

УДК 661.847.321

DOI: 10.15372/KhUR20150309

Экстракция цинка из хлоридных растворов смесями триалкилфосфиноксида и *пара-трет-бутил*фенола

И. Ю. ФЛЕЙТЛИХ, Г. Л. ПАШКОВ, Л. К. НИКИФОРОВА, Н. А. ГРИГОРЬЕВА

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

(Поступила 10.02.15; после доработки 27.03.15)

Аннотация

Исследована экстракция цинка из солянокислых растворов триалкилфосфиноксидом (ТАФО) в толуоле. Показано, что зависимость извлечения цинка в органическую фазу от концентрации соляной кислоты носит экстремальный характер: увеличение экстракции цинка с ростом концентрации кислоты обусловлено возрастанием доли экстрагируемых хлорокомплексов цинка, а уменьшение – с конкурирующим влиянием соляной кислоты. Определены составы экстрагируемых соединений: при низкой концентрации соляной кислоты (≤ 1.35 моль/л) цинк в органическую фазу извлекается в виде нейтральных молекул хлорида цинка состава $[ZnCl_2 \cdot 2TAFO]$, а при увеличении кислотности – в виде комплексных металлогалогенидных кислот, типа $HZnCl_3$ и H_2ZnCl_4 .

Из-за высоких коэффициентов распределения цинка реэкстракция его водой сильно затруднена. Введение в органическую фазу, содержащую ТАФО, *пара-трет-бутил*фенола (АФ) значительно упрощает реэкстракцию цинка и создает предпосылки для разработки экстракционной технологической схемы, позволяющей эффективно извлекать цинк из солянокислых полиметаллических растворов смесями ТАФО и АФ. Определены основные технологические параметры, обеспечивающие высокую степень извлечения цинка и отделения его от примесей (Fe, Cu, Mn и Pb), в том числе концентрации реагентов, потоки водной и органической фаз, число ступеней экстракции. Коэффициент разделения цинка от основной примеси (железа) $\beta_{Zn/Fe} = 15-25$.

Схема включает экстракцию цинка смесью ТАФО и алкилфенола, отмывку экстракта от примесей разбавленной соляной кислотой (~0.5 моль/л) и реэкстракцию цинка водой. Дальнейшее концентрирование цинка и его конверсия в сульфатный раствор осуществляются с помощью экстракции ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Высокая степень извлечения цинка (~99 %) достигается всего за 11–13 экстракционных ступеней. Разработанный процесс может быть использован для эффективного извлечения цинка из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов выщелачивания цинковых руд и концентратов.

Ключевые слова: солянокислые растворы, цинк, экстракция, ТАФО, алкилфенол, технологическая схема

ВВЕДЕНИЕ

Возможность применения хлоридных растворов для выщелачивания сульфидных и окисленных цинковых руд известна давно. Однако в настоящее время интерес к этому направлению заметно вырос благодаря хорошим характеристикам процессов в этих средах. При выщелачивании полиметаллических руд получают растворы, содержащие наряду с цинком большое количество различных примесей (Fe, Cu, Pb и др.). Луч-

ше всего цинк извлекается из таких растворов экстракцией. Практика показывает, что для экстракции цинка из сложных хлоридных растворов оптимально использовать сольватирующие или анионообменные экстрагенты. В качестве сольватирующих могут выступать нейтральные фосфорорганические экстрагенты типа трибутилфосфата (ТБФ), дибутилбутилфосфоната (ДББФ), триалкилфосфиноксида (ТАФО, Cyanex 923), а в качестве анионообменных – вторичные (Amberlit LA-2) или третичные (ТАА) органические амины [1].

Анионообменные экстрагенты количественно извлекают цинк, однако характеризуются плохим разделением фаз [2]. Кроме того, в них затруднена реэкстракция цинка, особенно при использовании третичных аминов [3]. Тем не менее процесс с использованием вторичного амина (Amberlit LA-2), Zinex-процесс, испытан в полупромышленном масштабе и показал вполне удовлетворительные результаты [4]. В схеме цинк экстрагируется в виде анионного комплекса $[ZnCl_4]^{2-}$, из органической фазы цинк реэкстрагируют водой. Конверсия хлоридного реэкстракта в сульфатный проводится во втором цикле экстракции с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [4].

Следует отметить, что три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) [2, 5] или дибутилбутилфосфонат (ДББФ) [6] неэффективны для растворов с высоким содержанием цинка (15–20 г/л) ввиду его относительно низкого извлечения в органическую фазу, а также из-за невысокой селективности цинка относительно железа (III). Фосфиноксиды Суанех 921 и 923, напротив, экстрагируют цинк очень эффективно, но в этих системах отсутствует приемлемая реэкстракция [2, 5].

В настоящее время ведется активный поиск новых эффективных экстрагентов для извлечения цинка, среди которых можно отметить производные бисбензимидазола (ZNX 50) [7] и амидоамины [8]. К сожалению, эти реагенты не нашли коммерческого применения, несмотря на высокую селективность по цин-

ку относительно других металлов, в том числе и железа (III).

Цель данной работы – поиск новых эффективных экстракционных систем и разработка процессов выделения цинка из хлоридных растворов при достижении количественного извлечения цинка и реэкстракции цинка водой. В качестве экстрагента предусмотрено использование коммерчески доступных реагентов: смесей ТАФО с алкилфенолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагента использовали триалкилфосфиноксид фракции C_6-C_8 (ТАФО, Суанех 923) с содержанием основного вещества 93 % в смеси с *пара-трет*-бутилфенолом (АФ) с содержанием основного вещества 85 % в толуоле. Используются минеральные соли, щелочи и кислоты квалификации “х. ч.” или “ч. д. а.”. Все реагенты российского производства, за исключением Суанех 923 (СУТЕС, Канада).

Опыты по экстракции проводили путем механического перемешивания в пробирках или делительных воронках. Изменение кислотности водных фаз осуществлялось добавлением в раствор различных количеств соляной кислоты. Опыты проводили при температуре 22–25 °С. Время контакта фаз при экстракции и реэкстракции составляло 30 мин. Соотношение объемов водной и органической фаз было равным 1 : 1.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость экстракции цинка раствором 0.73 М ТАФО в толуоле от концентрации HCl в водной фазе

| Содержание компонентов в фазах, моль/л | | | | | D_{Zn} | Степень извлечения Zn ϵ , % | Соотношение Cl(o)/Zn(o), моль/моль |
|--|---------|-------|-------|-------|----------|--------------------------------------|------------------------------------|
| HCl(исх) | Zn(исх) | Zn(в) | Zn(o) | Cl(o) | | | |
| 0.23 | 0.22 | 0.114 | 0.106 | 0.19 | 0.9 | 48.2 | 1.80 |
| 0.45 | 0.22 | 0.033 | 0.187 | 0.34 | 5.7 | 85.0 | 1.81 |
| 0.90 | 0.22 | 0.004 | 0.216 | 0.46 | 54.0 | 98.2 | 2.10 |
| 1.35 | 0.22 | 0.002 | 0.218 | 0.53 | 145.3 | 99.3 | 2.43 |
| 1.80 | 0.22 | 0.002 | 0.218 | 0.65 | 145.3 | 99.3 | 2.98 |
| 2.70 | 0.22 | 0.002 | 0.221 | 0.70 | 110.5 | 99.1 | 3.20 |
| 3.60 | 0.23 | 0.002 | 0.223 | 0.87 | 111.5 | 99.1 | 3.90 |
| 5.40 | 0.23 | 0.008 | 0.221 | 0.80 | 27.6 | 96.5 | 3.62 |
| 6.30 | 0.24 | 0.018 | 0.218 | 0.97 | 12.1 | 92.2 | 4.50 |

Определение катионов-металлов проводили в водной фазе, их содержание в органической фазе находили по разности между содержанием в исходном растворе и в конечной водной фазе. В некоторых случаях проводилась реэкстракция металлов растворами серной кислоты. Содержание металлов в водных фазах определялось атомно-абсорбционной спектроскопией. Содержание хлорид-иона в растворах определяли потенциометрически титрованием азотнокислым серебром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по влиянию соляной кислоты на извлечение цинка раствором 0.73 М ТАФО в толуоле. Видно, что степень извлечения цинка из растворов очень высокая (98.2–99.1 %) и возрастает с повышением содержания кислоты в водной фазе. Однако при концентрации HCl 1.8 моль/л извлечение проходит через максимум и в дальнейшем снижается. Повышение экстракции цинка с ростом концентрации кислоты связано с увеличением доли экстрагируемых хлорокомплексов цинка, а ее уменьшение – с конкурирующим влиянием соляной кислоты, так

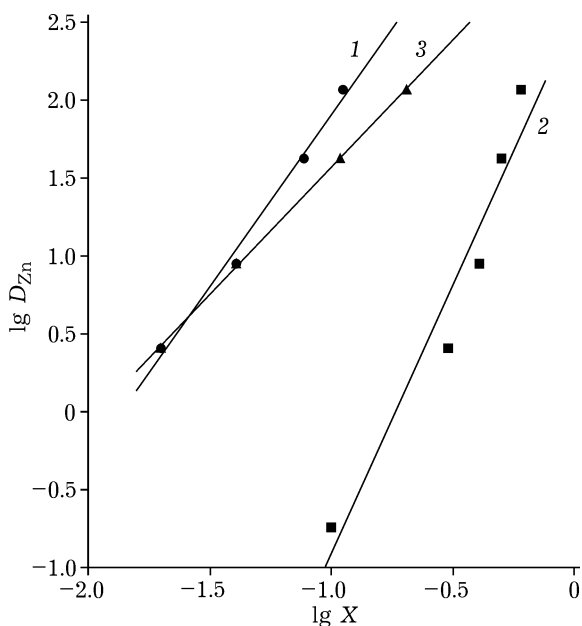


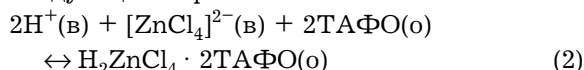
Рис. 1. Экстракция цинка растворами ТАФО переменной концентрации (водная фаза, моль/л: HCl 1.22, Zn 0.2; органическая фаза: растворы ТАФО в толуоле переменной концентрации). 1 – X = [C_{ТАФО} - 2C_{Zn(o)}]γ_{ТАФО}, 2 – X = C_{ТАФО}, 3 – X = [C_{ТАФО} - 2C_{Zn(o)}].

как ТАФО хорошо извлекает кислоты [9]. Видно также, что при относительно низкой концентрации HCl (≤1.35 моль/л) молярное соотношение Cl/Zn в органической фазе близко к 2, что соответствует экстракции цинка в форме ZnCl₂. При увеличении концентрации кислоты молярное соотношение Cl/Zn в экстракте возрастает и становится существенно больше, что свидетельствует об экстракции цинка в виде комплексных металлогалогенидных кислот, типа HZnCl₃ и H₂ZnCl₄. Ранее распределение цинка в виде подобных форм при экстракции цинка из солянокислых растворов было показано в системах с трибутилфосфатом [10].

Для определения числа молекул экстрагента, входящих в состав экстрагируемого комплекса (s), использовали метод наклона. На рис. 1 (кривая 1) представлена билиогарифмическая зависимость коэффициентов распределения цинка (lg D) от активности экстрагента [lg (C_{ТАФО} - 2C_{Zn(o)})γ_{ТАФО}]. При построении зависимости учитывался экстрагент, связанный с цинком. Коэффициенты активности γ фосфиноксида заимствованы из работы [11]. Видно, что тангенс угла наклона tg α зависимости близок к 2 (tg α = 2.18, коэффициент регрессии r = 0.9883), что свидетельствует о вхождении двух молекул ТАФО в состав экстрагируемого соединения. Следует отметить, что использование в качестве аргумента исходных (кривая 2) или равновесных (кривая 3) концентраций ТАФО, а не его активностей приводит к ошибочным результатам: так, в первом случае tg α = 3.48 (r = 0.9505), во втором – 1.62 (r = 0.99983).

Сольватное число s, близкое по величине к 2 (s = 2.4), получено ранее при изучении экстракции цинка растворами ТАФО в растворителе ShellSol A150 [2].

Таким образом, на основании полученных данных и по аналогии с результатами [2, 10] уравнения экстракции цинка можно записать при низкой концентрации HCl (≤1.35 моль/л) как Zn²⁺(в) + 2Cl(в) + 2ТАФО(о) ↔ ZnCl₂ · 2ТАФО(о) (1) а при концентрации кислоты от 1.35 моль/л и выше для экстракции цинка в виде H₂ZnCl₄ следующим образом:



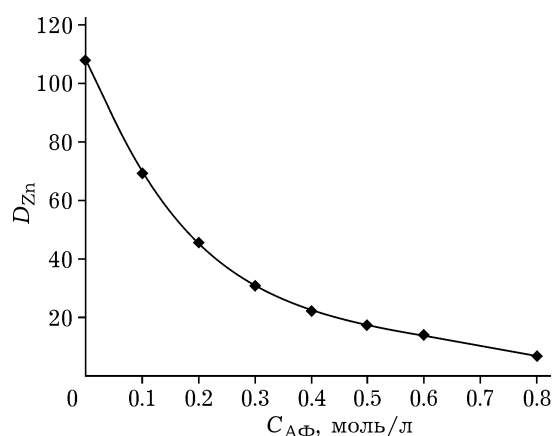


Рис. 2. Влияние концентрации алкилфенола на извлечение цинка раствором ТАФО. Водная фаза, моль/л: HCl 1.22, Zn 0.2; органическая фаза: р-р 0.6 М ТАФО в толуоле + АФ с переменной концентрацией.

Как видно из данных табл. 1, степень извлечения цинка из раствора очень высокая и, соответственно, реэкстракция водой будет крайне неэффективна, на что указывается также в работе [2]. Ранее [12] было показано, что введение в органическую фазу алкилфенола в системы с триалкиламином (ТАА) значительно улучшает реэкстракцию цинка водой. На рис. 2 показано влияние *пара-трет*-бутилфенола на извлечение цинка раствором ТАФО. Видно, что с увеличением концентрации АФ в органической фазе коэффициенты распределения цинка снижаются, что способствует эффективной реэкстракции цинка. Очевидно, что ухудшение экстракции цинка (антагонизм) обусловлено сильным взаимодействием ТАФО и АФ. Следует напомнить, что фосфиноксиды – одни

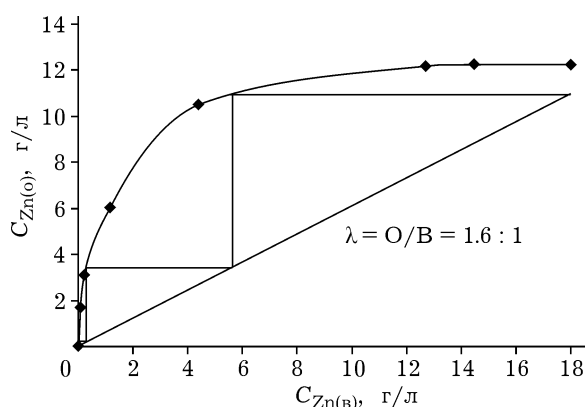


Рис. 3. Изотерма экстракции цинка раствором 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле. Состав водной фазы см. табл. 2; $O/B \neq const$.

из лучших экстрагентов для извлечения фенола из водных растворов [13].

В качестве экстрагента для извлечения цинка выбрана эквимольная смесь ТАФО и *пара-трет*-бутилфенола: 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ. Помимо цинка исходный водный раствор для экстракции содержал железо (III), медь, марганец и свинец (табл. 2). Видно, что в заметном количестве, кроме цинка, извлекается только железо; остальные примеси (Cu, Mn и Pb) почти не извлекаются. Согласно изотерме экстракции (рис. 3), для практически полного извлечения цинка ($\epsilon > 99.4\%$) необходимо осуществить 3–4 ступени экстракции в противоточном режиме при соотношении потоков органической и водной фаз ($\lambda = O/B$) = 1.6 : 1.

Экстракт можно отмыть от примесей (в основном от железа) с использованием разбав-

ТАБЛИЦА 2

Экстракция цинка и примесей р-ром 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле.

Водная фаза: 1.5 моль/л HCl; содержание металлов, г/л: Zn 17.25, Fe(III) 9.0, Cu(II) 2.75, Mn(II) 3.75, Pb (II) 0.35

| O/B | Содержание металлов в фазах, г/л | | | | D_{Zn} | D_{Fe} | $\beta_{Zn/Fe}$ |
|---------|----------------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|-----------------|
| | Zn(в) | Zn(o) | Fe(в) | Fe(o) | | | |
| 10 : 1 | 0.1 | 1.72 | 0.69 | 0.78 | 17.2 | 1.13 | 16.09 |
| 5 : 1 | 0.22 | 3.1 | 1.8 | 1.3 | 14.09 | 0.72 | 19.56 |
| 2.5 : 1 | 1.32 | 6.02 | 3.5 | 1.72 | 4.56 | 0.49 | 9.3 |
| 1 : 1 | 4.4 | 10.5 | 6.75 | 2.0 | 2.38 | 0.29 | 8.2 |
| 1 : 2.5 | 12.7 | 11.75 | 8.2 | 2.0 | 0.92 | 0.25 | 3.68 |
| 1 : 5 | 14.5 | 12.5 | 8.6 | 2.0 | 0.86 | 0.23 | 3.74 |

Примечания. 1. $D_{Cu} \leq 0.004$, $D_{Pb} \leq 0.02$; 2. Марганец в экстрактах не обнаружен.

ТАБЛИЦА 3

Отмывка экстракта от примесей с раствором 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле.
 Органическая фаза: насыщенный металлами экстракт с раствором 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле, содержащий, г/л: Zn 9.4, Fe(III) 1.56, Cu (II), Mn (II), Pb (II)

| Промывной раствор | О/В | Содержание компонентов, г/л | | | | D_{Zn} | D_{Fe} | $\beta_{Zn/Fe}$ |
|-------------------|---------|-----------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|-----------------|
| | | Zn(в) | Zn(о) | Fe(в) | Fe(о) | | | |
| 0.5 моль/л HCl | 2.5 : 1 | 4.00 | 7.6 | 3.1 | 0.31 | 1.90 | 0.10 | 19.0 |
| | 5 : 1 | 5.25 | 8.6 | 5.0 | 0.50 | 1.64 | 0.10 | 16.4 |
| | 10 : 1 | 5.35 | 9.1 | 6.7 | 0.84 | 1.70 | 0.12 | 14.2 |
| 0.1 моль/л HCl | 2.5 : 1 | 5.40 | 7.5 | 3.1 | 0.30 | 1.38 | 0.10 | 14.4 |
| | 5 : 1 | 6.50 | 8.1 | 5.6 | 0.45 | 1.25 | 0.08 | 15.6 |
| | 10 : 1 | 8.97 | 8.6 | 7.8 | 0.75 | 0.96 | 0.10 | 10.0 |

ленных растворов соляной кислоты (табл. 3). Согласно полученным данным, предпочтительны растворы HCl с концентрацией 0.5 моль/л, так как в этом случае коэффициенты разделения цинк/железо ($\beta_{Zn/Fe}$) выше, чем при использовании растворов 0.1 М HCl. При О/В = (10–5) : 1 и за 2–3 ступени экстракт можно отмыть как от железа, так и от остальных примесей.

На рис. 4. приведены изотермы реэкстракции цинка водой. Видно, что реэкстракция в смеси ТАФО и АФ проходит эффективно (кривая 1), а увеличение температуры слабо влияет на степень реэкстракции (кривая 2). Для сравнения здесь же приведена изотерма реэкстракции с индивидуальным ТАФО (кривая 3), из которой следует, что в этом случае реэкстракция проходит намного хуже.

Согласно данным рис. 5, для практически полной реэкстракции цинка из смеси необходимо осуществить шесть ступеней при соотношении потоков органической и водной фаз ($\lambda = O/V$) = (1.6–1.8) : 1. При этом содержание цинка в реэкстракте составит 18–20 г/л.

Результаты проведенных экспериментов позволяют рекомендовать следующую последовательность операций для выделения цинка их солянокислых полиметаллических растворов:

1. В качестве экстрагента использовать эквимольные смеси ТАФО и алкилфенола (0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ) в растворителе ShellSol A150. Этот тяжелый ароматический

1. В качестве экстрагента использовать эквимольные смеси ТАФО и алкилфенола (0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ) в растворителе ShellSol A150. Этот тяжелый ароматический

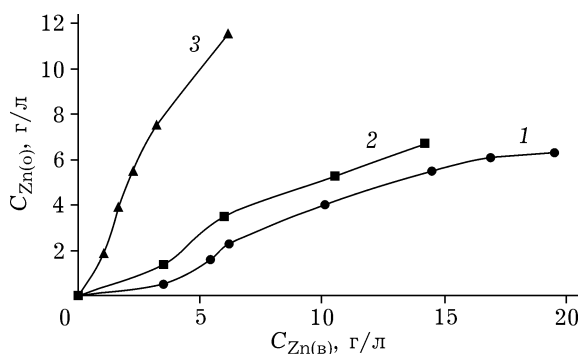


Рис. 4. Изотермы реэкстракции цинка водой в системах с ТАФО: 1, 2 – органическая фаза (0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле), насыщенная цинком в концентрации 8.9 и 10 г/л соответственно; 3 – то же, 0.55 М ТАФО в нефтяных парафинах, концентрация цинка 12.15 г/л; T, °C: 22 (1, 3), 60 (2).

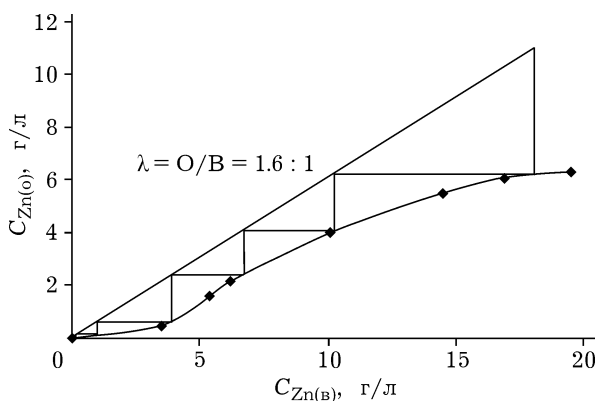


Рис. 5. Изотерма реэкстракции цинка водой. Органическая фаза: р-р 0.5 М ТАФО + 0.5 М АФ в толуоле, насыщенная цинком ($C_{Zn(o)} = 8.9$ г/л).

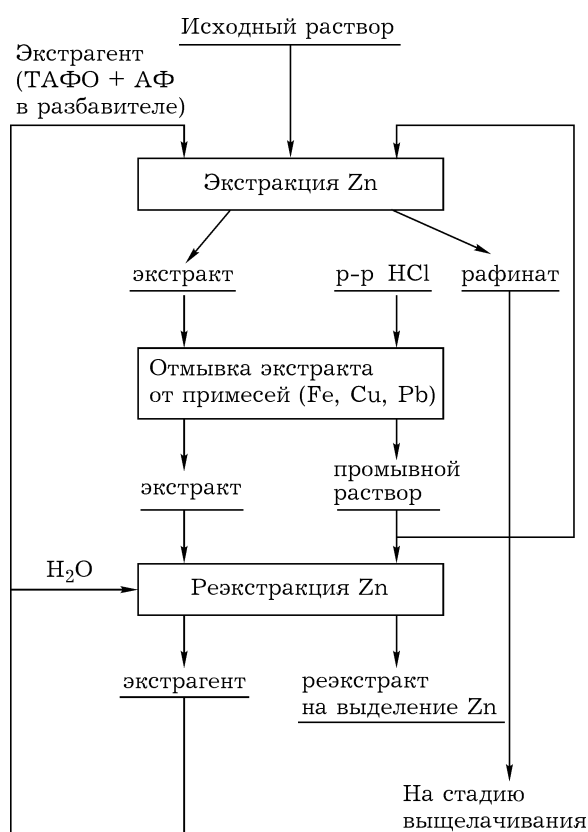


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема извлечения цинка из растворов выщелачивания.

растворитель доступен и в отличие от толуола не относится к легко воспламеняющимся жидкостям. Экстракция цинка осуществляется в нормальных условиях на трех и четырех ступенях в противоточном режиме при отношении потоков органической и водной фаз ($\lambda = O/V = (1.6-1.8) : 1$).

2. Отмывка экстракта от примесей проводится разбавленными растворами HCl (~0.5 М) при $O/V = (10-5) : 1$ и за 2-3 ступени.

3. Реэкстракция металлов осуществляется водой в шесть ступеней при отношении $O/V = (1.6-1.8) : 1$. При этом содержание цинка в реэкстракте составит 18-20 г/л.

4. Дальнейшее концентрирование цинка и конверсия хлоридных растворов в сульфатные осуществляются во втором цикле экстракции с использованием ди(2-этилгексил)-фосфорной кислоты.

Принципиальная технологическая схема извлечения цинка из растворов выщелачивания приведена на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены основные закономерности экстракции цинка из хлоридных растворов смесями триалкилфосфиноксида (ТАФО) и *пара-трет*-бутилфенола (АФ). Показано, что введение АФ в органическую фазу, содержащую ТАФО, позволяет легко реэкстрагировать цинк из органической фазы водой, что сильно затруднено при использовании индивидуального фосфиноксида. На основании этого разработана экстракционная технология извлечения цинка из хлоридных растворов коммерчески доступными экстрагентами: смесями ТАФО с алкилфенолом в ароматическом растворителе. В технологическом процессе в качестве растворителя предполагается использовать ShellSol A150 – доступный тяжелый ароматический растворитель, который не относится к легко воспламеняющимся жидкостям.

Высокая степень извлечения цинка (~99 %) достигается за небольшое число экстракционных ступеней ($n = 11-13$). Разработанный процесс может быть использован для эффективного извлечения цинка из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов выщелачивания цинковых руд и концентратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Cole P. M., Sole K. C. // Mineral Proc. and Extractive Metallurgy Review. 2003. Vol. 24. P.91.
- 2 Gangazhe T., Sole K. C., Petersen J. // Proc. the 19th Int. Solvent Extraction Conf. ISEC'2011. Santiago, Chile. 2011. Vol. 1. P. 50.
- 3 Касиков А. Г. // Цв. металлы. 2012. № 7. С. 29.
- 4 Nogueira E. D., Regife J. M., Blythe P. M. // Chem. Ind. 1980. Vol. 2, No. 19. P. 63.
- 5 El Dessouky S. I., El-Nadi Y. A., Ahmeda I. M., Saad S. I. E. A., Daouda J. A. // Chem. Eng. Proc. 2008. Vol. 47. P. 177.
- 6 Grzeszczyk A., Regel-Rosocka M. // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 86. P. 72.
- 7 Dalton R. F., Burgess A., Quan P. M. // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 30. P. 385.
- 8 Ellis R. J., Chartes J., Tasker P. A., Sole K. C. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2011. Vol. 27. P. 657.
- 9 Sarangi K., Padhan E., Sarma P. V. R. B., Park K. H., Das R. P. // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84. P. 125.
- 10 Morris D. F. C., Short E. L. // J. Chem. Soc. 1962 July. P. 2662.
- 11 Торгов В. Г., Дроздова М. К., Мардежова Г. А., Ларионова З. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 4. С. 76.
- 12 Fleitlikh I. Yu., Pashkov G. L., Grigorieva N. A., Logutenko O. A., Kopanyov A. M. // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 149. P. 110.
- 13 Watson E. K., Rickelton W. A., Robertson A. J., Brown T. J. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1988. Vol. 6. P. 207.