УДК 669.273

ОЧИСТКА НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II) ЭКСТРАКЦИЕЙ СМЕСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТАНОЛАМИНА

Л.А.ВОРОПАНОВА, *д-р техн. наук, профессор, lidia_metall@mail.ru*
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия
Н.Т.КИСИЕВ, *исполняющий обязанности мастера обжигового цеха, gagievaza@nk.nornik.ru*
ОАО «ГМК "Норильский никель"», Норильск, Россия

Определены условия селективного и совместного извлечения примесей меди и железа из никелевого электролита экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине: извлечение Fe (III) при $3 < pH \le 4$, $1 \le B:O \le 4$ и $t = 40$ °C; извлечение Cu (II) при $5 \le pH \le 6$, $1 < B:O \le 4$ и $t = 40$ °C; совместное извлечение железа и меди при pH = 5-6, $1 \le B:O \le 4$ и $t = 40$ °C. Дана принципиальная технологическая схема селективного извлечения железа и меди из никелевого электролита экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине.

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

Для получения качественного никеля необходимо, чтобы содержание примесей Cu, Fe и др. в никелевом 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 необходима очистка никелевого электролита от металлов-примесей [1, 2, 5-7].

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 [3].

В данной работе очистку никелевого электролита от примесей меди и железа осуществляли экстракцией. В качестве экстрагента использовали смесь олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине в объемном соотношении 12:6:82 соответственно.

Выбор соотношения олеиновой кислоты и триэтаноламина 2:1 связан с образованием молекулы ПАВ состава $C_{17}H_{33}COOH{\cdot}N(CH_2CH_2OH)_3$. Такое соотношение олеиновой кислоты и триэтаноламина (2:1) и концентрации их смеси в экстрагенте (18 % по объему) имеет место в технологической смазке марки СП-3 (ГОСТ 5702-75), содержащей, % по массе: олеиновая кислота 10-12; триэтаноламин 4,5-6,0; остальное – машинное масло (инертный разбавитель). Смазку такого состава обычно применяют для приготовления водно-масляных эмульсий, используемых в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) в прокатных, кузнечно-прессовых и других производствах.

Использование технологической смазки марки СП-3 в качестве экстрагента дает возможность ионам металлов, как комплексообразователям, осуществлять связь с органическими лигандами через атом кислорода карбоксильных групп олеиновой кислоты и азота триэтаноламина.

В работах [4, 8] установлено, что большую склонность к азоту имеют ионы меди (II), вероятно, эта связь энергетически выгоднее связи с кислородом. Максимальным сродством к экстрагенту обладают также ионы Fe (III), устойчивость комплексов которых увеличивается за счет координационного взаимодействия с азотом. Последнее 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 трехмерных каркасов. В большом избытке ионы железа выступают в качестве сшивающего агента для водорастворимого триэтаноламина, что приводит к созданию структур коагуляционно-экстракционного взаимодействия.

Состав исходного электролита соответствовал никелевому электролиту никелевого завода «ГМК «Норильский никель».

Концентрация ионов металлов в исходном растворе составила, г/дм^3: 1,24 Cu (II), 0,89 Fe (III), 82,7 Ni (II) (табл.1); 1,02 Cu (II), 0,56 Fe (III), 63,5 Ni (II) (табл.2). Время перемешивания 50 мин. Температура 40 °С.

Таблица 1

Зависимость результатов экстракции ионов Cu (II), Fe (III) и Ni (II) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от pH раствора

Номер опыта	pH	Концентрация, г/дм^3			Коэффициент распределения D			Извлечение, % по массе			Коэффициент разделения β			Цвет фаз	
		Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Fe/Cu	Fe/Ni	Cu/Ni	Органической	Водной
1	2,3	1,15	0,78	75,4	0,23	0,42	0,29	7,26	12,36	8,83	1,83	1,45	0,79	Светло-коричневая	Темно-зеленая
2	2,7	1,20	0,30	79,8	0,10	5,90	0,11	3,23	66,29	3,51	59,00	53,64	0,91	Коричневая	« «
3	3,0	1,19	0,15	80,8	0,13	14,80	0,07	4,03	83,15	2,30	113,85	211,43	1,86	«	« «
4	4,1	0,87	0,11	82,6	0,28	21,27	0,004	29,84	87,64	0,12	75,96	5317,50	70,00	Темно-коричневая	« «
5	5,0	0,20	0,02	77,4	15,60	130,50	0,21	83,87	97,75	6,41	8,37	621,42	74,29	Темно-зеленая	« «
6	6,0	0,05	0,01	77,1	71,40	264,00	0,22	95,97	98,88	6,77	3,7	1200,00	324,55	« «	« «
7	7,0	0,03	0,01	71,1	–	–	–	97,58	98,88	14,02	–	–	–	« «	« «

Таблица 2

Зависимость результатов экстракции ионов Cu (II), Fe (III) и Ni (II) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от соотношения объемов В:О при pH = 5,5-6,0

Номер опыта	В:О	Концентрация, г/дм^3			Коэффициент распределения D			E, % по массе			Коэффициент разделения β		Цвет фаз	
		Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Fe/Ni	Cu/Ni	Органической	Водной
1	1	0,13	0,066	55,6	6,85	7,48	0,14	87,25	88,21	12,44	53,43	48,93	Две фазы: верхняя – зелено-коричневая, нижняя – коричневая	Темно-зеленый
2	2	0,10	0,035	55,2	18,40	30,00	0,30	90,20	93,75	13,07	100,00	61,33	Две фазы: верхняя – зелено-коричневая, нижняя – коричневая	« «
3	3	0,11	0,033	57,8	24,82	47,91	0,30	89,22	94,11	8,98	159,70	82,73	Две фазы: верхняя – коричнево-зеленая, нижняя – коричневая	Зеленый
4	4	0,13	0,039	56,5	27,38	53,44	0,50	87,25	93,04	11,02	106,88	32,21	Две фазы: верхняя – коричнево-зеленая, нижняя – коричневая	«
5	5	0,12	0,021	62,5	–	–	–	88,25	96,25	1,57	–	–	Темно-зеленая	Раствор зеленый, осадок коричневый
6	7	0,12	0,015	63,2	–	–	–	88,25	97,32	0,47	–	–	« «	« «

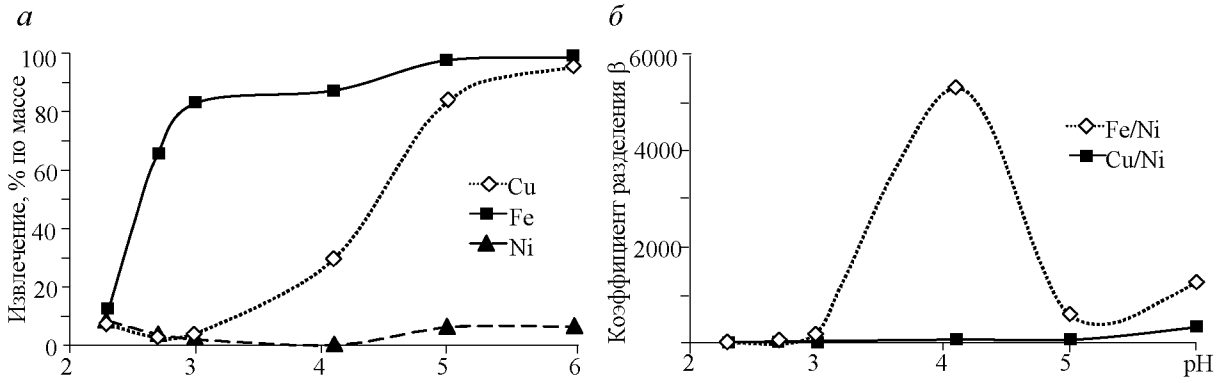


Рис.1. Зависимость результатов экстракции ионов Fe (III), Cu (II) и Ni (II) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от pH раствора: *а* – извлечение; *б* – коэффициент разделения

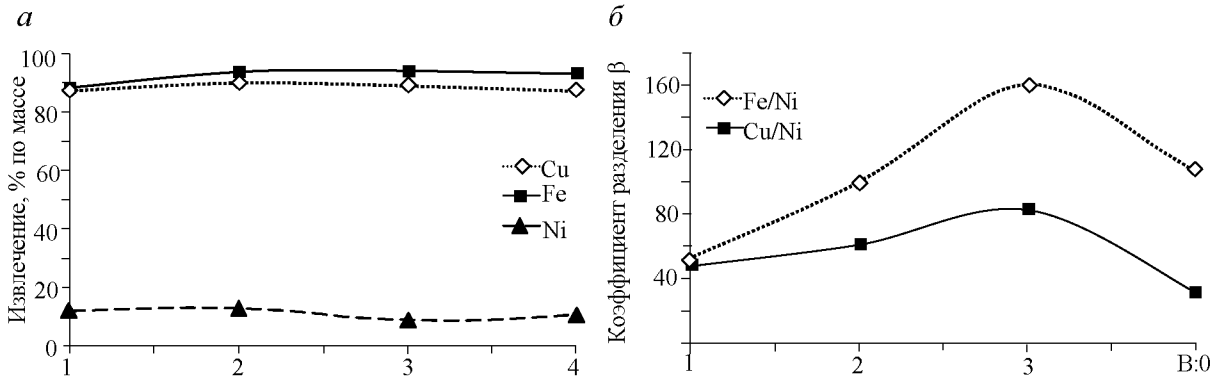


Рис.2. Зависимость результатов экстракции ионов Fe (III), Cu (II) и Ni (II) смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от объемного соотношения B:O: *а* – извлечение, *б* – коэффициент разделения

В табл.1 и на рис.1 дана зависимость результатов экстракции ионов меди (II), Fe (III) и Ni (II) при соотношении органической O и водной B фаз O:B = 1:3 смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине от величины pH раствора. В опыте 7 в водной фазе выпал осадок.

Извлечение (в процентах по массе) от исходного для никеля не превышает 0,1-6 % при $3 \leq pH < 6$, в то время как извлечение железа составляет 83-99 % при pH = 3-6, а меди – 80-96 % при pH = 5-6. В тех же интервалах pH наблюдаются наибольшие коэффициенты разделения β этих металлов с никелем.

Смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине возможно селективное извлечение из никелевого электролита преимущественно железа при pH = 3-4 (при этом извлекается не более 2 % никеля) и меди при pH = 5-6 (при этом извлекается не более 6 % никеля) или совместное извлечение железа и меди при pH = 5-6 (при этом извлекается не более 6 % никеля).

В табл.2 и на рис.2 даны результаты экстракции в зависимости от объемного соотношения B:O при pH = 5,5-6,0 из раствора смеси солей Cu(II), Fe(III) и Ni(II). Совместное извлечение ионов железа (III) и меди (II) возможно при соотношении $1 \leq B:O \leq 4$, при соотношении $B:O \geq 5$ в водной фазе выпадает осадок коричневого цвета (опыты 5 и 6). В последнем случае извлечение из водной фазы ионов металлов рассчитывали совместно в органическую фазу и осадок.

Усиление показателей экстракции вблизи pH гидратообразования ионов металлов связано с наличием гидроксильной группы в составе молекулы лиганда, что существенно увеличивает прочность получающегося комплексного соединения, так как усиливается комплексообразующая способность азота лиганда.

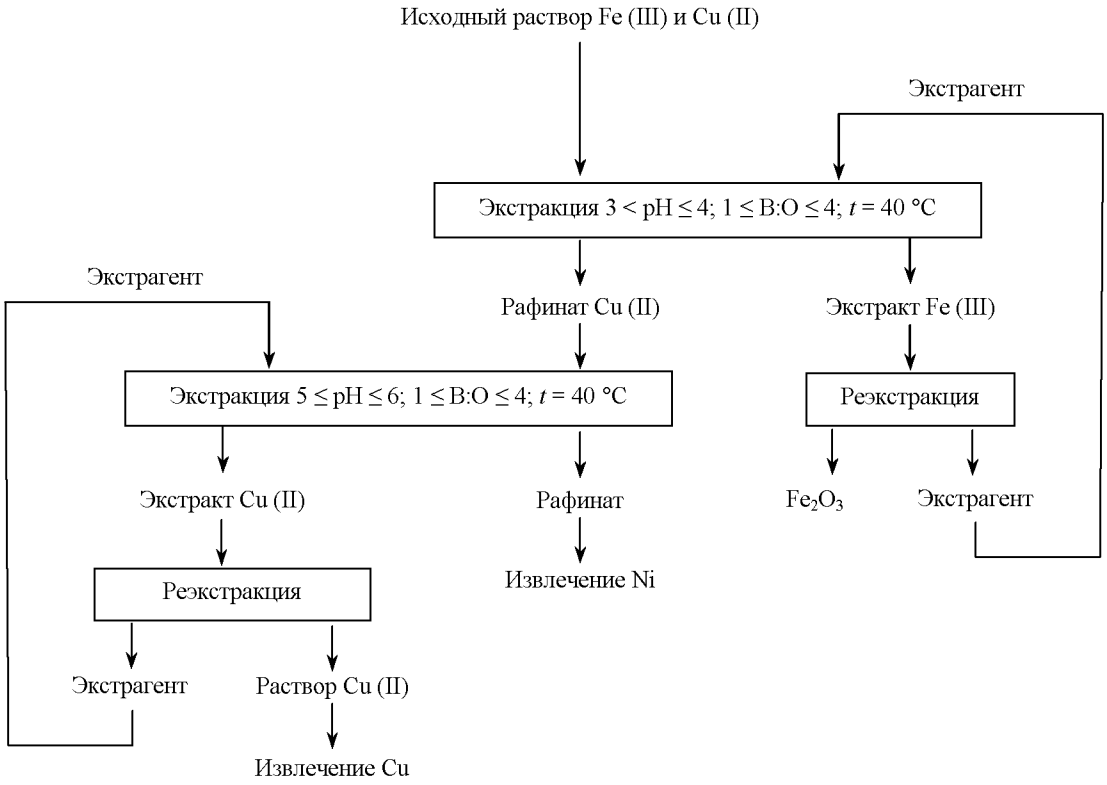


Рис.3. Принципиальная технологическая схема процесса селективного разделения ионов железа (III), меди (II) и никеля (II) при их совместом присутствии в водном растворе

В кислой среде олеиновая кислота находится в недиссоциированном состоянии и не способна к экстракции.

Заметно влияние температуры на результаты экстракционного процесса, осложненного комплексообразованием, так как этот процесс сопровождается гидратационными, деформационными эффектами. Кроме того, при разных температурах наблюдается различная степень гидратации ионов, изменяются константы диссоциации функциональных групп и устойчивость комплексов.

Экспериментально установлено, что реэкстракция может быть осуществлена 2 н раствором серной кислоты, причем в процессе реэкстракции происходит дальнейшее разделение металлов: в первых порциях экстракта выделяется больше меди, чем железа.

На рис.3 дана принципиальная технологическая схема селективного извлечения железа и меди из никелевого электролита экстракцией смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине.

ВЫВОДЫ

Селективное извлечение ионов Fe (III) и Cu (II) из никелевого электролита смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине следует осуществлять в две стадии:

1-я стадия – извлечение Fe (III) при $3 < pH \leq 4$; $1 \leq B{:}O \leq 4$; $t = 40$ °C;

2-я стадия – извлечение Cu (II) при $5 \leq pH \leq 6$; $1 < B{:}O \leq 4$; $t = 40$ °C.

Совместное извлечение железа и меди следует осуществлять при pH = 5-6, $1 \leq B{:}O \leq 4$ и $t = 40$ °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С.Набойченко, Л.П.Ни, Я.М.Шнеерсон, Л.В.Чугаев. Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2002. 940 с.
2. *Борбот В.Ф.* Новые процессы в металлургии никеля и кобальта / В.Ф.Борбот, И.Ю.Лещ. М.: Металлургия, 1976. 359 с.
3. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Металлургия, 1993. 400 с.
4. *Воропанова Л.А.* Обезвреживание стоков, содержащих ионы цветных металлов, путем экстракции их смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина // Цветная металлургия. 2001. № 5. С.32-38.
5. Проблемы электролиза меди и никеля / Г.Н.Шиврин, Т.А.Головицкая, С.А.Илюшин, А.А.Колманов. Рязань: НП «Голос губернии», 2011. 352 с.
6. *Резник И.Д.* Кобальт / И.Д.Резник, С.И.Соболь, В.М.Худяков. М.: Машиностроение, 1995. Ч.2. С.351-397.
7. *Худяков И.Ф.* Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов / И.Ф.Худяков, С.Э.Кляйн, Н.Г.Агеев. М.: Металлургия, 1993. 432 с.
8. *Voropanova L.A.* Extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II) chromium (III) and iron (II, III) ions from aqueous solutions with a technical lubricant / L.A.Voropanova, L.N.Velichko. Russian Journal of Applied Chemistry. 1999. Vol.72. № 11. P.1970-1975.

REFERENCES

1. *Naboichenko S.S., Ni L.P., Shneerson Ya.M., Chugaev L.V.* Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov (*Autoclave hydrometallurgy of non-ferous metals*). Ekaterinburg: Izd-vo UGTU, 2002, p.940.
2. *Borbot V F., I.Yu.Leshch.* Novye protsessy v metallurgii nikelya i kobal'ta (*New processes in metallurgy of nickel and cobalt*). Moscow: Metallurgiya, 1976, p.359.
3. *Vol'dman G.M., Zelikman A.N.* Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov (*Theory of hydrometallurgical processes*). Moscow: Metallurgiya, 1993, p.400.
4. *Voropanova L.A.* Obezvrezhivanie stokov, soderzhashchikh iony tsvetnykh metallov, putem ekstraktsii ikh smes'yu oleinovoi kisloty i trietanolamina (*Neutralization of a water discharge containing non-ferous metals ions using their extraction with oleic acid and trietanolamine mixture*). Tsvetnaya metallurgiya. 2001. N 5, p.32-38.
5. *Shivrin G.N., Golovitskaya T.A., Ilyushin S.A., Kolmanov A.A.* Problemy elektroliza medi i nikelya (*Problems of copper and nickel electrolysis*). Ryazan': NP «Golos gubernii», 2011, p.352.
6. *Reznik I.D, Sobol' S.I.* Kobal't (*Cobalt*). M.: Mashinostroenie, 1995. Pat 2, p.351-397.
7. *Khudyakov I.F., Klyain S.E., Ageev N.G.* Metallurgiya medi, nikelya, soputstvuyushchikh elementov i proektirovanie tsekhov (*Metallurgy of copper, nickel and related elements and shop design*). M.: Metallurgiya, 1993, p 432.
8. *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. Vol.72. N 11, p.1970-1975.

NICKEL ELECTROLYTE PURIFICATION FROM FERRUM (III) AND COPPER (II) IMPURITIES BY EXTRACTION USING A MIXTURE OF OLEIC ACID AND TRIETHANOLAMINE

L.A.VOROPANOVA, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, lidia_metall@mail.ru*
North Caucasian Institute Mining and Metallurgy Institute (*State Technological University*), *Vladikavkaz, Russia*
N.T.KISIEV, *acting shop floor foreman of the calcination shop, gagievaza@nk.nornik.ru*
«*MMK* «*Norilsk nickel*», *Norilsk, Russia*

The conditions of the selective and joint extraction of copper and ferrum impurities from a nickel electrolyte by extraction using a mixture of oleic acid and trietanolamine in kerosene were determined: extraction Fe (III) at $3 < pH \leq 4$, $1 \leq B:O \leq 4$ and $t = 40$ °C; extraction Cu (II) at $5 \leq pH \leq 6$, $1 < B:O \leq 4$ and $t = 40$ °C; joint extraction of copper and ferrum at pH = 5-6, $1 \leq B:O \leq 4$ and t = 40 °C. The process flow sheet of selective extraction of ferrum and copper from a nickel electrolyte by extraction using a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene is given.

Key words: extraction, oleic acid, trietanolamine, kerosene, water solution, copper, ferrum, cobalt, nickel.