

УДК 66.661

Исследование процесса трехфазной экстракции в системах с Суапех 301 при извлечении никеля

М. Н. ЛЕСКИВ, В. И. КУЗЬМИН, С. Н. КАЛЯКИН

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск 660036 (Россия)**E-mail: leskivmv@inbox.ru*

(Поступила 16.03.12; после доработки 06.04.12)

Аннотация

Изучено фазообразование в системах “Суапех 301 (бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота) – органический растворитель (толуол, октан) – гидроксид натрия – вода – триоктиламин”. Показано, что при переводе Суапех 301 в солевую форму (трехфазная экстракция) достигается разделение органического раствора экстрагента на фазы растворителя и катионообменного экстрагента. Натриевая соль Суапех 301 практически полностью переходит в новый водно-мицеллярный раствор. Определены условия эффективного разделения компонентов органической фазы и выделения концентрированного Суапех 301. Исследовано влияние добавок триоктиламина на извлечение никеля в системах с Суапех 301. Предложена схема извлечения никеля с применением трехфазной экстракции, когда никель извлекают концентрированным раствором Суапех 301 из кислых растворов выщелачивания руд, экстракт смешивают с органическим раствором амина и реэкстрагируют раствором серной кислоты, а органическую фазу разделяют на исходные компоненты обработкой ее растворами гидроксида натрия.

Ключевые слова: Суапех 301, никель, трехфазная экстракция, бинарная экстракция, концентрирование экстрагента

ВВЕДЕНИЕ

Для переработки технологических растворов кислотного выщелачивания руд и концентратов широко используется экстракция металлов органическими кислотами или их солями. Однако извлечение металлов из растворов с высокой кислотностью, как правило, предполагает использование концентрированных катионообменных экстрагентов, что чрезвычайно затрудняет реэкстракцию металла и делает невозможным получение концентрированных реэкстрактов. Пример такой проблемы – извлечение никеля и кобальта из растворов серноокислотного выщелачивания окисленных никелевых руд. Для ее решения предложено использовать катионообменную экстракцию никеля бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Суапех 301) (про-

цесс Горо) [1, 2]. Реэкстракция никеля осуществляется при использовании концентрированных растворов соляной кислоты (~6 моль/л), что существенно осложняет дальнейшую схему получения металлического никеля. Этот процесс применяется для катионообменного извлечения металла, когда на стадии экстракции равновесие реакции экстракции
$$\text{Ni}^{2+}(\text{в}) + 2\text{HA}(\text{орг}) \leftrightarrow 2\text{H}^+(\text{в}) + \text{NiA}_2(\text{орг}) \quad (1)$$
 сдвигают вправо за счет низкой концентрации кислоты, а на стадии реэкстракции – влево, за счет ее повышения. В уравнении (1) (в) и (орг) означают принадлежность компонента к водной или органической фазам соответственно.

Управление процессом на стадиях экстракции и реэкстракции металла в этом случае осуществляется путем простого изменения состава водных растворов (кислотности). Ана-

лиз непрерывных процессов экстракции – реэкстракции показывает, что более эффективное решение проблемы такого рода предполагает использование для управления процессом изменения состава органической фазы. Например, используя концентрированный раствор органической кислоты при извлечении металлов и разбавленную органическую фазу – на стадии реэкстракции. Изменять состав органической фазы можно путем перевода ее катионообменной составляющей в малорастворимую в органическом разбавителе форму.

Образование третьей фазы нередко наблюдается при жидкостной экстракции и может быть обусловлено не только низкой растворимостью продуктов экстракции в органическом растворителе, но и формированием устойчивых водно-органических мицеллярных растворов, как, например, в случае солей щелочных металлов с органическими кислотами. Формирование третьей фазы в жидкостной экстракции достаточно хорошо изучено. Это явление всегда считалось нежелательным и осложняющим процесс (проблемы расслаивания фаз и затруднение массопереноса в экстракторах). Сейчас все большее внимание исследователей уделяется применению трехфазной экстракции (ТФЭ) для очистки экстрагентов, изготовления ультратонких порошков, в аналитической химии [3–5].

Возможность разделения органической фазы на составные компоненты (фазы экстрагента и разбавителя) позволяет разрабатывать принципиально новые непрерывные экстракционные процессы извлечения металлов из сильноокислых растворов с получением концентрированных продуктов. При этом эффективность процессов извлечения и концентрирования может повышаться не только за счет изменения концентрации катионообменного экстрагента в органической фазе на различных стадиях непрерывного процесса, но и за счет смены типа экстракционного процесса, когда на стадии экстракции используется катионообменный экстрагент, а на стадии реэкстракции – бинарный. На заключительной стадии органический раствор бинарного экстрагента (соль органической кислоты и амина в разбавителе) вновь разделяют с использованием трехфазной экстракции обра-

боткой органической фазы водными растворами гидроксида натрия.

В настоящей работе показана возможность разделения органических растворов на основе бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суанех 301) и органического разбавителя (толуол, октан), а также более сложных систем с добавками триоктиламина, на исходные составляющие в процессе ТФЭ и использования этого явления для качественного и количественного изменения состава органической фазы в непрерывном экстракционном процессе катионообменного извлечения металлов из кислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации “х. ч.” и “ос. ч.”. В качестве компонентов органической фазы использовали октан, толуол, триоктиламин квалификации “х. ч.” и Суанех 301 технический, содержащий до 20 % различного рода примесей.

Разделение раствора экстрагента на компоненты проводили контактированием органической фазы с водными растворами гидроксида натрия в калиброванных пробирках с делениями при различных составах растворов и соотношениях фаз. Продолжительность контакта фаз составляла 3–5 мин. Объем каждой фазы оценивали после центрифугирования эмульсии. Для определения концентрации Суанех 301 в виде натриевой соли в октане или толуоле органическую фазу обрабатывали раствором 1 М HCl, затем оценивали содержание катионов натрия в водной фазе атомно-абсорбционным методом. Общее содержание Суанех 301 (в кислотной и солевой формах), а также концентрацию Суанех 301 в водных и водно-органических мицеллярных растворах определяли йодометрически. Для выделения Суанех 301 из водно-органического мицеллярного раствора его разрушали добавлением стехиометрических количеств минеральных кислот (1–2 М HCl). По степени концентрирования катионообменного экстрагента оценивали переход в водно-органический мицеллярный раствор органических растворителей (октана, толуола).

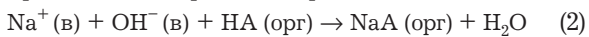
Экстракцию никеля проводили при температурах 20–60 °С, различных значениях рН водной фазы и составах растворов органического экстрагента. Концентрацию никеля в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для разделения компонентов органической фазы использована низкая растворимость в неполярных разбавителях (толуол, октан и др.) натриевой соли Суапех 301, которая образуется при контакте раствора экстрагента с водными растворами гидроксида натрия. Натриевая соль выделяется в составе отдельных фаз, как жидких, так и твердых, что определяется условиями обработки экстрагента.

Условия разделения компонентов органической фазы исследованы для систем: “органическая кислота (Суапех 301) – растворитель (толуол или октан) – NaOH – вода”, “органическая кислота – триоктиламин (R₃N) – растворитель (толуол или октан) – NaOH – вода”.

К важнейшим факторам, влияющим на процесс, относятся исходные концентрации органической кислоты и щелочи, а также соотношение этих компонентов. При взаимодействии растворов исследуемой органической кислоты с растворами гидроксида натрия при различных соотношениях количеств веществ протекает гетерогенная реакция:



Поскольку Суапех 301 является достаточно сильной кислотой (рK_а ~ 2.6), то реакция (2) протекает практически количественно и при добавлении гидроксида натрия в количестве, близком к стехиометрическому; величина рН водно-мицеллярного раствора близка к нейтральной.

В системах с Суапех 301 кислотная (НА) и солевая (NaA) формы экстрагента ведут себя независимо: НА остается в фазе органического разбавителя, а NaA образует новую фазу – как правило, водно-органический мицеллярный раствор, содержащий основное количество катионообменного экстрагента (рис. 1). При полном переводе экстрагента в солевую форму его содержание в фазе разбавителя варьирует от 10⁻³ до 10⁻⁴ моль/л.

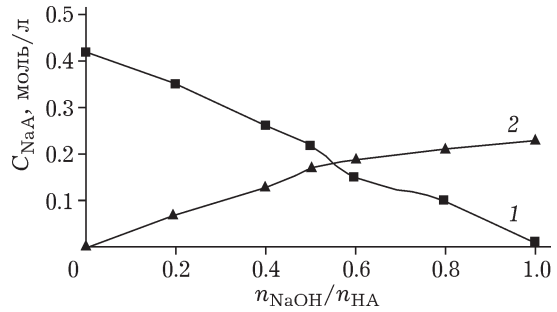


Рис. 1. Зависимость концентрации Суапех 301 в органической (1) и водно-мицеллярной (2) фазах от молярного соотношения $n_{(NaOH)}/n_{(HA)}$.

Вторая фаза, содержащая натриевую соль Суапех 301, представляет собой типичный мицеллярный раствор типа “масло в воде” и опалесцирует. Мицеллы при подкислении разрушаются с образованием исходного экстрагента – Суапех 301 в H⁺-форме – и водно-солевого раствора. Концентрация экстрагента, выделенного из водно-мицеллярного раствора, составляет 1.6–2 моль/л (содержание экстрагента в органическом растворе 60–80 %). Это свидетельствует о частичной сольubilизации растворителя (толуола, октана) мицеллами натриевой соли, в том числе триоктиламина.

Таким образом, по концентрации Суапех 301 в конечном продукте можно судить о сольubilизационной емкости мицелл в различных условиях. Например, на рис. 2 приведена зависимость концентрации Суапех 301, выделенного из мицеллярного раствора, от концентрации натриевой соли Суапех 301 в водно-мицеллярном растворе. Мицеллярные растворы получены путем контактирования стехиометрических количеств НА с NaOH при равном отношении объемов водной и органи-

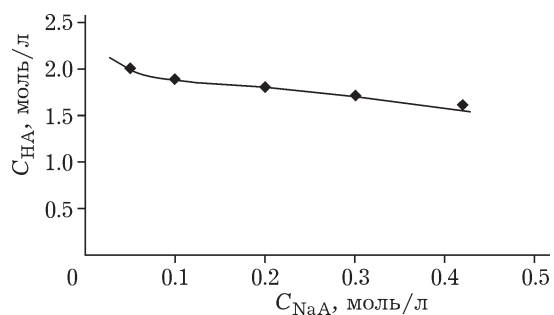


Рис. 2. Влияние концентрации NaA в водно-мицеллярном растворе на содержание Суапех 301 в продукте, выделенном из подкисленного раствора.

ческой фаз, но при различных концентрациях Суапех 301 в исходном органическом растворе (от 0.05 до 0.5 моль/л). Видно, что с уменьшением концентрации NaA в полученном таким путем водно-мицеллярном растворе сольubilизационная емкость мицелл снижается, а это приводит к выделению из раствора более концентрированных растворов Суапех 301. При этом степень концентрирования экстрагента в 10–50 раз превышает исходную концентрацию и возрастает при использовании более разбавленных растворов.

Вместе с тем сольubilизационная емкость незначительна и слабо зависит от общей концентрации натриевой соли. Некоторый рост ее с увеличением общей концентрации NaA в растворе можно связать с укрупнением сферических мицелл в предположении, что нейтральные молекулы растворителя сосредоточены в объеме мицеллы, а NaA – на ее поверхности.

Дальнейшее повышение концентрации натриевой соли в растворе приводит к качественному изменению структуры водно-мицеллярного раствора и образованию гелеобразного осадка.

Образование гелей наблюдается при концентрации NaA в водно-мицеллярном растворе свыше 4.0 моль/л.

Введение в раствор солей электролитов, в том числе избытка гидроксида натрия (рис. 3), сопровождается частичным обезвоживанием водно-мицеллярного раствора и формированием новой фазы водного раствора электролита, не содержащего экстрагент (мицеллы). Соответственно, содержание натриевой соли Суапех 301 в водно-мицеллярном растворе возрастает. Однако при дальнейшем росте концентрации электролита (NaOH) в растворе наблюдается скачкообразный переход

системы в другое состояние, NaA переходит в органическую фазу с образованием мицеллярного раствора типа “вода в масле”. При этом система становится двухфазной. Это отражается на зависимости концентрации натриевой соли Суапех 301 в фазах (см. рис. 3).

Изменение природы растворителя (замена толуола на октан) незначительно влияет на процесс. При переходе к трехкомпонентному органическому раствору – системам “органическая кислота – растворитель – триоктиламин” – обработка органической фазы водными растворами гидроксида натрия приводит к разделению раствора экстрагента на фазы натриевой соли Суапех 301 и органического раствора третичного амина. При этом триоктиламин ведет себя как неполярный органический разбавитель и в незначительной степени сольubilизируется мицеллами.

Небольшое количество амина остается в органическом растворе экстрагента, в связи с чем нами проведена оценка влияния этой примеси на процесс катионообменной экстракции никеля и, прежде всего, на скорость его экстракции. При комнатной температуре экстракция никеля протекает с невысокой скоростью, в этой связи по процессу Горо [1] экстракцию рекомендуется проводить при 60 °С. Получены зависимости степени экстракции никеля (из раствора NiSO₄) раствором Суапех 301 и его смесями с триоктиламином. Установлено, что добавка третичного амина в систему (до 25 % от количества HA) не ухудшает кинетических показателей процесса. При 60 °С количественное извлечение металла в этих системах достигается менее чем за 2 мин.

Изучено влияние триоктиламина на распределение никеля в системе Суапех 301 в

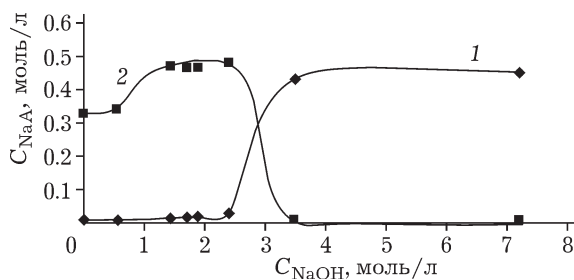


Рис. 3. Влияние избыточной концентрации NaOH на распределение натриевой соли Суапех 301 между водной (1) и органической (2) фазами ($C_{\text{NaA}} = 0.5$ моль/л).

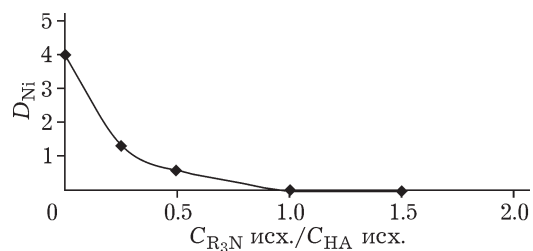


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения никеля (D_{Ni}) от соотношения $C_{\text{R}_3\text{N}} \text{ исх.} / C_{\text{HA}} \text{ исх.}$ в системе. $C_{\text{HA}} \text{ исх.} = 0.35$ моль/л.

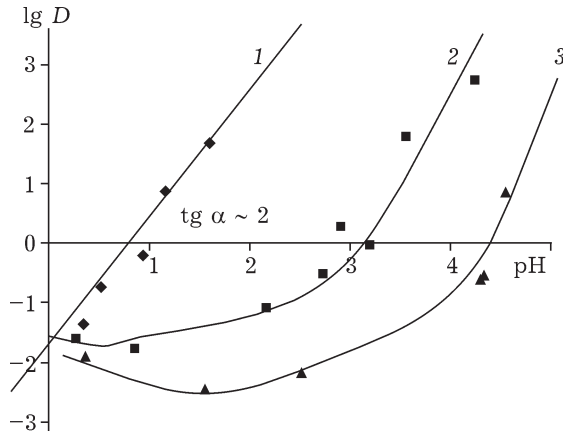


Рис. 5. Зависимость $\lg D_{Ni}$ от pH раствора при экстракции растворами: 1 - Суапех 301, $C_{HA} = 0.4$ моль/л; 2 - Суапех 301 + R_3N , $C_{R_3N \cdot HA} = 0.33$ моль/л; 3 - Суапех 301 + R_3N , $C_{R_3N \cdot HA} = 0.41$ М, $C_{R_3N} = 0.06$ моль/л.

равновесных условиях. Как и ожидалось, добавки амина и переход к экстракции солями органической кислоты и органического основания – бинарными экстрагентами [6] – приводят к существенному уменьшению коэффициента распределения никеля за счет снижения концентрации свободного катионообменного экстрагента (рис. 4). При стехиометрическом содержании триоктиламина в системе (ТОА : НА = 1 : 1, исходное содержание кислотной формы равно 0.35 моль/л) или больше стехиометрического коэффициент распределения снижается на 2–3 порядка и составляет около 10^{-2} – 10^{-3} .

При этом характер процесса экстракции изменяется с катионообменного на бинарный

(в органическую фазу вместе с катионом извлекается и анион).

Это отражается на зависимости извлечения металлов от pH растворов (рис. 5). Кривая 1 показывает зависимость $\lg D_{Ni}$ от pH для кислоты Суапех 301 (в разбавителе). Значение тангенса угла наклона данной кривой близко к 2, что соответствует заряду металла при катионообменной экстракции. Кривая 2 характеризует зависимость $\lg D_{Ni}$ от pH в системе с $R_3N \cdot HA$. При pH 0.5–2 наблюдаются низкие коэффициенты распределения никеля. При этом на извлечение Ni слабо влияет величина pH раствора, поскольку катионообменный характер извлечения изменяется на бинарный (извлечение соли сульфата или бисульфата никеля). При увеличении содержания триоктиламина (вплоть до 1.5-кратного избытка амина от количества экстрагента, $C_{R_3N \cdot HA} = 0.41$ моль/л, $C_{R_3N} = 0.06$ моль/л) в системе область реэкстракции увеличивается до значения pH ~ 4 (кривая 3): величина D_{Ni} изменяется на 5–6 порядков. В сильно кислой среде (pH ~ 0) кривые зависимости сближаются, поскольку амины связываются минеральной кислотой (в данном случае, серной), и никель экстрагируется по катионообменному механизму. В области pH > 3–4 снова проявляется катионообменный характер экстракции, что отражается на зависимости $\lg D_{Ni}$ от величины pH раствора.

Проанализирована возможность использования процесса ТФЭ и использования систем на основе Суапех 301 и триоктиламина

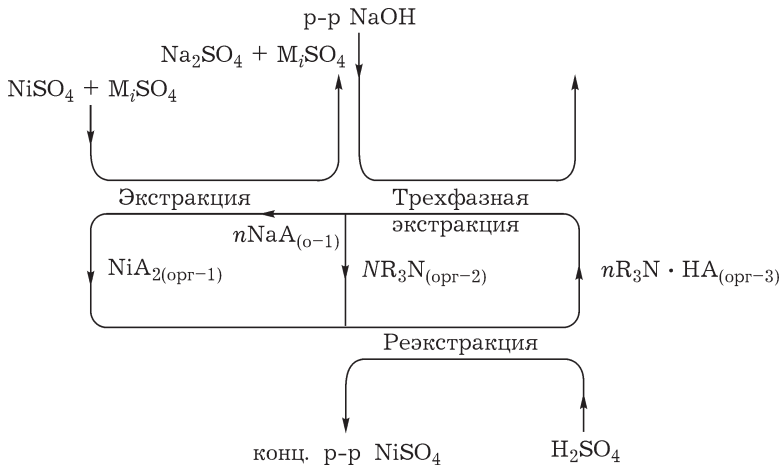
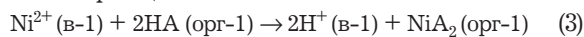


Рис. 6. Схема потоков растворов при экстракции никеля раствором Суапех 301 с использованием процесса трехфазной экстракции.

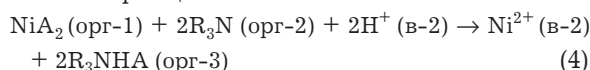
в органическом разбавителе для извлечения никеля из сернокислотных растворов выщелачивания с получением концентрированных реэкстрактов. Общая схема потоков этого процесса приведена на рис. 6. На первой стадии никель экстрагируют концентрированным раствором Суанех 301 (или его натриевой солью), поступающим со стадии ТФЭ. При экстракции металла из сернокислых растворов (рН 1–2, содержание никеля 2 г/л) раствором Суанех 301 с концентрацией 1.6 моль/л за 1–2 ступени достигается извлечение никеля более чем на 98 % с получением экстрактов, содержащих до 20 г/л никеля. На следующей стадии экстракт никеля смешивают с фазой органического растворителя, содержащего амин, который также поступает со стадии ТФЭ. Реэкстракцию никеля проводят раствором серной кислоты. Показано, что на этой стадии при стехиометрической подаче серной кислоты достигается полная реэкстракция никеля с получением раствора, содержащего до 60 г/л никеля.

В этом непрерывном экстракционном процессе никель извлекается и концентрируется в результате ряда гетерогенных межфазных химических превращений:

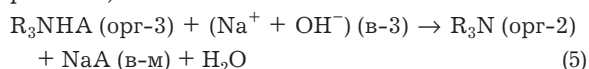
1. Экстракция:



2. Реэкстракция:



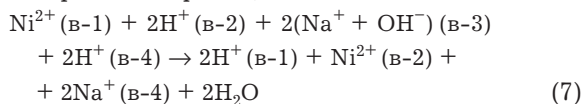
3. Трехфазная экстракция (регенерация экстрагента):



В уравнениях (3)–(6) индексы (в-1)–(в-4), (орг-1)–(орг-3), (в-м) означают принадлежность к водным, органическим и водно-мицеллярным фазам соответственно на различных стадиях процесса.

В целом, в непрерывных экстракционных процессах “экстракция – реэкстракция” основные изменения в системе происходят в водной фазе исходного технологического и реэкстрагирующего растворов. При установлении стационарного режима в системе органическая фаза в цикле не претерпевает изменений и по сути служит селективным переносчиком извлекаемого элемента, а реально реагируют друг с другом компоненты вод-

ных фаз (в-1), (в-2), (в-3), (в-4) по сложной гетерогенной реакции:



Термодинамика этого процесса может быть рассчитана как для обычной гетерогенной реакции [7, 8].

Из обобщенной реакции (7) видно, что глубокое извлечение и высокая степень концентрирования никеля в этом процессе фактически достигаются за счет энергии реакции нейтрализации щелочи кислотой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено фазообразование в системах “Суанех 301 (бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота) – органический растворитель (толуол, октан) – гидроксид натрия – вода – триоктиламин”. Показано, что при переводе Суанех 301 в натриевую соль (трехфазная экстракция) достигается разделение органического раствора экстрагента на фазы растворителя и органической кислоты. Натриевая соль Суанех 301 практически полностью переходит в новый водно-органический раствор в виде мицелл. Мицеллы частично солюбилизируют органический растворитель. При подкислении из раствора выделяется раствор 1.6–2 М Суанех 301. Наличие в продукте органического растворителя свидетельствует о частичной солюбилизации растворителя в мицеллах. Солюбилизационная емкость несколько возрастает с ростом концентрации натриевой соли экстрагента в мицеллярном растворе, что, по-видимому, свидетельствует об укрупнении сферических мицелл. Введение в водную фазу избытка электролита (NaOH) приводит к образованию трех фаз, а при концентрации более 4 моль/л – к переходу натриевой соли Суанех 301 в фазу органического растворителя с образованием мицеллярного раствора “вода в масле”.

Исследовано влияние добавок триоктиламина на извлечение никеля в системах с Суанех 301. Предложена схема извлечения никеля с применением трехфазной экстракции, когда никель извлекают концентрированным раство-

ром Суанех 301 из кислых растворов выщелачивания руд, экстракт смешивают с органическим раствором амина и реэкстрагируют раствором серной кислоты, а органическую фазу разделяют на исходные компоненты обработкой ее растворами гидроксида натрия. Данный процесс позволяет извлекать никель с высокими коэффициентами распределения и получать концентрированные реэкстракты сульфата никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Jakovlevic B., Bourget C., Nuccarone D. // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 75. P. 25–36.
- 2 Пат. 2359048 С1 РФ, 2007.
- 3 Wuping Liao, Qingkun Shang, Guihong Yu, Deqian Li // Talanta. 2002. Vol. 57. P. 1085–1092.
- 4 Денисов Ю. П., Калинина Л. Б., Халонин А. С. // Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, № 1. С. 47–50.
- 5 Живописцев В. П., Мочалов К. И., Петров Б. И., Яковлева Т. П. // Химия процессов экстракции. М.: Химия, 1972.
- 6 Кузьмин В. И., Холькин А. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1989. Вып. 2. С. 3–8.
- 7 Кузьмин В. И. // Химия и технология экстракции: материалы 12-й Рос. конф. по экстракции и 5-й школы-семинара по экстракции. М.: Изд-во РХТУ, 2001. Т. 1. С. 65–77.
- 8 Кузьмин В. И., Пашков Г. Л., Кузьмина В. Н., Гудкова Н. В., Кузьмин Д. В., Распутин С. Н. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 3. С. 321–329.