

УДК. 661.847.321

DOI: 10.15372/KhUR20160604

## Экстракция цветных металлов и железа (III) из сульфатных растворов гидразидами монокарбоновых кислот Versatic 10

Н. А. ГРИГОРЬЕВА, И. Ю. ФЛЕЙТЛИХ

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: fleita@sibnet.ru

(Поступила 25.03.16; после доработки 02.05.16)

### Аннотация

Исследована экстракция никеля, кобальта, цинка и железа (III) гидразидами *трет*-монокарбоновых кислот Versatic 10 (ГВК) в смеси с протонодонорными добавками (НР) – 2-этилгексанолом, Цианекс 272, Versatic 10. Показано, что все смеси ГВК с НР могут использоваться для эффективной очистки кобальтовых растворов от никеля. По эффективности влияния на селективность разделения Ni и Co они формируют следующий ряд: Versatic 10 > Цианекс 272 > 2-этилгексанол. Наибольший интерес представляют смеси ГВК с *трет*-монокарбоновыми кислотами Versatic 10, которые характеризуются максимальными коэффициентами разделения никеля и кобальта:  $\beta_{Ni/Co} = 890-2240$ .

Кроме того, экстракционные системы на основе ГВК могут использоваться для выделения никеля из железосодержащих растворов, а также при очистке сульфатных цинковых растворов от никеля. В смеси ГВК и 2-этилгексанола преимущественно соблюдается следующий порядок экстракции: Ni > Fe(III) > Co > Zn. Получены следующие коэффициенты разделения металлов при pH 1.5:  $\beta_{Ni/Co} \approx 400$ ,  $\beta_{Ni/Fe} = 50$ ,  $\beta_{Ni/Zn} = 630$ ,  $\beta_{Co/Zn} \approx 1.6$ , т. е. никель может быть извлечен из растворов, содержащих эти примеси. Извлечь цинк и кобальт из железосодержащих растворов невозможно, как и кобальт из цинковых растворов, ввиду очень низких коэффициентов разделения этой пары металлов.

Впервые полученные данные по гидразидам на основе *трет*-монокарбоновых кислот могут быть оптимизированы, поскольку экстракционные характеристики будут существенно зависеть от различных факторов, в том числе от концентрации компонентов в органической фазе, их соотношения, типа протонодонора (алкилфенолы, монокарбоновые кислоты и др.), состава водной фазы и т. д. Результаты работы представляют практический интерес для гидрометаллургии никеля, кобальта и цинка.

**Ключевые слова:** сернокислые растворы, цветные металлы, экстракция, гидразиды монокарбоновых кислот, протонодонорные добавки

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных проблем в гидрометаллургии никеля и кобальта является разделение этих металлов в сульфатных растворах. Ее решение целесообразно рассматривать в двух направлениях: 1) выделение кобальта из никелевых растворов; 2) выделение никеля из кобальтовых растворов. С появлением на рынке таких коммерчески доступных экстрагентов, как моно-2-этилгексил-2-этил-

гексилфосфоновая кислота (PC88A) и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Цианекс 272), вопрос о выделении кобальта из никелевых растворов можно считать решенным. Благодаря превосходной селективности Цианекс 272 выбран в качестве основного экстрагента для отделения кобальта от никеля [1].

Напротив, проблема выделения никеля из кобальтовых растворов до сих пор не решена на масштабном практическом уровне. Впервые для этой цели использовались монокар-

боновые кислоты фракции  $C_7-C_9$  [2], однако для них характерны невысокие коэффициенты разделения никеля и кобальта ( $\beta_{Ni/Co} \approx 1.8$ ), что обуславливает большое количество ступеней экстракции и невысокую производительность. Систематическое исследование различных экстракционных систем на основе монокарбоновых кислот показало, что смеси монокарбоновых кислот и оксиоксимов обладают высокими коэффициентами распределения и разделения никеля и кобальта [3, 4]. В работе [3] показано, что в случае смеси, содержащей Lix70 (2-окси-3-хлор-5-нонилбензофеноноксим) и Versatic 911, коэффициенты разделения никеля и кобальта при их экстракции из сульфатных растворов находятся в интервале 30–260. К сожалению, эти системы обладают существенными недостатками: медленной скоростью экстракции никеля и тенденцией к окислению кобальта в органической фазе до  $Co(III)$ , что значительно затрудняет его рекстракцию. Удивительно, что, вопреки перечисленным недостаткам, смеси монокарбоновых кислот и оксиоксимов предлагается использовать и сегодня. Так, авторы [4] для выделения и/или разделения никеля и кобальта из растворов выщелачивания латеритовых руд рекомендуют использовать смеси из Versatic 10 с LIX63 (5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-он оксим) и 1.0 М ТВР (трибутилфосфат) в разбавителе.

Обнадеживающие результаты по разделению  $Ni$  и  $Co$  получены в экстракционных системах с монокарбоновыми кислотами и алифатическими альдоксимами простого строения ( $R-CH=NOH$ ) [5]. У этих смесей нет традиционных недостатков, присущих смесям монокарбоновых кислот и оксиоксимов (медленная экстракция никеля и окисление кобальта в органической фазе). При этом они характеризуются достаточно высокими коэффициентами разделения никеля и кобальта:  $\beta_{Ni/Co} = 50-100$ . Однако оксимы этого строения оказались неустойчивыми и подвержены разложению при взаимодействии с минеральными кислотами.

Дальнейшие исследования показали, что в смесях монокарбоновых кислот (HR) и эфиров пиридинкарбоксилатов (L) наблюдается синергетический эффект, который сопровождается образованием в органической фазе смешанно-лигандных комплексов типа  $MR_2L_2$

(где  $M = Ni$  или  $Co$ ) [6]. При этом имеет место быстрая экстракция металлов и отсутствует окисление кобальта в органической фазе. Коэффициенты разделения никеля и кобальта в этих смесях равны 20–25, что несколько ниже, чем для смесей HR с оксимами, однако обеспечивает эффективное разделение этих металлов в многоступенчатом процессе экстракции. Они выгодно отличаются высокой химической и термической устойчивостью пиридинкарбоксилатов, в отличие от оксимов. По-видимому, самый большой недостаток данных экстрагентов – относительно высокая стоимость производных пиридина.

Авторы [7, 8] для разделения никеля и кобальта в смесях с производными пиридина вместо монокарбоновых кислот предложили использовать динонилнафталин – сульфокислоту (HDNNS). В [7] исследованы смеси HDNNS с N-алкилированным биспиколиламинном, а в работе [8] – с 2,6-бис(5-n-нонилпирозол-3-ил)пиридином. В обоих случаях разделение  $Ni$  и  $Co$  возможно, причем экстракция никеля медленная, а кобальта – быстрая. Коммерциализация этих систем не состоялась из-за высокой стоимости пиридиновых соединений и плохого расслаивания фаз.

Основной недостаток многих катионообменных экстрагентов, в том числе монокарбоновых кислот, оксиоксимов и др., – это хорошая экстракция ионов железа (III), поэтому поиск экстракционных систем, в которых  $Ni$  и  $Co$  экстрагируются предпочтительнее  $Fe(III)$ , – задача не менее важная, чем разделение  $Ni$  и  $Co$ . В [7–9] сообщается, что смеси динонилнафталинсульфокислоты с N-алкилированным биспиколиламинном [7], 2,6-бис(5-n-нонилпирозол-3-ил)пиридином [8] и 5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-он оксимом (LIX63) [9] способны экстрагировать никель (кобальт) селективно от железа. Авторы [8] сообщают, что разделение металлов проходит при  $pH < 0.5$ , порядок экстракции следующий:  $Cu > Ni > Co > Zn > Fe(II) > Fe(III) > Mn > Ca > Al > Mg$ ; в смеси HDNNS с LIX63 отделение никеля от железа осуществляется при  $pH < 1.0$  [9]. К сожалению, практическая реализация этих способов, как уже указывалось выше, затруднена из-за высокой стоимости соединений пиридина, деградации LIX63 в кислых растворах, а также плохого расслаивания фаз.

Еще одну проблему гидрометаллургии представляет очистка сульфатных цинковых растворов от примесей, в частности никеля. Известный метод очистки, основанный на осаждении никеля цементацией цинковой пылью, имеет много недостатков: сложность процессов осаждения, переработки осадка и т. д. [10]. Работ по экстракционному выделению никеля из сульфатных цинковых растворов практически нет, можно только отметить, что смеси HDNNS с 2,6-бис(5-*n*-нонилпиразол-3-ил)пиридином извлекают никель из растворов лучше цинка [8].

Обращают на себя внимание работы по экстракции цветных металлов из сернокислых растворов гидразидами карбоновых кислот, в которых показано, что применение гидразидов нафтеновых кислот (ГНК) позволяет отделять никель от кобальта, цинка и железа (III); коэффициенты разделения никеля с этими металлами при pH 2 составили:  $\beta_{Ni/Co} = 2.0$ ,  $\beta_{Ni/Zn} = 2.5$ ,  $\beta_{Ni/Fe} = 90$  [11]. К сожалению, в этих системах реализуются достаточно низкие коэффициенты разделения никеля с кобальтом и цинком, кроме того, ГНК ограниченно растворимы в алифатических растворителях. В последующих работах [12] было показано, что гидразиды, полученные на основе третичных монокарбоновых кислот фракций Versatic 10, 10-19 и 15-19 (гидразиды версатовых кислот, ГВК), выгодно отличаются от ГНК повышенной химической устойчивостью, а также хорошей совместимостью с различными органическими растворителями. Очевидно, что ГВК представляют несомненный интерес в гидрометаллургии никеля и кобальта.

Цель данной работы – поиск новых экстракционных систем на основе гидразидов, полученных на основе третичных монокарбоновых кислот фракций Versatic 10 для извлечения и разделения цветных металлов (Co, Ni, Zn) из сульфатных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

В качестве экстрагента использовались гидразиды *трет*-карбоновых кислот на основе Versatic 10, с формулой  $RC(O)NHNH_2$ , общая сумма углеродных атомов в алифатичес-

ких радикалах 10 (ГВК, HL), содержание основного вещества 93 %. Реагент синтезирован в Институте технической химии УрО РАН (Пермь) [12]. В качестве добавок к гидразидам использовали: 1) третичную монокарбоновую кислоту Versatic 10 фирмы HEXION (содержание основного вещества примерно 91 %) [13]; 2) ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (содержание основного вещества 85 %), производимую фирмой Cytec (Канада) под маркой Cyanex 272 [14]; 3) изооктиловый спирт (2-этилгексанол, ТУ 26624–85, Россия).

В качестве растворителей использовали нонан и толуол квалификации “ч.”. Минеральные соли, щелочи и кислоты использовались квалификаций “х. ч.” или “ч. д. а.”.

### Методика эксперимента

Опыты по экстракции проводили путем механического перемешивания в пробирках при температуре 22–25 °С. Время контакта фаз при экстракции составляло 6 ч. Отношение объемов водной и органической фаз было равным 1 : 1.

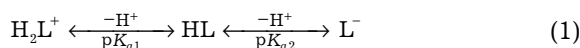
Регулировка значений pH водных растворов осуществлялась использованием натриевой формы экстрагентов. Для перевода экстрагента в натриевую форму его обрабатывали раствором гидроксида натрия ( $C_{NaOH} = 5–10$  моль/л). Изменение кислотности водных фаз осуществлялось добавлением в раствор различных количеств серной кислоты. Значения pH водных фаз определяли потенциометрически при помощи стеклянного электрода. Использовали pH-метр “Аквилон pH-410”.

Определяли содержание катионов металлов в водной фазе, их содержание в органической фазе находили по разности между содержанием в исходном растворе и в конечной водной фазе. Содержание металлов в водных фазах (исходные растворы и рафинаты) определялось атомно-абсорбционной спектроскопией.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

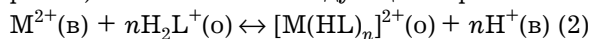
### Общие положения

Согласно [12], кислотно-основные равновесия с ГВК можно представить в следующем виде:



где  $\text{p}K_{a1} = 3.36$ ,  $\text{p}K_{a2} = 13.71$ .

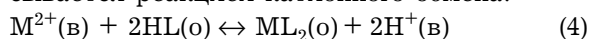
В соответствии с состоянием ГВК экстракцию металлов ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) в кислой области (при  $\text{pH} \leq 2$ ) можно описать следующим образом:



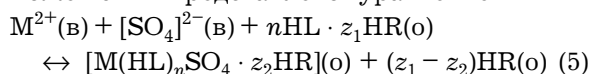
При  $\text{pH} 2-5$  экстракция осуществляется нейтральной формой экстрагента [11]:



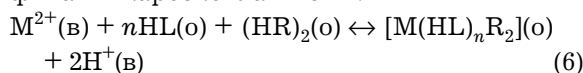
При  $\text{pH} \geq 5$ , согласно [11], экстракция описывается реакцией катионного обмена:



Согласно уравнениям реакций (2)–(4), на кривых зависимостей степени извлечения  $\epsilon$  или коэффициентов распределения  $\lg D$  металлов от величины  $\text{pH}$  должны наблюдаться три области: восходящая ветвь (до  $\text{pH} \approx 2.0$ ), плато на кривой ( $\text{pH} \approx 2-5$ ) и вторая восходящая ветвь ( $\text{pH} \geq 5-6$ ). Эти области достаточно четко проявляются, например, при экстракции  $\text{Co}$  и  $\text{Zn}$  гидразидами нафтеновых кислот [11]. В присутствии в органической фазе протонодонорных добавок, таких как Versatic 10, Суапех 272 или 2-этилгексанол (HR), возможно их взаимодействие с исходным экстрагентом и конечными продуктами реакции. При этом взаимодействие экстрагента с HR должно ухудшать экстракцию, тогда как при сольватации HR экстрагируемых соединений коэффициенты распределения металлов должны расти. Для экстракции металлов в слабокислой области ( $\text{pH} 2-5$ ) это может быть представлено уравнением



Предсказать конечный результат этих взаимодействий – ухудшение или улучшение экстракции металлов в присутствии добавок – не представляется возможным. При использовании смесей гидразидов и HR с увеличением  $\text{pH}$  водной фазы имеет место ионизация органических кислот, при этом возможно замещение сульфат-иона в экстрагируемом комплексе на более гидрофобные фосфинат и карбоксилат-ионы:



где R – карбоксилат или фосфинат-ионы.

В этом случае могут наблюдаться синергетические эффекты при извлечении металлов.

### Экстракция никеля и кобальта смесями ГВК и HR

На рис. 1 представлены данные по экстракции никеля и кобальта смесями ГВК и 2-этилгексанола в нонане. Видно, что экстракция никеля (кривая 1) с увеличением кислотности до  $\text{pH} \sim 1.8$  существенно возрастает, затем ход кривой становится более пологим, однако ярко выраженного плато на кривой не наблюдается, согласно уравнению (3). Аналогичный ход кривой наблюдался при экстракции никеля ГНК [11]. По-видимому, при экстракции никеля ГВК при  $\text{pH} > 2$ , как и при взаимодействии никеля с гидразидами других монокарбоновых кислот (капроновой, каприловой, пропионовой и т. д.) [15], в органической фазе образуется комплекс состава  $\text{Ni}(\text{HL})_3\text{SO}_4$ . При дальнейшем увеличении  $\text{pH}$  экстракция никеля возрастает за счет увеличения доли комплекса состава  $\text{NiL}_2$  (уравнение (4)). Комплекс подобного состава обнаружен при взаимодействии ионов меди (II) с гидразидом изовалериановой кислоты [16]). В результате наложения этих двух процессов плато на кривой не проявляется.

Видно, что при  $\text{pH} \geq 1$  никель может быть эффективно извлечен в органическую фазу, практически полная реэкстракция Ni (99.7%) осуществляется раствором 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Кривая распределения кобальта во многом схожа с кривой экстракции никеля, однако плато для Co при  $\text{pH} > 3$  выражено четко, а это косвенно указывает на то, что реакция (4) для Co проходит в гораздо меньшей степени, чем для Ni. По-видимому кобальт, как и никель

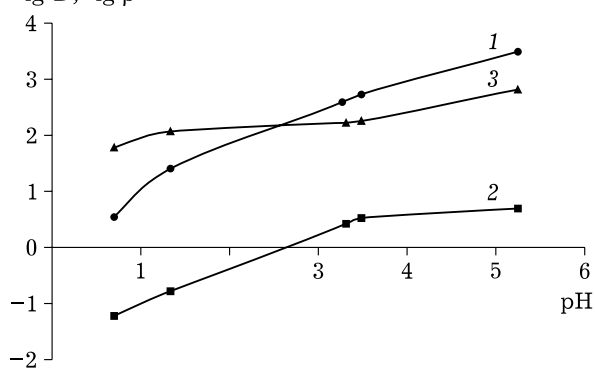


Рис. 1. Влияние  $\text{pH}$  на экстракцию никеля и кобальта смесями ГВК и 2-этилгексанола в нонане. Органическая фаза: 0.4 M HL + 0.63 M 2-этилгексанола. Водная фаза, сульфаты металлов: 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.055 M Ni + 0.055 M Co. 1 –  $\lg D_{\text{Ni}}$ , 2 –  $\lg D_{\text{Co}}$ , 3 –  $\lg \beta_{\text{Ni/Co}}$ .

кель, образует в этой области комплекс состава  $\text{Co}(\text{HL})_3\text{SO}_4$  [15]. Окисления  $\text{Co}(\text{II})$  до  $\text{Co}(\text{III})$  в органической фазе не происходит – кобальт легко реэкстрагируется раствором  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

Важно, что в этой смеси реализуются очень высокие коэффициенты разделения никеля и кобальта: в интервале значений  $\text{pH}$   $0.7\text{--}5.25$  значения  $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$  изменялись от 63 до 630 (кривая 3). Напомним, что для ГНК  $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}} \approx 2.0$  [11]. Очевидно, что столь существенные различия в коэффициентах разделения обусловлены стерическими факторами при образовании экстрагируемых комплексов  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ .

На рис. 2 представлены данные по экстракции  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  в различных экстракционных системах с ГВК. Видно, что кривые распределения никеля в смесях ГВК с 2-этилгексанолом (кривая 1) и Versatic 10 (кривая 2) практически совпадают, т. е. взаимодействие этих добавок с экстрагентом (ГВК) и экстрагируемыми комплексами никеля в обоих случаях имеет схожий характер. Экстракция кобальта в смеси с Versatic 10 (кривая 2') проходит заметно хуже, чем в смеси с 2-этилгексанолом (кривая 1'), по-видимому, за счет более слабой сольватации экстрагируемых комплексов кобальта в системах с монокарбоновой кислотой. В результате для систем ГВК с Versatic 10 значения  $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$  существенно выше, нежели для смесей с 2-этилгексанолом. Кроме того, при  $\text{pH} \leq 2$  экстракции  $\text{Co}$  в смеси с Versatic 10 практически не наблюдалось, его содержание в органической фазе не превышало  $5 \text{ мг/л}$ .

В системах с Цианекс 272 (см. рис. 2, кривая 3) экстракция никеля заметно выше по сравнению с другими добавками; при  $\text{pH} \geq 3.5$  содержание никеля в рафинате находилось на уровне  $1\text{--}3 \text{ мг/л}$ . По-видимому, это связано не только с преимущественной сольватацией комплексов никеля фосфиновой кислотой, но и с образованием смешанных комплексов никеля в органической фазе, типа  $[\text{Ni}(\text{HL})_3\text{R}_2]$ , в состав которых входят фосфинат-ионы (уравнение (5)). Следует отметить, что в этой области значений  $\text{pH}$  сам Цианекс 272 практически не экстрагирует никель [17]. Кривая распределения кобальта в этой системе (кривая 3') до  $\text{pH}$   $3.2$  располагалась ниже кривой распределения  $\text{Co}$  в смесях ГВК с 2-этилгексанолом (кривая 1'), а при больших зна-

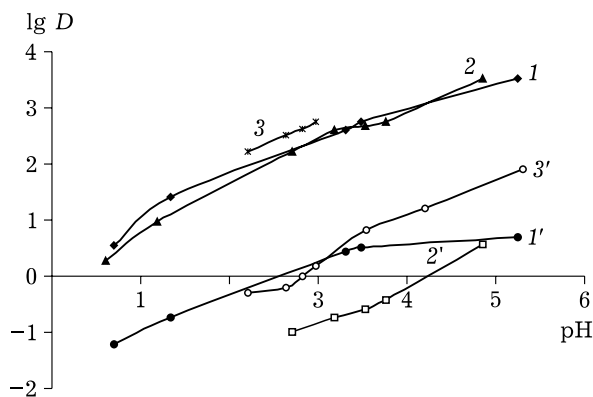


Рис. 2. Экстракция никеля и кобальта  $\text{p}$ -ром  $0.4 \text{ M HL}$  в нонане в присутствии различных органических добавок: 1, 1' –  $0.64 \text{ M}$  2-этилгексанол; 2, 2' –  $3.0 \text{ M}$  Versatic 10; 3, 3' –  $1.0 \text{ M}$  Цианекс 272. 1–3 –  $\lg D_{\text{Ni}}$ ; 1'–3' –  $\lg D_{\text{Co}}$ . Водная фаза, сульфаты металлов:  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.055 \text{ M Ni} + 0.055 \text{ M Co}$ .

чениях  $\text{pH}$  величина  $D_{\text{Co}}$  существенно возрастает. Повышенная экстракция кобальта, по-видимому, обусловлена образованием экстрагируемых комплексов, типа  $[\text{Co}(\text{HL})_3\text{R}_2]$ , где в качестве аниона выступают фосфинат-ионы. Однако при  $\text{pH} \geq 3.7$  возможно извлечение кобальта в виде комплекса  $\text{CoR}_2$  непосредственно самим Цианекс 272 [17].

Видно, что в присутствии этих добавок экстракция металлов изменяется, особенно в различных системах с ГВК (табл. 1). Так, для смеси с 2-этилгексанолом при изменении кислотности от  $\text{pH}$   $1.33$  до  $\text{pH}$   $5.25$  значения  $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$  изменялись от 138 до 660 (см. рис. 1); для смеси с Цианекс 272 в интервале  $\text{pH}$   $2.2\text{--}2.97$   $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}} = 316\text{--}355$  (см. рис. 2); в присутствии Versatic 10 при  $\text{pH}$   $3.18\text{--}4.85$   $\beta_{\text{Ni}/\text{Co}} = 2240\text{--}890$  (см. рис. 3). При  $\text{pH}$   $3.0$  получены следующие

ТАБЛИЦА 1

Влияние  $\text{pH}$  на разделение никеля и кобальта смесями ГВК и протонодонорных добавок в нонане

I	$\text{pH}$	1.33	3.31	3.48	5.25	–
	$\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$	138	148	162	660	–
II	$\text{pH}$	2.2	2.63	2.82	2.97	–
	$\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$	316	323	417	355	–
III	$\text{pH}$	2.7	3.18	3.53	3.76	4.85
	$\beta_{\text{Ni}/\text{Co}}$	1585	2240	1862	1445	890

Примечание. Водная фаза, сульфаты металлов:  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.055 \text{ M Ni} + 0.055 \text{ M Co}$ ; органическая фаза I –  $0.4 \text{ M HL} + 0.63 \text{ M}$  2-этилгексанола; II –  $0.4 \text{ M HL} + 1.0 \text{ M}$  Цианекс 272; III –  $0.4 \text{ M HL} + 3.0 \text{ M}$  Versatic 10.

коэффициенты разделения металлов  $\beta_{\text{Ni/Co}}$  для разных систем: смесь ГВК с 2-этилгексанолом 143, с Цианексом 272 – 355, с Versatic 10 – 1905. По влиянию на селективность разделения Ni и Co в системах с ГВК эти добавки можно расположить в следующий ряд: Versatic 10 > Цианекс 272 > 2-этилгексанол.

Таким образом, все изученные экстракционные системы могут быть использованы для разделения Ni и Co и очистки кобальтовых растворов от никеля, однако наиболее эффективны смеси ГВК с монокарбоновыми кислотами Versatic 10, которые демонстрируют максимальные коэффициенты разделения этих металлов. Что касается смесей ГВК с Цианекс 272, то они тоже представляют несомненный интерес, например, для переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд [1]. В этом случае возможно совместное извлечение Ni и Co в органическую фазу и их последующее разделение на стадии реэкстракции.

### Разделение никеля и железа (III) с ГВК

На рис. 3 приведены данные по экстракции никеля и железа (III) смесями ГВК и 2-этилгексанола в нонане. Видно, что в этих системах отделение никеля от железа принципиально возможно; при изменении кислотности в интервале значений pH 0.76–1.47 величина  $\beta_{\text{Ni/Fe}}$  изменялась от 5.5 до 50 (кривая

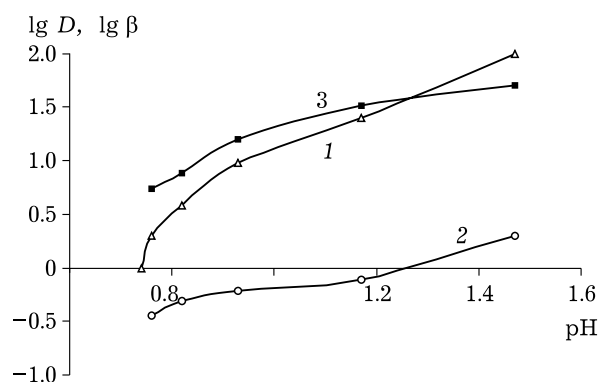


Рис. 3. Влияние pH на разделение никеля и железа (III) гидрозидами Versatic 10 (HL) в смеси с 2-этилгексанолом в нонане. Органическая фаза: 0.4 М HL + 0.63 М 2-этилгексанола. Водная фаза, сульфаты металлов:  $\Sigma 0.5 \text{ M} (\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) + 0.055 \text{ M Ni} + 0.096 \text{ M Fe(III)}$ . 1 –  $\lg D_{\text{Ni}}$ , 2 –  $\lg D_{\text{Fe}}$ , 3 –  $\lg \beta_{\text{Ni/Fe}}$ .

3). Эти значения несколько меньше, чем для систем с гидрозидами нафтеновых кислот, где  $\beta_{\text{Ni/Fe}} \sim 90$  [11], но могут обеспечить разделение этих металлов на нескольких ступенях экстракции. Оптимальной областью значений pH, по-видимому, следует считать диапазон pH 0.8–1.1; при меньших значениях pH существенно уменьшается извлечение никеля, а при больших возрастает извлечение железа. Кроме того, при дальнейшем увеличении значений pH могут образоваться осадки гидроксида железа. Гидрозидами версатовых кислот могут применяться, например, для переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд, где никель может быть извлечен из растворов на фоне присутствующего в них железа (III) [1].

### Очистка сульфатных растворов от никеля ГВК

Целесообразно сравнить извлечение различных металлов с ГВК в одной экстракционной системе. На рис. 4 приведены данные по экстракции никеля (кривая 1) и цинка (кривая 4) смесями ГВК и 2-этилгексанола в нонане. Видно, что в системах с ГВК извлечение никеля из цинковых растворов возможно. Оптимальной областью значений pH, по-видимому, следует считать интервал pH 1.25–2.0.

Из данных рис. 4 также следует, что в основном соблюдается следующий порядок экстракции: Ni > Fe(III) > Co > Zn. Таким обра-

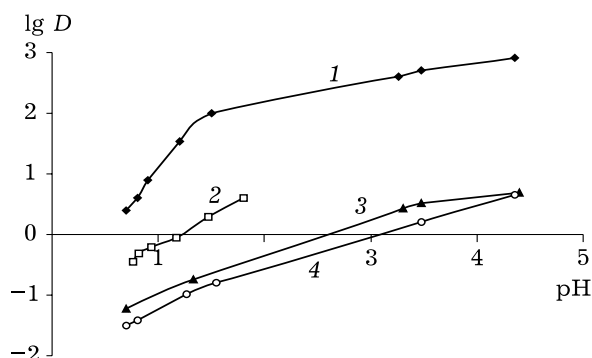


Рис. 4. Влияние pH на экстракцию металлов ГВК. Органическая фаза: 0.4 М HL + 0.63 М 2-этилгексанола в нонане. Водная фаза, сульфаты металлов:  $\Sigma 0.5 \text{ M} (\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ . 1 – 0.055 М Ni, 2 – 0.096 М Fe(III), 3 – 0.055 М Co, 4 – 0.055 М Zn.

зом, никель может быть извлечен из растворов, содержащих указанные примеси, тогда как извлечь цинк и кобальт из железосодержащих растворов невозможно, как и кобальт из цинковых растворов, ввиду очень низких коэффициентов разделения этой пары металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена экстракция никеля, кобальта, цинка и железа (III) гидразидами монокарбоновых кислот Versatic 10 (ГВК) в смеси с протонодонорными добавками (HR = 2-этилгексанол, Цианекс 272, Versatic 10). Показано, что смеси ГВК с HR могут быть использованы для эффективной очистки кобальтовых растворов от никеля. Наибольший интерес представляют смеси ГВК с *трет*-монокарбоновыми кислотами Versatic 10, где реализуются высокие коэффициенты разделения никеля и кобальта ( $\beta_{Ni/Co} = 890-2240$ ). На сегодня это максимальные из известных коэффициенты разделения Ni и Co, полученные в экстракционных системах.

Кроме того, экстракционные системы на основе ГВК могут быть использованы для выделения никеля из железосодержащих растворов, а также при очистке сульфатных цинковых растворов от никеля.

По-видимому, целесообразно подобным образом исследовать гидразиды и диметилгидразиды *трет*-монокарбоновых кислот Versatic с алифатическими радикалами, содержащими более чем 10 углеродных атомов (ГВК – от 10 до 19, диметилгидразиды – от 12 до 21 углеродных атомов). Как показано в [12], эти реагенты в меньшей степени растворимы в водных растворах по сравнению с ГВК 10, а также отличаются повышенной хи-

мической устойчивостью, что чрезвычайно важно для технологических процессов.

Полученные результаты представляют несомненный практический интерес в гидрометаллургии никеля, кобальта и цинка.

Авторы благодарят А. В. Радужева и Т. Д. Батуеву (Институт технической химии УрО РАН, Пермь) за предоставленные образцы гидразидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bacon G., Mihaylov I. // Proceed. of the Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'2002. Johannesburg, South Africa. 2002. P. 1.
- 2 Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Патюков Г. М., Розен А. М., Коуба Э. Ф., Бугаева А. В. // Экстракция. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. II. 380 С.
- 3 Nyman B. G., Hummelstedt L. // Proceed. of the Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'74. Lyon. London: The Society of Chemical Industry, 1974. Vol. 1. P. 669.
- 4 Cheng C. Y., Boddy G., Zhang W., Godfrey M., Robinson D. J., Pranolo Y., Zhu Z., Wang W. // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 104, No. 1. P. 45.
- 5 Preston J. S. // Hydrometallurgy. 1983. Vol. 11. P. 105.
- 6 Preston J. S., du Preez A. C. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1995. Vol. 13, No. 3. P. 465.
- 7 Grinstead R. R., Tsang A. L. // Proceed. of the Int. Solvent Extraction Conference. Denver, Colorado, 1983. NY: American Institute of Chemical Engineers, 1983. P. 230.
- 8 Zhou T., Pesic B. // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 46, No. 1-2. 1997. P. 37.
- 9 Zheng Y., Osseo-Assare K. // Solvent Extraction and Ion Exchange 1985. Vol. 3, No. 6. P. 825.
- 10 Снурников А. П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. 384 с.
- 11 Радушев А. В., Гусев В. Ю., Богомазова Г. С. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37, № 10. С. 2292.
- 12 Батуева Т. Д., Радушев А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., Катаев А. В. // Хим. технология. 2014. № 11. С. 657.
- 13 Versatic Acid 10, 2015. Technical Brochure, HEXION, Technical Data Sheet.
- 14 Cyanex 272, 2008. Technical Brochure, Cytec Ind. Inc.
- 15 Мачхошвили Р. И., Шаламберидзе Т. В., Щелоков Р. И. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 5. С. 1226.
- 16 Попель А. А., Троицкая А. Д., Щукин В. В., Лучкин С. А. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 1. С. 123.
- 17 Xun Fu, Golding J. A. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1987. Vol. 5, No. 2. P. 205.

