

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

© А. Г. Касиков, А. Ю. Соколов, Е. А. Щелокова, И. В. Глуховская

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН,
184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 29а
E-mail: cobaltag@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 февраля 2019 г.

После доработки 22 апреля 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Изучено экстракционное извлечение железа(III) из хлоридных никелевых растворов высокомолекулярными алифатическими кетонами. Установлено, что с повышением концентрации хлорид-иона в растворе возрастает экстракция Fe(III). Для раствора соляной кислоты максимальная степень извлечения наблюдается при концентрации HCl ≥ 6 моль·дм⁻³ и составляет 99%, для раствора хлорида никеля наибольшее извлечение достигается при концентрации Cl⁻ ≥ 8 моль·дм⁻³ и составляет 95%. Показана высокая селективность кетонов по отношению к железу(III) — они практически не экстрагируют такие микропримеси, как Cu²⁺ и Co²⁺, а также макрокомпонент Ni²⁺. Установлено оптимальное соотношение органической и водной фаз для промывки экстракта от унесенного никеля. Проведены укрупненные лабораторные испытания по глубокому разделению железа и никеля, в результате которых получен раствор хлорного железа концентрацией Fe(III) 76.8 г·дм⁻³ с общим содержанием примесей никеля(II), кобальта(II) и меди(II) < 0.022 г·дм⁻³.

Ключевые слова: алифатические кетоны; экстракция; железо(III); никелевый раствор

DOI: 10.1134/S0044461819080085

Удаление железа из никелевых растворов обычно проводят путем нейтрализации карбонатом никеля или известью [1, 2] с получением некондиционных продуктов. При малой концентрации железа в растворе данный способ очистки растворов достаточно эффективен. При высоком содержании железа многократно возрастают расходы на нейтрализующие реагенты и увеличивается выход гидратного железистого кека, содержащего цветные металлы. Вследствие того что железистые кеки являются отвальными продуктами, их складирование приводит к потере ценных металлов и способствует загрязнению окружающей среды.

Предотвратить вывоз кеков в отвал и уменьшить потери цветных металлов можно путем организации их переработки [3, 4]. Однако это не исключает высоких затрат на получение кеков и требует организации дополнительного производства по их переработке.

Альтернативным способом очистки никелевых растворов от железа является его экстракция с после-

дующим получением товарной железосодержащей продукции.

В качестве экстрагентов для извлечения железа(III) из хлоридных растворов ранее использовали различные классы экстрагентов [1, 2, 4–15], но наибольшее распространение на практике получили нейтральные экстрагенты [15]. В частности, экстракционное извлечение железа(III) из никелевых растворов три-н-бутилфосфатом (ТБФ) в настоящее время применяют во Франции [2]. Данный экстрагент является доступным и имеет высокую экстракционную способность по отношению к хлорокомплексам железа(III). Однако он не лишен ряда недостатков: высокая плотность, относительно высокая растворимость, способность к гидролизу. Кроме того, ТБФ способен извлекать из растворов кислоты и большое количество элементов, что не позволяет отнести его к селективным экстрагентам.

В ряде работ для извлечения железа(III) из растворов хлороводородной кислоты использовали вы-

сокомолекулярные алифатические спирты [16, 17]. Они производятся в больших масштабах и также являются доступными и достаточно дешевыми реагентами. Несмотря на то что спирты обладают менее высокой экстракционной способностью, чем ТБФ, и также экстрагируют кислоты, они превосходят его по селективности при извлечении железа из многокомпонентных растворов [17].

Помимо ТБФ и спиртов высокую экстракционную способность к железу(III) проявляют и алифатические кетоны. Наиболее полно изучен процесс экстракции Fe(III) метилизобутилкетон (МИБК) [14]. Однако его применение в гидрометаллургических процессах крайне ограничено в связи с низкой температурой вспышки (17°C) и значительной растворимостью ($19 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$). Для экстракции железа(III) из растворов хлороводородной кислоты также использовали ацетофенон [14] и октанон-2. Алифатические кетоны для извлечения железа из растворов никелевого производства ранее не были опробованы.

Цель настоящей работы состояла в изучении экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов высокомолекулярными кетонами нормального строения и получении чистого раствора хлорного железа.

Экспериментальная часть

В качестве экстрагентов использовали техническую смесь спиртов $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ [октанол-1 (51.9%) и деканол-1 (47.5%), Crestmont Sdn Bhd, Малайзия], алифатические кетоны: октанон-2 («чистый», ЗАО Вектон, Россия), нонанон-2 (марки $\geq 99\%$, Haihang, Китай), деканон-2 (марки $\geq 99\%$, Haihang, Китай) и ундеканон-2 (марки $\geq 98\%$, Treatt, Англия).

Хлоридные никелевые растворы, близкие по составу к растворам, образующимся при гидрохлорировании магнитной фракции медно-никелевого фэйнштейна [18], готовили разбавлением концентрированных растворов соответствующих солей — хлорида железа(III) и хлорида никеля — с добавлением расчетных количеств концентрированной хлороводородной кислоты и хлоридных солей меди(II) и кобальта(II). Все неорганические реагенты, использованные в работе, соответствовали квалификации х.ч., ЛенРеактив, Россия.

Жидкостная экстракция проводилась интенсивным встряхиванием смеси органической (о) и водной (в) фаз при соотношении о:в = 1:1 в течение 5 мин при 20°C . Предварительные исследования показали, что время контакта является достаточным для установления равновесия [19]. После разделения фаз

отделяли водную фазу от органической и проводили рекстракцию дистиллированной водой в течение 5 мин при различных соотношениях о:в. После расслоения фаз отделяли водную фазу от органической.

Концентрацию железа(III), никеля(II), а также примесных металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AAnalyst 400 (США), концентрацию кислоты в растворе — титриметрически с использованием смешанного индикатора метиленового голубого и метилового красного. Концентрацию металла и кислоты в органической фазе рассчитывали по разности между его содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Обсуждение результатов

В ходе работы исследована экстракция железа(III) октанон-2 из хлоридного никелевого раствора при постоянной концентрации железа в зависимости от концентрации никеля в интервале $c_{\text{Ni}} = 59\text{--}235 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (рис. 1). Железо(III) из хлоридных никелевых растворов экстрагируется октанон-2 хуже, чем из растворов хлороводородной кислоты. Это связано с тем, что H^+ при одинаковом содержании в растворе хлорид-ионов обладает более высокой высаливающей способностью, чем двухзарядный катион никеля. Однако при концентрации хлоридных ионов в никелевом растворе более $8 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ экстракция железа(III) октанон-2 превышает 95% за одну ступень экстракции при о:в = 1:1 (рис. 1).

Важным качеством любого экстрагента является селективность извлечения элемента в органическую

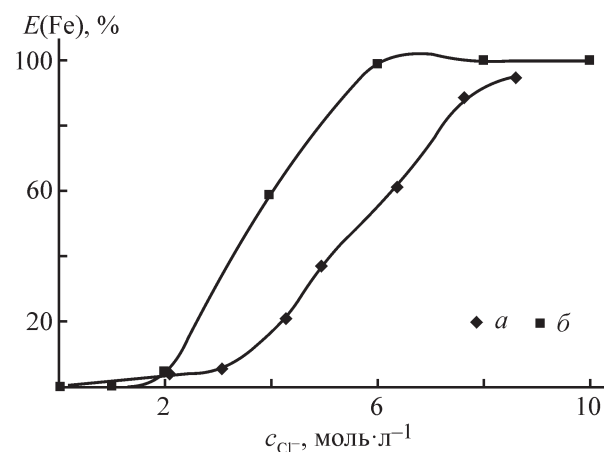


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Fe(III) от концентрации хлорид-иона.

а — NiCl_2 (данные настоящей работы) б — HCl (данные [19]); $c_{\text{Fe(III)исх}} = 10.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Таблица 1

Значения коэффициентов распределения $D_{Fe(III)}$ и коэффициентов разделения $\beta_{Fe/M}$ при экстракции Fe(III) из модельного хлоридного никелевого раствора, содержащего, г·дм⁻³: 192.0 Ni, 12.0 Fe(III), 2.8 Cu(II), 2.3 Co(II), изученными экстрагентами (о:в = 1:1)

Экстрагент	$C_{Fe(III)}$ в рафинате, г·дм ⁻³	$D_{Fe(III)}$	Коэффициент разделения β		
			Fe/Ni, $\times 10^3$	Fe/Cu, $\times 10^3$	Fe/Co, $\times 10^3$
Октанон-2	0.99	11.1	47.4	3.10	51.1
Нонанон-2	1.40	7.6	26.4	4.20	34.8
Деканон-2	2.00	5.0	12.0	4.70	11.5
Ундеканон-2	2.70	3.4	10.2	4.80	7.9
Спирты C ₈ + C ₁₀	2.70	3.4	0.4	0.08	0.3

фазу. Для изучения соэкстракции элементов, присутствующих обычно в растворах никелевого производства, экстракцию проводили из многокомпонентного хлоридного раствора (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что с ростом числа атомов углерода в углеводородной цепи экстракционная способность кетонов падает и для ундеканона-2 становится сравнимой со смесью спиртов C₈ + C₁₀. Однако сопоставление значений коэффициентов разделения показывает, что все представленные кетоны являются более селективными экстрагентами

по отношению к железу(III). Они практически не экстрагируют примесные металлы Cu и Co. Кобальт слабо экстрагируется всеми представленными органическими соединениями, но извлечение кобальта спиртами более чем в 20 раз превышает извлечение кетонами. Значение экстракции Ni для всех экстрагентов примерно одинаково, кроме смеси спиртов, которая извлекает никель на порядок выше. Кроме того, спирты в значительной степени соэкстрагируют хлороводородную кислоту, что ведет к получению кислых реэкстрактов хлорного железа:

Зависимость коэффициента распределения соляной кислоты от экстрагента, $C_{HCl_{исх}} = 219$ г·дм⁻³

Экстрагент	Октанон-2	Нонанон-2	Деканон-2	Ундеканон-2	Спирты C ₈ + C ₁₀
D	0.01	0.005	0.003	0.003	0.22

Высокая селективность извлечения железа(III) кетонами связана с тем, что из концентрированных хлоридных растворов оно экстрагируется по гидратно-сольватному механизму в виде соединения $HFeCl_4 \cdot nH_2O \cdot mS$, где S — молекула кетона [20]. Медь(II) и кобальт(II) образуют малоустойчивые и менее экстракционноспособные хлоридные комплексы [21, 22], которые в присутствии железа(III) практически не извлекаются. Никель из хлоридных растворов не экстрагируется, так как присутствует только в двух катионных формах — Ni²⁺ и NiCl⁺ [23]. Наличие некоторого количества никеля в органической фазе при извлечении из концентрированных растворов может быть связано с уносом водной фазы в экстракт.

Для снижения содержания примесей в экстракте с целью получения более чистого конечного продукта (реэкстракта) может быть введена дополнительная операция промывки экстракта. В табл. 2 на примере экстракции Fe(III) из модельного хлоридного никелевого раствора ундеканон-2 представлены резуль-

таты промывки насыщенного экстракта от основной примеси Ni раствором соляной кислоты, содержащим 284 г·дм⁻³ хлорид-иона, при различных о:в за одну ступень. Введение дополнительной операции промывки экстракта при о:в = (15–20):1 за одну ступень позволяет уменьшить содержание примеси Ni более чем на 99%.

Для определения числа ступеней экстракции железа(III) из никелевого раствора ундеканон-2 получена изотерма экстракции путем варьирования соотношений органической и водной фаз (рис. 2). Из представленной зависимости видно, что для глубокого извлечения Fe(III) в органическую фазу достаточно четырех ступеней экстракции.

На основании полученных результатов проведены лабораторные испытания в непрерывном режиме по экстракции железа из модельного хлоридного никелевого раствора на каскаде экстракторов смеси-тельно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС КНЦ РАН, описание которого представ-

Таблица 2

Промывка экстракта раствором соляной кислоты, содержащим $284 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ хлорид-иона
Состав исходного экстракта, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$: 18.96 Fe, 1.41 Ni

о:в	c_M в промывном растворе, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$		E_M в промывной раствор, %		c_M в промывном экстракте, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
20:1	0.51	7.2	0.1	99.3	18.95	10.0
15:1	0.49	6.15	0.1	99.5	18.94	7.6
10:1	0.12	3.15	0.1	99.6	18.93	5.1
5:1	0.125	3.00	0.1	99.6	18.93	5.1

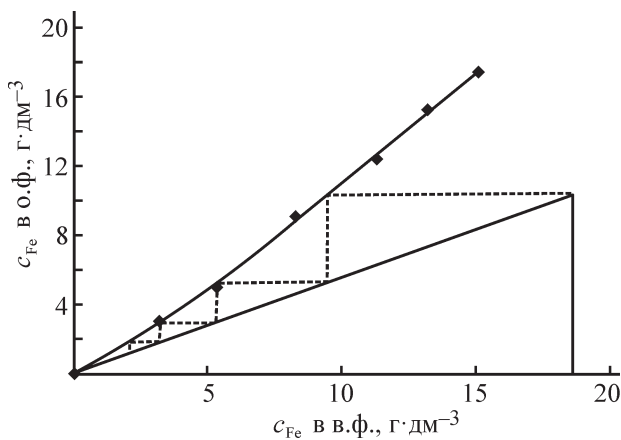


Рис. 2. Изотерма экстракции Fe(III) ундеканом-2 при различном соотношении о:в.

$$c_{\text{Fe(III)}}_{\text{исх}} = 18.6 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}, c_{\text{Ni(II)}}_{\text{исх}} = 190.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

лено в работе [24]. Целью испытаний являлось удаление из никелевого раствора основной части железа с получением чистого и концентрированного раствора хлорида железа(III).

На экстракцию подавали хлоридный никелевый раствор состава ($\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$): 196.0 Ni, 20.6 Fe(III), 3.8 Co, 0.05 Cu, 247.0 Cl. В качестве экстрагента использо-

вали наименее растворимый в водной фазе ундеканон-2. В качестве промывного раствора использовали раствор HCl, содержащий $284 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ хлорид-иона; в качестве реэкстрагента — дистиллированную воду.

Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия в наших испытаниях состоял из 8 камер: 3 камеры экстракции, 2 камеры промывки и 3 камеры реэкстракции. Соотношение органической и водной фаз на экстракции поддерживалось на уровне о:в $\sim 2:1$, на стадии промывки — о:в $\sim 15:1$, реэкстракции — о:в $\sim 7:1$. Принципиальная схема экстракционного каскада изображена на рис. 3.

Составы исходного хлоридного никелевого раствора и некоторых растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в табл. 3.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что экстракционным способом удается снизить содержание железа(III) в исходном хлоридном никелевом растворе до $0.2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, что соответствует извлечению в реэкстракт более 97% железа(III), и получить достаточно концентрированный раствор хлорного железа. После упарки реэкстракта был получен 40%-ный раствор хлорного железа, соответствующий ГОСТ 857–95 марка Б высший сорт. После удаления основ-

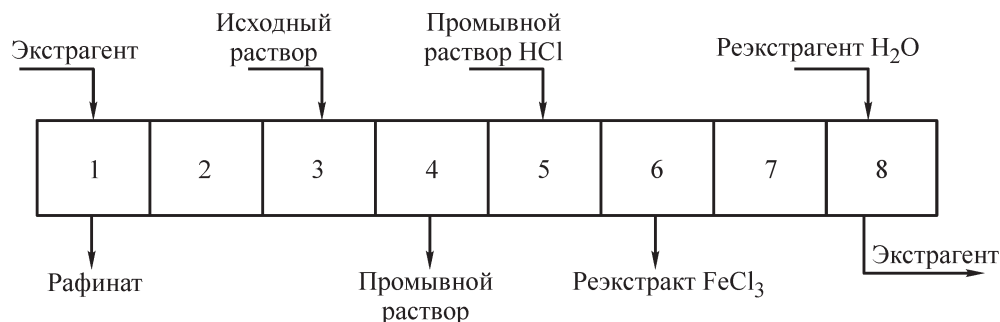


Рис. 3. Принципиальная схема 8-ступенчатого экстракционного каскада для извлечения и концентрирования Fe(III).

Таблица 3

Состав некоторых растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия

Раствор	Концентрация металлов, г·дм ⁻³			
	Fe	Ni	Co	Cu
Исходный раствор	20.60	196.0	3.8	0.05
Рафинат	0.20	193.20	4.0	0.05
Промраствор	0.42	9.60	0.064	0.066
Реэкстракт	76.80	0.02	<0.001	<0.001

ной части железа рафинат поступает на дальнейшую переработку в никелевое производство, а промывной раствор может быть использован на операции гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции фэйштейна взамен чистой хлороводородной кислоты.

Таким образом, проведение жидкостной экстракции железа(III) из растворов никелевого производства позволит избежать получения больших объемов отвального железистого кека и обеспечит производство дополнительной кондиционной продукции.

Выводы

Показано, что экстракция железа(III) октаном-2 начинается при концентрации хлоридного фона выше 2 моль·дм⁻³ и достигает 99% при концентрации хлороводородной кислоты >6 моль·дм⁻³, а для растворов NiCl₂ при концентрации хлоридных ионов >8 моль·дм⁻³.

Установлена возможность селективного извлечения железа(III) из хлоридных растворов кетонами на фоне макроколичеств хлорида никеля и хлороводородной кислоты, а также в присутствии Co и Cu.

В ходе укрупненных лабораторных испытаний на каскаде лабораторных экстракторов показана возможность глубокого извлечения железа(III) ундеканом-2 из хлоридного никелевого раствора с получением чистого реэкстракта, пригодного для получения товарного раствора хлорного железа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Касиков Александр Георгиевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Соколов Артем Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

Щелокова Елена Анатольевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

Глуховская Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9754-0251>

Список литературы

- [1] Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Пер. с англ. под ред. Б. Н. Ласкорина. М: Металлургия, 1983. С. 150 [Ritcey G. M., Ashbrook A. W. Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Sci. Publ. Co., 1979].
- [2] Резник И. Д., Соболев С. И., Худяков В. М. Кобальт. М.: Машиностроение, 1995. Т. 2. С. 369–371.
- [3] Мотов Д. Л., Васёха М. В. // Металлы. 2005. № 1. С. 42–47.
- [4] Касиков А. Г. // Цв. металлы. 2012. № 7. С. 29–35.
- [5] Mao X. H., Liu D. J. // Asian J. Chem. 2013. V. 6. N 9. P. 4753–4756.
- [6] Agrawal A., Kumari S., Sahu K. K. // J. Environmental Management. 2011. V. 92. P. 3105–3111.
- [7] El-Dessouky S. I., El-Nadi Y. A., Anmed I. M., Saad E. A., Daoud J. A. // Chem. Eng. Processing. 2008. V. 47. P. 177–183.
- [8] Mahmoud M. E., Soliman E. M. // Talanta. 1997. V. 44. P. 1063–1071.
- [9] Lee M. S., Lee K. J., Oh Y. J. // Mater. Transactions. 2004. V. 45. N 7. P. 2364–2368.
- [10] Cai X., We B., Han J., Li Y., Cui Y., Sun G. // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 1–6.
- [11] Sun X., Sun Y., Yu J. // Separation Purification Technol. 2016. V. 159. P. 18–22.
- [12] Mishra R. K., Rout P. C., Sarangi K., Nathsarma K. C. // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. P. 93–99.
- [13] Воропанова Л. А., Величко Л. А. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 6. С. 1858–1863 [Voropanova L. A., Velichko L. N. // Russ. J. Appl. Chem. 1999. V. 72. N 11. P. 1970–1975].

- [14] *Farouq R., Selim Y.* // *Chill. Chem. Soc.* 2017. V. 62. N 2. P. 3427–3429.
- [15] *Zhang G., Chen D., Wei G., Zhao H., Wang L., Qi T., Meng F., Meng L.* // *Separation Purification Technol.* 2015. V. 150. P. 132–138.
- [16] *Mao X.* // *3rd Int. Conf. on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering.* 2015. P. 126–132.
- [17] *Wang X., Liu W., Liang B., Lü L., Li C.* // *Separation Purification Technol.* 2016. V 158. P. 96–102.
- [18] *Хомченко О. А., Садовская Г. И., Дубровский В. Л., Смирнов П. В., Цапах С. Л.* // *Цв. металлы.* 2014. № 9. С. 81–88.
- [19] *Соколов А. Ю., Касиков А. Г.* // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2018. Т. 6. № 9. С. 60–66.
- [20] *Золотов Ю. А., Серякова И. В., Карякин А. В., Грибов Л. А., Зубрилина М. Е.* // *ДАН СССР.* 1962. Т. 145. № 1. С. 100–103.
- [21] *Lee M. S., Nicol M. J.* // *J. Korean Institute of Metals and Materials.* 2008. V. 46 (1). P. 20–25.
- [22] *Lakshmanan V. I., Sridhar R., Tait D., Halim M. A.* // *Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies. The Minerals, Metals & Materials Ser.* 2017. P. 169–178.
- [23] *Lee M. S., Lee K.-J.* // *Hydrometallurgy.* 2005. V. 80 (3). P. 163–169.
- [24] *Gromov P. B., Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Petrova A. M.* // *Hydrometallurgy.* 2018. V 175. P. 187–192.
-