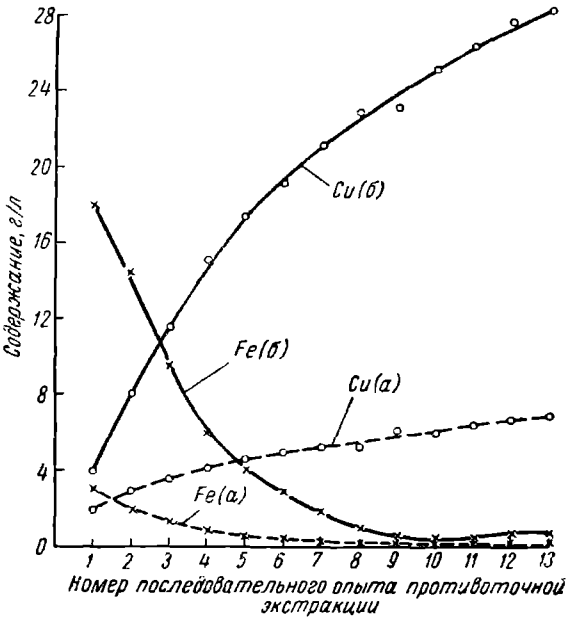


Рис. 3. Изменение содержания меди и железа в промежуточных фазах при двухстадиальной противоточной экстракции:

а — водные фазы; *б* — органические фазы

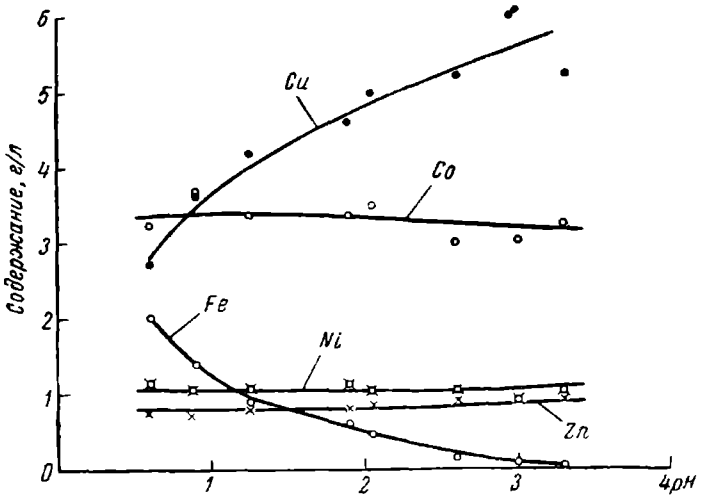


Рис. 4. Изменение состава промежуточных водных фаз двухстадиальной противоточной экстракции в зависимости от значения pH

бальтового мыла обмен между фазами происходит последовательными стадиями:

$$1)\ CoR_2 + Cu^{+2} \rightarrow CuR_2 + Co^{+2};$$

$$2)\ 3CuR_2 + 2Fe^{+3} \rightarrow 2FeR_3 + 3Cu^{+}$$

Причем медное мыло выходит из схемы только после насыщения промежуточной органической фазы, чего в течение 13 опытов не было достигнуто.

Для прямого подтверждения этого положения опыт двухстадиальной противоточной экстракции был повторен. В качестве промежуточной органической фазы в первом опыте использовано медное мыло, содержащее 40 *г/л* меди[1]. В этом случае состав конечных фаз устанавливается практически постоянным после 2—3 опытов при полном выделении железа и меди, а также почти полном израсходовании кобальтового мыла, количество которого на 5% выше теоретического (табл. 6).

Таблица 6

Состав конечных фаз при выделении железа и меди двухстадиальной противоточной экстракцией кобальтовым мылом

Номер опыта по схеме	Фаза	Содержание,					Извлечено из водной фазы, %		Использовано кобальтового мыла, %
			Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Cu	
1	Водная	Нет	0,042	9,40	0,85	0,38			
	Органическая	22,80	3,8	0,015	Нет	Нет	100,0	99,5	99,5
2	Водная	Нет	Следы	9,70	0,90	0,40			
	Органическая	19,40	3,3	0,024	Нет	0,02	100,0	99,6	100,0
3	Водная	Нет	Следы	9,83	0,73	0,43			
	Органическая	19,10	3,2	0,033	0,012	0,026	100,0	99,5	100,0
4	Водная	Нет	Нет	9,95	0,76	0,41			
	Органическая	19,40	2,7	0,033	0,004	0,036	100,0	100,0	100,0

Примечание. Равновесная водная фаза имеет pH от 5,05 до 5,20.

Обмен ионов и в этом случае происходит не в строго эквивалентных количествах (табл. 7). Тогда как в первой стадии (pH=3,52) количество выделенных из водной фазы ионов железа превышает количество израсходованного мыла в результате происходящих одновременно реакций:

$$2Fe^{+3} + 3\begin{cases} CoR_2 \\ CuR_2 \end{cases} \rightarrow 2FeR_3 + 3\begin{cases} Cu \\ Co^{+2} \end{cases}$$

$$Fe^{+3} + 3HR \rightarrow FeR_3 + 3H$$

во второй стадии (pH=5,0—5,2), напротив, количество израсходованного мыла превышает количество выделенных металлов, так как одновременно происходят реакции

$$Cu^{+2} + CoR_2 \rightarrow CuR_2 + Co^{+}$$

$$2Fe^{+3} + 3CoR_2 \rightarrow 2FeR_3 + 3Co$$

$$2H^{+} + CoR_2 \rightarrow 2HR + Co^{+2}$$

[1] Медным мылом называется органическая фаза, полученная смешением эквивалентных количеств концентрированных растворов сульфата меди и соды с раствором кислоты C_7—C_9 в керосине концентрацией 400 *г/л* (4,5 молей кислоты на моль меди)

Таблица 7

Обмен ионов при выделении меди и железа двухстадиальной противоточной экстракцией кобальтовым мылом

Номер опыта в схеме	Стадия очистки	Введено мыла, *мг-экв*			Израсходовано мыла, *мг-экв*			pH равновесного раствора	Выделено из водной фазы, *мг-экв*				
		медного	кобальтового	всего	медного	кобальтового	всего			Cu	Ni	Zn	всего
1	*I*	214	0	214	193	—	193	3,52	201,0	0	0	0	201
	II	0	255	255	—	245	245	5,05	0,9	223,0	0,9	3,8	228,6
2	*I*	210	9,2	219,2	191	9,0	200	3,52	201,0	—	0	0	201
	II	0	255	255	—	240	240	5,15	0,9	196,0	2,2	6,7	205,8
3	*I*	187	14,9	201,9	167	14,7	181,7	3,52	200,5	—	0,4	0,8	201,7
	II	0	255	255		236	236	5,10	1,5	193,5	2,7	7,6	205,3
4	*I*	184	18,2	202,2	167,0	18,0	185,0	3,52	201,0		0	0,2	201,2
	II		270	270		245	245	5,20	0,9	177	3,0	9,2	190,1

Во второй стадии вместе с медью и железом в органическую фазу частично переходят никель и цинк, но оба они вновь возвращаются в водную фазу в первой стадии экстракции.

Раздельное выделение меди и железа из органической фазы производится последовательной двухстадиальной противоточной обработкой растворами сульфата железа и серной кислоты[1]. Извлечение обоих металлов составляет 99,5%, причем для извлечения меди вводится двукратный избыток сульфата железа, так как в этом случае обмен происходит не в эквивалентных количествах. Концентрация меди в получаемом растворе зависит от концентрации раствора сульфата железа (табл. 8). Так, при 2,21 *м/л* сульфата железа основная часть сульфата

Таблица 8

Выделение меди из органической фазы сульфатом железа при двухстадиальной противоточной обработке

Содержание в органической фазе, *г*		Концентрация сульфата железа, *м/л*	Введено сульфата железа, доли теоретического количества	Содержание в конечных фазах, *г л*				Извлечение меди, %
				водной		органической		
Fe	Cu			Fe	Cu	Fe	Cu	
17,62	2,86	0,63	2,10	0,076	33,7	20,65	0,028	99,2
				0,069	31,5	20,40	0,021	99,3
				0,068	31,2	20,20	0,017	99,5
20,70	3,07	,21	2,70	18,1	136,0*	23,80	0,015	99,5
				60,5	101,5	24,35	0,013	99,6

* Выделились кристаллы сульфата меди. Концентрация меди вычислена условно по отношению к исходному объему раствора.

меди выделяется в виде кристаллов. При обработке теоретическим количеством 26-процентного раствора серной кислоты извлекается в первой стадии 95—97% железа, причем концентрация его в растворе составляет 120—137 *г/л*.

[1] Извлечение меди производилось растворами сульфата железа, полученными при реэкстракции конечной органической фазы.

Раздельное выделение меди и железа производится по схеме рис. 5.

Выделение никеля и цинка из сульфатного раствора также может производиться кобальтовым мылом. Коэффициенты разделения для этих металлов значительно ниже, чем для меди и железа [3]: для никеля и кобальта 1,8; для цинка и кобальта 5,0.

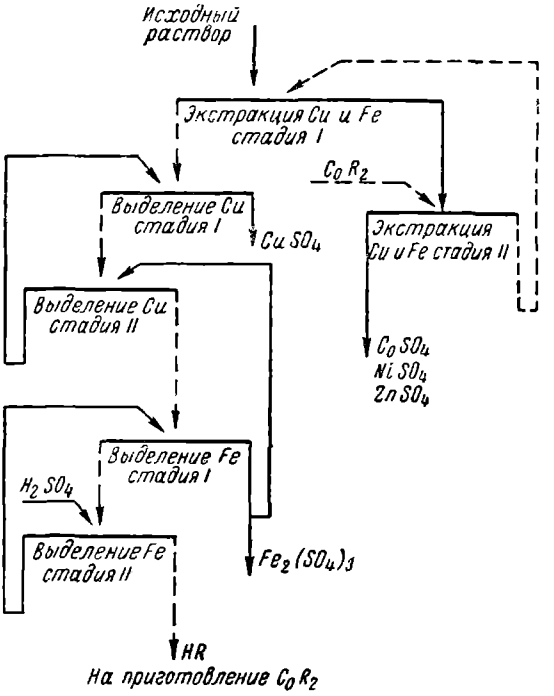


Рис. 5. Схема процесса раздельного выделения железа и меди из раствора

Раствор после удаления железа и меди содержал в 1 *л* 9,0—9,5 *г* кобальта, 0,85—0,95 *г* никеля, 0,50—0,55 г цинка и имел pH, равное 4,5—5,0.

Состав органической фазы и условия опытов те же, что и при выделении меди и железа.

Предварительными опытами установлено, что при введении теоретически необходимого количества кобальтового мыла для выделения никеля и цинка по реакции

$$\left.\begin{matrix}Ni^{+2}\\Zn^{+2}\end{matrix}\right\}+2CoR_2 \rightarrow \left\{\begin{matrix}NiR_2\\ZnR_2\end{matrix}\right.+2Co^{+2}$$

органическая фаза становится твердой, прилипает к мешалке и стенкам сосуда, поэтому во всех опытах бралось избыточное количество кобальтового мыла.

Таблица 9

Выделение никеля и цинка кобальтовым мылом

Кобальтовое мыло		Стадия очистки	Извлечение из водной фазы, %		Выделено металлов из фазы, *ммоль*		Коэффициент разделения	
введено, доли теоретического количества	использовано, %		Ni	Zn	водной	органической	Ni—Co	Zn—Co
2,00	61,5	*I*	18,0	46,2	5,9	28,8	1,67	8,55
5,00	40,3		36,8	80,8	10,8	45,8	1,53	12,60
5,00	43,0		37,3	83,0	—	—	—	—
10,00	24,1		60,9	91,2	14,5	52,6	1,86	12,50
18,50	14,1		76,3	94,8	16,1	56,0	1,79	10,80
2,00	61,4		14,4	44,7	3,1	14,3	1,68	8,15
2,00	61,6	*I*	15,5	46,2	2,8	14,3	1,62	8,00
2,00	34,5	*II*	11,9	31,2	2,0	8,0	1,04	8,58
4,00			27,4	77,4	4,8	22,3		
2,00	62,0	*I*	15,1	43,0	3,1	14,3	1,77	7,55
2,00	33,0	*II*	18,5	31,7	2,9	7,6	1,33	6,10
2,00	18,5	*III*	17,3	18,5	2,2	4,3	1,77	13,8
6,00			50,9	93,2	8,2	26,2		

Примечание. Равновесная водная фаза имеет pH 5,00—5,20.

Опыты однократной экстракции различными количествами кобальтового мыла (от 2 до 18,5-кратного теоретическому) и многократной экстракции свежими порциями мыла (в каждой стадии вводилось количество мыла, двукратное теоретическому) показали, что извлечение

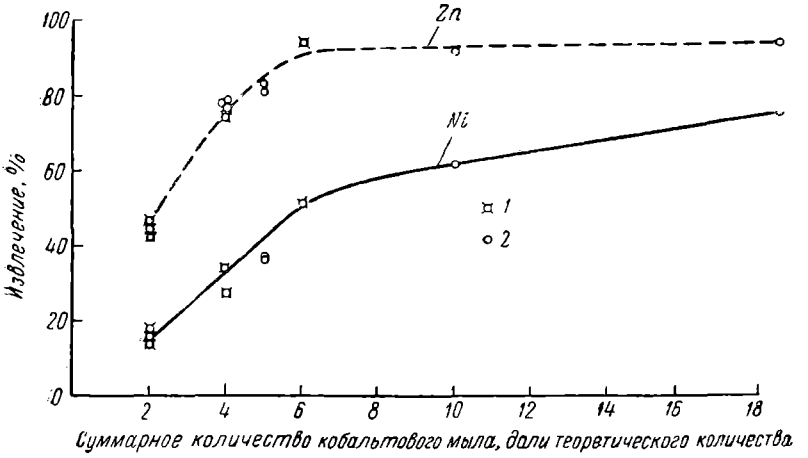


Рис. 6. Выделение никеля и цинка кобальтовым мылом:
1 — различное число стадий экстракции при одинаковом количестве мыла в каждой; *2* — одна стадия экстракции при различном количестве мыла

около 50% никеля и 90% цинка соответствует одному и тому же количеству органической фазы и не зависит от способа ведения процесса (табл. 9, рис. 6).

Двукратное против теоретического количество кобальтового мыла во всех случаях извлекает 15—18% никеля и 43—46% цинка. Увеличение этого количества мыла в три раза соответственно в три раза повышает извлечение никеля. Извлечение цинка и использование кобальтового мыла в последующих стадиях постепенно снижаются.

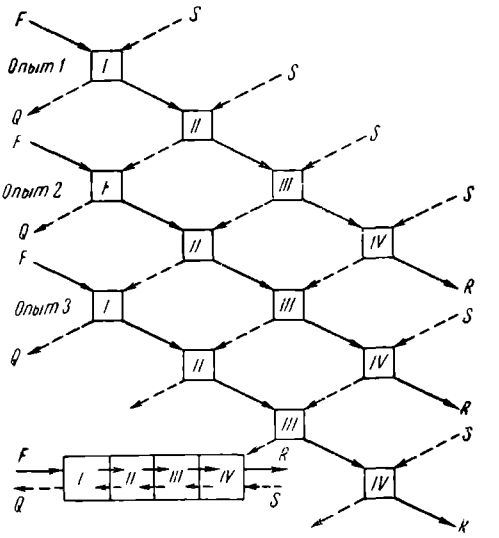


Рис. 7 Схема четырехстадиальной противоточной экстракции никеля и цинка:
F и R, S и Q — исходная и конечная, соответственно водная и органическая, фазы

Обмен ионов во всех случаях происходит не в эквивалентных количествах. Число ионов кобальта, перешедших из органической фазы в водную, во всех случаях значительно превышает число ионов никеля и цинка, удаленных из водной фазы. Следовательно, одновременно с реакцией обмена между металлами протекает реакция вытеснения кобальта из органической фазы ионами водорода.

Введение более пятикратного количества кобальтового мыла при одностадиальной экстракции позволяет извлечь почти весь цинк, но незначительно повышает извлечение никеля (до 76% при количестве мыла в 18,5 раза, превышающем теоретическое), что обусловлено различием коэффициентов разделения металлов.

Полное выделение обоих металлов может быть достигнуто только при введении многостадиальной экстракции. Опыт четырехстадиальной противоточной экстракции проведен по схеме рис. 7. В первом опыте в каждую стадию вводилось свежее кобальтовое мыло в количестве, в два раза превышающем необходимое для удаления обоих металлов из исходного раствора. В последующих опытах такое же количество кобальтового мыла вводилось только в последнюю стадию экстракции.

Анализ полученных данных (табл. 10) показал, что во всех операциях коэффициенты разделения металлов остаются довольно близкими по величине и составляют для никеля и кобальта 1,5—1,7, для цинка и кобальта 8,5—10,0. Для цинка коэффициенты разделения несколько снижаются в четвертой стадии очистки, где извлечение его достигает 96—98%.

Таблица 10

Извлечение никеля и цинка в процессе четырехстадиальной противоточной экстракции кобальтовым мылом

Номер опыта	Стадия очистки	Введено свежего кобальтового мыла, доли теоретического количества	Извлечение, % от поступающего в операцию		Общее извлечение, % от исходного		Коэффициент разделения	
			Ni	Zn	Ni	Zn	Ni—	Zn—Co
1	*I*	2,09	20,0	59,7	20,0	59,7	1,55	8,15
	II	2,09	25,0	65,3	40,0	86,0	1,66	10,2
	III	2,09	24,0	61,8	51,5	94,7	1,70	8,10
	IV	2,09	26,5	65,4	66,7	98,2	1,65	6,80
2	*I*	Нет	25,0	56,3	3,2	45,6	1,48	8,25
	II		21,5	56,7	12,7	75,6	1,65	9,50
	III		26,2	67,1	27,7	91,2	1,68	9,64
	IV	2,09	24,5	53,5	45,5	95,9	1,66	6,42
3	*I*	Нет	18,0	54,5	0	37,3	1,52	7,56
	II		20,0	53,2	0	63,1	1,64	8,70
	III		26,7	57,5	11,0	82,3	1,64	8,05
	IV	2,09	22,3	54,7	31,5	92,0	1,57	5,2
4	*I*	Нет	19,5	50,5	0	25,5	1,40	6,27
	II		11,7	49,0	—10,0	50,0	1,40	7,21
	III		19,8	57,7	—3,3	76,0	1,47	8,57
	IV	4,18	44,7	71,8	+43,0	95,6	1,62	8,80
5	*I*	Нет	15,0	47,5	—4,5	19,0	1,32	5,48
	II		22,2	59,5	0	54,2	1,55	9,65
	III		37,4	80,0	14,4	88,0	1,62	11,35
	IV	4,18	30,3	74,3	40,3	96,9	1,57	9,60

Примечание. Равновесная водная фаза имеет pH = 5,1—5,2.

При подаче свежего мыла в каждую стадию экстракции (опыт 1) извлечение обоих металлов в отдельных операциях почти постоянно и составляет для никеля 20—25%, для цинка 60—65%. Суммарное извлечение никеля за четыре операции (восьмикратное количество кобальтового мыла) составляет 66,7%, а цинка 98,2%.

В последующих опытах, где свежее мыло подается только в последнюю стадию, извлечение цинка, хотя и снижается в первой стадии, суммарно остается тем же за счет более высокого извлечения в последующих стадиях. Извлечение никеля резко уменьшается, а затем и совсем прекращается, как только содержание его в органической фазе до-

стигает 3,5 *г/л* или отношение концентраций никеля и кобальта в этой фазе достигает 0,136 (коэффициент разделения металлов остается при этом ниже 1,8). При взаимодействии органической фазы указанного состава с водной происходит обратный переход никеля в водную фазу (в табл. 10 соответствует отрицательному извлечению). Двукратное увеличение количества кобальтового мыла, поступающего в последнюю стадию, не изменило результатов.

Таким образом, полное выделение обоих металлов требует многостадиальной экстракции с большим избытком органической фазы.

Опыт четырехстадиальной экстракции был повторен при двенадцатикратном, против теоретического, количестве кобальтового мыла, подаваемого в последнюю стадию. Для более быстрого достижения равновесия составы водных фаз, поступающих в каждую стадию, были взяты близкими к равновесным, причем принято следующее суммарное извлечение металлов:

Стадия очистки				
Суммарное извлечение, %:				
никеля	30	60	90	95
цинка	70	90	95	98

В проведенных опытах суммарное извлечение никеля за четыре стадии достигло 97,5—98,5%, цинка 99,0—99,9% (табл. 11).

Таблица 11

Извлечение никеля и цинка в процессе четырехстадиальной противоточной экстракции двенадцатикратным количеством кобальтового мыла

Номер опыта	Стадия очистки	Извлечение, % от поступающего в операцию		Общее извлечение, % от исходного		Коэффициент разделения	
		Ni	Zn	Ni	Zn	Ni—Co	Zn—Co
	I	64,8	90,5	46,0	89,40	1,69	9,4
	II	66,0	66,0	74,9	97,42	1,71	9,2
	III	71,0	82,5	90,0	98,43	1,71	3,3
	IV	80,0	88,0	97,6	98,97	2,20	4,30
	I	65,0	89,0	46,7	90,70	1,74	9,3
	II	71,5	93,0	79,6	99,19	1,75	9,2
	III	67,2	89,0	89,6	99,19	1,39	9,1
	IV	80,0	76,0	98,5	99,82	2,46	1,8
3	*I*	61,0	91,2	47,5	91,15	1,44	9,6
	II	68,2	94,0	78,6	99,40	1,62	11,3
	III	70,8	74,2	92,8	99,66	1,50	1,8
	IV	75,0	96,0	97,7	99,97	1,59	10,6

Примечание. Равновесные водные фазы имеют pH = 5,5.

Коэффициенты разделения для никеля и кобальта за небольшим исключением остаются довольно близкими (1,6—1,7), для цинка и кобальта при извлечении более 95% они мало надежны, а в остальных случаях по-прежнему около 9,0—9,5.

Достаточно близкий состав конечных и промежуточных фаз для всех трех опытов указывает на установившееся равновесие, при котором введенное кобальтовое мыло используется лишь на 18—20% (табл. 12). Таким образом, при практически полном выделении никеля и цинка экстракцией кобальтовым мылом неизбежно получение органических фаз, содержащих одновременно все три металла при громадном избытке кобальта.

Таблица 12

Состав конечных фаз при четырехстадиальной противоточной экстракции никеля и цинка двенадцатикратным количеством кобальтового мыла

Номер опыта	Фаза	Содержание, *г/л*			Использовано кобальтового мыла, %
		Ni	Zn	Co	
1	Водная	0,0275	0,0055	12,05	19,0
	Органическая	2,43	1,44	32,2	
2	Водная	0,0187	0,0012	12,10	20,5
	Органическая	2,5	1,26	31,6	
3	Водная	0,0305	0,0002	12,6	18,0
	Органическая	2,10	1,29	32,6	

Полного использования кобальтового мыла можно добиться лишь многократной обработкой органической фазы концентрированным раствором сульфата никеля («орошением»), в результате которой будут получаться растворы, содержащие оба металла и требующие повторной обработки. Применение раствора сульфата цинка для выделения кобальта из органической фазы неудобно вследствие чрезвычайно низкой растворимости образующегося цинкового мыла в органических растворителях.

Невозможность полного использования кобальтового мыла при выделении им никеля и цинка является одним из наиболее крупных недостатков испытанного метода и заставляет искать иных способов выделения этих металлов.

Выделение кобальта. Из раствора, полученного после удаления железа, меди, никеля и цинка, кобальт может быть выделен экстракцией жирной кислотой или катионитом КБ-4-П2 в натриевой форме.

Экстракция при расходе 2,1—2,2 моля соды на 1 моль кобальта и применении в качестве экстрагента раствора жирных кислот фракции $C_7 — C_9$ в керосине концентрацией 400 *г/л* (4 моля на моль кобальта) извлекает 98,5% кобальта. Применение в качестве экстрагента непосредственно жирных кислот требует для получения жидких фаз при таком же извлечении кобальта увеличения расхода соды в полтора раза, а количества экстрагента — до 16 молей на моль кобальта.

Обработка органической фазы 20-процентным раствором соляной кислоты при теоретическом ее расходе позволяет получить раствор хлорида кобальта, содержащий 155 *г* кобальта в 1 *л*, в который извлекается 98% кобальта. Остатки кобальта могут быть доизвлечены повторной обработкой соляной кислотой или оставлены в органической фазе, которая используется для приготовления кобальтового мыла.

Кобальт из отвального раствора после добавления едкого натра или соды для повышения значения pH от 6,6 до 9,0 может быть успешно извлечен флотацией. При этом за 3 *мин* извлекается 98% оставшегося кобальта[1] Концентрат, представляющий собой кобальтовое мыло, присоединяется к органической фазе.

Катионит КБ-4-П2 при двухстадиальном процессе во взвешенном слое позволяет полностью извлечь кобальт из раствора. Суммарная емкость его по кобальту составляет 9,3% от веса ионита при продолжительности контакта 20 *мин*. Полная элюация поглощенного кобальта может быть осуществлена 20-процентным раствором соляной кислоты

[1] Опыты флотации проведены Т. Ф. Полтараниной.

с получением растворов, содержащих 80—100 *г* кобальта в 1 *л*. Регенерация ионита производится последовательной обработкой водой и 4-процентным раствором едкого натра. Предлагаемая схема выделения металлов представлена на рис. 8

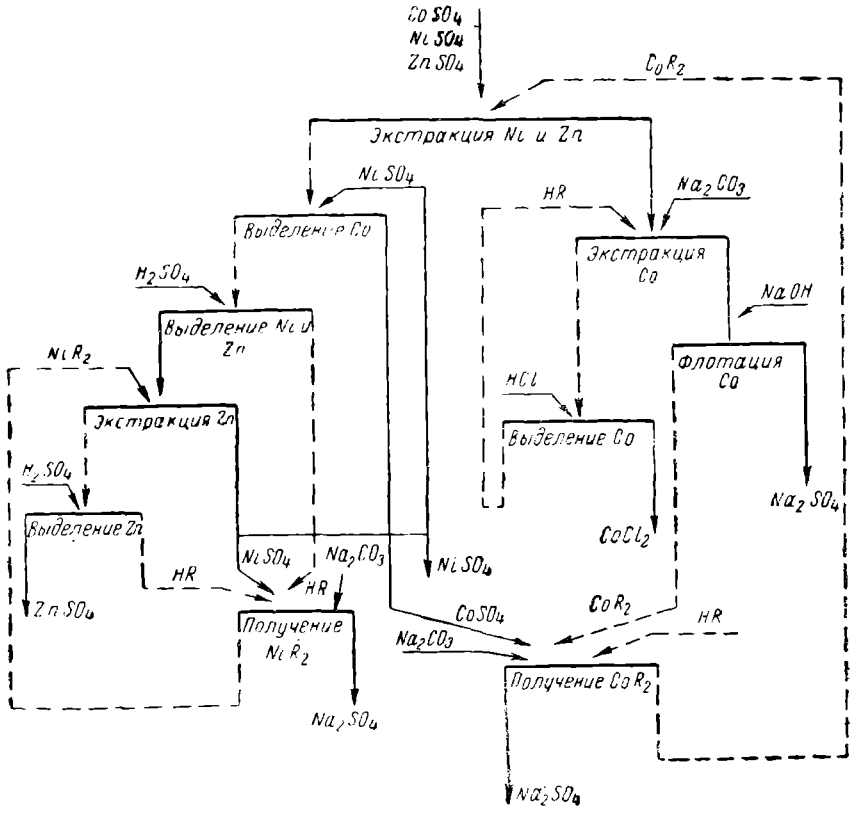


Рис. 8. Принципиальная схема процесса выделения никеля, цинка и кобальта из растьора

ВЫВОДЫ

1. Метод экстракции жирной кислотой, предложенный Л. М. Гиндиным, П. И. Бобиковым и другими исследователями, применим для раздельного выделения меди, железа, никеля, цинка и кобальта из сульфатных растворов низкой концентрации, получающихся в процессе гидрометаллургической переработки некоторых природных продуктов.

2. Полное выделение меди и железа может быть достигнуто при двухстадиальной противоточной экстракции теоретическим количеством кобальтового мыла.

3. Раздельное выделение меди и железа из органической фазы достигается двухстадиальной последовательной обработкой растворами сульфата железа и серной кислоты. При этом могут быть получены конечные сульфатные растворы любой концентрации.

4. Полное выделение никеля и цинка требует не менее четырехстадиальной противоточной экстракции при значительном избытке кобальтового мыла и связано с получением органических фаз сложного состава. Полное использование кобальтового мыла требует многократной повторной обработки органической фазы растворами никелевых солей и сопряжено с получением значительных количеств промежуточных растворов.

5. Выделение кобальта из раствора, очищенного от железа, меди, никеля и цинка, может быть произведено жирной кислотой или ионитом КБ-4-П2 в натриевой форме. Последующая обработка 20-процентным раствором соляной кислоты позволяет получить растворы, содержащие 100—150 *г* кобальта в 1 *л* при суммарном извлечении его до 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Э. Ф. и др. Разделение металлов методом обменной экстракции. ДАН СССР, 1958, № 3.
2. Сб. «Экстракция». Вып. 2. Госатомиздат, 1962.
3. Бобиков П. И., Гиндин Л. М. Промышленное разделение металлов в колонках методом обменной экстракции. Изв. СО АН СССР, 1962, № 6.