УДК 669.273

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Л.А.ВОРОПАНОВА, *д-р техн. наук, профессор, lidia_metall@mail.ru*
Н.Б.КОКОЕВА, *аспирантка, lidia_metall@mail.ru*
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

Получены высокие показатели экстракции ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом при порционном введении экстрагента и минимальном времени контакта раствора и экстрагента. Порционное введение экстрагента повышает извлечение железа и сокращает расход экстрагента. Лучшие результаты экстракции получены из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурой t = 60 °С. Дана принципиальная технологическая схема селективного извлечения ионов железа из водных растворов их солей.

Ключевые слова: железо, трибутилфосфат, раствор, соляная кислота, поваренная соль, экстракция, стадия.

Растворы, полученные при выщелачивании бедного сырья, растворы кучного и подземного выщелачивания, сточные воды, шахтные и рудничные воды содержат соли железа и цветных металлов. Селективное извлечение ионов железа и цветных металлов из таких растворов осаждением затруднено. Ионы Fe (II) осаждаются гидролитически совместно с основными ионами цветных металлов. Ионы Fe (III) осаждаются в более кислой области, но вместе с ними также осаждаются ионы цветных металлов и органические примеси, так как ионы Fe (III) являются коагулянтами [3].

В последнее время хлоридная гидрометаллургия находит применение в процессах выщелачивания полиметаллических концентратов [5]. Использование соляной кислоты вследствие повышенной ее способности к комплексообразованию интересно в схемах, включающих сорбционно-экстракционную технологию разделения металлов [6].

С помощью соляно-кислого выщелачивания при 70 °С и кислотности 250-350 г/дм^3 HCl извлекается в раствор, наряду с другими металлами, железо. На первой стадии переработки раствора применяют неразбавленный трибутилфосфат (ТБФ) при соотношении органической О и водной В фаз 1:2. Железо извлекается на 99,9 % [6].

Исследована экстракция ионов железа и цинка трибутилфосфатом из индивидуальных растворов их солей [1, 2, 4, 6]. Установлено, что результаты экстракции ионов железа (III) и цинка (II) зависят от исходной концентрации металлов, кислотности, температуры, соотношения органической и водной 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 3 М раствора соляной кислоты при соотношении О:В = 1:4 и содержании в растворе, г/дм^3: 5,6 Fe (III) и 150 NaCl.

В данной работе исследована экстракция ионов железа ТБФ из водных растворов в зависимости от исходной концентрации железа, температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения О:В.

Экстракцию осуществляли из растворов объемом $V_{раст}$ = 0,1 дм^3 с концентрациями поваренной соли C^{NaCl} = 240 г/дм^3 NaCl и соляной кислоты C^{HCl} = 2 и 3 н, температурой 20 и 60 °С и различном соотношении объемов органической и водной фаз. Исходные растворы готовили растворением в дистиллированной воде кристаллогидратов соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

В качестве экстрагента использовали трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$. Результаты экстракции оценивали остаточной концентрацией металла в рафинате в процессе экстракции в данный момент времени, извлечением в процентах по массе от исходного количества металла, на каждой стадии экстракции концентрацией металла в экстракте, коэффициентом распределения $D = C_{орг} / C_{вод}$, где $C_{орг}$ и $C_{вод}$ – концентрации ионов в органической и водной фазах соответственно, г/дм^3.

Экстракцию проводили при постоянном перемешивании. Реэкстракцию осуществляли промывкой дистиллированной водой.

В табл.1 приведены результаты экстракции при использовании ТБФ объемом $V_{ТБФ} = 0{,}04$ дм^3, $t = 20$ °С, $C^{HCl} = 3$ н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, О:В = 2:5, время экстракции 10 мин.

В табл.2 даны результаты экстракции при порционном введении ТБФ при $t = 20$ °С, $C^{HCl} = 3$ н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3. Экстракцию осуществляли в пять стадий. На каждой стадии использовали ТБФ объемом $V_{ТБФ} = 0{,}02$ дм^3, О:В = 1:5, суммарное использование объема ТБФ составило $V_{ТБФ} = 0{,}1$ дм^3, ΣО:В = 1:1, время экстракции на каждой стадии 5 или 10 мин. Извлечение железа при бóльшем времени экстракции на каждой стадии убывает.

Таблица 1

Экстракция из растворов хлоридов железа. Время экстракции 10 мин, $t = 20$ °С, О:В = 2:5, $C^{HCl} = 3$н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, $V_{раст} = 0{,}1$ дм^3, $V_{ТБФ} = 0{,}04$ дм^3

Стадия	Время, мин	Концентрация, г/дм^3		Извлечение, % по массе от исходного	*D*
		рафинат	экстракт		
1	0	24	0	0	0
	10	3,5	51,25	85,42	14,64

Таблица 2

Экстракция из растворов хлоридов железа. Время экстракции на каждой стадии: 1-5 мин, 2-10 мин, $C^{HCl} = 3$н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, $V_{раст} = 0{,}1$ дм^3, ΣО:В = 1:1, на каждой стадии $V_{ТБФ} = 0{,}02$ дм^3, О:В = 1:5

Стадия	Концентрация, г/дм^3, на каждой стадии				Извлечение, % по массе от исходного		D на каждой стадии	
	рафинат		экстракт					
	1	2	1	2	1	2	1	2
0	24,00	24,00	0	0	0	0	0	0
1	11,75	12,00	61,25	60,00	51,04	50,00	5,21	5,00
2	1,75	2,25	50,00	48,75	92,71	90,63	28,57	21,67
3	0,50	1,00	6,25	6,25	97,92	95,83	12,50	6,25
4	0,50	0,75	0	1,25	97,92	96,88	–	1,67
5	0,50	0,50	0	1,25	97,92	97,92	–	2,50

Сравнение результатов экстракции в одну стадию в течение 10 мин с использованием $V_{ТБФ} = 0{,}04$ дм^3 (табл.1) и в две стадии (табл.2) по 5 мин (в сумме 10 мин) и по 10 мин (в сумме 20 мин) с использованием $V_{ТБФ} = 0{,}04$ дм^3 позволяет сделать следующие выводы:

1) порционное введение экстрагента по 5 мин увеличивает извлечение железа с 85,42 до 92,71 % по массе, а по 10 мин до 90,63 % по массе соответственно. Молярное соотношение в экстракте ТБФ:Fe = 3:1;

2) увеличение времени экстракции на каждой стадии от 5 до 10 мин снижает извлечение железа с 92,71 до 90,63 % по массе.

В табл.3 даны результаты порционного введения экстрагента при $t = 20$ и 60 °С и времени экстракции на каждой стадии 10 мин из растворов с концентрациями: $C^{HCl} = 2$ н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, $C_{исх} = 23$ и 47,25 г/дм^3 Fe, а также $C^{HCl} = 3$ н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, $C_{исх} = 24$ и 50 г/дм^3 Fe, на каждой стадии О:В = 1:5, всего ΣО:В = 1:1.

Таблица 3

Экстракция из растворов хлоридов железа при порционном введении экстрагента (C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3, на каждой стадии $V_{ТБФ}$ = 0,02 дм^3, О:В = 1:5, всего ΣО:В = 1:1)

Стадия	Время, мин	Концентрация, г/дм^3, на каждой стадии				Извлечение, % по массе от исходного		*D* на каждой стадии	
		рафинат		экстракт					
		20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
				C^{HCl} = 2н					
0	0	23,00	23,00	0	0	0	0	0	0
1	10	12,00	11,75	55,00	56,25	47,83	48,91	4,58	4,78
2	10	4,00	3,00	40,00	43,75	82,61	86,96	10,00	14,58
3	10	1,25	0,75	13,75	11,25	94,57	96,74	11,00	15,00
4	10	0,75	0,75	2,50	0	96,74	96,74	3,33	–
5	10	0,75	0,50	0	1,25	96,74	97,83	–	2,50
				C^{HCl} = 3н					
0	0	24,00	24,00	0	0	0	0	0	0
1	10	12,00	10,00	60,00	50,00	58,33	48,91	5,00	7,00
2	10	2,25	2,00	48,75	90,63	91,67	86,96	21,67	20,00
3	10	1,00	1,00	6,25	95,83	95,83	96,74	6,25	5,00
4	10	0,75	0,75	1,25	96,88	96,88	96,74	1,67	1,67
5	10	0,50	0,50	1,25	97,92	97,92	97,83	2,50	2,50
				C^{HCl} = 2н					
0	0	47,25	47,25	0	0	0	0	0	0
1	10	35,50	35,75	58,75	57,50	24,87	24,34	1,65	1,61
2	10	26,25	24,75	46,25	55,00	44,44	47,62	1,76	2,22
3	10	17,25	15,25	45,00	47,50	63,49	67,72	2,61	3,11
4	10	10,00	6,00	36,25	46,25	78,84	87,30	3,63	7,71
5	10	5,50	2,50	22,50	17,50	88,36	94,71	4,09	7,00
				C^{HCl} = 3н					
0	0	50,00	50,00	0	0	0	0	0	0
1	10	37,25	36,75	63,75	66,25	25,50	26,50	1,71	1,80
2	10	25,50	25,00	58,75	58,75	49,00	50,00	2,30	2,35
3	10	16,25	13,50	46,25	57,50	67,50	73,00	2,85	4,26
4	10	8,50	3,75	38,75	48,75	83,00	92,50	4,56	13,00
5	10	2,50	2,25	30,00	7,50	95,00	95,50	12,00	3,33

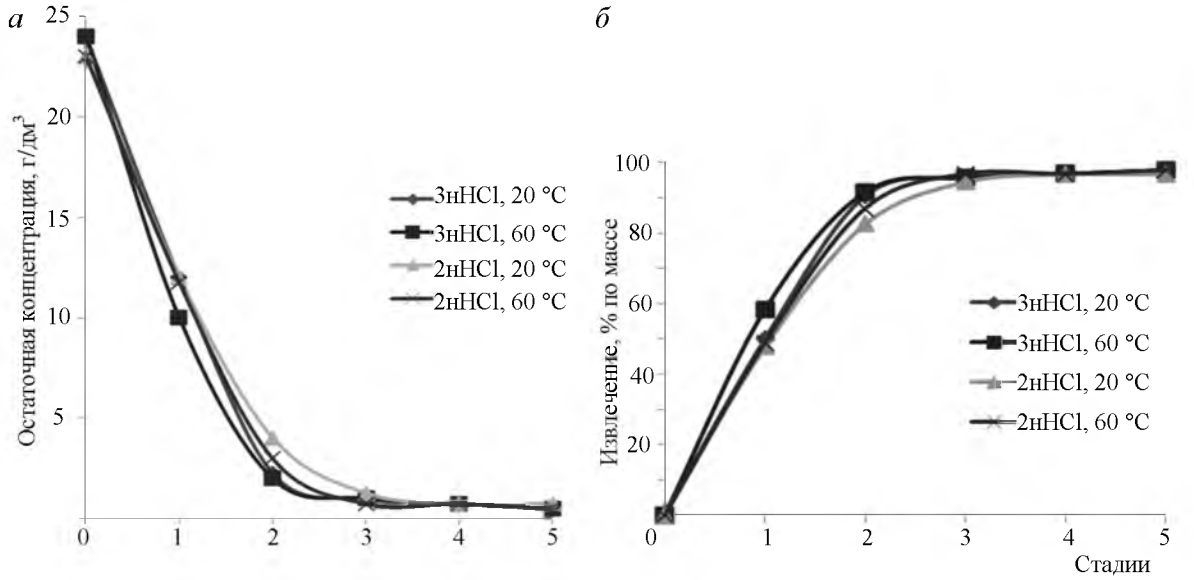


Рис.1. Результаты постадийной экстракции ионов железа (III) при *t* = 20 и 60 °С и времени экстракции на каждой стадии 10 мин (растворы с концентрациями C^{HCl} = 2н, $C_{исх}$ = 23 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3н, $C_{исх}$ = 24 г/дм^3 Fe); по данным табл.3: *а* – зависимость остаточной концентрации железа от числа стадий экстракции; *б* – зависимость извлечения железа от числа стадий экстракции

Таблица 4

Экстракция из растворов хлоридов железа при разовом введении экстрагента (C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3, $V_{ТБФ}$ = 0,1 дм^3, О:В = 1:1)

Время, мин	Концентрация, г/дм^3				Извлечение, % по массе от исходного		D	
	рафинат		экстракт					
	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
				C^{HCl} = 2н				
0	47,25	47,25	0	0	0	0	0	0
10	11,25	10,75	36,00	36,50	76,19	77,25	3,20	3,40
20	11,25	10,75	36,00	36,50	76,19	77,25	3,20	3,40
30	11,25	10,50	36,00	36,75	76,19	77,78	3,20	3,50
40	11,00	10,50	36,25	36,75	76,72	77,78	3,30	3,50
50	11,00	10,50	36,25	36,75	76,72	77,78	3,30	3,50
				C^{HCl} = 3н				
0	50,00	50,00	0	0	0	0	0	0
10	11,00	9,25	39,00	40,75	78,00	81,50	3,55	4,41
20	10,00	9,25	40,00	40,75	80,00	81,50	4,00	4,41
30	10,00	9,25	40,00	40,75	80,00	81,50	4,00	4,41
40	9,50	8,75	40,50	41,25	81,00	82,50	4,26	4,71
50	9,50	8,75	40,50	41,75	81,00	82,50	4,26	4,71

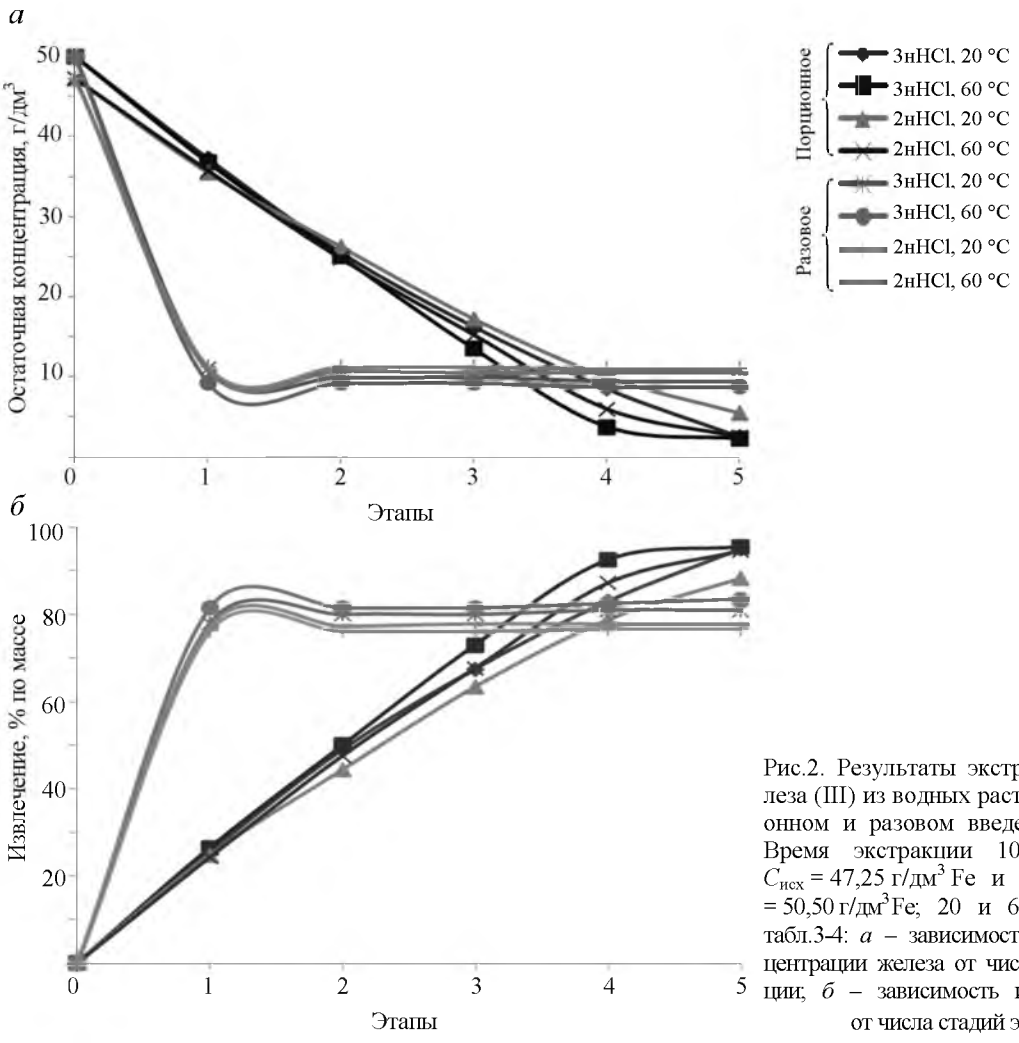


Рис.2. Результаты экстракции ионов железа (III) из водных растворов при порционном и разовом введении экстрагента. Время экстракции 10 мин (C^{HCl} = 2 н, $C_{исх}$ = 47,25 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3н и $C_{исх}$ = = 50,50 г/дм^{3}Fe; 20 и 60 °С); по данным табл.3-4: *а* – зависимость остаточной концентрации железа от числа стадий экстракции; *б* – зависимость извлечения железа от числа стадий экстракции

На рис.1 даны результаты постадийной экстракции при t = 20 и 60 °С и времени экстракции на каждой стадии 10 мин из растворов с концентрацией: C^{HCl} = 2 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 23 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 24 г/дм^3 Fe.

Из данных табл.3 и рис.1 можно сделать следующие выводы:

1. Разница в результатах экстракции для растворов с концентрацией C^{HCl} = 2 н и 3 н невелика, однако худшие результаты извлечения получены из растворов с концентрацией 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 20 °С, лучшие – из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С.

2. Извлечение железа 96,74 % осуществляется из растворов с концентрацией 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С с исходной концентрацией 23 г/дм^3 Fe на 3-й стадии: О:В = 3:5, ТБФ:Fe = 3,6:1.

3. Извлечение железа 95,83 % осуществляется из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 20-60 °С с исходной концентрацией 24 г/дм^3 Fe на 3-й стадии: О:В = 3:5, ТБФ:Fe = 2,9:1.

4. Кинетический порядок реакции в растворах с концентрацией 2н HCl равен единице, а с концентрацией 3н HCl – двум.

Сравнение результатов (табл.3) порционного введения экстрагента при t = 20 и 60 °С и времени экстракции на каждой стадии 10 мин из растворов с концентрациями: C^{HCl} = 2 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 47,25 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 50 г/дм^3 Fe, на каждой стадии О:В = 1:5, всего ΣО:В = 1:1, показало следующее:

1. Разница в результатах экстракции для растворов с концентрацией C^{HCl} = 2 н и 3 н невелика, однако худшие результаты извлечения получены из растворов с концентрацией 2 н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 20 °С, лучшие – из растворов с концентрацией 3 н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С.

2. Извлечение железа 94,71 % осуществляется из растворов с концентрацией 2 н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С с исходной концентрацией 47,25 г/дм^3 Fe на 5-й стадии: О:В = 1:1, ТБФ:Fe = 3,5:1.

3. Извлечение железа 95,5 % осуществляется из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С с исходной концентрацией 50 г/дм^3 Fe на 5-й стадии: О:В = 1:1, ТБФ:Fe = 3:1.

4. Кинетический порядок реакции равен нулю.

Анализ результатов разовой экстракции (табл.4) при t = 20 и 60 °С из растворов с концентрациями: C^{HCl} = 2 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 47,25 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 50 г/дм^3 Fe, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3, $V_{ТБФ}$ = 0,1 дм^3, О:В = 1:1, показал следующее:

1. При разовом введении экстрагента экстракция завершается за 10 мин.

2. Худшие результаты извлечения получены из растворов с концентрацией 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 20 °С, лучшие – из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С.

3. Извлечение железа 77,78 % осуществляется из растворов с концентрацией 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С с исходной концентрацией 47,25 г/дм^3 Fe за 30 мин и О:В = 1:1, ТБФ:Fe = 5,6:1.

4. Извлечение железа 82,50 % осуществляется из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С с исходной концентрацией 50 г/дм^3 Fe за 40 мин и О:В = 1:1, ТБФ:Fe = 5:1.

Анализ результатов экстракции при разовом и порционном введении экстрагента (рис.2, табл.3, 4) для растворов с концентрациями: C^{HCl} = 2 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $C_{исх}$ = 47,25 г/дм^3 Fe и C^{HCl} = 3 н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3 и $C_{исх}$ = 50,50 г/дм^3 Fe при температурах 20 и 60 °С показал следующее:

1. Порционное введение ТБФ при минимальном времени контакта раствора и экстрагента позволяет практически полностью извлечь железо в первых порциях экстрагента.



Рис.3. Принципиальная технологическая схема селективного извлечения ионов железа из водных растворов их солей

2. Порционное введение экстрагента повышает извлечение железа в 1,14-1,22 раза.

3. Порционное введение экстрагента сокращает расход экстрагента: для получения одинакового результата экстракции при постадийном введении экстрагента (время 40 мин) требуется О:В = 4:5, а при разовом введении экстрагента (время 10 мин) О:В = 1:1.

4. При регенерации каждой порции экстрагента можно сократить расход экстрагента в 5 раз.

Принципиальная технологическая схема извлечения ионов железа из водных растворов их солей приведена на рис.3.

Таким образом, лучшие результаты экстракции получены при порционном введении экстрагента из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурой t = 60 °С при минимальном времени контакта раствора и экстрагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барвинюк Н.Г.* Экстракция ионов цинка из водных растворов трибутилфосфатом / Н.Г.Барвинюк, Л.А.Воропанова, З.А.Суладзе // Металлургия цветных металлов, проблемы и перспективы: Сб. тезисов докладов Междунар. науч.-практ. конференции. М., 2009. С.214-215.

2. *Барвинюк Н.Г.*Экстракционное извлечение ионов железа и цинка при переработке твердых и жидких отходов / Н.Г.Барвинюк, Л.А.Воропанова, З.А.Суладзе // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Тезисы докладов IX Междунар. конф. Котону. Бенин. 13-19 сентября 2010 г. С. 404-406.

3. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Металлургия, 1993. С.303-307.

4. *Воропанова Л.А.* Исследования и разработка технологий переработки отходов предприятий цветной металлургии. Владикавказ: Изд-во «Мавр», 2013. С.240-243.

5. *Набойченко С.С.* Процессы и аппараты цветной металлургии / С.С.Набойченко, Н.Г.Агеев, А.П.Дорошкевич и др. УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2005. 700 с.

6. *Резник И.Д.* Кобальт / И.Д.Резник, С.И.Соболь, В.М.Худяков. М.: Машиностроение, 1995. Т.2. С.91-93.

REFERENCES

1. *Barvinjuk N.G., Voropanova L.A., Suladze Z.A.* Jekstrakcija ionov cinka iz vodnyh rastvorov tributilfosfatom (*Extraction of zinc ions from aqueous solutions by tributyl phosphate*). Metallurgija cvetnyh metallov, problemy i perspektivy: Sb. tezisov dokladov Mezhdunar. nauch.-prakt. konferencii. Moscow, 2009, p.214-215.

2. *Barvinjuk N.G., Voropanova L.A., Suladze Z.A.* Jekstrakcionnoe izvlechenie ionov zheleza i cinka pri pererabotke tverdyh i zhidkih othodov (*Extraction of iron and zinc ions when processing solid and liquid waste*). Resursovosproizvodjashhie, maloothodnye i prirodoohrannye tehnologii osvoenija nedr: Tezisy dokladov IX Mezhdunar. konf. Kotonu. Benin. 13-19 sentjabrja 2010, p.404-406.

3. *Vol'dman G.M., Zelikman A.N.* Teorija gidrometallurgicheskih processov (*Theory of hydrometallurgical processes*). Moscow: Metallurgija, 1993, p.303-307.

4. *Voropanova L.A.* Issledovanija i razrabotka tehnologij pererabotki othodov predprijatij cvetnoj metallurgii (*Research and development of technologies of waste treatment from enterprises of*). Vladikavkaz: Izd-vo «Mavr», 2013, p.240-243.

5. *Nabojchenko S.S., Ageev N.G., Doroshkevich A.P.et al.* Processy i apparaty cvetnoj metallurgii (*on-ferrous metallurgy*). UGTU-UPI. Ekaterinburg, 2005, p.700.

6. *Reznik I.D., Sobol' S.I., Hudjakov V.M.* Kobal't (*Cobalt*). Moscow: Mashinostroenie, 1995. Vol.2, p.91-93.

EXTRACTION OF IRON (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH TRIBUTYL PHOSPHATE

L.A.VOROPANOVA, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, lidia_metall@mail.ru*
N.B.KOKOEVA, *Postgraduate student, lidia_metall@mail.ru*
North Caucasian Institute Mining and Metallurgy Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

High rates of iron (III) ion extraction from aqueous solutions with tributyl phosphate by sequential injection of the extractant and minimal contact time of the solution and the extractant were obtained. The sequential injection of the extractant increases iron extraction and reduces the amount of the extractant used. The best extraction results were obtained from the solutions with concentration 3N HCl, 240 g/dm^3 NaCl and temperature t = 60 °C. The flow sheet of the selective iron ions extraction from the aqueous solutions is presented.

Key words: iron, tributyl phosphate, solution, hydrochloric acid, sodium chloride, extraction, stage.