

6693/2
ЭЧ/

**ЭКСТРАКЦИЯ
И СОРБЦИЯ
В МЕТАЛЛУРГИИ
ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГ»

Книга должна быть возвращена не
позже указанного здесь срока

Количество проданных пидач _____

17/1111-415
11/11 2058
14/11-188

2005—1967

16691

акция и сорбция

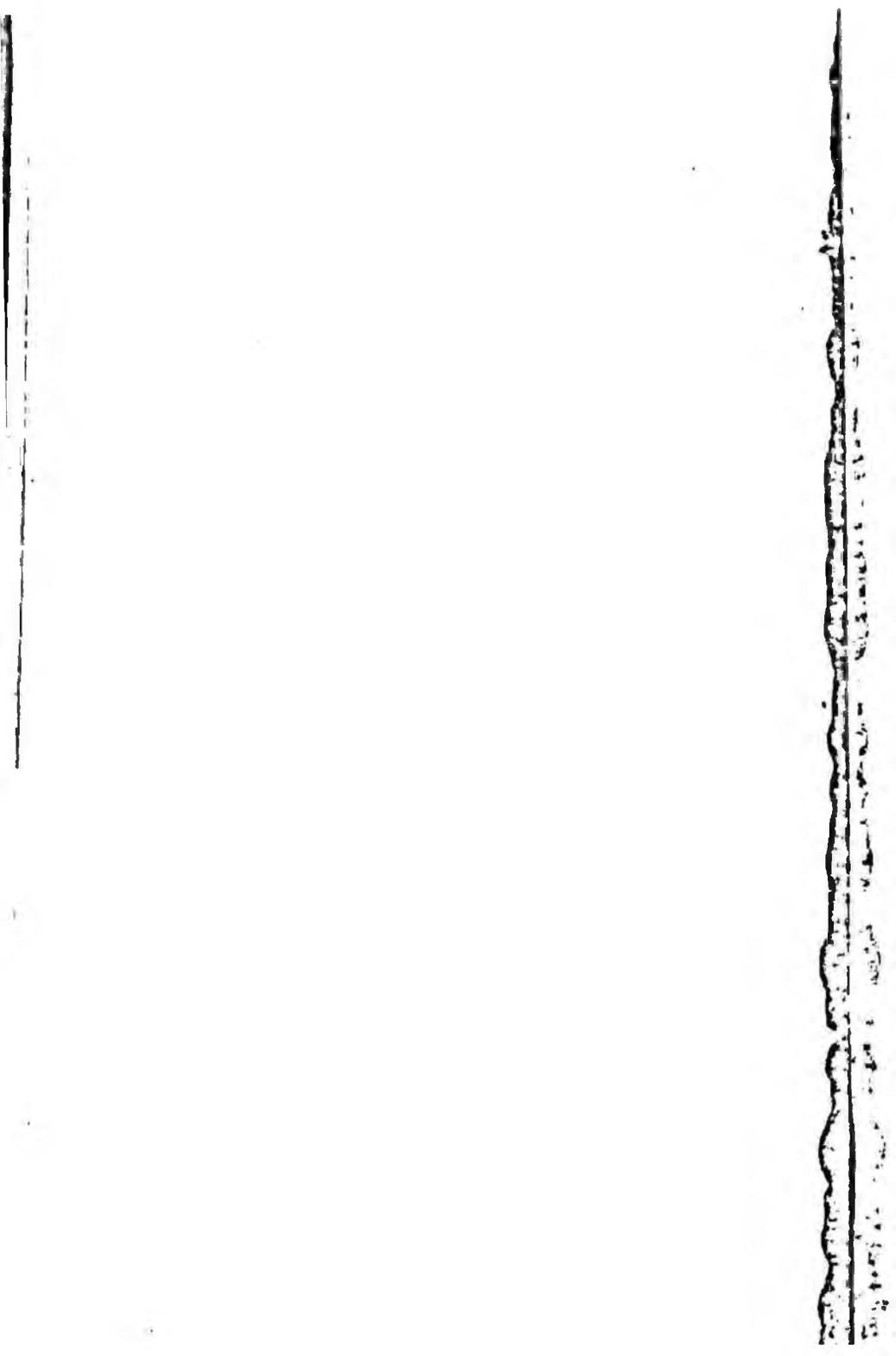
металлургии

из сталей

1р.07к

металлургии





9005

✓

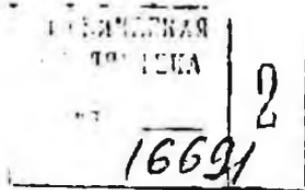
669.2/1.8
Э 41

ЭКСТРАКЦИЯ И СОРБЦИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сборник научных трудов ВНИИЦВЕТМЕТа

№ 12

Под редакцией докт. техн. наук, чл.-корр.
АН КазССР Л. С. ГЕЦКИНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Москва

1953



Редакционная коллегия:

докт. техн. наук **Л. С. ГЕЦКИН** (председатель), канд. техн. наук **Г. П. ГИ-
ГАНОВ** (зам. председателя), канд. техн. наук **В. Н. СТАРЦЕВ**, канд. техн.
наук **В. Г. КОВЫРШИН**, инж. **В. В. ЯЦУК**, канд. техн. наук
Е. В. МАРГУЛИС.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
С. Т. Такежанов, Л. С. Гецкин, Г. П. Гиганов, А. С. Куленов, Г. Л. Пашков. Экстракция кадмия и таллия из сульфатных растворов трибутилфосфатом	5
Г. П. Гиганов, М. М. Шокарев, Ф. И. Вершинина, Е. В. Каримов. Изучение механизма экстракции самария ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой с помощью инфракрасной спектроскопии	10
С. Т. Такежанов, Л. С. Гецкин, Г. Л. Пашков. О механизме экстракции кадмия трибутилфосфатом	15
Г. Л. Пашков, Г. П. Гиганов, Т. Х. Церекоев, М. Н. Чепик. Экстракция четырехвалентного теллура три-н-октиламинолм из солянокислых растворов	19
Г. Л. Пашков, Г. П. Гиганов, Т. Х. Церекоев, М. Н. Чепик. Экстракция четырехвалентного теллура три-н-октиламинолм из серноокислых растворов	28
А. М. Церекоева, Г. П. Гиганов. Разделение селена и ртути экстракцией трибутилфосфатом из солянокислых растворов	32
Г. П. Гиганов, В. И. Мальцев, Ю. И. Павлов. Освоение непрерывной противоточной экстракции индия из бедных сульфатных растворов	35
В. И. Мальцев, Г. П. Гиганов, А. В. Успенская, Т. Д. Шидьгина. Переработка индиевых рудэкстрактов с получением металла марок ИИ-2, ИИ-0	38
А. С. Огиенко, В. Н. Старцев. Очистка кадмиевых растворов от меди экстракцией карбоновыми кислотами	43
Е. В. Каримов, Г. П. Гиганов. Изучение поведения редкоземельных элементов при полупротивоточной экстракции ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой	48
А. М. Мочалов, З. И. Турбина. Получение чистой пентоксида ванадия из медно-ванадиевых кеков экстракцией триоктиламинолм	54
В. Н. Старцев. Экстракция щавелевой кислоты трибутилфосфатом	58
С. Т. Такежанов, И. И. Черниев, В. В. Валяева. Автоматизация контроля и регулирования технологических процессов на опытно-промышленной экстракционной установке	61
В. В. Яцук, В. И. Лысенко, Л. С. Гецкин. Применение карбоксильных катионитов в кальций-форме для ионообменного извлечения цветных металлов из сульфатных растворов	63
В. В. Яцук, Л. С. Гецкин, В. И. Лысенко, А. П. Пантелеева. Влияние различных факторов на сорбцию кобальта карбоксильным катионитом КБ-4П2	67
В. В. Яцук, В. И. Лысенко, Л. С. Гецкин. Кинетика сорбции кобальта из гидратных железистых пульп на катионите КБ-4П2 в натрий-форме	71
Л. С. Гецкин, В. В. Яцук, А. Е. Порхуноев, В. И. Полулях, А. П. Пантелеева. Полупромышленные испытания сорбционного способа извлечения кобальта и других цветных металлов из гидратной пульпы на непрерывно действующей установке	73
В. Г. Ковыркин, В. Д. Пономарев. Изучение условий сорбции одновалентного таллия	76
В. И. Демидов, Р. Э. Крейнс, М. И. Иванова, А. С. Карташева. Полупромышленные испытания сорбции золота из сбросных цианистых вод обогатительных фабрик	85
В. И. Демидов. Полупромышленные испытания селективной десорбции меди, цинка и золота	92
В. И. Демидов. Применение анионитов для определения золота в цианистых растворах	97

ПРЕДИСЛОВИЕ

Крупной областью промышленного применения сорбционных и экстракционных процессов в настоящее время является производство урана. Известно, что в США, Канаде, ЮАР и других странах работают десятки крупных предприятий, производящих уран по технологии, основанной на применении экстракции и сорбции. Из литературных данных известно, что во многих странах успешно работают промышленные предприятия, на которых широко применяются экстракционные и сорбционные процессы для извлечения тантала, ниобия, циркония, гафния, германия, рения и других элементов.

В нашей стране и за рубежом ведутся работы над созданием новых сорбентов и экстрагентов, обладающих селективностью, высокой емкостью механической прочностью и другими ценными свойствами. Стоимость сорбентов и экстрагентов с развитием химической индустрии непрерывно снижается, что повышает технико-экономическую эффективность их применения во многих областях гидрометаллургии тяжелых цветных и редких металлов.

Применение экстракционных и сорбционных процессов в этих областях позволяет усовершенствовать технологию производства этих металлов и сделать рентабельным извлечение ряда элементов из весьма бедного сырья.

В Советском Союзе исследования сорбционных и экстракционных процессов ведутся в ряде институтов АН СССР, в высших учебных заведениях и в отраслевых институтах.

Пионерами в области практического применения экстракционных процессов в металлургии тяжелых цветных и редких металлов являются такие группы предприятий, как Норильский горнометаллургический комбинат им. А. П. Завенягина, комбинат «Североникель», Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат им. В. И. Ленина, Чимкентский свинцовый завод им. М. И. Калининна и др.

Во ВНИИцветмете исследования экстракционных и сорбционных процессов начаты в 1957 г. За это время институтом разработаны и в содружестве с предприятиями внедрены в производство новые экстракционные процессы, давшие народному хозяйству большой технико-экономический эффект. В институте изучают не только механизм некоторых экстракционных и сорбционных процессов, но и применение этих процессов для извлечения металлов из бедного сырья, получения металлов из солей высокой чистоты, очистки растворов от примесей, а также разрабатывают аппаратуру для осуществления непрерывных процессов сорбции и экстракции.

В данном сборнике освещаются лишь некоторые из этих работ, которые представляют интерес для институтов и предприятий.

Л. Гецкий

С. Т. ТАКЕЖАНОВ, Л. С. ГЕЦКИН, Г. П. ГИГАНОВ,
А. С. КУЛЕНОВ, Г. Л. ПАШКОВ

ЭКСТРАКЦИЯ КАДМИЯ И ТАЛЛИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

При комплексной переработке пылей свинцового производства методом сульфатизации получают сложного состава растворы, для очистки которых от примесей и выделения ценных компонентов требуется ряд технологических операций.

Растворы после выщелачивания просульфатизированных пылей имеют следующий состав, г/л: цинка 40—60; кадмия 5—12; железа 2—6; мышьяка 1—5; сурьмы 0,2—0,5; таллия 0,3—0,6; индия 0,02—0,1; меди 0,1—4,0; марганца 2—4; кобальта 0,003—0,005; хлора 1—3.

Из этих растворов индий и таллий осаждают в виде гидратов или солей, затем проводят гидролитическую очистку от железа и мышьяка, после чего извлекают кадмий цементацией цинковой пылью, а цинк — в виде цинкового купороса путем упарки растворов в печи кипящего слоя.

Применяя экстракционный способ, можно значительно упростить переработку растворов подобного состава и повысить извлечение металлов. Внедрение непрерывной противоточной экстракции индия непосредственно из растворов от выщелачивания сульфатного продукта позволило практически полностью выделить этот элемент в богатый солянокислый реэкстракт. Извлечение индия при этом увеличивалось на 15—20%, а соэкстрагирование остальных элементов не превышало 0,05—0,1%.

Для извлечения таллия из сульфатных растворов пылевого цикла предложены две экстракционные схемы. По одной из них [1] рекомендуется экстрагировать таллий трибутилфосфатом, предварительно окисляя Tl (I) до Tl (III) хлорной известью. По второй схеме [2] таллий предложено экстрагировать раствором иода в изооктиловом спирте.

Для уменьшения технологических потерь, неизбежных при получении нескольких твердых промежуточных продуктов, представлялось целесообразным разработать экстракционный процесс и для извлечения кадмия (кадмий, индий и таллий экстрагировать из сложных растворов). Результатам разработки такого процесса и посвящена данная статья.

Кадмий легко образует анионные хлоридные комплексы, поэтому экстракция его из хлорсодержащих растворов не вызывала бы особых трудностей, так как хлоридные комплексы хорошо экстрагируются эфирами, кетонами, аминами [3, 4].

Известно, что иодидные комплексы кадмия достаточно полно извлекаются из сернистых растворов диэтиловым эфиром. При этом концентрация KI в водном растворе должна быть равна 6,9-м. [5]. Поскольку иодистоводородная кислота неустойчива, для поддержания постоянной концентрации иодид-ионов применяют раствор KI в 1,5-н. серной кислоте [6]. Вместе с кадмием в той или иной степени экстрагируются иодиды олова, ртути, сурьмы, висмута, цинка и индия [7]. Жаровский и др. [8] показали, что иодиды кадмия из сернистых растворов избирательно экстрагируются изоамиловым спиртом. При последующей обработке экстракта раствором формидина аммония можно получить раствор кадмия, не содержащий цинк.

Было показано также [9], что из раствора 4-м. H_2SO_4 и 1-м. KI метил- и изобутилкетонам экстрагируются Cu , Bi , Sb (III), Cd , Tl , Pb , Sn , Hg , As , Ag ; частично извлекаются Zn , Mo и не экстрагируются Fe , Al , Ni , Co , Mn , Cg , Mg , Ti , V , Th , Ca , W .

Учитывая высокую прочность иодидного комплекса кадмия и возможность его селективного извлечения из растворов сложного состава, нами изучено распределение кадмия и других элементов при использовании в качестве экстрагента раствора иода в трибутилфосфате, поскольку последний наиболее отвечает требованиям, предъявляемым к экстрагентам для их использования в промышленности.

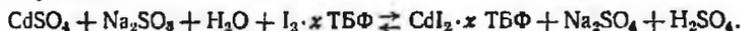
Экспериментальная часть

Для проведения лабораторных исследований экстрагент готовили, растворяя металлический иод («медицинский») в трибутилфосфате (кв. «ч») и разбавляя раствор до требуемой концентрации осветительным керосином. Водные растворы кадмия готовили из его сернокислой соли квалификации «х». Однако большую часть опытов выполняли непосредственно с производственными растворами, состав которых был приведен выше.

Распределение металлов при экстракции изучали при отношении органической и водной фаз, равном 1:1 и температуре $20 \pm 2^\circ C$. Было принято 5-минутное перемешивание фаз, так как за указанное время практически достигалось равновесие системы.

Предварительными опытами было установлено, что иод растворяется в 100%-ном ТБФ до концентрации 500 г/л. Для удовлетворительного разделения фаз были подобраны оптимальные концентрации иода в трибутилфосфате.

Сначала было изучено влияние кислотности исходного раствора на экстракцию кадмия раствором иода в ТБФ. Концентрация кадмия в исходных растворах 20 г/л. Для перевода иода в ионную форму в водный раствор при экстракции вводили твердый сульфит натрия из расчета 130% от необходимого по реакции



Результаты этих экспериментов показали, что в пределах концентрации H_2SO_4 от 10 до 100 г/л кадмий экстрагируется более чем на 98—99%.

Проведенные опыты позволили сделать вывод о возможности проведения экстракции кадмия из сульфатных растворов при минимальной кислотности.

Распределение других элементов, обычно присутствующих вместе с кадмием в производственных растворах, было изучено при экстракции 100%-ным ТБФ из раствора, состав которого был следующий, г/л: 22 Cd , 57,3 Zn , 2,7 Cu , 0,6 Tl , 0,09 In , 4,8 As , 0,2 Sb , 11,0 H_2SO_4 . Результаты опытов представлены на рис. 1, на котором видно, что если другие элементы отсутствуют, то кадмий полностью экстрагируется ТБФ при отношении $I_2:Cd=1:1$, в присутствии же других металлов степень экстракции кадмия снижается. Так, при мольном отношении $I_2:Cd=1:1$ в органическую фазу перешло 90% кадмия и только при отношении $I_2:Cd=1,3:1$ была достигнута полная экстракция.

Таллий полностью экстрагируется при любой концентрации иода, но при отсутствии свободного молекулярного иода в ТБФ (3—5 г/л) выпадает осадок в виде иода одновалентного таллия. Следовательно, в органической фазе таллий находится в виде TlI_2 или $Tl(TlI_4)$.

Переход иодида индия в ТБФ сильно зависит от содержания свободных ионов иода в водной фазе — при достаточной их концентрации экстракция может протекать полностью. Экстракция мышьяка, сурьмы и меди не зависит от концентрации иода и остается на уровне 8—18%. Переход цинка в органическую фазу увеличивается пропорционально содержанию ионов иода, и в момент 100%-ного перехода кадмия в экстракт степень коэкстракции цинка составляет 20%.

На рис. 1, а показана зависимость экстракции нидидов металлов трибутилфосфатом от его концентрации. Концентрация иода в органической фазе 46 г/л; состав исходного сульфатного раствора следующий, г/л: Cd—20; Zn—42,9; Cu—2,7; Tl—0,7; In—0,09; As—11,2; H₂SO₄—14,5.

На рис. 1, б видно, что изменение концентрации ТБФ от 20 до 100% практически не влияет на экстракцию кадмия, таллия, индия и цинка.

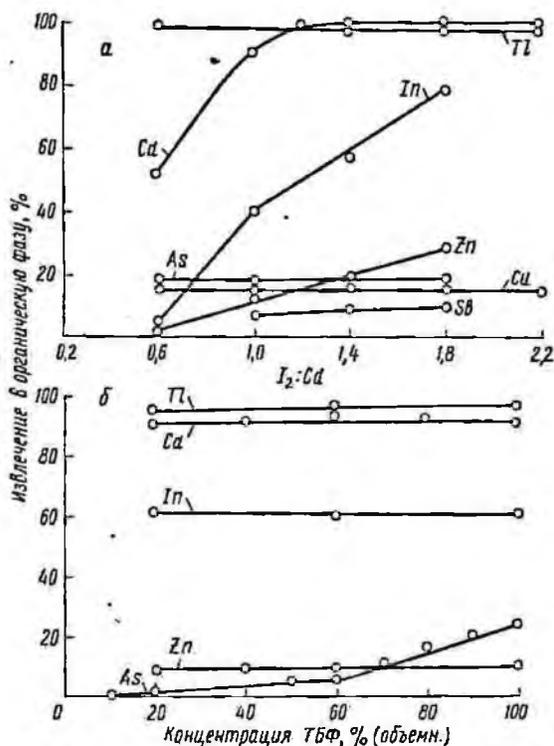


Рис. 1. Зависимость экстракции нидидов металлов трибутилфосфатом в зависимости от мольного отношения I_2 :Cd (а) и концентрации ТБФ (б)

Мышьяк экстрагируется только при избытке свободного ТБФ: мышьяк на 10—15% переходит в неводную фазу. При концентрации ТБФ менее 40% органическая фаза расслаивается на два слоя. Поэтому целесообразно применять концентрацию ТБФ не ниже 60%.

Для повышения селективности при экстракции кадмия за счет более полного использования емкости экстрагента была проведена четырехступенчатая противоточная экстракция при $O:B=1:3$. Такая экстракция обеспечивает полный переход кадмия в органическую фазу; таллий практически нацело экстрагируется на первой ступени экстракции. Степень экстракции цинка и мышьяка за четыре ступени была равна соответственно 1 и 1,5%. В водном растворе после полной экстракции кадмия осталось около 2 г/л I^- . Для полного извлечения иода этот раствор следует промыть свежим экстрагентом при $O:B=1:3-5$ в присутствии окислителя.

Противоточная экстракция показала, что извлечение кадмия выше 99,5% достигается при мольном отношении $I_2 : Cd = 1,1 : 1$, или же на 1 г кадмия необходимо вводить 2,5 г иода. При этом расход восстановителя Na_2SO_3 составляет 130% от расчетного или же 1,3 г на 1 г иода.

Чтобы осуществить реэкстракцию металлов из органической фазы, необходимо ввести в систему окислитель для перевода иодид-иона в молекулярный иод. Кроме того, для связывания кадмия в ту или иную соль необходима кислота. В условиях цинкового производства для этого лучше все-

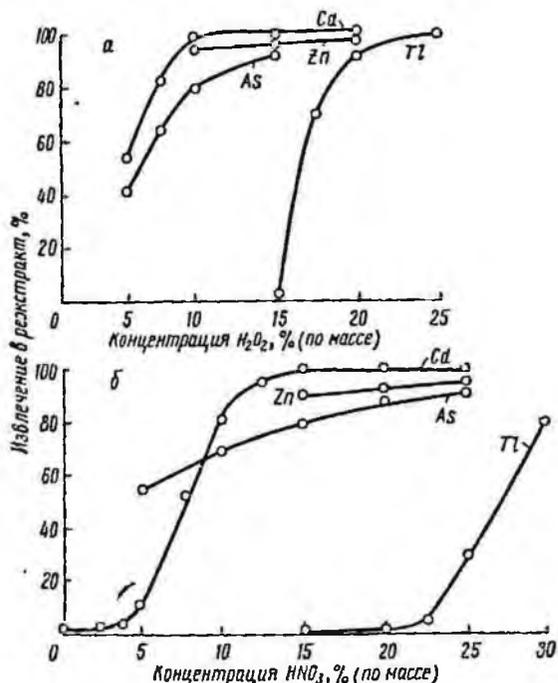


Рис. 2. Зависимость степени реэкстракции металлов раствором серной кислоты от концентрации в водной фазе:
а—перекиси водорода; б—азотной кислоты

го использовать серную кислоту. В качестве окислителей были проверены перекись водорода и азотная кислота. Переход кадмия из экстракта в водный раствор можно описать следующими реакциями:



Предварительными опытами было установлено, что оптимальная концентрация серной кислоты при реэкстракции должна быть равна 200 г/л. Результаты противоточной четырехступенчатой реэкстракции кадмия раствором серной кислоты при различном содержании перекиси водорода и азотной кислоты представлены на рис. 3 и 4.

Органическая фаза перед реэкстракцией имела следующий состав, г/л: 30 Cd; 0,08 As; 1,2 Tl; 2,4 Zn. Для получения богатых кадмием растворов реэкстракцию проводили при $O : B = 3 - 5 : 1$.

Изучение скорости реэкстракции металлов показало, что даже при избытке окислителя равновесие наступает только через 15 мин.

На рис. 2, а и б видно, что полная экстракция кадмия достигается при 2,5—3-кратном избытке окислителя H_2O_2 или HNO_3 . Снижение расхода окислителя возможно лишь при увеличении времени контактирования фаз. Конечная кислотность экстрактов составляет 20 и 30 г/л при использовании в качестве окислителей соответственно H_2O_2 и HNO_3 . Иод из органической фазы в водный раствор практически не переходит.

Из приведенных данных следует, что при концентрации 15% HNO_3 в экстракт переходит всего лишь 20—50 мг/л таллия, что по отношению к 150 г/л кадмия составляет 0,01—0,03%. Мышьяк и цинк экстрагируются вместе с кадмием.

Таким образом, большая устойчивость комплекса иодида таллия с ТБФ позволяет осуществить разделение кадмия и таллия при экстракции. Обработав органическую фазу (после удаления из нее кадмия) смесью разбавленных азотной и серной кислот при $\text{O} : \text{B} = 10 : 15 : 1$, можно получить таллиевый экстракт, содержащий до 20 г/л Тl. Иод в таллиевый экстракт также не переходит. При экстракции кадмия и таллия одновременно идет регенерация экстрагента, так как вновь получается раствор иода в трибутилфосфате.

Поскольку экстракт кадмия содержит примеси мышьяка, железа и сурьмы, то требуется гидролитическая очистка раствора. После очистки от примесей раствор подкисляют серной кислотой до 5—7 г/л и проводят цементацию кадмия на цинковых пластинах. Из богатого таллиевый экстракт можно осадить хроматы и далее переработать их по существующей схеме.

Таким образом, применяя экстракционный метод, из сульфатного раствора, содержащего 8—20 г/л Cd и 0,4—0,7 г/л Tl, можно получить богатые экстракты, в одном из которых будет содержаться до 120—150 г/л Cd, а в другом — до 20 г/л Tl.

На основе полученных данных предлагается перевести переработку растворов от выщелачивания просульфатизированных свинцовых пылей на экстракционный метод, позволяющий исключить ряд операций получения осадков и их фильтрации, а также дающий возможность повысить извлечение кадмия на 5—10%, таллия — на 15—20%.

Выводы

1. В результате изучения экстракции иодидов кадмия из сульфатных растворов трибутилфосфатом в присутствии восстановителя — сульфита натрия — установлено, что кадмий полностью переходит в органическую фазу при мольном отношении $\text{I}_2 : \text{Cd} = 1 : 1$ и при кислотности исходного раствора от 10 до 100 г/л по серной кислоте. Вместе с кадмием экстрагируется лишь таллий. Созэкстрагирование мышьяка, сурьмы, меди и цинка не превышает 1—10% от их содержания в исходном растворе.

2. При противоточной экстракции и при отношении $\text{I}_2 : \text{Cd} = 1 : 1$ без избытка ТБФ созэкстрагирование примесей резко снижается.

3. Разделение кадмия и таллия может быть осуществлено при экстракции. Сначала смесью разбавленных азотной и серной кислот из органической фазы вымывается кадмий, а затем таллий.

4. Экстракция иодидов кадмия и таллия достаточно селективна и позволяет сконцентрировать кадмий в 7—20 раз, а таллий — в 25—100 раз. При этом вследствие исключения ряда операций возрастает извлечение этих металлов: кадмия на 5—10%, а таллия — на 15—20%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чучалин Л. К. Экстракция таллия из сульфатных растворов трибутилфосфатом. Авт. свид. № 158072. Бюл. изобр. и тов. знаков, 1963, № 20.
2. Такежанов С. Т., Куленов А. С., Алибаев Б. М. Авт. свид. № 169794, Бюл. изобр. и тов. знаков, 1965, № 7.

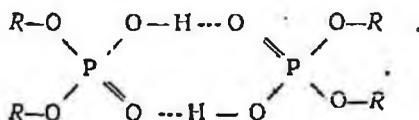
3. Moore T. E. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 372.
4. Морозов А. А., Киселев Н. А. Укр. хим. журнал, 1965, т. XXXI, № 4, с. 411—416.
5. Kitahara S. Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 1948, v. 24, p. 454.
6. Irving P., Rossoti J. Analyst, 1952, v. 77, p. 801.
7. Пайк Ж. Радиохимия хрома, мышьяка, кадмия и галогенидов. Изд-во «Мир», 1964, с. 109.
8. Жаровский Ф. Г. и др. Укр. хим. журнал, 1964, т. XXX, № 3.
9. Vachyo Kakito, Hideniro Goto. Japan Chem. Soc., 1961, v. 82, с. 1212.

Г. П. ГИГАНОВ, М. М. ШОКАРЕВ,
Ф. И. ВЕРШИННИНА, Е. В. КАРПМОВ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ САМАРИЯ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучению условий экстракции лантанидов ДЭГФК посвящен ряд работ. Пеппардом с сотрудниками [1] было установлено, что все лантаниды (3^+) имеют трехстепенную логарифмическую зависимость коэффициента распределения от концентрации ДЭГФК в равновесной органической фазе и обратную трехстепенную зависимость от концентрации водородных ионов в водной фазе. Как рабочая гипотеза было выдвинуто предположение об образовании комплекса $Me(R_2PO_4)_3$, где $R_2PO_4^-$ —анион алкилфосфорной кислоты.

Однако при молярном отношении Me^{3+} к HR_2PO_4 выше, чем 1:6, образуется аморфная твердая фаза. Последующие исследования, проведенные Пеппардом и др. [2, 3], показали, что ДЭГФК в толуоле и бензине полностью димеризована за счет водородной связи и имеет структуру восьмичленного кольца:



На основании этих фактов пришли к выводу об образовании смешанного комплекса $Me(R_2PO_4)_3 \cdot (HR_2PO_4)_3$ или $Me[H(R_2PO_4)_2]_3$, где с каждым ионом металла связано 6 алкилфосфатных групп. В этом случае константа экстракции лантанидов имеет выражение

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^3}{[HR_2PO_4]^6}$$

где D — коэффициент распределения.

Степень полимеризации ДЭГФК зависит от разбавителя: Так, Мейсон и др. [4] установили, что в *n*-дециловом спирте алкилфосфорные кислоты мономерны, а экстракция лантанидов проходит в виде $MeR_3(R'OH)_3$, где R' — радикал спирта.

Однако на практике применение высокомолекулярных спиртов в качестве разбавителя ограничивается их высокой вязкостью. Поэтому, как правило, в промышленных условиях используют растворы ДЭГФК в керосине. При этом серьезные затруднения вызывает выпадение аморфных осадков при молярном отношении Me^{3+} к ДЭГФК более 1:6.

Согласно формуле $Me[H(R_2PO_4)_2]_3$, насыщение экстрагента до 50% его полной емкости по Me^{3+} не должно приводить к выпадению осадков. Практически же процесс экстракции можно вести устойчиво только при использовании не более 30% емкости экстрагента [5].

Предполагается, что выпадающий осадок представляет собой простую соль MeR_3 , образованную металлом и анионом органической кислоты. Эта соль не растворима в керосине и практически не растворяется даже в избытке ДЭГФК. Разрушить ее можно только обработкой растворами минеральных кислот.

* Ласкорын и Смирнов [6] показали, что добавка нейтральных фосфорорганических реагентов, таких как трибутилфосфат (ТБФ), динизоамиловый эфир метилфосфоновой кислоты (ДАМФК) и др., к ДЭГФК уменьшает экстракцию редкоземельных элементов (РЗЭ) и увеличивает экстракцию урана.

В своих исследованиях мы подтвердили это и, кроме того, установили, что добавка ТБФ к раствору ДЭГФК в керосине стабилизирует процесс экстракции РЗЭ — аморфный осадок при пересыщении экстрагента начинает выпадать при более высоком значении рН водной фазы.

В настоящей статье приводятся результаты изучения инфракрасных спектров (ИКС) растворов ДЭГФК в *n*-октане, содержащих ТБФ и различные количества самария.

Из литературы нам известна только одна работа, посвященная изучению ИКС экстрактов, содержащих керосин, ДЭГФК, ТБФ и уран [7]. В этой работе отмечено, что при введении урана в экстракт частота колебания группы РО ДЭГФК сдвигается с 1230 до 1198 $см^{-1}$, а частота колебаний группы РО ТБФ остается неизменной. В чистой ДЭГФК дифференцированы полосы ОН при 2680 и 2350 $см^{-1}$, смещение которых относительно нормального положения (3600 $см^{-1}$) характеризует водородную связь при образовании димера.

Представляло интерес с помощью ИКС на примере самария уточнить механизм экстракции трехвалентных лантанидов ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты.

Водные хлоридные растворы самария готовили из окиса чистотой 99,9%. Они содержали 20—25 $г/дм^3$ Sm и имели рН=2. В качестве экстрагента использовали 0,5-м. раствор ДЭГФК в *n*-октане. Промывая ДЭГФК имела следующие характеристики: коэффициент рефракции 1,4468; плотность 0,975 $г/дм^3$; молярность 3,02. *n*-Октан квалификации «чистый» дополнительно обрабатывали серной кислотой и затем промывали водой. Трибутилфосфат добавляли к экстрагенту в количестве 5% по объему, так как предварительными опытами было установлено, что присутствие ТБФ в таком количестве предотвращает выпадение осадков при рН водной фазы, равном 2, и лишь в незначительной степени снижает экстракцию РЗЭ.

Экстракцию самария проводили при отношении фаз 1:1. Для получения более насыщенных самарием экстрактов один и тот же объем экстрагента несколько раз контактировали со свежими порциями исходного раствора. Водную фазу от органической отделяли фильтрацией через бумажный фильтр.

Для выделения соли SmR_3 экстрагент многократно насыщали свежими порциями исходного раствора до полного связывания ДЭГФК в соль. Выпавший аморфный осадок отфильтровывали, промывали *n*-октаном и высушивали.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре ИКС-14 с использованием оптических стекол из LiF и NaCl и кювет из LiF и КРС-5 (область 4000—700 $см^{-1}$). Были сняты спектры неразбавленной ДЭГФК, 0,5-м. раствора ДЭГФК в *n*-октане, раствора 0,5-м. ДЭГФК+0,183-м. ТБФ в *n*-ок-

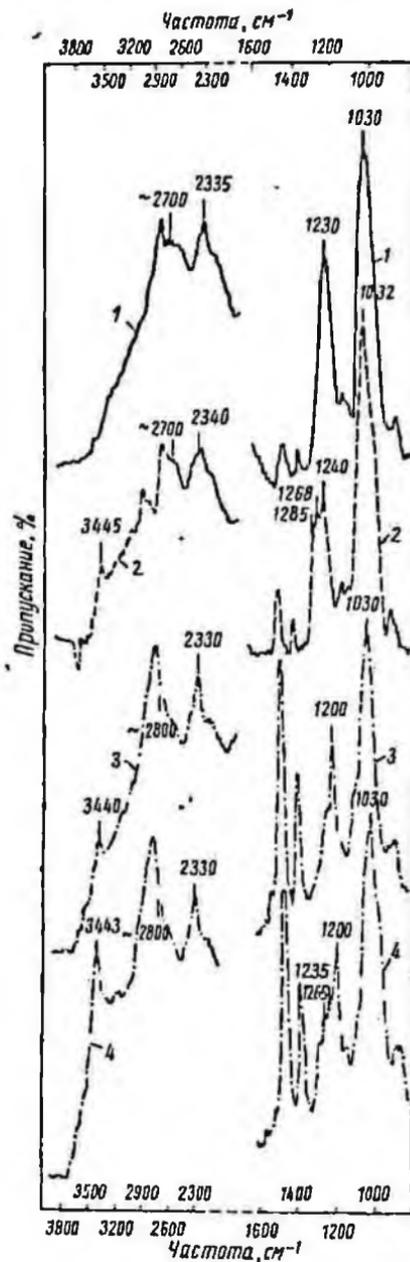


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения (сверху вниз): 1 — 0,5-м. Д₂ЭГФК в и-октане; 2 — 0,5-м. Д₂ЭГФК + 5% (объемн.) ТБФ в и-октане; 3 — самариевый экстракт; 0,5-м. Д₂ЭГФК + 0,006-м. Sm в и-октане; 4 — самариевый экстракт; 0,5-м. Д₂ЭГФК + 5% ТБФ + 0,006-м Sm в и-октане

тане, экстрактов самария, содержащих и не содержащих ТБФ, а также самариевой соли. Спектр растворителя и-октана по возможности компенсировался.

На рис. 1 представлены некоторые спектры жидких органических фаз, на рис. 2 — спектр соли.

В литературе описаны некоторые полосы поглощения алкилфосфатов [8].

В области валентных колебаний водорода (3600—2200 см⁻¹) для Д₂ЭГФК характерны два максимума 2700 и 2335 см⁻¹, тогда как ТБФ имеет полосу связанной воды 3450 см⁻¹ [9] и слабую полосу 2300 см⁻¹ (полосы СН-колебаний не рассматриваются). Широкая полоса 2700—2800 см⁻¹ однозначно относится к валентным колебаниям ОН-групп Д₂ЭГФК, участвующих в прочных водородных связях при образовании димеров. Полосу частоты 2335 см⁻¹, присутствующую как в спектре Д₂ЭГФК, так и ТБФ, следует, по-видимому, отнести к комбинационным частотам, по аналогии со спектром, полученным в работе [10], в которой изучался спектры карбоновых кислот. Разная интенсивность этой полосы для ТБФ и Д₂ЭГФК, на наш взгляд, подтверждает это предположение и объясняется резонансом Ферми.

Интенсивность полосы группы ОН 2700 см⁻¹ в экстрагенте, в и-октановом растворе Д₂ЭГФК и в экстрактах, содержащих самарий, существенно не изменяется, что свидетельствует о значительном количестве не связанного с самарием димера Д₂ЭГФК в экстракте.

Полоса 3445 см⁻¹ в и-октановом растворе Д₂ЭГФК с добавкой ТБФ и в экстрактах, содержащих самарий (с ТБФ и без него), свидетельствует о появлении связанной воды, которая отсутствует в растворе Д₂ЭГФК в и-октане. В смеси Д₂ЭГФК+ТБФ в и-октане вода связана с ТБФ, а в самариевых экстрактах вода, очевидно, координируется с самарием. Это подтверждается усилением полосы воды в экстракте, содержащем Д₂ЭГФК, ТБФ и самарий. В этом экстракте присутствуют два вида воды: координированная с самарием и связанная с ТБФ.

В области валентных колебаний для группы РО (1300—1000 см⁻¹)

также происходят некоторые изменения при экстракции. Полоса поглощения фосфорильной группы ТБФ 1270 см^{-1} не изменяется, следовательно, ТБФ не входит в координационную сферу металла. Не происходит никаких изменений с группой P—O—C (1030 см^{-1}). Полоса РО ДЭГФК при введении самария ($0,066 \text{ М/дм}^3$) смещается с 1230 к 1200 см^{-1} .

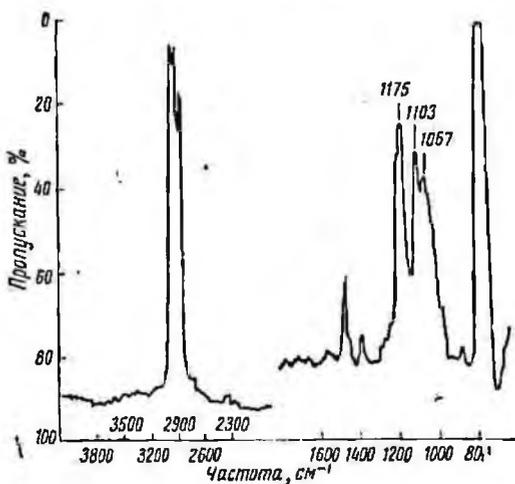
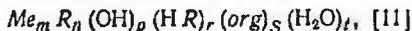


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения самариевой соли Вм (R_2PO_4)₃

При частичном замещении протонов органической кислоты самарием (на ~ 30%) естественно было ожидать некоторого ослабления полосы РО 1230 см^{-1} и появления слабых полос иона $\text{>P}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ при 1175 и 1103 см^{-1} (см. рис. 2). Однако на спектрах рис. 1 этих полос не обнаружено. Полосу 1200 см^{-1} , вероятно, следует отнести к состоянию группы $\text{>P}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$, промежуточному между симметрично координированным ионом и участвующей в водородных связях молекулой кислоты. Более обстоятельное исследование изменений спектра ДЭГФК оказалось невозможным из-за неясности в характеристике полос деформационных P—O—H и валентных P—O—C колебаний, которые также должны проявляться в этой области [8].

Рассмотрев рис. 2, следует сделать вывод, что спектр выпадающего при экстракции в осадок самариевой соли в области частот $3800\text{—}2300 \text{ см}^{-1}$ не содержит никаких полос, кроме полосы СН. Это свидетельствует о полном замещении самарием протонов алкилфосфорной кислоты с образованием соли SmR_3 , не содержащей группы OH и воды. При этом происходит существенная перестройка спектра и в области $1300\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$. Вместо фосфорильной (1230 см^{-1}) полосы и полосы P—O—C (1030 см^{-1}) появляются новые полосы 1175 и 1103 см^{-1} иона $\text{>P}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$, связанного с металлом.

В общем случае при экстракции катионов органическими кислотами могут образовываться сложные комплексы состава



где R — анион органической кислоты;

org — растворитель.

Известно, что степень гидролиза хлоридов РЗЭ в области $pH=1-2$ не превышает 0,003—0,005% [12]. Заметный гидролиз начинается только при $pH=5,45$ или же при бесконечном разбавлении. Поскольку в наших исследованиях концентрация самария в исходных растворах была достаточно высокой (0,133-м.), вероятность гидролиза хлорида можно исключить. Следовательно, исключается возможность перехода самария в органическую фазу в виде гидролизованного катиона.

Спектры поглощения (см. рис. 1) свидетельствуют об отсутствии влияния разбавителя — *n*-октана на положение полос ДЭГФК. Следовательно, растворитель (*org*)₂ в реакции экстракции не принимает участия.

Наличие в экстрагируемом комплексе группы $Me_m R_n (HR)_n$ и $(H_2O)_l$ доказано приведенными спектрами поглощения экстрактов, частично насыщенных самарием (см. рис. 1). ИКС указывают на то, что в органическую фазу самарий переходит с несколькими молекулами воды. Очевидно, при экстракции происходит не полное замещение координационно связанных с катионом самария молекул воды алкилфосфатными группами.

На основании проведенных нами исследований инфракрасных спектров органических фаз, полученных при экстракции самария из хлоридных растворов ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой, можно констатировать, что переход металла в органическую фазу приводит к частичному разрушению димеров ДЭГФК и к образованию ионов, являющихся промежуточным состоянием группы $\begin{matrix} >P < \\ & O \\ & \parallel \\ & O \end{matrix}$ между симметрично координированным ионом и участвующей в водородных связях молекулой кислоты. Такое состояние групп $\begin{matrix} >P < \\ & O \\ & \parallel \\ & O \end{matrix}$ объясняется образованием смешанного комплекса $Sm[H(R_2PO_4)_2]_3$.

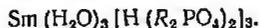
Полное замещение протонов в молекуле кислоты самарием приводит к разрушению димеров и появлению иона $\begin{matrix} >P < \\ & O \\ & \parallel \\ & O \end{matrix}$, связанного только с металлом.

Количество молекул воды, координирующихся с самарием, можно предположительно установить из следующих рассуждений.

Как было отмечено, вода в органические растворы попадает с ТБФ и с самарием. Интенсивность же полос воды зависит как от концентрации компонентов, входящих в систему, так и от числа молекул воды, связанных с ними.

В изученных нами растворах концентрация ТБФ в смеси ДЭГФК+ТБФ+n-октан была втрое выше концентрации самария в экстрактах, не содержащих ТБФ, а полученная интенсивность полос воды (3445 см^{-1}) в этих системах была практически одинаковой. Известно, что с ТБФ связана одна молекула воды [13]. Чтобы при втрое меньшей концентрации получить в спектре ту же интенсивность полосы, самарий должен быть координирован с тремя молекулами воды.

Таким образом, состав экстрагируемого комплекса можно представить в виде $Sm(H_2O)_3 R_n (HR)_r$. С учетом результатов работ [1, 2, 3] это выражение будет выглядеть следующим образом:



В комплексе такого состава координационное число самария равно 9.

Выводы

1. Изучались инфракрасные спектры поглощения ДЭГФК в *n*-октане, ДЭГФК+ТБФ в *n*-октане, экстрактов самария и самариевого мыла, выпадающего при насыщении органической фазы. Установлено, что ДЭГФК в *n*-октане полностью полимеризована за счет водородной смеси.

2. Присутствующий в органической фазе ТБФ не принимает участия в образовании связи с металлом.

3. При избытке экстрагента самарий с ДЭГФК образует комплекс $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3 [\text{H}(\text{R}_2\text{PO}_4)_2]_2$, причем вода координирована с самарием и переходит вместе с ним из водной фазы.

4. Полное замещение протонов алкилфосфорной кислоты самарием приводит к образованию нерастворимой соли $\text{Sm}(\text{R}_2\text{PO}_4)_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perrard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 4, p. 334.
2. Perrard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 4, p. 371—372.
3. Perrard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 7, p. 276—285.
4. Mason G. W. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 2271.
5. Кузнецова Ю. С. В сб. «Редкоземельные элементы». Изд-во «Наука», 1963, с. 251—253.
6. Ласкорин Б. Н., Смирнов В. М. ЖПХ, 1965, т. 38, с. 2232—2236.
7. Tachii Sato. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 311—319.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963.
9. Петров А. В. и др. ЖНХ, 1965, т. 10, с. 986—991.
10. Bratoz S. u. а. Sp. Acta, 1956, Bd. 8, S. 249.
11. Зозуля А. П., Пешкова В. М. ЖПХ, 1960, т. 29, с. 234—268.
12. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. Изд-во Томского университета. Томск, 1959, с. 216.
13. Розен А. М. В сб. «Экстракция», № 1. Госатомиздат, 1962, с. 48.

С. Т. ТАКЕЖАНОВ, Л. С. ГЕЦКИН,
Г. Л. ПАШКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ КАДМИЯ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Из большого числа работ по вопросам экстракции органическими растворителями металлов из водных растворов их солей значительная часть посвящена экстракции галогенидов металлов. В этих системах, особенно иодидных, экстрагируемыми соединениями служат нейтральные галогениды металлов. Особенно легко экстрагирует такие соли трибутилфосфат — неонизированный растворитель. Однако в большинстве работ, посвященных экстракции иодидов, в качестве экстрагента применяли диэтиловый эфир [1, 2].

Нами была проведена работа, посвященная влиянию различных факторов на экстракцию кадмия трибутилфосфатом (ТБФ).

Методика эксперимента и анализа

Трибутилфосфат перед применением предварительно промывали 5%-ным раствором соды (для удаления примесей моно- и дибутилфосфорных кислот) и водой, а затем перегоняли под вакуумом. В качестве разбавителя для ТБФ использовали уайт-спирит.

Исходный раствор кадмия pripravляли растворением CdI_2 в воде. Варьирование концентрации подвид-ионов достигалось добавкой в водный раствор иодида калия. Фазы перемешивали в делительных воронках три минуты. Экстракцию проводили при комнатной температуре.

Содержание кадмия в водной фазе определяли полиграфическим методом.

Для определения содержания кадмия и мода в органической фазе при высоких их содержаниях аликвотную часть экстракта смешивали с содой, прокалывали и после выщелачивания спека раствор анализировали известными методами.

Экспериментальная часть

Определение числа молей ТБФ в экстрагируемом соединении. В первой серии опытов определенные объемы органического растворителя, содержащего известное количество ТБФ, насыщали кадмием пятикратным перемешиванием в течение 15 мин с насыщенным раствором поддистого кадмия в присутствии твердой фазы. Результаты анализа органических растворов (экстрактов), насыщенных кадмием, представлены в таблице.

Состав экстрактов, насыщенных кадмием

Исходное содержание ТБФ в органическом растворителе		Увеличение объема органической фазы, %	Состав насыщенной органической фазы моль/л		Отношение (Cd):(I): (ТБФ) в органической фазе
% (по массе)	моль/л		Cd	I	
20	0,62	6	0,31	0,62	1:2 :1,90
40	1,28	8	0,60	1,24	1:2,07:1,98
60	2,00	11	0,92	1,87	1:2,03:1,96
80	2,80	15	1,24	2,51	1:2,02:1,96
100	3,65	18	1,57	3,15	1:2,06:1,97

Во всех случаях при концентрации ТБФ меньше 100% органическая фаза разделяется на два слоя вследствие ограниченной растворимости сольватного комплекса кадмия в керосине. Допуская, что в обеих фазах содержатся одни и те же соединения кадмия, определяли общее содержание кадмия и мода в обоих слоях.

Из данных таблицы следует, что независимо от степени разбавления ТБФ в насыщенной органической фазе молярное отношение Cd:I:ТБФ равно 1:2:2, что, по-видимому, объясняется образованием в этих условиях соединения CdI₂ · 2 ТБФ.

Концентрацию ТБФ в насыщенной органической фазе определяли из соотношения

$$\frac{1000 \cdot 0,976}{266 \left(+ \frac{\Delta V}{100} \right)}$$

где ΔV — увеличение объема органической фазы, %;

0,976 и 266 — соответственно плотность и молекулярная масса ТБФ.

Для определения степени сольватации в области, далекой от насыщения, изучали зависимость коэффициента распределения кадмия от концентрации ТБФ в органической фазе. Концентрацию ТБФ в опытах изменяли от 0,1 до 1,05 моль/л.

Концентрацию свободного ТБФ в органической фазе (ТБФ)₀ рассчитывали на основании предположения, что одна молекула кадмия в органической фазе связывает две молекулы ТБФ. Изменение же равновесной концентрации ТБФ вследствие изменения объема органической фазы не учиты-

валось, так как было весьма мало (<1%) и практически не влияло на полученные результаты.

Экспериментальные данные исследования зависимости коэффициента распределения кадмия от концентрации ТБФ в органической фазе представлены на рис. 1, на котором видно, что зависимость $\lg D$ от \lg (ТБФ)₀ выражается на графике прямой линией, тангенс угла наклона которой равен 1,86, что подтверждает результаты, полученные методом анализа насыщенной органической фазы.

Зависимость коэффициента распределения кадмия от концентрации ионов водорода. Экстракцию кадмия в зависимости от концентрации водородных ионов исследовали при по-

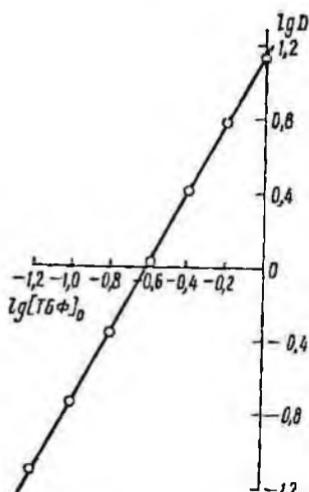


Рис. 1. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения кадмия от равновесной концентрации ТБФ в органической фазе. Исходные концентрации, моль/л: Cd^{2+} — 0,01, I^- — 0,01

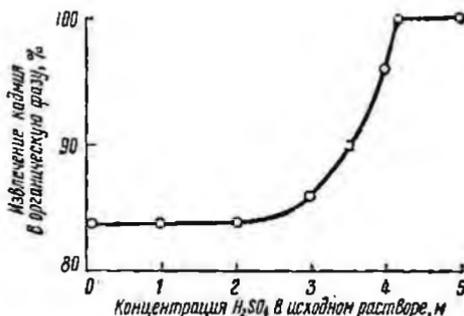


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты в исходном растворе на степень экстракции кадмия. Исходные концентрации, моль/л: Cd^{2+} — 0,05; ТБФ — 0,52, I^- — 0,10

стоянной ионной силе раствора ($I=7,5$), которую поддерживали при помощи соединений лития, а источником ионов водорода служила серная кислота. Концентрацию ионов водорода изменяли от $1 \cdot 10^5$ до $3,2$ г-ион/л. Концентрация ТБФ была равна во всех случаях $0,52$ моль/л.

Ниже приведены результаты опытов.

Концентрация водородных ионов, г-ион/л	0,00001	0,1	0,5	1,0	1,5
Коэффициент распределения кадмия D	4,98	4,87	5,02	5,03	5,10
Концентрация водородных ионов, г-ион/л	2,0	2,5	2,75	3,0	3,2
Коэффициент распределения кадмия D	5,12	5,12	5,14	5,17	5,20

Из приведенных результатов следует, что в данных условиях коэффициент распределения кадмия практически не зависит от концентрации водородных ионов. Однако при изучении зависимости экстракции кадмия от концентрации серной кислоты (без сульфата лития) было замечено резкое увеличение степени перехода кадмия в органическую фазу при содержании H_2SO_4 в исходном растворе выше 3 моль/л (рис. 2). Аналогичную картину наблюдали и при экстракции иодидных комплексов кадмия и цинка диэтиловым эфиром, изобутилацетатом и др. [3].

Присутствие серной кислоты в исходном растворе приводит к снижению активности воды, уменьшению гидратации ионов кадмия и иода, в ре-

зультате чего создаются благоприятные условия для перехода кадмия в органическую фазу.

Зависимость коэффициента распределения кадмия от концентрации иодид-ионов в водной фазе. Зависимость коэффициентов распределения кадмия между органическими растворами ТБФ (0,62 моль/л) и водными растворами CdI_2 от концентрации I^- в равновесной фазе приведены на рис. 3, на котором видно, что коэффициент распределения резко возрастает при повышении концентрации I^- от 0 до 0,12 моль/л и достигает максимума при

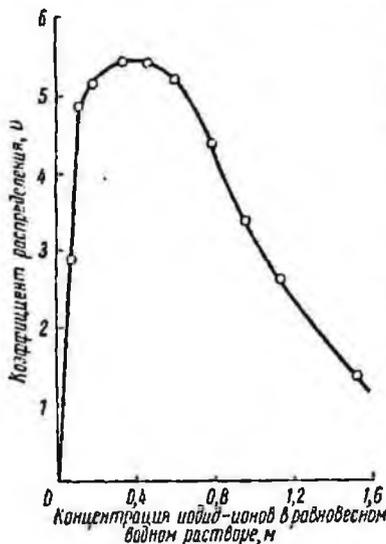


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения кадмия от равновесной концентрации иодид-ионов в водной фазе. Исходные концентрации, моль/л: Cd^{2+} — 0,03; ТБФ — 0,62; $pH=5$

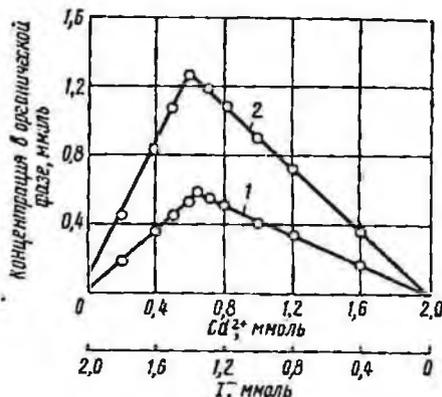


Рис. 4. Экстракция ионов Cd^{2+} и I^- трибутилфосфатом (метод непрерывных изменений):
1 — Cd^{2+} ; 2 — I^-

концентрации I^- в водной фазе наблюдается значительное снижение коэффициента распределения кадмия. Объясняется это, вероятно, тем, что уже при относительно невысоких концентрациях иодид-ионов в водной фазе возрастает доля аннионных комплексов кадмия, которые экстрагируются ТБФ значительно хуже, чем CdI_2 .

Состав иодидного комплекса кадмия, экстрагируемого из водных растворов ТБФ, был установлен с помощью метода Жоба—Остромысленского (метод изомольярных серий).

В нашем случае во всех опытах водные фазы содержали в сумме 2,0 ммоль/л кадмия и иодид-ионов, причем концентрацию ионов кадмия изменяли от 0 до 2,0 ммоль/л, а концентрацию иодид-ионов, наоборот, от 2,0 ммоль/л до 0. Водные фазы, полученные после экстракции, анализировали на кадмий и иод; по разности находили содержание этих элементов в органической фазе и полученные значения нанесли на график.

На рис. 4 видно, что максимальное извлечение кадмия в органическую фазу наблюдается при молярном соотношении в исходном растворе $Cd : I^- = 1 : 2$, что свидетельствует об образовании CdI_2 . Во всех случаях соотношение $Cd : I^-$ в органической фазе равнялось 2.

Кривые равновесного распределения кадмия между 1,46-м. и 0,62-м. ТБФ и водными растворами приведены на рис. 5. Полученные изотермы имеют аналогичный характер и при высоких концентрациях кадмия в водной фазе параллельны оси абсцисс, что свидетельствует о полном насыще-

нии органической фазы подидом кадмия. В насыщенных экстрактах молярное отношение $Cd : I^-$ близко к двум.

Выводы

Методами анализа насыщенных органических фаз и изучения зависимости коэффициента распределения кадмия от состава водной и органических фаз показано, что при концентрациях ТБФ от 0,1 до 1,46 моль/л в органической фазе (разбавитель — уайт-спирит) кадмий экстрагируется из сернистых подидосодержащих растворов в виде комплекса $CdI_2 \cdot 2ТБФ$.

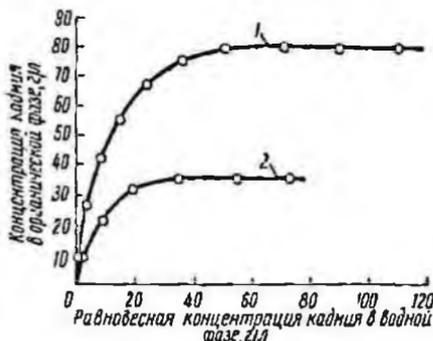


Рис. 5 Изотермы экстракции подидов кадмия трибутилфосфатом. Исходная концентрация ТБФ, моль/л: 1 — 1,46; 2 — 0,62

ЛИТЕРАТУРА

1. Kitahara S. Bull. Inst. Phys. Chem. Research. (Tokyo), 1948, v. 24, p. 454.
2. Irving H., Rossotti F. J. C. Analyst, 1952, v. 77, p. 801.
3. Жаровский Ф. Г. и др. Укр. хим. журнал, 1964, т. XXX, № 3, с. 274.

Г. Л. ПАШКОВ, Г. П. ГИГАНОВ,
Т. Х. ЦЕРЕКОВ, М. Н. ЧЕПИК

ЭКСТРАКЦИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТЕЛЛУРА ТРИ-Н-ОКТИЛАМИНОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Для получения чистого теллура предложен ряд экстракционных способов [1—4]*. Исследованию механизма экстракции теллура (IV) различными органическими растворителями посвящены работы [7—10]. В связи с возросшим применением алкиламинов с длинной цепью в качестве жидких анионитов [9—18] представляло интерес изучить возможность извлечения теллура из солянокислых растворов три-н-октиламинол. В настоящем сообщении представлены результаты исследований некоторых закономерностей экстракции теллура (IV) из солянокислых растворов с помощью три-н-октиламина (ТОА).

Основное внимание было уделено изучению зависимостей коэффициента распределения теллура (IV) от концентрации HCl , H^+ , Cl^- в водной фазе и ТОА в органической фазе, а также выяснению условий экстракционного разделения теллура и селена.

* См. также: Патент (франц.) № 1291596 от 19/III 1962 г. (См. РЖМет, 10Г313П, 1963). Патент (ФРГ) № 1077645 от 23/IV 1958 г.

Для исследования двуокиси теллура растворяли в соляной кислоте. Двуокись теллура была получена окислением металла чистотой 99,9%. Реактивы брали марки ч.д.а. В качестве экстрагента применяли растворы ТОА в бензоле. ТОА был получен по методике, описанной в работе Ласко-рина и др. [19].

Физические свойства ТОА были следующими: плотность 0,812, температура кипения при 15 мм рт. ст. 230°C, показатель преломления $n_{20}^D = 1,430$. Чистоту ТОА и его концентрацию в органической фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором хлорной кислоты. Разбавителем служил перегнанный бензол.

Для перевода ТОА в хлорид три-н-октиламинном и предотвращения изменения состава водной фазы в процессе экстракции раствор амина в бензоле предварительно 3—4 раза контактировали с водным раствором того же состава, что и исходный, но не содержащим теллура.

Для экстракции брали равные объемы фаз. Равновесие в исследуемой системе устанавливалось не более чем за 30—40 сек; фазы перемешивали на магнитной мешалке 3 мин. Растворы не термостатировали; температура опытов колебалась в пределах $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Большие содержания теллура в водных растворах анализировали объемным методом [20], а малые — фотоколориметрическим [21]. Содержание хлора устанавливали полярографически. Определение теллура и хлора в органической среде проводили после их экстракции 20%-ным раствором едкого натра при $O:B=1:2$.

Для установления оптимальных условий извлечения теллура были проведены опыты с различной концентрацией соляной кислоты и с постоянной концентрацией теллура в исходном растворе.

На рис. 1 приведена зависимость логарифма коэффициента распределения теллура от концентрации соляной кислоты, интервал изменения которой составлял 0,5—12,0-м. (кривая 1). Коэффициент распределения теллура возрастает с увеличением концентрации кислоты до 5,0—5,5-м., достигая максимума при 5,5—6,5-м., а затем начинает снижаться.

Низкая степень экстракции теллура при концентрациях соляной кислоты до 1,0-м. объясняется тем, что в этих условиях маловероятно присутствие в заметных количествах хлоридных аммонных комплексов теллура вследствие его способности легко гидролизироваться. По-видимому, в этом случае не исключена возможность присутствия в растворах теллуристой кислоты H_2TeO_3 . В этой же форме, вероятно, и происходит извлечение теллура в органическую фазу. Подтверждением этому, возможно, служит независимость экстракции теллура в области его низких концентраций ($5 \cdot 10^{-3}$ -м.) от природы аниона.

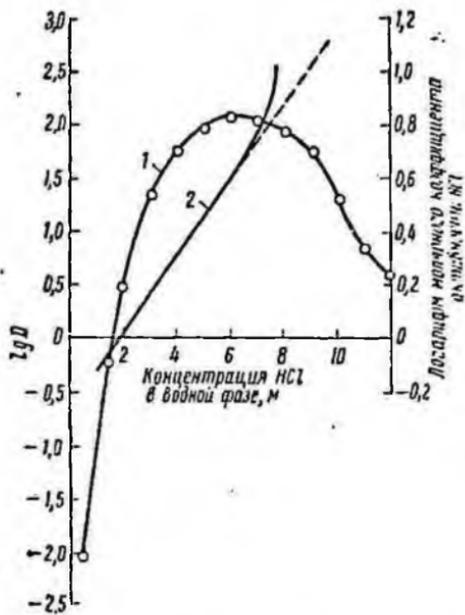


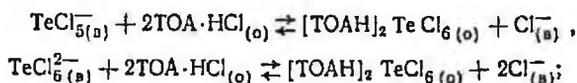
Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения теллура (1) и молярного коэффициента активности соляной кислоты (2) от кислотности водной фазы. Исходные концентрации, м.:

$$Te - 2 \cdot 10^{-3}, \text{ ТОА} - 2,6 \cdot 10^{-2}$$

Ниже приводятся результаты экстракции теллура (IV) три-н-октил-амином в присутствии различных кислот при концентрациях их 0,5-м.

Кислота	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HClO ₄	HCl	HI	HBr	HF
Извлечение теллура в органическую фазу, %	11,8	10,5	9,3	12,4	11,9	12,0	9,2

При увеличении концентрации соляной кислоты в водной фазе выше 8,0-м. коэффициент распределения теллура (*D*) уменьшается, что, вероятно, можно объяснить двумя факторами. Во-первых, при кислотности 8,0-м. HCl и выше теллур образует анионы TeCl₅²⁻ и TeCl₆²⁻ [5], которые взаимодействуют с TOA · HCl с образованием экстрагирующихся соединений по реакциям:



из-за высокой концентрации хлор-ионов в водной фазе равновесие будет сдвигаться влево. Во-вторых, заметно снижается концентрация свободного экстрагента TOA · HCl вследствие сверхэквивалентной экстракции HCl [22].

На рис. 1 (кривая 2) представлено изменение молярного коэффициента активности соляной кислоты от ее концентрации в водной фазе. Значения молярного коэффициента активности соляной кислоты взяты из данных Апраксина и др. [23]. Интересно, что уменьшение коэффициента распределения теллура начинается в момент отклонения от линейной зависимости молярного коэффициента активности HCl при изменении ее концентрации в водной фазе. Положительное отклонение от идеального значения коэффициента активности HCl совпадает с началом неэквивалентной экстракции ее TOA и увеличением ее конкурентоспособности за счет с экстрагентом.

Зависимость экстракции теллура от природы растворителя TOA представлена в табл. 1.

Таблица 1

Экстракция теллура (IV) 0,024-м. раствором три-н-октиламина в различных растворителях
Исходный раствор: 1,5-м. HCl и 2 · 10⁻³-м. Те

Растворитель	Диэлектрическая константа растворителя	Извлечение теллура в органическую фазу, %
Бензол	2,28	54,5
1,2-дихлорэтан	10,65	47,8
Четыреххлористый углерод	2,23	18,6
Хлороформ	4,81	12,1
Бромформ	4,39	10,9
Карбоновая кислота C ₇ -C ₉	Среднее значение 1,65	10,6
Керосин с добавкой 3% н-октилового спирта	1,85	9,6
Керосин с добавкой 10% н-октилового спирта	2,39	7,6

Между экстракционной способностью и диэлектрической проницаемостью растворителей в рассмотренных системах нельзя установить какую-то взаимосвязь. В тех случаях, когда степень экстракции теллура низкая, можно предположить, что между растворителем и комплексным ионом теллура существует конкуренция за присоединение к амину, что снижает экстр-

ракионную способность TOA. Способностью сольватировать катионы солей аминов обладают молекулы веществ, являющиеся донорами электронов (кислородсодержащие органические растворители); сольватировать анионы могут молекулы веществ, обладающие электроно-акцепторными свойствами (спирты, карбоновые кислоты, галоформ) [15]. Сольватация как катиона, так и аниона хлорида три-*n*-октиламина, по-видимому, служит причиной минимальной экстракционной способности TOA·HCl при добавлении *n*-октилового спирта к керосиновому раствору амина. Наибольшее извлечение теллура достигается при использовании в качестве растворителя бензола, поэтому его применяли во всех дальнейших опытах. Поскольку основным фактором, влияющим на коэффициент разделения теллура и селена (K_p), является кислотность раствора, для нахождения оптимальных условий разделения были определены зависимости K_p от концентрации HCl в исходном растворе.

Результаты опытов по совместной экстракции теллура и селена представлены на рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения теллура (кривая 1) мало чем отличается от полученной в предыдущих опы-

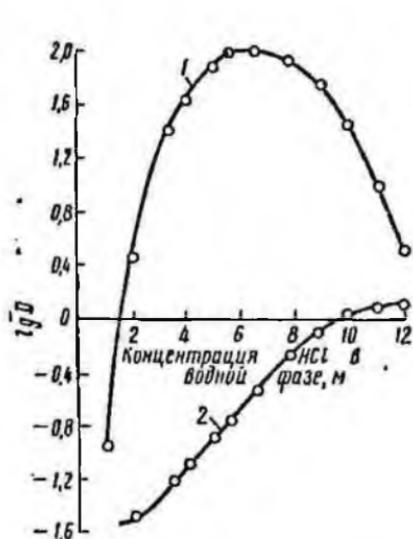


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициентов распределения теллура (1) и селена (2) при их совместной экстракции от концентрации HCl в водной фазе. Исходные концентрации, м.:

$$\text{Te}-4 \cdot 10^{-3}, \text{Se}-5 \cdot 10^{-3}, \text{TOA}-2,6 \times 10^{-2}$$

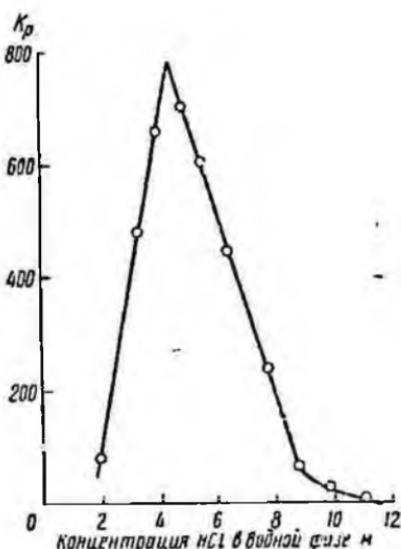


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения теллура и селена (K_p) от концентрации HCl в водной фазе. Исходные концентрации, м.:

$$\text{Te}-4 \cdot 10^{-3}, \text{Se}-5 \cdot 10^{-3}, \text{TOA}-2,6 \times 10^{-2}$$

тах при экстракции одного теллура. Коэффициент распределения селена увеличивается во всем исследуемом интервале концентраций HCl и достигает значения 1,25 ($\lg D=0,1$) при концентрации HCl в исходном растворе 12-м. Селен экстрагируется TOA только тогда, когда созданы условия для образования довольно сильных металлгалогенидных кислот HSeCl_5 и H_2SeCl_6 . В остальных случаях селен находится в водной фазе, вероятно, в виде плохо экстрагируемых в данных условиях гидрофильных анионов SeO_3^{2-} , HSeO_3^- или оксигалогенидов. Известно, что селен не связыва-

ется полностью в ацидокомплекс даже при 13 500-кратном избытке HCl [24].

Из данных изучения зависимости K_p теллура и селена от концентрации соляной кислоты в водном растворе можно сделать вывод, что с применением в качестве экстрагента раствора TOA в бензоле возможно практически полное разделение теллура и селена при экстракции из 4,5-м. раствора HCl (рис. 3).

Полученные данные хорошо согласуются с результатами разделения теллура и селена экстракцией трибензиламином и N-додецилтриакилметиламином [25].

Высокий коэффициент разделения теллура и селена при экстракции из солянокислых растворов остается практически одинаковым (750—800) при молярном соотношении в исходном растворе Te:Se от 1:1 до 1:20 и резко возрастает от 1000—1500 при соотношении 5:1 и 10:1. На рис. 4 представлена зависимость коэффициента разделения теллура и селена от логарифма молярного отношения теллура к селену в исходном растворе.

Для определения состава насыщенной органической фазы был приготовлен исходный раствор состава: 3,0-м. HCl и 1,3-м. Te. Исходные растворы TOA в бензоле дважды последовательно обрабатывали 3-м. раствором HCl. Затем один и тот же объем хлорида три-н-октиламина контактировали три раза последовательно со свежими порциями исходного раствора. Содержание теллура и хлора в органической фазе определяли после их рекстракции раствором едкого натра и последующего анализа водной фазы. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав растворов TOA в бензоле, равновесных с солянокислым раствором теллура (3-м. HCl, 1,3-м. Te)

Концентрация TOA, м.	Увеличение объема органической фазы ΔV , %	Состав органической фазы, м.			Молярное отношение TOA:Te:Cl ⁻
		TOA	Te	Cl ⁻	
1,260	10	1,145	0,592	3,44	1,93:1:5,81
0,490	4,5	0,469	0,238	1,42	1,97:1:5,96
0,246	2,5	0,240	0,123	0,73	1,95:1:5,93

Концентрация TOA в насыщенной органической фазе может быть выражена формулой

$$[TOA]_0 = \frac{[TOA]_{исх}}{1 + \frac{\Delta V}{100}}$$

где ΔV —увеличение объема органической фазы после экстракции, %.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что молярное отношение TOA:Te:Cl⁻ в насыщенной органической фазе при экстракции теллура из солянокислых растворов равно 2:1:6. Следовательно, можно предположить, что из солянокислых растворов теллур экстрагируется в виде $[TOAH]_2TeCl_6$.

Число молекул TOA, входящих в состав экстрагируемого комплекса, было подтверждено методом, основанным на графической обработке результатов экстракции. Концентрацию TOA в опытах по определению логарифмической зависимости коэффициента распределения теллура от равновесной концентрации TOA · HCl в органической фазе изменяли от 0,5 до 10% (по массе). Равновесную концентрацию TOA · HCl рассчитывали на осно-

важни предположения, что в органической фазе каждая молекула теллура связана с двумя молекулами ТОА.

Экспериментальные данные этой серии опытов представлены на рис. 5, на котором видно, что при изученных концентрациях ТОА и концентрации HCl логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от

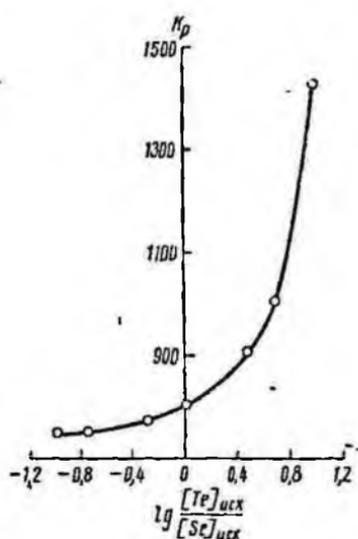


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения теллура и селена (K_D) от логарифма молярного соотношения их в исходном растворе: $\text{Te} + \text{Se} = 1,2 \text{ г/л}$; $\text{HCl} - 4,5 \text{ м}$; $\text{ТОА} - 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

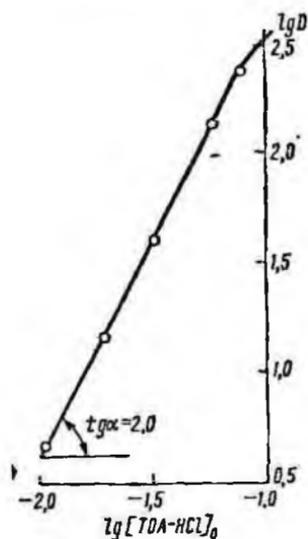


Рис. 5. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации хлорида три-*n*-октиламина в бензоле. Исходные концентрации, м : $\text{Te} - 2,0 \cdot 10^{-2}$, $\text{HCl} - 3,0$

равновесной концентрации $\text{ТОА}:\text{HCl}$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен почти двум (1,99). При относительно высоких концентрациях ТОА в органической фазе наблюдается отклонение от линейности, что, вероятно, обусловлено неидеальностью органической фазы, т. е. активности комплекса теллура и экстрагента в органической фазе не равны их молярным долям. При низких концентрациях солянокислого амина, приблизительно между 0,005 и 0,02-м., коэффициенты активности довольно постоянны, независимо от концентрации амина. При концентрациях, где начинается отклонение от линейности, соль амина ассоциируется в агрегаты [26].

Изотермы экстракции теллура для различных концентраций ТОА приведены на рис. 6. Кислотность водной фазы поддерживали в этих опытах равной 4-м. HCl . Полученные изотермы имеют аналогичный характер и при высоких концентрациях теллура в водной фазе параллельны оси абсцисс, что свидетельствует о полном насыщении органической фазы теллуrom. Предельное молярное отношение теллура к амину равно двум во всех случаях.

На рис. 7 показана зависимость коэффициента распределения теллура между водными растворами, содержащими 3-м. или 0,5-м. HCl и 0,025-м. раствором ТОА в бензоле от концентрации теллура в водном растворе. Из рисунка следует, что при низких концентрациях теллура коэффициент распределения почти не зависит от концентрации металла, что должно свидетельствовать об отсутствии полимеризации теллура в водной фазе. Посте-

пленное снижение коэффициента распределения при повышении содержания теллура в исходном растворе при концентрации HCl 3-м, обусловлено снижением концентрации свободного TOA · HCl вследствие экстракции теллура.

Для оценки возможного механизма экстракции теллура исследовали зависимость: $D = f[Cl^-]$ и $D = f[H^+]$ при постоянной ионной силе раствора.

Влияние концентрации ионов хлора на экстракцию теллура исследовали при постоянной концентрации ионов водорода и ионной силе раствора $I = 5,5$. С этой целью было приготовлено два исходных раствора следующего состава: 1) 0,5-м. HCl, 2-м. LiSO₄, $1 \cdot 10^{-3}$ -м. Те; 2) 0,5-м. HCl, 5-м. LiCl, $1 \cdot 10^{-3}$ -м. Те. Смешивая эти растворы в заданном отношении, получали растворы с необходимым содержанием хлор-ионов.

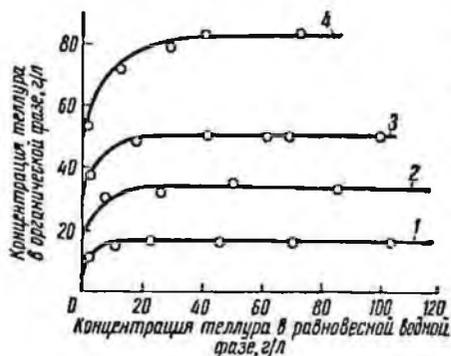


Рис. 6. Изотерма экстракции теллура из солянокислых растворов. Исходные концентрации TOA в бензоле, м.: 1 — 0,26; 2 — 0,52; 3 — 1,30; 4 — избыточная (сверх необходимого на образование TeCl₄) концентрация HCl 4,5-м.

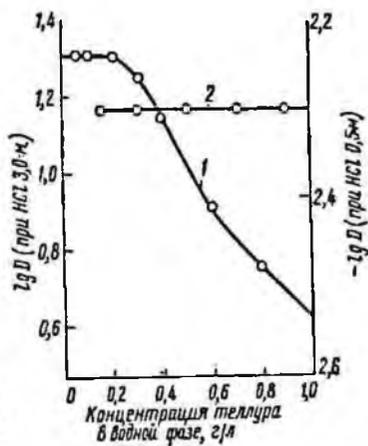
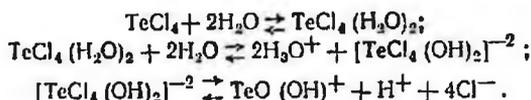


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента распределения теллура от его концентрации в исходном растворе. Исходные концентрации, м.: TOA — $2,5 \cdot 10^{-2}$; 1 — HCl — 3; 2 — HCl — 0,5

На рис. 8 представлена логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от равновесной концентрации хлор-ионов в водной фазе, которая выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным 4. Это свидетельствует о том, что с каждым грамм-ионом теллура в экстракт переходит 4 *г-ион* хлора.

При изучении зависимости $\lg D - \lg[H^+]$ постоянство ионной силы достигалось при использовании сернистой лития, а необходимая концентрация ионов водорода создавалась при помощи различных количеств серной кислоты. В этой серии опытов равновесная концентрация хлор-ионов была равна 0,5 и 2 *г-ион/л* (рис. 9). Анализируя полученные результаты, можно прийти к заключению, что при экстракции теллура TOA · HCl при данных условиях в реакции участвуют ионы водорода. При равновесной концентрации хлор-ионов 2 *г-ион/л* тангенс угла наклона равен 3, при концентрации 0,5 *г-ион/л* (2) зависимость $\lg D - \lg[H^+]$ в интервале равновесных концентраций H⁺ от 1,5 до 2,5 *г-ион/л* выражается кривой, а в интервале 2,5 — 4 *г-ион/л* — прямой, тангенс угла наклона которой равен 3 (см. рис. 9). Отклонение от прямолинейной зависимости в области низких концентраций H⁺ можно объяснить тем, что теллур в растворах с концентрацией водородных ионов до 2—3 *г-ион/л* находится в виде гидролизированных соединений.

Исходя из числа ионов Cl^- и H^+ , принимающих участие в реакции экстракции, можно предположить, что при участии концентрации Cl^- и H^+ в водном растворе происходит постепенный сдвиг влево следующих равновесий:



Образование $\text{TeO}(\text{OH})^+$, вероятно, проходит через стадию образования оксихлоридов. Аналогичное предположение о ступенчатом гидролизе сделано

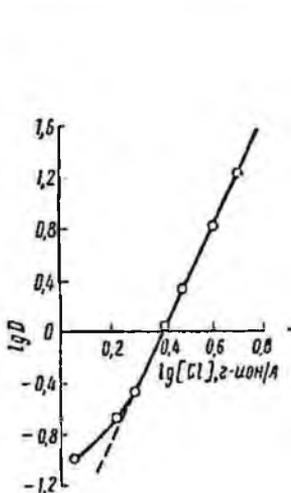
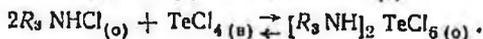
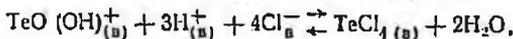
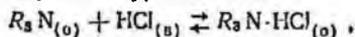


Рис. 8. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации ионов хлора. Исходные концентрации, м.:

$$\begin{aligned} \text{Te} &- 2 \cdot 10^{-3}, \text{HCl} - 0,5, \\ \text{TOA} &- 2,6 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

для хлоридов сурьмы [27]. Предположение о существовании комплексов $\text{TeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{TeCl}_4(\text{OH})_2]^{-2}$ было сделано Нофа и др. [5].

Данные анализа насыщенной органической фазы и числа участвующих в реакции ионов Cl^- , H^+ и молекул $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$ позволяют предположить процесс экстракции, протекающий по механизму присоединения. Этот процесс можно представить следующими уравнениями:



Исследовать механизм экстракции теллура из растворов при содержании HCl 5-м. и выше в настоящее время не представилось возможным, так как коэффициент распределения теллура достигает большой величины. Однако можно предположить, что в условиях, исключающих гидролиз TeCl_4 , экстракция идет по реакции

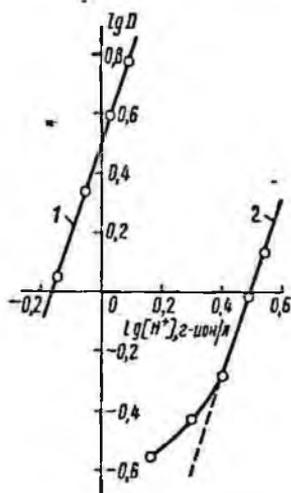
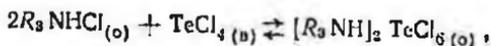
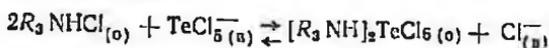


Рис. 9. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации ионов водорода; исходные концентрации, м.:

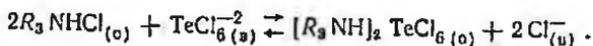
$$\begin{aligned} \text{Te} &- 2 \cdot 10^{-3}, \text{TOA} - 2,6 \cdot 10^{-2}, \\ 1 &- 0,5\text{-м. HCl} + 1,5\text{-м. LiCl}; \\ 2 &- 0,5\text{-м. HCl} \end{aligned}$$



а при концентрациях HCl 8-м.



или



Выводы

1. Изучена экстракция четырехвалентного теллура из солянокислых растворов бензолным раствором три-н-октиламина. Установлено, что коэффициент распределения теллура увеличивается с ростом концентрации HCl в водной фазе до 6-м., а затем уменьшается вследствие конкурирующего влияния соляной кислоты.

2. Показана возможность практически полного разделения теллура и селена. Наибольший коэффициент разделения получен при экстракции из растворов 4,5-м. HCl.

3. В результате анализа насыщенной органической фазы и изучения логарифмической зависимости коэффициента распределения теллура от концентрации ионов водорода, хлора и экстрагента установлен состав экстрагируемого комплекса $[TOAN]_2TeCl_6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В. А., Левин В. И. ЖНХ, 1964, т. 9, с. 742.
2. Inagida M. J. Chem. Soc. Japan. 1958, v. 79, p. 727.
3. Goto H., Kakita I. Там же, 1958, v. 79, p. 1513.
4. Авт. свид. СССР № 164252. Бюлл. изобретений, 1964, № 15.
5. Иофа Б. З. и др. Радиохимия, 1966, т. 8, с. 14.
6. Беляев А. В., Птицын Б. В. Изв. СО АН СССР, 1965, т. 11, серия «Химические науки», № 3, 144.
7. Inagida M. J. Chem. Soc. Japan. Pur. Chem. Sect., 1960, v. 81, p. 1255 (См. РЖХим. 9D43, 1961).
8. Гиганов Г. П. и др. ЖНХ, 1967, № 3, с. 755.
9. Набиванец Б. Н., Мазуренко Е. А. Укр. хим. журнал, 1966, № 32, с. 739.
10. Иоффе Э. Ш., Пучкова Р. А. Цветные металлы, 1966, № 9, с. 35.
11. Борбат В. Ф. и др. Цветные металлы, 1966, № 9, с. 36.
12. Тимофеева В. К. Цветные металлы, 1965, № 7, с. 37.
13. Бобиков П. И. и др. Цветные металлы, 1963, № 12, с. 54.
14. Оленович Н. А. и др. Заводская лаборатория, 1964, № 4, с. 389.
15. Шмидт В. С., Межов Э. А. Усп. хим., 1965, т. 34, с. 1388.
16. Иоффе Э. Ш. В сб. «Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции». Изд-во «Химия», 1966, с. 364.
17. Шевченко В. Б., Шмидт В. С. Радиохимия, 1961, т. 3, № 2.
18. Алимарин И. П., Пережогин Г. А. ЖАХ, 1965, т. 20, № 48, с. 155.
19. Ласкорин Б. И. и др. ЖПХ, 1966, т. 39, с. 1049.
20. Фабиберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1963, с. 489.
21. Бусев А. И. и др. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 871.
22. Вдовенко В. М. и др. Радиохимия, 1964, т. 6, с. 56.
23. Апраксин Н. А. и др. ЖАХ, 1963, т. 8, с. 237.
24. Бабко А. К., Матюрова Т. Т. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 421.

25. Nakagawa G. J. Chem. Soc. Japan. Pur. Chem. Sect. 1960, v. 81, pp. 444, 747, 1255, 1533 (см. РЖХим., 1Б711, 5Д41, 9Д43, 9Д44, 1961).
 26. Kerles A. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 22, p. 209.
 27. Прявалов М. М., Рябчиков Б. И. Труды комиссии по аналитической химии, 1958, т. IX (XII), с. 301.

Г. Л. ПАШКОВ, Г. П. ГИГАНОВ,
 Т. Х. ЦЕРЕКОВ, М. Н. ЧЕПИК

ЭКСТРАКЦИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТЕЛЛУРА ТРИ-Н-ОКТИЛАМИНОМ ИЗ СОЛЯНО-СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Предложенные до настоящего времени сорбционные и экстракционные методы извлечения теллура чаще всего основаны на способности его образовывать в растворах соляной кислоты ацидокомплексы, в виде которых он извлекается в органическую фазу.

Так как концентрация свободной соляной кислоты достигает при этом 4—10-м. [1, 2]*, то совместно с теллуrom экстрагируются железо, олово, медь, серебро, мышьяк, цинк и другие элементы. В связи с этим разделение металлов затрудняется. Снижение концентрации ионов хлора и водорода должно привести к уменьшению степени экстракции сопутствующих элементов.

Было установлено, что введение в исходный раствор серной кислоты позволяет стабилизировать экстрагируемые комплексы теллура при значительно меньших содержаниях ионов хлора.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования поведения четырехвалентного теллура при экстракции три-н-октиламиноm из соляно-сернокислых растворов.

Методика проведения экспериментов была аналогична изложенной ранее (стр. 19).

Экспериментальная часть

Как известно, серная кислота — сильный дегидратирующий агент и эффективный высаливатель при экстракции из водных растворов [3].

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента распределения теллура (IV) от концентрации серной кислоты при постоянном содержании соляной кислоты 0,5-м. в исходном растворе. Зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации серной кислоты выражается почти прямой линией. Полученные результаты показывают, что в присутствии серной кислоты коэффициент распределения теллура значительно увеличивается с 1 при 2-м. H_2SO_4 до 95 при 10-м. H_2SO_4 .

Чтобы установить оптимальную кислотность для разделения теллура и селена, были проведены опыты по экстракции из растворов с различным содержанием соляной и серной кислот. На рис. 2 показана зависимость коэффициента разделения теллура и селена от концентрации HCl и H_2SO_4 .

При экстракции из 0,5-м. раствора HCl (кривая 1) коэффициент разделения теллура и селена увеличивается с повышением концентрации серной кислоты до 10-м., т. е. степень экстракции теллура с увеличением концентрации H_2SO_4 возрастает значительно, чем селена.

* См. также Ф. Л о р и. Патент (франц.) № 1291896 от 19/11/1962 г.

При экстракции металлов из 2-м. раствора HCl (кривая 2) наблюдается максимум коэффициента разделения при 4,5-м. H₂SO₄. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты в интервале от 4,5 до 10-м. вызывает уменьшение коэффициента разделения теллура и селена. Введение в исход-

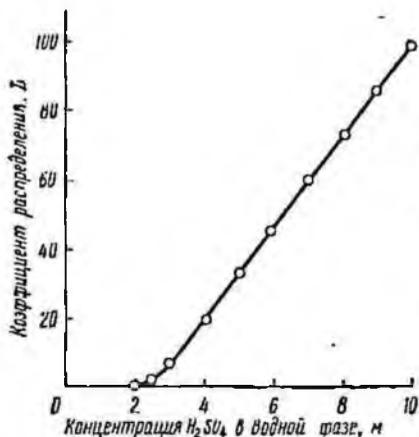


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации серной кислоты. Состав исходных растворов: HCl — 0,5-м., Te — $2,5 \cdot 10^{-3}$ -м., TOA в бензоле — $2,5 \cdot 10^{-2}$ -м.

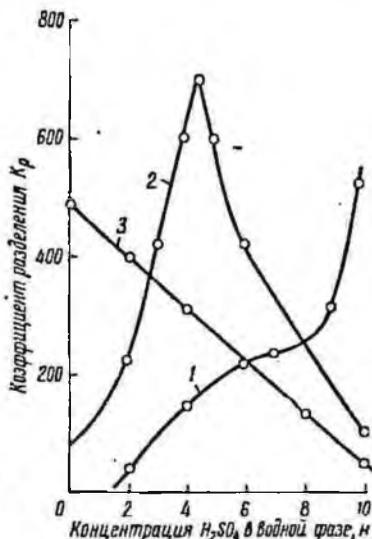


Рис. 2. Влияние концентрации HCl и H₂SO₄ на коэффициент разделения теллура и селена. Состав исходных растворов: Te — $1 \cdot 10^{-3}$ -м.; Se — $5 \cdot 10^{-3}$ -м.; TOA в бензоле — $2,5 \cdot 10^{-2}$ -м.: 1 — 0,5-м. HCl; 2 — 2-м. HCl; 3 — 6-м. HCl

ный раствор серной кислоты способствует получению высокого коэффициента разделения теллура и селена (750) при концентрации свободной HCl 2-м. вместо 4-м. HCl, без серной кислоты.

Коэффициент разделения теллура и селена уменьшается с 500 до 7 с появлением концентрации H₂SO₄ от 2 до 10-м. при постоянной концентрации HCl в исходном растворе 6-м. (кривая 3). Это объясняется увеличением степени экстракции селена вследствие образования его экстрагируемых хлоридных комплексов, причем в тем больших количествах, чем выше концентрация серной кислоты.

Таким образом, наилучшие условия для разделения теллура и селена достигаются при экстракции из раствора 2-м. HCl и 4,5-м. H₂SO₄. Зависимость экстракции теллура от природы растворителей TOA представлена в табл. 1.

Наибольшее извлечение теллура получено при разбавлении TOA бензолом.

Определение состава экстрагируемых из соляно-сернокислых растворов комплексов теллура было проведено методом химического анализа насыщенной органической фазы и графическим методом. Для насыщения неводной фазы был приготовлен раствор состава, м.: 1,5 Te; 2 HCl (избыточная, сверх необходимого на образование TeCl₄); 4,5 H₂SO₄. Концентрация TOA в бензоле была равна 0,24 и 0,7-м.

Путем пятикратного контактирования одного и того же объема экстрагента со свежими порциями исходного раствора насыщали органическую фазу теллуrom. Содержание теллура и ионов хлора в экстрагенте устанавливали после рекстракции их раствором NaOH и анализа водной фазы.

Таблица 1

Экстракция теллура (IV) 0,02-м. три-*n*-октиламиноm в различных растворителях. Исходный раствор: 0,5-м. HCl; 2,5-м. H₂SO₄; 1,5 · 10⁻³-м. Те

Растворители	Диэлектрическая константа растворителя	Извлечение теллура в органическую фазу, %
Бензол	2,28	47,8
Толуол	2,29	47,2
1,2-дихлорэтан	10,65	47,0
Нитробензол	36,4	34,2
Четыреххлористый углерод	2,23	20,8
Керосин с добавкой 3% <i>n</i> -октилового спирта	1,85	18,4
Хлороформ	4,81	18,2
Керосин с добавкой 10% <i>n</i> -октилового спирта	2,39	15,3

Ниже приведен состав насыщенной органической фазы при экстракции Те (IV) из соляно-серникоислых растворов:

Концентрация TOA в бензоле, м.	0,24	0,70
Состав органической фазы, м.:		
TOA	0,23	0,65
Те	0,23	0,61
Cl ⁻	1,17	3,02
Молярное отношение TOA:		
:Te:Cl ⁻	1,0:1,0:5,01	1,07:1,0:4,95

Из приведенных результатов следует, что молярное отношение TOA : Te : Cl⁻ в насыщенной органической фазе равно ~ 1:1:5 и не зависит от концентрации TOA в бензоле.

На основании этого можно констатировать, что экстракция теллура из соляно-серникоислых растворов при насыщенной органической фазы, по-видимому, проходит с образованием комплекса TOAHTeCl₅.

Отличительная особенность экстракции аминами в том, что в большинстве случаев экстрагентами служат не сами амины, а их соли. Представляло интерес определить форму экстрагента при извлечении теллура из соляно-серникоислых растворов. Известно, что амины значительно легче образуют соли с соляной кислотой, чем с серной. Казалось, переход серной кислоты в органическую фазу невозможен в присутствии соляной кислоты в водной фазе в количестве, достаточном для полной нейтрализации TOA. Однако изучение распределения HCl и H₂SO₄ при их совместном присутствии, когда концентрация H₂SO₄ в 6–10 раз превышает концентрацию HCl, показало, что концентрация серной кислоты в органической фазе достаточна для связывания в бисульфат всего амина.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что при экстракции из растворов 0,5-м. HCl+3-м. H₂SO₄ коэффициент распределения HCl равен 0,05 для 0,024-м. раствора TOA в бензоле и увеличивается до 0,32 для 0,24-м. TOA. Коэффициенты распределения H₂SO₄ в этих условиях равны

соответственно 0,01 и 0,07. Молярное отношение TOA к H_2SO_4 в органической фазе равно 1:1. В то же время перешедшая в экстракт HCl также может связать от 50 до 100% TOA.

Таблица 2

Экстракция HCl и H_2SO_4 триоктилламином при их совместном присутствии

Исходная концентрация TOA, м.	Равновесная концентрация, м.				D_{HCl}	$D_{H_2SO_4}$	$\frac{D_{HCl}}{D_{H_2SO_4}}$
	водная фаза		органическая фаза				
	HCl	H_2SO_4	HCl	H_2SO_4			
0,024	0,5	3,03	0,025	0,030	0,05	0,01	5,0
0,24	0,38	2,88	0,12	0,20	0,32	0,07	4,6
0,024	0,5	5,01	0,02	0,03	0,04	0,006	6,7
0,24	0,43	4,8	0,10	0,23	0,23	0,05	4,6

Таким образом, при высокой концентрации серной кислоты в исходном растворе она конкурирует с соляной кислотой за связь с экстрагентом. Однако, несмотря на это, при всех изученных концентрациях кислот и экстрагента сохраняется преимущественная экстракция HCl, что становится особенно заметным с повышением концентрации TOA в бензоле.

Проведенные опыты свидетельствуют о том, что в изучаемой системе экстрагент находится в смешанной соляно-сернокислой форме. Известно, что бисульфат TOA при концентрации выше 3% образует полимеры, причем степень полимеризации растет с концентрацией амина [3]. Хотя агрегатное состояние соляно-сернокислого TOA в бензоле нами не изучалось, можно предположить, что экстракция теллура из соляно-сернокислых растворов осуществляется полимеризованным бисульфатом TOA. Из работы [3] известно, что до концентрации 2–3% (TOAH) HSO_4 образуются димеры, а при более высоких концентрациях — полимеры.

На рис. 3 представлена логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от концентрации TOA, причем концентрация TOA варьировалась от 0,5 до 5%, а концентрация теллура в исходном растворе была равна $2 \cdot 10^{-3}$ м. График построен без учета полимеризации экстрагента. На рисунке видно, что зависимость $lg D - lg [TOA]_0$ до концентрации TOA 3% выражается прямой с тангенсом угла наклона, равным единице. При более высокой концентрации TOA наблюдается отрицательное отклонение, что может свидетельствовать о более высокой степени полимеризации органической фазы. Если при построении логарифмической зависимости D от $[TOA]_0$ предположить димеризацию экстрагента, то тангенс угла наклона будет равен 2.

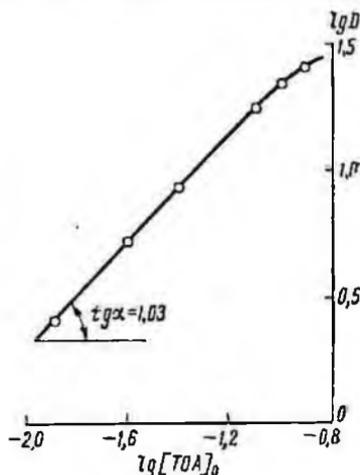
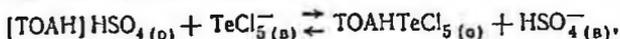


Рис. 3. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения теллура от равновесной концентрации TOA в бензоле. Состав исходных растворов: HCl — 0,5 м.; H_2SO_4 — 3 м.; Te — $2 \cdot 10^{-3}$ м.

Как было показано, в насыщенной органической фазе мольное отношение $\text{Te} : \text{Cl}^- : \text{TOA} = 1 : 5 : 1$. В этом случае реакцию экстракции теллура можно представить следующим образом:



При насыщении органической фазы теллуrom происходит деполимеризация экстрагента.

Для определения состава экстрагируемых комплексов теллура в области, далекой от насыщения экстрагента, необходимо более детальное изучение агрегатного состояния соляносернистого TOA в органической фазе.

На практике процесс экстракции, как правило, ведут с максимальным насыщением экстрагента извлекаемым компонентом. В этом случае образуется наиболее устойчивый комплекс HTeCl_5 .

На рис. 4 представлены изотермы экстракции теллура растворами TOA в бензоле. Видно, что ход изотермы мало зависит от концентрации TOA.

Для 0,7-м. TOA насыщение органической фазы теллуrom (0,65-м.) достигается при концентрации металла в равновесной водной фазе 0,6-м. Во всех случаях концентрация теллура в насыщенной органической фазе почти пропорциональна концентрации TOA в бензоле.

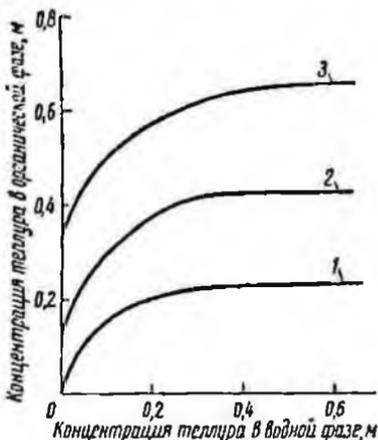


Рис. 4. Изотермы экстракции теллура (IV) из соляно-сернистых растворов растворами TOA в бензоле. Концентрация TOA: 1 — 0,21-м.; 2 — 0,4-м.; 3 — 0,7-м.

Выводы

1. Показано, что при экстракции из соляно-сернистых растворов достигаются более высокие коэффициенты распределения теллура и селена при меньшей концентрации свободной HCl . Максимальный коэффициент распределения теллура и селена 750 можно получить при экстракции из раствора, содержащего 2-м. HCl и 4,5-м. H_2SO_4 .

2. Установлено, что в насыщенной органической фазе отношение $\text{Te} : \text{Cl}^- : \text{TOA} = 1 : 5 : 1$, что соответствует комплексу TOAHTeCl_5 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Inarida M. J. Chem. Soc. Japan., 1959, v. 80, p. 273.
2. Найд Р. Л. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 3482.
3. Резник А. М. и др. ЖНХ, 1966, т. 11, с. 1894.

А. М. ЦЕРЕКОВА, Г. П. ГИГАНОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И РТУТИ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

В литературе имеются указания на то, что хлорид ртути хорошо экстрагируется кислородсодержащими растворителями [1]. Из 0,1-м. растворов HCl ртуть (II) на 80% извлекается сложными эфирами — этилацетатом, бу-

тилацетатом и др. [2]. Высокая степень экстракции из слабых солянокислых растворов свидетельствует о том, что в данном случае ртуть переходит в органическую фазу в виде нейтральной молекулы $HgCl_2$.

Плаксин и др. [3] установили, что спирты и кетоны извлекают хлоридные соединения ртути из нейтральных и слабых кислотных растворов в виде $HgCl_2$, а из концентрированных растворов соляной кислоты — в виде металлгалогенидных кислот $HNHgCl_3$ и H_2HgCl_4 . Аналогичное поведение ртути отмечено и при экстракции из водных растворов бензином [4].

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о возможности выделения ртути из слабых кислотных растворов экстракцией ее различными органическими растворителями.

Для изучения поведения ртути в присутствии селена была исследована зависимость экстракции этих элементов от содержания соляной кислоты в исходном растворе, содержащем 23 г/л Se и 67 г/л Hg.

Исходные растворы для проведения экспериментов готовили путем растворения двуокиси селена и хлорида ртути в соляной кислоте различной концентрации. В качестве экстрагента применяли неразбавленный трибутилфосфат (ТБФ) и его растворы в керосине. Экстракцию и рекстракцию металлов проводили в делительных воронках при температуре $22 \pm 2^\circ C$ и продолжительности контактирования жидкостей 3 мин. Предварительными опытами было установлено, что данного времени достаточно для установления равновесия.

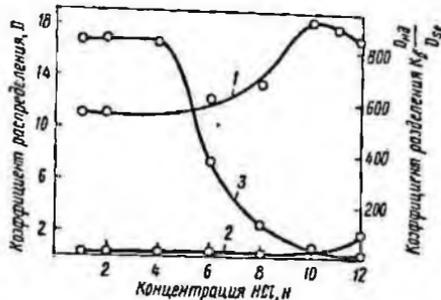
Результаты опытов, представленных на рисунке, из которых следует, что коэффициент распределения ртути D_{Hg} (кривая 1) практически остается неизменным и равным 11 в интервале концентраций HCl 1—6-н., затем увеличивается, достигая максимума при 10-н. HCl, и несколько уменьшается при дальнейшем повышении концентрации HCl в исходном растворе до 12-н.

Коэффициент распределения селена D_{Se} (кривая 2) в области концентраций HCl 1—10-н. увеличивается с 0,013 до 0,2 и лишь в 12-н. кислоте становится равным 1,9.

Наибольший коэффициент разделения ртути и селена $K_p = 822$ (кривая 3) наблюдается в интервале HCl 1—4-н., при дальнейшем увеличении кислотности K_p уменьшается и в 12-н. HCl равен ~9,0. Следовательно, наиболее благоприятной областью для разделения селена и ртути является область низких концентраций HCl — от 1 до 4-н.

Рассмотрев ход кривых зависимости D_{Hg} и D_{Se} от концентрации HCl, можно сделать предположение о том, что увеличение D_{Hg} в области 4—10-н. HCl происходит вследствие образования новых металлгалогенидных комплексов ртути — $HNHgCl_3$ или H_2HgCl_4 . Снижение же степени экстракции ртути при $C_{HCl} > 10$ -н. объясняется, по-видимому, конкурирующим влиянием селена, так как именно при этой кислотности отмечается заметное увеличение D_{Se} , что свидетельствует об образовании достаточного количества экстрагируемых комплексов селена.

Так как при насыщении ТБФ ртутью плотность водной и органической фаз становятся очень близкими и разделение фаз затрудняется, возникает необходимость в разбавлении экстрагента каким-либо нейтральным разбавителем. В данном случае для разбавления ТБФ применялась фракция керосина, кипящая при $180-220^\circ C$.



Зависимость коэффициентов распределения ртути (1) и селена (2), а также коэффициентов разделения K_p (3) от концентрации соляной кислоты

Влияние степени разбавления ТБФ керосином на экстракцию ртути и селена изучали с исходным раствором состава: 51,4 г/л Se; 160 г/л Hg I-н. HCl. Для получения наибольших коэффициентов разделения ртути и селена проводили противоточную экстракцию в четыре ступени при различных соотношениях органической и водной фаз. Из результатов, представленных в таблице, следует, что степень экстракции ртути уменьшается с разбавлением ТБФ. При увеличении содержания ТБФ в органической фазе с 60 до 80% извлечение ртути в экстракт возрастает с 56 до 69% при O:V=1:1 и с 88,5 до 99,8% — при O:V=1,6:1. Селен же в этих условиях практически полностью остается в водном растворе, где его содержание остается неизменным. Разделение фаз после экстракции проходило удовлетворительно при концентрации ТБФ в керосине 80% и ниже. Следовательно, противоточная экстракция 80%-ным раствором ТБФ в керосине позволяет достичь почти полного разделения макроколичеств ртути и селена.

Оставшаяся в рафинате ртуть (~200 мкг/л) легко удаляется контрольной одноступенчатой промывкой свежим экстрагентом, который после этого можно использовать для основной экстракции. Селен из подкисленного рафината выделяется в элементарном виде обычными способами. Результаты исследования противоточной четырехступенчатой экстракции сведены в таблице.

Поведение ртути и селена при противоточной четырехступенчатой экстракции растворами ТБФ в керосине. Состав исходного раствора: 51,4 г/л Se, 160,0 г/л Hg, I-н. HCl

Содержание ТБФ в керосине, %	O:V	Содержание Hg в водной фазе — рафинате, г/л*	Извлечение Hg в органическую фазу, %**
60	1:1	70,4	56,0
	1,4:1	31,2	80,5
	1,6:1	18,4	88,5
70	1:1	62,3	61,0
	1,4:1	21,7	86,5
	1,6:1	8,1	94,9
80	1:1	49,6	69,0
	1,4:1	7,2	95,5
	1,6:1	0,2	99,8

* Содержание селена 51,4 г/л.

** Селена в органической фазе нет.

Для рекстракции ртути из органической фазы наиболее пригодным оказался 10%-ный раствор хлорида аммония; O:V=1:1; ртути в экстракте 100 г/л.

Промывки	1	2	3	4	5
Содержание ртути в рекстракте, г/л	51,0	36,2	8,3	4,4	0,10
Извлечение в водный раствор, % от исходного содержания в органической фазе	51,0	87,2	95,5	99,9	100,0

Как следует из приведенных результатов, полная рекстракция ртути при ее содержании в органической фазе ~ 100 г/л достигается за пять последовательных промывок экстракта свежими порциями 10%-ного NH₄Cl при O:V=1:1. Половина всей ртути, содержащейся в органической фазе, вымывается при первой промывке, а остальная часть — за четыре последую-

шие. При противоточной пятиступенчатой рекстракции ртути из экстракта того же состава при $O:B=1:1$ степень рекстракции составляет $>99\%$.

Таким образом, раствор хлорида аммония — эффективный рекстрагент для ртути, а противоточным процессом возможно достичь высокой степени перевода ртути в водный раствор минимальным количеством реагента.

Ртуть из рекстракта, содержащего ~ 100 г/л Hg, можно выделить либо в виде металла при цементации, либо в виде соли при выпаривании раствора.

Выводы

1. Изучалось поведение ртути и селена при их экстракции из солянокислых растворов трибутилфосфатом. Установлено, что ртуть хорошо экстрагируется трибутилфосфатом во всем изученном интервале концентраций HCl — от 1 до 12-н.

Заметный переход селена в органическую фазу начинается только при концентрации HCl выше 10-н. Максимальный коэффициент разделения ртути и селена 822 может быть получен при содержании в исходном растворе 1—4-н. HCl.

2. Наиболее полное разделение селена и ртути достигается при противоточной четырехступенчатой экстракции 80%-ным раствором ТБФ в керосине. Ртуть переходит в органическую фазу, а селен остается в водном растворе — рафинате.

Оптимальная концентрация HCl в исходном растворе 1—2-н.

3. Наиболее полное выделение ртути из органической фазы с получением концентрированных растворов достигается при противоточной рекстракции 10%-ным раствором хлорида аммония при отношении фаз, равном 1:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. И., Митрофанова Е. В. ЖНХ, 1956, т. I, с. 1117—1121.
2. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Госхимиздат, 1960, с. 132.
3. Плаксин И. Н. и др. ЖНХ, 1966, т. II, с. 854—858.
4. Moser C. H., Voigt F. J. Inorg. Nucl. Chem. 1957, v. 4, p. 354—357.

Г. П. ГИГАНОВ, В. И. МАЛЬЦЕВ,
Ю. И. ПАВЛОВ

ОСВОЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИНДИЯ ИЗ БЕДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Основными источниками получения индия служат полупродукты заводов цветной металлургии. В свищовом производстве индий концентрируется в пылях плавильного и агломерационного цехов, в цинковом производстве — в свищовых и цинковых кеках.

Для извлечения ценных компонентов свищовые пыли подвергают сульфатизирующему обжигу и сульфатный продукт перерабатывают гидрометаллургическим путем [1]. Извлечение индия из растворов от выщелачивания сульфатного продукта проводят по технологическим схемам, включающим опе-

рации осаждения и неоднократного пересаживания индия в виде гидратов или фосфатов и отмывки их от примесей. При серникислотном выщелачивании этих продуктов извлечение индия в раствор составляет 50—80%, что существенно снижает общее извлечение металла из пылей.

Эффективным способом, позволяющим исключить операции осаждения, фильтрации и достаточно полно и селективно извлечь из раствора тот или иной элемент, является жидкостная экстракция. Возможность выделения индия из сложных по составу сульфатных растворов с использованием в качестве экстрагента алкилфосфорных кислот была показана Левиным и др. [2—4]. Было установлено, что совместно с индием в значительной степени экстрагируются сурьма и особенно железо (III). Для повышения селективности извлечения индия необходимо в исходном сульфатном растворе перед экстракцией восстанавливать железо (III).

Исследования проводили с растворами от выщелачивания осажденных индиевых концентратов. Наибольший же эффект можно получить при экстракции индия непосредственно из растворов от выщелачивания сульфатного продукта. Содержание индия в последних не превышает 100 мг/л, а количество их достигает десятков и даже сотен метров кубических в сутки. Поэтому большое значение имеют условия проведения процессов экстракции и резэкстракции и аппаратное оформление.

Лабораторными исследованиями было установлено, что для получения хорошего извлечения индия целесообразно экстракцию его из бедных сульфатных растворов проводить при отношении органической и водной фаз $O : B = 1 : 30-40$, а резэкстракцию — при $O : B = 20-30 : 1$. При этом равновесное распределение индия между фазами происходит в течение первой же минуты. Практически полное извлечение индия достигается при проведении четырех ступеней экстракции и резэкстракции.

Для осуществления процесса при таких условиях в промышленном масштабе оказались пригодными экстракторы ящичного типа с турбинными мешалками. Эти экстракторы состоят из смесительных камер и отстойников, число которых в аппарате зависит от числа ступеней экстракции. Раствор и органическая фаза в таких экстракторах самотеком непрерывно движутся навстречу друг другу, так что отработанный раствор из отстойника одной камеры смешивается со свежим экстрагентом в смесителе другой камеры. Отношение водной и органической фаз, очень сильно отличающихся от единицы, позволяют проводить экстракцию индия при большой скорости протекания раствора через экстрактор, т. е. перерабатывать в сутки большие объемы растворов.

В настоящей статье приводятся результаты промышленного освоения противоточной экстракции индия из бедных сульфатных растворов в экстракторах ящичного типа. Объем камер составлял: смесителей 170 л, отстойной 680 л; время контакта фаз в смесительной камере 2 мин, производительность по водному раствору 5 м³/ч, число ступеней.

В качестве экстрагента использовали 0,3-н. раствор ди- (2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в осветительном керосине. Непрерывную противоточную экстракцию индия проводили при отношении органической и водной фаз $O : B = 1 : 40$. Резэкстракцию индия из органической фазы осуществляли 6—9-н. соляной кислотой при $O : B = 15-20 : 1$.

Отработанный раствор (рафинат) направляли в цинковое производство, а органическая фаза самотеком поступала в резэкстрактор и затем без дополнительной обработки — на экстракцию индия.

Состав растворов после выщелачивания сульфатного продукта, полученного в результате грануляции свинцовых пылей различного состава с серной кислотой и последующего обжига гранул в печах кипящего слоя, представлен ниже, г/л:

	H ₂ SO ₄	Zn	Cd	In	Fe _{общ}	Fe ³⁺	Sb	As	Tl	Pb	SiO ₂	Cl
Раствор												
1	15	56	10	0,09	2,8	0,2	0,49	4,5	0,5	0,05	0,7	5,0
2	15	50	12	0,03	2,3	0,25	0,5	3,7	0,6	0,03	0,5	4,5
3	14	60	15	0,07	2,5	0,5	0,01	2	0,05	0,06	1,5	1,5

Из этих данных следует, что сульфатные растворы незначительно отличаются по составу. Содержание индия в них составляло 30—90 мг/л, железа (III) 0,2—0,5 г/л.

Трехвалентное железо восстанавливали чугуной или стальной стружкой в колонках непрерывного действия. Остаточное содержание его после восстановления обычно не превышало 10—60 мг/л. В результате этой операции происходила частичная цементация меди, сурьмы, мышьяка и на 30—40% уменьшалось содержание в растворе кремниевой кислоты; общая концентрация железа увеличивалась, содержание других компонентов, в том числе и индия, не изменялось.

После восстановления железа (III) и фильтрации растворов проводили непрерывную противоточную четырехступенчатую экстракцию и реэкстракцию индия. Состав растворов и результаты извлечения индия представлены в таблице.

Состав растворов при экстракции и реэкстракции индия и извлечение металлов в реэкстракт

Номер опыта	Раствор	Содержание, г/л						
		In	Fe ³⁺	Sb	As	Zn	Cd	Pb
1	Исходный сульфатный раствор	0,03	0,05	0,49	4,3	60	12	0,05
	Рафинат	<0,002						
	Реэкстракт	24	15	12	7,5	6,0	0,8	0,04
2	Исходный раствор	0,09	0,04	0,4	3,9	56	13	0,05
	Рафинат	<0,002						
	Реэкстракт	54	6,9	1,5	1,7	3	1,0	0,04
3	Исходный раствор	0,07	0,04	0,01	2,5	60	15	0,06
	Рафинат	<0,002						
	Реэкстракт	56	10,2	0,09	0,24	8,0	4,3	0,08
Среднее извлечение из исходного материала в реэкстракт, %		95	25	1—4	0,01—0,2	0,01	0,04	0,1

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что извлечение индия из исходного сульфатного раствора составляет не менее 94—95%. Содержание его в растворе после экстракции (рафинате) не превышает 2 мг/л. Вместе с индием в наибольшей степени экстрагируются: до 25% Fe (III), до 4% Sb, до 0,2% As и до 0,1% Pb. Степень перехода цинка и кадмия в реэкстракт не превышает 0,01—0,04%.

Результаты промышленного освоения непрерывной противоточной экстракции указывают на значительную зависимость состава полученных реэкстрактов от соотношения индия и трехвалентного железа в исходном растворе. Было установлено, что при содержании индия в сульфатных растворах 20—40 мг/л и железа (III) 10—40 мг/л получают реэкстракты следующего состава, г/л: индия 20—30, железа 12—20, сурьмы 10—15, мышьяка 4—10, цинка 5—8. Если содержание индия в исходном растворе составляет 70—100 мг/л, а железа (III) — 10—40 мг/л, получают реэкстракты состава, г/л: индия 50—60, железа 4—9, сурьмы 0,3—1,5, мышьяка 1—2, цинка 3.

Подтверждением этого служат также данные опытов 1 и 2, приведенные

в таблице; исследуемые растворы имеют почти одинаковый состав, но отличаются соотношением в них индия и железа (III). Резэкстракт опыта 2, полученный из раствора с большим соотношением индия и железа (III), содержит индия больше, в примесей в несколько раз меньше, чем резэкстракт опыта 1.

Проведение экстракции из раствора, содержащего индия 20 г/л, а железа (III) 0,08 г/л, позволило получить резэкстракт следующего состава, г/л: индия 95, железа 0,05%. Сурьмы, мышьяка и цинка спектральным методом не обнаружено.

Повышенное содержание железа (III) в исходном растворе при экстракции существенно уменьшает содержание в экстрагенте индия, для полного извлечения которого необходимо добавлять дополнительное количество Д2ЭГФК. Такая добавка приводит к увеличению свободной емкости экстрагента и повышенному соэкстрагированию примесей. Резэкстракты получаются относительно бедными индием и с более высоким содержанием примесей, что затрудняет дальнейшую переработку раствора.

Если в исходном растворе железа (III) содержится меньше, чем индия, экстракцию последнего можно проводить с большим насыщением экстрагента индием и меньшим соэкстрагированием примесей. Это приводит к уменьшению расхода Д2ЭГФК, улучшает качество резэкстрактов и упрощает получение из них металлического индия.

Поэтому для получения резэкстрактов хорошего качества операцию восстановления трехвалентного железа в исходном растворе необходимо проводить так, чтобы конечное содержание его не превышало содержания индия.

Потери индия на операции экстракция — резэкстракция происходят практически только с той частью органической фазы, которая уносится с рафинатом в виде эмульсии. Для улавливания механически увлеченного с водной фазой экстрагента устанавливают ловушки в виде дополнительных отстойников. Безвозвратные потери индия при наличии ловушек не превышают 5—6%.

Таким образом, непрерывная противоточная экстракция индия из бедных сульфатных растворов алкилфосфорными кислотами в аппаратах ящичного типа обеспечивает концентрирование этого металла в 800—1000 раз при извлечении 94—95% с высокой степенью избирательности. При получении богатых индиевых растворов с незначительным содержанием примесей упрощается дальнейшая технология получения из этих растворов металлического индия.

Внедрение в производство экстракции индия непосредственно из растворов от выщелачивания сульфатного продукта позволило повысить его извлечение на 20—25% и снизить себестоимость получения 1 кг металла из свинцовых пылей в 1,5—2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыб П. П. и др. Сб. научн. трудов ВНИИЦВЕТМЕТа. Металлургия-даг, 1960, с. 374—378.
2. Левин И. С. ЖПХ, 1962, т. 36, с. 11.
3. Левин И. С., Азаренко Т. Г. ЖАХ, 1963, № 11.
4. Левин И. С., Азаренко Т. Г. Бюлл. ЦИИИ ЦМ, 1963, № 19, с. 29—33.

*В. И. МАЛЬЦЕВ, Г. П. ГИГАНОВ,
А. В. УСПЕНСКАЯ, Т. Д. ШУЛЬГИНА*

ПЕРЕРАБОТКА ИНДИЕВЫХ РЕЭКСТРАКТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛА МАРОК ИН-2, ИН-0

В солянокислом растворе-резэкстракте, получаемом по экстракционной технологии извлечения индия из сульфатных растворов свинцово-цинкового про-

* Экстракцию проводили 1-м раствором Д2ЭГФК в керосине при $O : B = 1 : 1$ противотоком в 4 ступени, резэкстракцию — 6-м. соляной кислотой при $O : B = 5 : 1$.

изводства (см. стр. 35 настоящего сборника), кроме индия, имеется также ряд примесей, содержание которых колеблется в довольно широких пределах и зависит от состава исходных сульфатных растворов. В присутствии этих примесей затрудняется получение из реэкстракта металлического индия и снижается его извлечение. Поэтому для разработки эффективной технологии получения индия, соответствующего требованиям ГОСТа, были проведены опыты по очистке реэкстракта от примесей и получению марочного металла из очищенного раствора.

Ниже приводятся результаты как лабораторных исследований, так и опытно-промышленной проверки разработанной технологии.

Очистка реэкстракта от примесей

Исследования и опытно-промышленные испытания проводились с растворами, полученными на различных заводах. Ниже приведен состав этих растворов, г/л:

Раствор	In	As	Sb	Fe	Zn	Cd	Tl	Sn	Pb	Cu
№ 1	46	4,6	23,7	16,5	32	0,2	0,38	0,2	0,12	0,034
№ 2	28	1,35	12,0	23,7	—	—	—	—	—	—
№ 3	20	2,7	11,2	21,2	—	—	—	—	0,08	—
№ 4	50	0,2	0,9	8,2	9,4	—	He обн.	—	0,004	Сл.

Из представленных данных следует, что основными примесями являются мышьяк и сурьма. Необходимо также отметить высокое содержание железа, которое находится в трехвалентном состоянии и существенно влияет на очистку реэкстракта от примесей.

Мышьяк и сурьма в растворе не только загрязняют полученный металл, но и приводят к выделению ядовитых газов — мышьяковистого и сурьмянистого водорода при цементации индия на цинке. Поэтому при очистке реэкстракта главное внимание уделялось именно этим элементам. В некоторых случаях попутно изучалось поведение и других примесей.

Экстракционные способы очистки реэкстракта от сурьмы и мышьяка. Для разделения элементов из солянокислых растворов можно использовать метод селективной экстракции некоторых из них различными органическими растворителями. Эффективная экстракционная очистка реэкстракта от примесей позволяла бы создать непрерывную цепочку, начиная от экстракции индия из сульфатных растворов и кончая получением богатого индием раствора, очищенного от примесей.

Для экстракции мышьяка и сурьмы из солянокислых растворов известно применение следующих экстрагентов: ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол), керосина [1], сложных эфиров [2].

Исследования по экстракции мышьяка и сурьмы из реэкстракта выявили целесообразность применения этих экстрагентов. Ароматические углеводороды и керосин экстрагируют мышьяк не более чем на 14—24%. Это объясняется тем, что ими экстрагируется только трехвалентный мышьяк, а в реэкстракте около 70—80% мышьяка находится в пятивалентной форме. Добавки в реэкстракт восстановителей не привели к существенному увеличению извлечения мышьяка. Бутилацетат достаточно хорошо экстрагирует железо (III) и сурьму после ее окисления до пятивалентного состояния, но при этом мышьяк остается в растворе и экстрагируется более 10% индия. Не привела к успеху и попытка отэкстрагировать индий с помощью трибутилфосфата, так как одновременно происходит экстракция сурьмы, мышьяка и железа (III). Поэтому для очистки реэкстракта от сурьмы и мышьяка были использованы другие способы.

Цементация мышьяка и сурьмы. Мышьяк и сурьма имеют стандартные потенциалы +0,25 и +0,21 в соответственно и могут быть вытеснены из раствора металлами, имеющими более электроотрицательный потенциал. Для выяснения условий очистки реэкстракта от примесей методом цементации были проведены опыты по выделению их на чугушке и стальной стружке.

Резкстракт содержал, г/л: мышьяка 4,6; сурьмы 23,7; железа 16,5 и индия 46 (см. таблицу, раствор № 1). Перед цементацией его нейтрализовали, так как из исходного раствора ни мышьяк, ни сурьма на железной стружке не выделялись. В качестве нейтрализатора использовали 25%-ный раствор аммиака в количестве 6—10% от объема резкстракта. В начале процесса происходило восстановление железа (III), цвет раствора изменялся от коричневого до зеленого и только после этого начиналась цементация сурьмы и мышьяка. Полноту выделения их определяли по результатам анализа раствора.

Было изучено влияние температуры и продолжительности цементации на степень извлечения сурьмы и мышьяка из раствора. Результаты исследований показали, что с увеличением температуры степень извлечения мышьяка в осадок возрастает, но даже при 70°C не превышает 74,5%. Сурьмы, при всех условиях выделяется более 99%, но извлечение ее при 70°C на 0,5% ниже, чем при 25°C. На чугуниной стружке мышьяк цементировался несколько хуже, чем на стальной. Мышьяковистый водород при температурах ниже 50°C не выделялся, при 70°C выделялся.

При изучении влияния продолжительности цементации на степень извлечения мышьяка и сурьмы было установлено, что сурьма практически нацело выделяется уже в течение первого часа. Извлечение мышьяка незначительно возрастает с увеличением продолжительности цементации, но даже после 4 ч при 25°C оно не превышает 30% и при 50°—50%, т. е. цементация на железах не позволяет провести глубокую очистку резкстракта от мышьяка. Низкое извлечение мышьяка можно, вероятно, объяснить тем, что большая часть его находится в растворе в пятивалентной форме. Даже добавка цинковой пыли не позволила полностью удалить мышьяк из раствора.

Сульфидная очистка резкстракта от примесей. Одним из способов вывода мышьяка и сурьмы из кислых растворов, применяемым также в производстве индия [3], является осаждение их в виде сульфидов.

С целью выяснения возможности очистки резкстракта от мышьяка и сурьмы этим способом были проведены опыты с использованием раствора сульфида натрия. При осаждении мышьяка и сурьмы обязательно принимали во внимание расход сульфида натрия на восстановление трехвалентного железа.

В лабораторных исследованиях была изучена зависимость степени осаждения сурьмы и мышьяка от расхода сульфида натрия, температуры и продолжительности процесса.

Состав резкстракта приведен ранее (раствор № 3). Для уменьшения разубоживания резкстракта осаждение примесей производили раствором, содержащим 200 г/л сульфида натрия. Этот раствор прибавляли к резкстракту по кампям при перемешивании и после добавки последней порции раствора перемешивание продолжали в течение 30 мин. Затем пульпу фильтровали и в растворе определяли концентрацию мышьяка и сурьмы, а в кеке — содержание индия.

Было установлено, что увеличение температуры и продолжительности осаждения снижает извлечение сурьмы и мышьяка в кек и что наиболее глубокая очистка от примесей происходит при комнатной температуре, продолжительности перемешивания 1 ч и расходе сульфида натрия 175—200% в расчете на осаждение сурьмы и мышьяка и восстановление трехвалентного железа. При этих условиях степень очистки резкстракта составила: от мышьяка — более 99,9%, от сурьмы — более 99%, а в растворе их после очистки осталось 1—2 мг/л и 10—70 мг/л соответственно. С сульфидным кеком осаждалась большая часть меди и 30—40% свинца. Пульпа хорошо фильтровалась. Выход кека составил 40—45 г/л резкстракта.

В связи с тем что влажность кеков составляет 76—80%, содержание индия в них зависит от качества промывки кеков. При промывке на фильтре раствором соляной кислоты (30—40 г/л) в кеке остается 1,6—2,0% In, что соответствует осаждению 3,3—3,9% In от количества его в растворе. При выщелачивании кеков в таком же растворе содержание индия снижается до 1% и менее.

Подобные результаты были получены и при очистке резектрактов другого состава, с той лишь разницей, что при более высоком содержании примесей выход цинка и, следовательно, потери с ним индия уменьшаются. Опытно-промышленные испытания, проведенные на растворах с небольшим содержанием примесей (типа раствора № 4), показали, что потери индия с сульфидной неюком, промытым на фильтре, составляют не более 0,4—0,5%.

Таким образом, осаждая мышьяк и сурьму в виде сульфидов, возможно эффективно очистить резектракт от этих примесей при небольших потерях индия.

Получение металлического индия

При лабораторных исследованиях и опытно-промышленных испытаниях для получения индия из раствора после сульфидной очистки применяли цементацию его на металлическом цинке. Цементацию проводили непосредственно из отфильтрованного раствора без добавки каких-либо реагентов. Индий выделялся в виде довольно компактной губки. Для более полного его извлечения раствор в конце цементации подогревали до 50—60°C. Содержание индия в растворе после цементации составляло не более 0,1—0,2 г/л, извлечение в губку — не менее 99—99,5%. Цементную губку несколько раз промывали водой и брикетировали.

Для получения металлического индия брикеты переплавляли под глицинином, добавляя хлористый аммоний. Глицерин нагревали до 160—170°C, загружая в него брикеты и после расплавления индия добавляя твердый хлористый аммоний из расчета образования 15—17% раствора его в глицерине. После перемешивания в течение часа плав охлаждали до затвердевания металла, глицерин сливали, слиток индия промывали водой и слабым раствором соляной кислоты.

Выход металлического индия и расход реагентов при плавке брикетов, полученных из различных растворов, представлены в таблице.

Распределение индия по продуктам плавки

Загружено			Получено			Выход металла от веса брикетов, %
брикеты кг	глицерин, мл/кг индия	хлористый аммоний, г/кг индия	в металле, кг	в глицерине		
				г	% от металла	
5,58	215	54	5,20	118	2,2	93,3
1,04	173	53	0,98	22	2,2	94,2
3,15	162	54	3,00	63	2,0	95,2
3,00	160	40	2,83	—	—	94,2
4,50	146	38	4,30	80	1,8	95,6
3,34	140	36	3,16	—	—	94,6
2,94	120	31	2,80	56	2,0	95,3
3,55	100	26	3,45	—	—	97,2

Из представленных данных следует, что выход сплавленного металла составляет 93,3—97,2% от массы брикетов, а потери индия с глицерином и проводами — 1,8—2,2% от массы металла. С уменьшением расхода глицерина и хлористого аммония на 1 кг индия выход металла от брикетов возрастает.

Особенность плавки брикетов под глицерином с добавкой хлористого аммония в том, что при этом происходит рафинирование индия от элементов, потенциал которых более электроотрицателен, чем потенциал индия. Так, содержание цинка, кадмия и железа в сплавленном металле составило не более

$1-6 \cdot 10^{-4}\%$ (т. е. соответствовало требованиям ГОСТа) при содержании их в губке до сотых долей процента. Однако содержание других примесей в полученном металле оставалось довольно значительным, поэтому металл было необходимо подвергать дополнительному рафинированию.

Электролитическое рафинирование черного металла

Содержание примесей в полученном индия значительно зависит от состава реэкстракта. Металл, полученный из раствора № 4, содержал: 0,01—0,016% Pb; 0,006—0,02% Sn; до 0,001% Ni; до 0,005% Cu. Из растворов типа 1—3 получали металл с содержанием примесей: 0,014—0,65% Pb; 0,002—0,02% Sn; 0,03—0,21% Ni; 0,001—0,01% Cu; до 0,01% As.

С целью получения марочного индия черновой металл подвергали безамальгамному электролитическому рафинированию, применяемому как в отечественной, так и зарубежной практике [4, 5]. Аноды отливали из черного металла, в качестве катодов использовали титановые пластины.

Электролит содержал 40—45 г/л индия и 70—80 г/л хлористого аммония. Электролиз вели при плотности тока на анодах 20 мА/см^2 , на катодах — 10 мА/см^2 . Напряжение на ванне не превышало 0,3—0,6 в. В процессе электролиза pH электролита поддерживали в пределах 1,5—2.

Аноды заворачивали в фильтровальную бумагу и помещали в кассеты из оргстекла, обтянутые диагоналевой или хлорвиниловой тканью. Раз в сутки кассеты с анодами вынимали из электролизера и смывали анодный шлам. Затем аноды снова заворачивали в фильтровальную бумагу и вели электролиз до тех пор, пока толщина одного из них становилась не более 1 мм. Анодные остатки отчищали от шлама и использовали при отливке следующей партии анодов.

Катодный металл отжимали вручную от воды и загружали в нагретый глицерин. После расплавления индия в глицерин добавляли хлористый аммоний и перемешивали до тех пор, пока не исчезло помутнение раствора и шарики металла. Затем металл охлаждали, глицерин сливали, индий промывали водой и слабой кислотой, снова расплавляли его и разливали в чушки.

Опытно-промышленные испытания показали, что в чушковом металле содержится примесей: $2-3 \cdot 10^{-4}\%$ Ni, $1-3 \cdot 10^{-3}\%$ Pb, $<1 \cdot 10^{-4}\%$ Sn, $1 \cdot 10^{-4}\%$ Cu, мышьяк и ртуть не обнаружены, т. е. катодный металл по всем примесям соответствует марке ИИ-2. Индий, полученный из растворов типа 4, соответствует даже марке ИИ-1. Выход чушкового металла с учетом оборотов составил не менее 98,5—99% от массы черного индия.

Повторное анодное рафинирование позволило получить индий, соответствующий маркам ИИ-0 и ИИ-00.

Таким образом, проведение таких довольно простых операций, как сульфидная очистка реэкстракта, цементация индия на цинке, плавка под глицерином с добавкой хлористого аммония и безамальгамное электролитическое рафинирование черного металла, позволяет получать из реэкстракта марочный металл, а повторный электролиз обеспечивает получение индия полупроводниковой чистоты.

Выводы

1. Изучались условия очистки от примесей (мышьяка, сурьмы и др.) реэкстракта, полученного при экстракционном извлечении индия из сульфатных растворов. Установлено, что наиболее эффективным способом удаления из реэкстракта сурьмы и мышьяка является сульфидная очистка, при которой содержание мышьяка в растворе снижается до 1—2 мг/л , а сурьмы — до 10—70 мг/л . Потери индия с отмытым сульфидным кеком не превышает 1%.

2. Цементацией индия из реэкстракта на цинке и плавкой под глицерином с добавкой хлористого аммония получается черновой металл, содержащий 98—99,9% In.

3. Безамальгамным электролитическим рафинированием черногого индия можно получить металл марок ИН-2 и ИН-1, а при повторном электролизе — ИН-0 и ИН-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баймаков Ю. В., Журин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. Металлургияиздат, 1963, с. 576.
2. Дакар Г. М. и др. Радиохимия, 1963, т. 5, № 4, с. 428—436.
3. Цыб П. П. и др. Сб. научн. тр. ВНИИцветметалла, № 6, Металлургияиздат, 1960, с. 374—388.
4. Mills I. R. a. o. J. Electrochem. Soc., 1953, v. 100, № 3, p. 136—140.
5. Hunt B. C. a. o. Canadian Min. a Metall. Bull., 1959, v. 52, p. 566.

А. С. ОГИЕНКО, В. Н. СТАРЦЕВ

ОЧИСТКА КАДМИЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ МЕДИ ЭКСТРАКЦИЕЙ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ¹

Сравнительно недавно экстракционное разделение металлов с применением карбоновых кислот считалось удобным способом лишь в аналитической практике [1, 2]. Однако работами Гиндина с сотрудниками [3—7] показана возможность и промышленного применения их для экстракционного разделения некоторых цветных металлов — никеля, кобальта, меди.

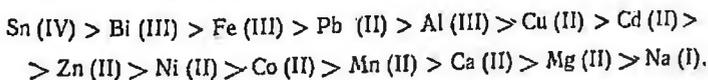
В основе экстракции карбоновыми кислотами лежит обменная реакция между металлами-катионами, растворенными в двух несмешивающихся фазах: в органической — в виде солей жирных кислот и в водной — в виде солей минеральных кислот. Эта реакция может быть выражена следующим уравнением:



где ${}^I Me$ и ${}^{II} Me$ — соответствующие металлы;

R — кислотный остаток карбоновой кислоты $C_n H_{2(n+1)} COO^-$.

Константа равновесия этой обменной реакции зависит от природы обменивающихся металлов. Металлы с низким значением рН гидролиза их минеральных солей (кислые металлы) легче переходят в органическую фазу; металлы с большей величиной рН гидролиза (более щелочные) преимущественно переходят в водную фазу. Ряд, в который располагаются металлы в зависимости от их способности переходить в органическую фазу путем обменной реакции, совпадает с рядом металлов, расположенных в порядке возрастания рН осаждения их гидроокисей [6]:



Таким образом, имеющиеся литературные данные указывают на возможность отделения меди от кадмия и цинка экстракцией карбоновыми кислотами.

¹ В работе принимали участие В. И. Плотников, Л. П. Усатова.

Экспериментальная часть

Исследования разделения меди, кадмия и цинка проводили на растворах кадмиевого производства, содержащих, г/л: меди 1,55; кадмия 54,8; цинка 103,0; рН раствора равнялся 3,5.

В работе применяли промышленные жирные кислоты фракции C_7-C_9 со средней молекулярной массой (молекулярным весом) 142. В отдельных случаях экстракцию осуществляли капроновой, энантовой, пералгоновой кислотами и кислотами фракций $C_{10}-C_{13}$ и $C_{10}-C_{16}$. Опыты проводили в делительных воронках по следующей методике.

Сначала готовили натриевое мыло, вводя в жирную кислоту необходимое количество едкого натра (сухого или 40%), и встряхивали полученный раствор до полной гомогенизации. Затем в делительную воронку приливали исходный раствор до соотношения $O:V=1:1$ и в течение двух минут растворы перемешивали. Фазы расслаивались за 10 мин, после чего их разделяли.

Регенерацию жирной кислоты (реэкстракцию) осуществляли 2-м. раствором серной кислоты при соотношении $O:V=10:1$.

Медь, кадмий и цинк в реэкстракте и рафинате определяли методом осциллографической поляризации; рН растворов замеряли на ламповом потенциометре типа ЛП-58.

Все опыты проводили при комнатной температуре (20—22°C). Объемы органических фаз после экстракции практически оставались неизменными.

Критерием экстрагирующей способности жирных кислот в работе были приняты коэффициент распределения того или иного металла между органической и водной фазами и коэффициент разделения их.

Обсуждение результатов

Влияние природы карбоновой кислоты на экстракцию меди, кадмия и цинка. В табл. 1 представлены результаты экстракции меди, кадмия и цинка рядом карбоновых кислот из раствора постоянного состава и кислотности.

Таблица 1

Влияние природы карбоновой кислоты на экстракцию меди, кадмия и цинка

Кислоты	рН решно- всистой водной фазы	Коэффициент распре- деления D			Коэффициент разделения β		
		Cu	Cd	Zn	$\beta = \frac{D_{Cu}}{D_{Cd}}$	$\beta = \frac{D_{Cu}}{D_{Zn}}$	$\beta = \frac{D_{Cd}}{D_{Zn}}$
Капроновая	3,6	2,16	0,010	0,003	216,0	720,0	3,3
Энантовая	3,8	1,01	0,004	0,002	252,2	505,0	2,0
Пеларгоновая	3,5	0,37	0,015	0,027	24,6	10,4	0,6
Фракция C_7-C_9	3,7	2,30	0,012	0,005	191,7	460,0	2,4
Фракция $C_{10}-C_{13}$	3,8	0,85	0,006	0,016	141,6	53,1	0,4
Фракция $C_{10}-C_{16}$	3,6	0,77	0,012	0,019	64,2	40,5	0,6

Из этих данных следует, что природа кислоты заметно влияет на экстракцию меди, кадмия и цинка, а также на полноту разделения их. Так, лучшие показатели отделения меди от кадмия и цинка достигаются экстракцией капроновой и энантовой кислотами, а также смесью жирных кислот фракции C_7-C_9 . Однако предпочтнее следует отдать последним кислотам, так как капроновая и энантовая кислоты более дефицитны. Кислоты же фракции $C_{10}-C_{13}$ и $C_{10}-C_{16}$ менее дефицитны, чем капроновая и энантовая, од-

нако применение их для экстракционного отделения меди от кадмия и цинка неприемлемо по следующей причине. При экстракции кислотами фракций $C_{10}-C_{12}$ и $C_{10}-C_{14}$, как и при экстракции пеларгоновой кислотой, образуется много твердой фазы, представляющей смесь кадмиевого и цинкового мыл. Кроме того, экстракционные показатели и пеларгоновой, особенно при разделении меди и цинка, значительно ниже, чем кислот фракции C_7-C_9 , капроновой и энантовой.

Исходя из показателей экстракционной способности отдельных карбоновых кислот и экономической целесообразности их применения, все дальнейшие исследования вели на смеси карбоновых кислот фракции C_7-C_9 .

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, природа кислоты хотя и незначительно, но влияет на pH равновесной водной фазы.

Влияние pH равновесной водной фазы на экстракцию меди, кадмия и цинка. На рис. 1 показана зависимость экстракции меди, кадмия и цинка смесью кислот фракции C_7-C_9 от pH равновесной водной фазы. Для изменения pH раствора добавляли переменное количество NaOH в карбоновые кислоты. На рис. 1 видно, что с ростом pH равновесной водной фазы увеличиваются и коэффициенты распределения меди, кадмия и цинка, причем для меди эта зависимость более характерна.

Зависимость коэффициентов распределения, представленная на рис. 1, указывает, что при pH=2,9—3,1 в данных условиях экстракции возможно одновременное отделение меди от кадмия и цинка. При этом разделение меди и цинка будет более полное, чем разделение меди и кадмия, что согласуется с данными ряда экстрагируемости металлов карбоновыми кислотами, приведенными выше.

Влияние природы разбавителя карбоновой кислоты на экстракцию меди, кадмия и цинка. При экстракции неразбавленными карбоновыми кислотами расслаивание фаз замедлено. Поэтому имело смысл проверить влияние разбавителя на экстракцию меди, кадмия и цинка. В качестве разбавителей использовали неочищенный и очищенный осветительный керосин, уайт-спирит, четыреххлористый углерод, бензол и толуол. Концентрация карбоновых кислот фракции C_7-C_9 во всех случаях составляла 25% (объем.). Экстракцию проводили из растворов постоянного состава и кислотности. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что природа растворителя влияет на экстракцию меди, кадмия и цинка. Так, лучшие показатели для всех металлов достигались при экстракции раствором карбоновых кислот в бензоле и толуоле, а также в неочищенном керосине. Однако, как это следует из данных табл. 2, природа растворителя практически не влияет на коэффициенты разделения рассматриваемых металлов. Следует отметить, что некоторые колебания коэффициентов распределения меди, кадмия и цинка, а также и коэффици-

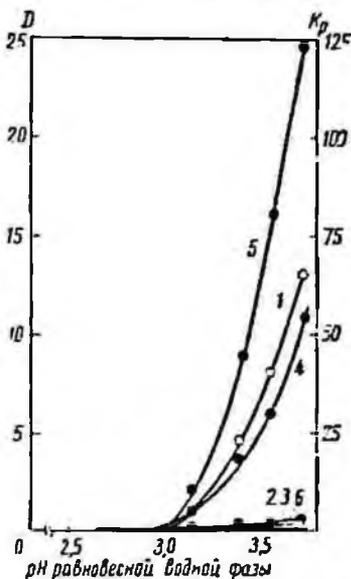


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения (D) и коэффициентов разделения (K_p) металлов от pH равновесной водной фазы: D : 1 — медь; 2 — кадмий; 3 — цинк; K_p : 4 — между медью и кадмием; 5 — между медью и цинком; 6 — между кадмием и цинком

Таблица 2

Влияние природы растворителя карбоновых кислот (фракция C₇-C₉) на экстракцию меди, кадмия и цинка

Растворитель	рН равновесной водной фазы	Коэффициент распределения D			Коэффициент разделения β		
		Cu	Cd	Zn	$\beta = \frac{D_{Cu}}{D_{Cd}}$	$\beta = \frac{D_{Cu}}{D_{Zn}}$	$\beta = \frac{D_{Cd}}{D_{Zn}}$
Керосин осветительный неочищенный	3,9	5,2	0,016	0,005	325,0	1040,0	3,2
Керосин осветительный очищенный	4,0	2,4	0,011	0,004	218,0	600,0	2,8
Уайт-спирит	4,0	3,4	0,013	0,004	261,5	850,0	3,2
Четыреххлористый углерод	3,8	4,1	0,014	0,004	292,5	1025,0	3,5
Бензол	4,0	10,2	0,018	0,004	566,6	2550,0	4,5
Толуол	4,1	10,2	0,016	0,004	637,5	2550,0	4,0

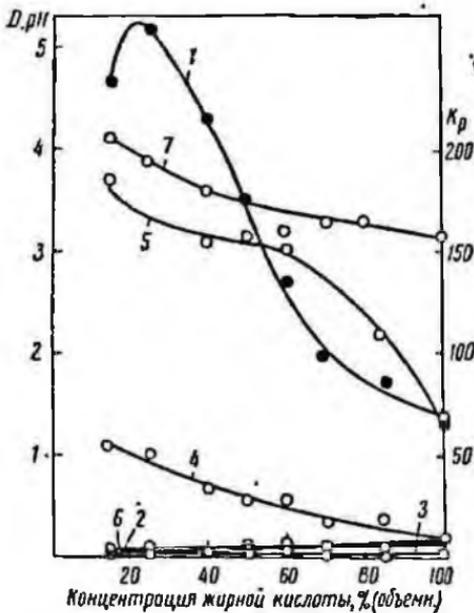


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения (D), коэффициентов разделения (K_p) металлов и рН равновесной водной фазы от концентрации карбоновых кислот в керосине; D : 1 — меди; 2 — кадмия; 3 — цинка; K_p : 4 — между медью и кадмием; 5 — между медью и цинком; 6 — между кадмием и цинком; 7 — рН равновесной водной фазы

циентов разделения их могли быть вызваны неодинаковыми рН равновесной водной фазы, на которые по-разному влияет природа растворителя.

Таким образом, наиболее подходящими растворителями карбоновых кислот следует считать керосин и уайт-спирит. При применении последнего фазы расслаиваются особенно хорошо.

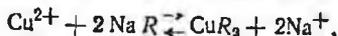
Влияние концентрации карбоновых кислот на экстракцию меди, кадмия и цинка. Зависимость экстракции меди, кадмия и цинка от концентрации карбоновых кислот в очищенном керосине при постоянной кислотности исходного раствора представлена на рис. 2. Расход едкого натра на притовление мыла во всех случаях был постоянен — 10 г на литр карбоновых кислот.

На рис. 2 прежде всего видно, что при прочих равных условиях с ростом концентрации карбоновых кислот падает рН равновесной водной фазы. В связи с этим снижается и извлечение меди в органическую фазу. Однако количество кадмия и цинка, извлекаемых

в экстракт, возрастает. Как следует из данных рис. 2, оптимальной концентрацией карбоновых кислот является концентрация 25% (объемн.), а рН равновесной водной фазы 3,9; при этих условиях коэффициент разделения меди

и цинка 160, а меди и кадмия 4—5. Разделение же кадмия и цинка практически отсутствует.

Известно, что емкость карбоновых кислот, согласно уравнению



определяется количеством введенного натрия. В соответствии с этим 25%-ный раствор карбоновых кислот теоретически может связать в медное мыло 50 г меди на литр.

Для выяснения практически целесообразной емкости по меди 25%-ного раствора карбоновых кислот нами были проделаны следующие опыты. В исходный раствор был введен сульфат меди в количестве, соответствующем концентрации 50 г/л меди. Содержание кадмия и цинка осталось неизменным, т. е. 54,8 и 103,0 г/л соответственно. Экстракция меди была осуществлена за одну ступень при $O : B = 1 : 1$. Результаты опытов показали, что при рН равновесной водной фазы 3,4; 3,63; и 3,72 в органическую фазу переходит соответственно 18; 32 и 46 г/л меди. Хотя дальнейшее повышение рН равновесной водной фазы (в соответствии с данными рис. 2) должно привести к повышению содержания меди в органической фазе, все же увеличение рН выше 3,7 вряд ли целесообразно, так как уже в этих условиях органическая фаза становится очень вязкой и фазы плохо расслаиваются. В то же время повторная экстракция из водной фазы при $pH=3,7$ свежим раствором мыла протекает при значительно лучшем расслаивании фаз и приводит к суммарному извлечению меди за две ступени экстракции 98,4%. Дополнительные опыты по экстракции меди из производственных растворов (содержание меди 1,55; кадмия 54,8; цинка 103 г/л) показали, что две ступени экстракции позволяют извлечь в экстракт 94—97% меди. При этом извлекается 10—11% кадмия и 4% цинка (табл. 3).

Таблица 3

Извлечение в экстракт, %

Извлекаемый элемент	На 1-й ступени экстракции		На 2-й ступени экстракции		Общее извлечение	
	pH=3,8	pH=3,9	pH=3,8	pH=3,9	pH=3,8	pH=3,9
Cu	86,2	88,0	8,0	8,9	94,2	96,9
Cd	0,5	1,2	9,5	9,3	10,0	10,5
Zn	0,2	0,3	3,6	3,2	3,8	3,5

Остаточное содержание меди в растворе составляет в среднем 0,07 г/л. Из такого раствора кадмий может быть выделен цементацией цинковой пылью. Как показали наши исследования, наличие карбоновых кислот в растворе не влияет на процесс цементации.

Из данных табл. 3 следует также, что дальнейшее увеличение числа ступеней экстракции нецелесообразно, так как уже на второй ступени экстракции прогрессирует извлечение в экстракт кадмия и цинка.

Реэкстракция меди из органической фазы не представляет затруднений и выполнима за одну операцию при обработке органической фазы 2-м раствором серной кислоты при $O : B = 10 : 1$. Извлечение меди в реэкстракт составляет более 99%.

Выводы

1. Изучено влияние природы карбоновой кислоты на экстракцию меди, кадмия и цинка из сульфатных растворов.

2. Исследована зависимость коэффициентов распределения меди, кадмия и цинка от pH равновесной водной фазы при экстракции карбоновыми кислотами фракции C_7-C_9 , от природы растворителя и концентрации карбоновых кислот.

3. Показано, что экстракцией меди из сульфатных растворов с применением 25%-ного раствора карбоновых кислот фракции C_7-C_9 в керосине можно осуществить очистку растворов кадмиевого производства. Степень очистки растворов от меди за две ступени экстракции составляет 95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. West P. a. o. J. Anal. Chim. Acta, 1952, v. 4, p. 400.
2. Kolthoff M., Sandell E. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1906.
3. Гиндия Л. М. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, № 8, с. 1868.
4. Гиндия Л. М. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, № 10, с. 2366.
5. Гиндия Л. М. и др. ЖНХ, 1961, т. 6, № 12, с. 2797.
6. Бобиков П. И., Гиндия Л. М. Изв. СО АН СССР, 1962, № 6, с. 46.
7. Гиндия Л. М. и др. В сб. «Экстракция». Атомиздат, 1962, вып. 2, с. 87.

Е. В. КАРИМОВ, Г. П. ГИГАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОЛУПРОТИВОТОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Разделение редкоземельных элементов в настоящее время осуществляется экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) либо из достаточно концентрированных растворов азотной кислоты (6—9-м.) [1], либо из нейтральных азотнокислых растворов в присутствии высаливателей или комплексообразующих агентов [2, 3].

Для извлечения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) в ряде работ исследовано применение алкилфосфорных кислот — дибутил-ди-(2-этилгексил) фосфорных кислот и др. [4—6].

В отличие от ТБФ экстракцию РЗЭ алкилфосфорными кислотами можно осуществить из слабокислых растворов без высаливателей и дополнительных комплексообразователей.

Установлено, что при экстракции РЗЭ ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) коэффициенты распределения монотонно увеличиваются с ростом атомной массы (атомного веса), а коэффициенты разделения двух соседних элементов равны 2,5 [7].

Вспарядом с сотрудниками установлено, что РЗЭ экстрагируется ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой ($H_2R_2PO_4$) в виде смешанного комплекса $Me[H(R_2PO_4)_2]_3$.

При молярном отношении Me^{3+} к Д2ЭГФК выше чем 1:6 образуется аморфная твердая фаза, представляющая собой не растворимую в углеводородном разбавителе простую соль состава $Me(R_2PO_4)_3$. Низкая растворимость органических солей в углеводородных разбавителях ограничивает возможность применения алкилфосфорных кислот для выделения макроколичеств РЗЭ.

В работе [8] было показано, что без образования осадка 1-н. раствор ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты в керосине экстрагирует всего 15 г/л

La_2O_3 . Несмотря на малую емкость диэфира, он может быть применен для отделения наиболее ценных компонентов Sm—It-фракции от основной массы PЗЭ: лантана, церия, празеодима и неодима, а также для разделения элементов иттриевой группы.

В данном сообщении приводятся результаты опытов по получению концентратов PЗЭ при полупротивоточной экстракции растворов ДЭГФК в уайтспирите.

Экспериментальная часть

Для исследования были использованы два концентрата с различным содержанием элементов иттриевой подгруппы. Оба исходных продукта по содержанию церия, лантана и празеодима. В качестве экстрагента применяли 0,45-н. ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту.

Установка для проведения опытов состояла из десятиступенчатого ящичного экстрактора для противоточной экстракции, из 40 ступеней для противоточного разделения PЗЭ и из шестиступенчатого экстрактора для полупротивоточной рекстракции из органической фазы оставшихся в ней элементов.

Движение растворов по установке осуществлялось следующим образом. В десятиступенчатом аппарате проводилась противоточная экстракция PЗЭ из исходного раствора; органическая фаза поступала на разделение в полупротивоточный блок, каждая ячейка которого была разделена перфорированной перегородкой на две камеры. В нижнюю камеру объемом 7 л заливали раствор соляной кислоты; эта водная фаза оставалась неподвижной, а органическая последовательно проходила все сорок ступеней. При этом происходило разделение смеси компонентов; оставшиеся элементы рекстрагировались из органической фазы в шестиступенчатом противоточном экстракторе 4-н. соляной кислотой.

Индивидуальные PЗЭ определяли рентгеноспектральным методом, а содержание суммы PЗЭ — весовым методом. Для определения состава органической фазы предварительно PЗЭ переводили в водный раствор рекстракцией соляной кислотой.

Противоточную десятиступенчатую экстракцию PЗЭ проводили при $O : B = 2 : 1$. Скорости органической и водной фаз были соответственно равны 40 и 20 л/ч.

Результаты экстракции PЗЭ из раствора, полученного от первого концентрата, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экстракции PЗЭ.
Экстрагент: 0,45-н. ДЭГФК в керосине; pH исходного раствора 2,0

Компоненты	Исходный раствор		Рафинат		Экстракт	
	г/л	содержание в % PЗ, %	г/л	содержание в % PЗ, %	г/л	содержание в % PЗ, %
Σ PЗЭ	58,0	—	30,0	—	15,0	—
Nd_2O_3	25,0	43,0	21,0	70,0	2,0	13,2
Sm_2O_3	25,6	44,0	7,5	25,0	9,15	61,0
Eu_2O_3	0,58	1,0	0,06	0,2	0,28	1,86
Gd_2O_3	6,05	10,4	0,03	0,1	3,11	20,7
Dy_2O_3	0,23	-0,4	—	—	0,12	0,8
Y_2O_3	0,58	1,0	—	—	0,28	1,86

Из данных таблицы следует, что при выбранном отношении фаз в органическую фазу полностью переходят It, Dy, Gd, а Eu, Sm, Nd — соответственно на 90, 70 и 16%. Таким образом, уже при первой операции происходит от-

дление основной массы неидида от остальных РЗЭ. Экстракт, содержащий 15 г/л Σ РЗЭ, со скоростью 40 л/ч самотеком поступает на полупротивоточное разделение. В каждую из 40 ступеней полупротивоточного блока было залито по 6,5 л 4-н. HCl. По мере прохождения органической фазы через эти 40 ступеней происходит рекстракция РЗЭ и постепенное насыщение ими водного раствора в каждой ячейке.

Для 4-н. раствора соляной кислоты растворимость оксидов РЗЭ составляет 210—215 г/л, что соответствует образованию хлоридов $MeCl_3$. Кислотность водной фазы становится равной 6—8 г/л.

По мере насыщения в первых ячейках накапливаются элементы цериевой подгруппы, а в последующих — иттриевой.

После пропускания определенного объема органической фазы отбирали пробы водных фаз из всех ячеек и анализировали на индивидуальные РЗЭ.

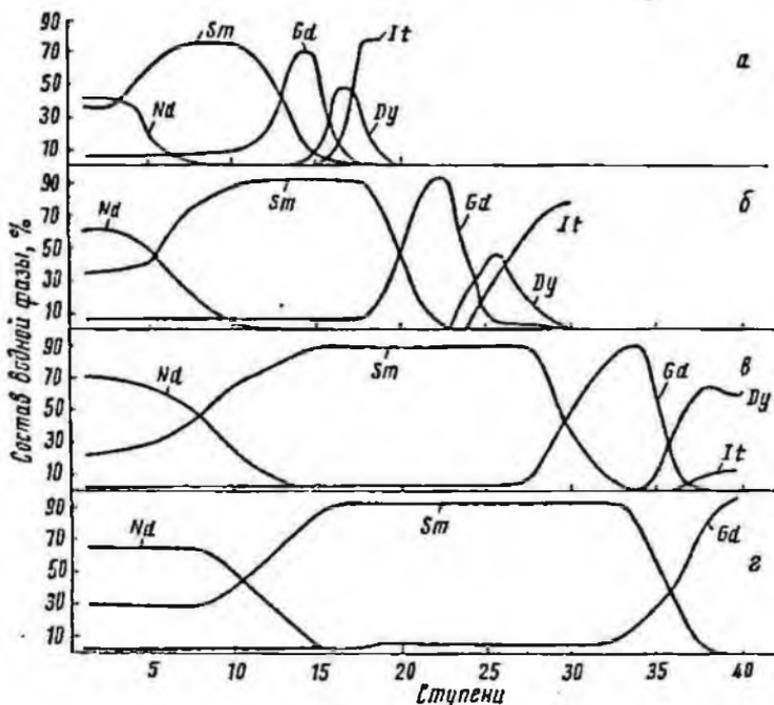


Рис. 1. Состав водных фаз при полупротивоточной экстракции в 40 ступеней в зависимости от суммы РЗЭ, пропущенных через систему, кг: а — 30; б — 45; в — 60; г — 75

Распределение элементов цериевой и иттриевой подгруппы между водной и органической фазами зависит от суммы РЗЭ, пропущенной через систему. На рис. 1 показан состав водных фаз после пропускания через 40 ступеней 2, 3, 4 и 5 м³ органической фазы, что соответствовало 30, 45, 60 и 75 кг суммы оксидов РЗЭ.

На рис. 1, а видно, что в результате обмена катионами между фазами можно получить 70%-ый самариевый, 67%-ый гадолиниевый, 40%-ый диспрозиевый и 75%-ый иттриевый концентраты. При пропускании 3 м³ органической фазы (рис. 1, б) граница раздела между компонентами раздвигается. В этом случае из ячеек 11—18 может быть получен 90%-ый самариевый кон-

центрат, из ячеек 22—23 — 95%-ный гадолиниевый концентрат, из 26-й ячейки — 45%-ный диспрозиновый, из 30-й ячейки — 78%-ный иттриевый. Из органической фазы, прошедшей 40 ступеней полупротивотока, при рекстракции был получен 90%-ный иттриевый концентрат.

При введении в систему 60 кг Σ РЗЭ (рис. 1, а) произошло дальнейшее накопление в системе полупротивотока самария, гадолиния и диспрозия. Выход самария в 90%-ный концентрат составил 60%, выход гадолиния в 90%-ный концентрат — 50%, выход диспрозия в 60%-ный концентрат — 40%. Содержание иттрия в водной фазе последних ступеней упало до 15%, зато концентрат, полученный из органической фазы, содержал 95% Y.

Когда же было пропущено 75 кг окислов РЗЭ, извлеченно самария в 93%-ный концентрат составило 72% (рис. 1, б). Водная фаза с 1-й до 17-й ступени содержит неодим, самарий и гадолиний — с 17-й по 32-ю — водный раствор состоит на 93% из самария и на 7% из гадолиния.

Накопление самария в ячейках полупротивотока приводит к вытеснению в неводную фазу всех элементов иттриевой подгруппы и даже гадолиния. Правда, из сороковой ячейки может быть получен 97%-ный гадолиниевый концентрат.

Таким образом, регулируя количество пропущенного через установку материала, можно достичь хорошего разделения элементов и получить 90—95%-ные концентраты самария, гадолиния и иттрия, а также 40—60%-ный диспрозиновый концентрат. Далее было изучено распределение РЗЭ при экстракции из раствора от выщелачивания второго концентрата, в котором содержалось значительно больше элементов иттриевой подгруппы, чем в первом.

После противоточной экстракции и отделения основного количества неодима органическая фаза содержала 12 г/л РЗЭ и состояла из 16,65% Nd_2O_3 ; 60,8% Sm_2O_3 ; 14,15% Gd_2O_3 ; 3,57% Dy_2O_3 ; 1,25% Tb_2O_3 ; 3,3% Y_2O_3 .

В ячейки полупротивоточного блока было палито по 6,5 л соляной кислоты концентрации 245 г/л.

На рис. 2 представлен состав водной фазы по ступеням полупротивотока после пропускания 5,25 м³ органической фазы или 63 кг Σ R_2O_3 .

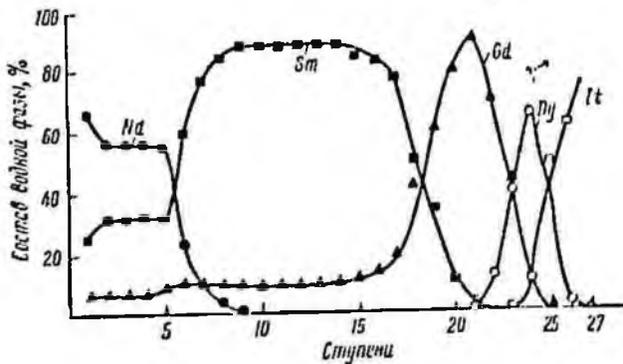


Рис. 2. Состав водной фазы по ступеням полупротивотока для концентрата № 2 после того, как было пропущено 63 кг РЗЭ. Число ступеней 27

Из приведенных данных следует, что начиная с 11-й ячейки неодим в водной фазе отсутствует, 9—14-е ячейки содержат 88% Sm и 14% Gd, из 21-й ячейки может быть получен 90%-ный гадолиниевый концентрат. Кроме того, из 11-й ячейки может быть получен 66%-ный диспрозиновый, 20%-ный тербиевый, 8%-ный гольмиевый, 21%-ный эрбиевый и 75%-ный иттриевый концентраты.

Результаты анализа водной и органической фаз после переработки 7,3 м³ экстракта или 87,5 кг ΣR_2O_3 представлены на рис. 3.

В этих опытах в 38 ячейках из 40 водная фаза содержала 350—370 г/л, а органическая фаза 12 г/л ΣR_2O_3 . Это свидетельствует о том, что распределение элементов проходило в равновесных условиях, когда изменялся качественный состав фаз при постоянной концентрации ΣR_2O_3 .

На рис. 3 видно, что значительно расширилась область, где концентрируется самарий, с 13-й по 28-ю ячейки водная фаза содержит 89% Sm и

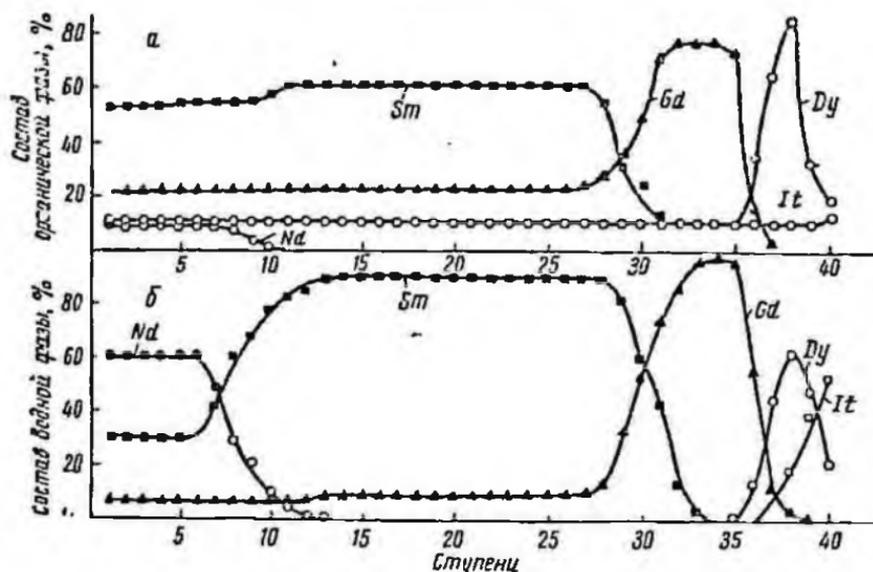


Рис. 3. Распределение РЗЭ между органической (а) и водной (б) фазами после переработки 7,3 м³ экстракта или же 87,5 кг РЗЭ. Число ступеней полупротивотока 40

10% Cd. Из 34—35-й ячеек может быть получен 96—97%-ный гадолиниевый концентрат, из 38-й — 62%-ный диспрозиевый. Концентрация тербия в 37-й ячейке составила 3,4%, а в 40-й ячейке содержится 9,7% Ho и 15,4% Er.

В последних ступенях полупротивотока в органической фазе наблюдалось значительное накопление диспрозия. Так, концентрат, полученный из органической фазы 38-й ячейки, содержит до 80% Dy. Из органической фазы, прошедшей все ступени, был получен 90%-ный иттриевый концентрат.

Таким образом, полупротивоточная экстракция в 40 ступеней позволила получить ряд высококачественных концентратов индивидуальных РЗЭ.

Для сравнения приводим состав исходного концентрата и содержание основного компонента в выделенных продуктах экстракции.

	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Состав исходного концентрата, % . . .	16,65	60,8	14,15	3,67	1,25	3,3
Содержание основного компонента в соответствующем концентрате, %	60	89	97	80	37	90

Чтобы объяснить поведение отдельных редкоземельных элементов при полупротивоточной экстракции ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой, были рассчитаны коэффициенты распределения (D) и разделения (β) всех компонентов, присутствующих в исходном концентрате.

Ранее уже упоминалось, что коэффициент разделения для двух рядов стоящих элементов равен 2,5.

Из рассмотрения результатов, приведенных в табл. 2, следует, что коэффициент разделения между самарием и неодимом равен 7. Так как между двумя этими элементами находится прометий, то полученная величина коэффициента разделения 7 соответствует тому, что было ранее найдено Пеллардом при изучении поведения индивидуальных РЗЭ [7].

Таблица 2

Коэффициент распределения (D) и разделения (β) при полупротивоточной экстракции РЗЭ ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой

Ступень	D Nd	D Sm	β Sm/Nd	D Gd	β Gd/Sm	D Tb	β Tb/Gd	D Dy	β Dy/Tb	D Ho	β Ho/Dy	D Er	β Er/Ho
1-6	0,0045	0,054	12	0,151	2,81	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0,0052	0,039	7,52	0,151	3,86	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0,0076	0,029	3,84	0,126	4,32	—	—	—	—	—	—	—	—
9-11	0,0031	0,022	7,0	0,085	3,66	—	—	—	—	—	—	—	—
12-27	—	0,021	—	0,081	3,85	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	0,022	—	0,092	4,17	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	0,017	—	0,0348	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	0,0108	—	0,03	2,77	—	—	—	—	—	—	—	—
31	—	0,0016	—	0,027	16,9	—	—	—	—	—	—	—	—
32	—	0,002	—	0,027	12,1	—	—	—	—	—	—	—	—
33	—	—	—	0,027	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	0,027	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	0,026	—	0,475	18,2	1,2	2,52	—	—	—	—
36	—	—	—	0,0098	—	0,042	4,28	0,086	2,04	—	—	—	—
37	—	—	—	0,0046	—	0,020	4,37	0,051	2,5	0,122	2,39	—	—
38	—	—	—	0,006	—	0,012	2,0	0,047	3,8	0,078	1,67	0,11	1,41
39	—	—	—	—	—	0,009	—	0,025	2,78	0,066	2,64	0,027	0,41
40	—	—	—	—	—	—	—	0,046	—	0,117	2,55	0,0012	0,01

Все приведенные данные подтверждают возможность полного разделения неодима и самария за 14-15 ступеней. Поскольку распределение РЗЭ изучалось в условиях, когда водная фаза почти насыщена, свойства отдельных элементов проявились полно. Казалось бы, что между гадолинием и самарием коэффициент разделения также должен быть равен 6,25-7, но этого на самом деле нет. Оказалось, что для пары Gd-Sm коэффициент разделения равен ~4. Поэтому получить самарий без гадолиния нам не удалось. Это хорошо видно на рис. 1, 2, 3, где гадолиний сопутствует самарию на протяжении всех ступеней, в которых происходит накопление самария.

Так же, как и при экстракции трибутилфосфатом [2], гадолиний делит РЗЭ на две подгруппы, нарушая тем самым монотонную зависимость. Коэффициенты разделения Tb-Gd, Dy-Tb, Ho-Dy приближаются к 2,5. Монотонность снова нарушается для пары Er-Ho; для Ho-Er $\beta < 2,5$, что объясняется мешающим влиянием иттрия. Приведенные результаты подтвердили возможность отделения иттрия от всех остальных РЗЭ.

Таким образом, в условиях почти полного насыщения водной фазы, когда коэффициенты разделения зависят от относительного содержания компонентов, происходит вытеснительный процесс распределения, позволяющий получать высокопроцентные концентраты наиболее ценных редкоземельных элементов.

Закономерности, найденные ранее при экстракции РЗЭ трибутилфосфатом, наблюдаются и при экстракции кислыми алкилфосфатами.

Выводы

1. Изучалось распределение РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы при полупротivotочной экстракции ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой в условиях, близких к насыщению водной фазы по РЗЭ.

2. Показано, что вытеснительный процесс, происходящий в данном случае, позволяет из соответствующих ступеней полупротivotочной установки получать 95%-ные самариевые, 97%-ные гадолиниевые, 80%-ные диспрозиевые, 34%-ные тербиевые, 23%-ные гольмиевые и 95—97%-ные иттриевые концентраты одновременно.

3. Монотонное изменение коэффициентов распределения нарушается для гадолиния, что в наших условиях экстракции исключило возможность получения самариевого концентрата, не содержащего гадолиния.

4. Разделению гольмия и европия мешает иттрий, поэтому коэффициент разделения этих элементов меньше 2,5.

5. Для двух соседних элементов Pm—Nd, Sm—Pm, Tb—Gd, Dy—Tb, Ho—Dy получены коэффициенты разделения, равные ~2,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корпусов Г. В. и др. В сб. «Экстракция», Атомиздат, 1962, вып. 1, с. 125.
2. Корпусов Г. В. и др. В сб. «Экстракция», Атомиздат, 1962, вып. 2, с. 117.
3. Корпусов Г. В. и др. В сб. «Редкоземельные элементы», Изд-во АН СССР, 1963, с. 195.
4. Шека З. А., Крисс Е. Е. ЖАХ, 1960, т. 5, с. 2910; 1961, т. 6, с. 1930.
5. Peppard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 7, p. 276—285.
6. Peppard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 10, p. 117.
7. Peppard D. F. а. о. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 4, p. 334.
8. Кузнецова Ю. С. В сб. «Редкоземельные элементы», Изд-во АН СССР, 1963, с. 251.

А. М. МОЧАЛОВ, З. И. ТУРБИНА

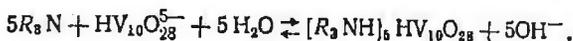
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ ИЗ МЕДНО-ВАНАДИЕВЫХ КЕКОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИОКТИЛАМИНОМ

В процессе очистки тетрахлорида титана от ванадия медным порошком получаются медно-ванадиевые кеки, содержащие большое количество $TiCl_4$, после отгонки которого кеки заметно обогащаются ванадием и имеют следующий состав: 4—8% V, 25—40% Cu, до 7% Ti, 40—50% Cl и незначительное количество железа, алюминия, кальция, кремния и других примесей. При содово-щелочном выщелачивании этих кеков в растворы извлекается около 90% ванадия.

Чистые препараты пятиокиси ванадия обычно получают из технического продукта [1, 3], так как при прямом выделении пятиокиси ванадия из ристоров методом гидролиза в осадках содержится от 5 до 15% примесей [2, 3].

Словтинский-Сидак, Потапов и Аверин [3] предложили получать чистую и химически чистую пентаокись ванадия непосредственно из растворов путем осаждения ванадата аммония и последующей его перекристаллизации.

В работе Ласкорина, Ульянова и Свиридовой [4] показана высокая экстрагируемость ванадия (V) при pH=3—4 растворами триоктиламина в дециловом спирте в керосине и установлен состав экстрагируемого комплекса. Реакция экстракции ванадия (V) триоктиламином представлена в виде



В настоящей работе представлены результаты лабораторных опытов по получению чистой пентаокиси ванадия из медно-ванадиевых кеков с применением экстракции ванадия из растворов триоктиламином.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили технический (65%-ный) триоктиламин и чистый дециловый спирт. Для экстракции применяли 0,3-м. растворы указанных реагентов в очищенном керосине и щелочные ванадатные растворы от выщелачивания медно-ванадиевых кеков.

Органическую фазу перед экстракцией обрабатывали 2%-ным раствором соляной кислоты, а ванадатные растворы нейтрализовали соляной кислотой до необходимой кислотности. Нейтрализовать растворы можно и серной кислотой, так как в сульфатных и хлоридных растворах коэффициенты распределения близки между собой.

При изучении влияния концентрации водородных ионов на экстракцию ванадия контактирование равных по объему (25 мл) органической и водной фаз проводили в делительных воронках в течение 5 мин.

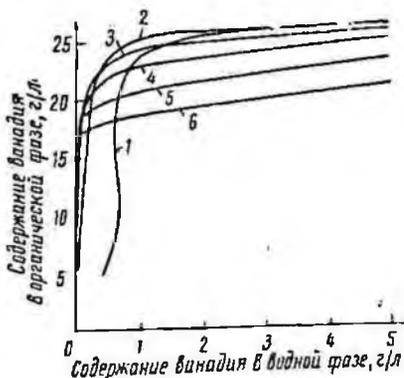
Кривые насыщения были получены при значениях pH 2,3; 2,6; 2,8; 3,2; 3,8; 4,6 путем последовательного насыщения органической фазы с исходной концентрацией ванадия в растворе 5 г/л.

На рисунке видно, что наибольшая экстрагируемость ванадия триоктиламином наблюдается при pH=2,8—3,8. Коэффициент распределения при концентрации ванадия в органической фазе 5—15 г/л в указанных пределах pH достигает 550—700.

Реэкстракция ванадия из органической фазы может быть осуществлена растворами NaOH, Na₂CO₃, NH₄Cl, NH₄OH и их смесями. Однако для получения пентаоксида ванадия повышенной чистоты применение щелочных или содовых растворов нецелесообразно. При реэкстракции ванадия растворами хлористого аммония выпадает осадок метаванадата аммония, что может вызвать трудности при аппаратном оформлении процесса.

Нами была проверена возможность получения устойчивых поливанадатных растворов при реэкстракции ванадия слабыми растворами аммиака.

Из приведенных в табл. I результатов опытов следует, что при недостатке аммиака насыщение ванадием водной фазы наступает при мольном отношении аммиака к ванадию (0,71+0,75) : 1. При этом pH реэкстракта достигает 4—5. В опытах № 9 и



Кривые насыщения ванадием 0,3-м. раствора триоктиламина в керосине при различных значениях pH растворов: 1 — 2,3; 2 — 2,6; 3 — 2,8; 4 — 3,2; 5 — 3,8; 6 — 4,6.

10 (см. табл. 1), где количество аммиака достаточно для образования моно-ванадата аммония, уже в процессе рекстракции начинает выделяться осадок NH_4VO_3 .

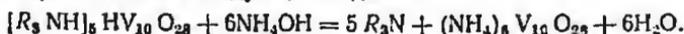
Таблица 1

Влияние концентрации аммиака на рекстракцию ванадия $\text{O}:\text{V}=1:1$,
исходная концентрация ванадия $C_{\text{орг}}=26,2 \text{ г/л}$

Номер опыта	Состав рекстракта			Извлечение, %
	аммиак, г/л	ванадий, г/л	мольное отношение аммиак/ванадий	
1	1,8	7,13	0,77	27,2
2	2,3	9,62	0,72	36,7
3	2,9	12,1	0,71	46,3
4	3,4	14,3	0,71	54,6
5	4,5	18,7	0,72	71,3
6	5,3	20,1	0,75	76,5
7	5,7	22,8	0,75	87,0
8	6,0	23,8	0,75	90,8
9	8,5	26,1	0,98	99,6*
10	9,0	26,1	1,03	99,6*

* Выпадает твердый осадок.

Взаимодействие аммиака с органическим комплексом приблизительно может быть представлено в следующем виде:



Для выяснения количества ступеней рекстракции органическую фазу с концентрацией ванадия 26,2 г/л обрабатывали три раза аммиачным раствором, содержащим 5,4 г/л NH_3 . На первой ступени ванадий извлекался на 77,5%, при рекстракции в две и три ступени извлечение составило соответственно 99,1 и 99,9%.

Таким образом, для извлечения ванадия из органической фазы достаточно 2—3 ступени рекстракции.

Результаты проведенных исследований были использованы при проверке технологии получения чистой пентаоксида ванадия из растворов от содового-щелочного выщелачивания медно-ванадиевых руд.

Укрупненно-лабораторные опыты по экстракции и рекстракции проводили в сосуде емкостью 20 л с механическим перемешиванием. Исходные растворы содержали 4,25—5,25 г/л ванадия. Экстракцию осуществляли при значении $\text{pH}=3-4$ смесью 10%-ных (по объему) растворов технического триэтиламина и децилового спирта в керосине с оборотом органической фазы, регенерированной обработкой соляной кислотой. Отношение объемов органической и водной фаз при экстракции было 1:5 и 1:2,5, продолжительность перемешивания 10 мин, температура комнатная.

При отношении $\text{O}:\text{V}=1:5$ извлечение ванадия в органическую фазу на первой ступени экстракции составило 87—88%. В растворе после экстракции осталось 0,56—0,66 г/л ванадия. Извлечение ванадия при экстракции в две ступени составило 99,5—99,7%, в растворе осталось 0,01—0,03 г/л. При трехступенчатой экстракции содержание ванадия в отработанном растворе не превышало 0,01 г/л, а в органическую фазу извлекалось 99,8%.

При отношении $\text{O}:\text{V}=1:2,5$ на первой ступени при первом насыщении экстрагировалось 99,0—99,2% ванадия, а при втором насыщении — 70,7—

72,8%. Экстракцией в две и три ступени извлекалось соответственно 51,0 и 99,8%.

Всего было переработано около 140 л раствора, из которого получено 31,8 л органической фазы с 18,1—23,3 г/л ванадия.

Резэкстракцию ванадия из промытой 2%-ным раствором соляной кислоты органической фазы осуществляли раствором аммиака при перемешивании в течение 10 мин.

Концентрацию аммиака рассчитывали по эмпирической формуле, выведенной из опытных данных (см. табл. 1):

$$C_{NH_3} = 0,27C_{орг} \frac{O}{B},$$

где C_{NH_3} — концентрация аммиака в растворе, г/л;

0,27 — отношение аммиака к ванадию, равное мольному отношению около 0,8, г.

$C_{орг}$ — концентрация ванадия в органической фазе, г/л;

$\frac{O}{B}$ — отношение объемов фаз.

Наблюдения показали, что при отношении $O : B = 2$ (табл. 2, опыт 2) в процессе резэкстракции происходит частичное выделение ванадия в осадок (около 10%). Причиной осаждения может быть неустойчивость растворов из-за высокой концентрации ванадия (около 45 г/л). В связи с этим резэкстракцию рекомендуется проводить при условиях, обеспечивающих получение растворов, содержащих не более 25 г/л ванадия.

Из приведенных в табл. 2 результатов опытов следует, что прямое извлечение ванадия в резэкстракт >95%. Но поскольку органическая фаза и промытой солянокислый раствор — оборотные, общее извлечение на стадии резэкстракции составляет около 99,9%.

Пятиокись ванадия осаждали из резэкстракта путем нейтрализации соляной кислотой до pH=1,5—2 при температуре 90—95°C и продолжительности перемешивания 30 мин. В осадок извлекалось 99,6% при остаточной концентрации ванадия в растворе 0,09 г/л.

В прокаленном при 500—550°C продукте содержалось: пятиокись ванадия 99,4—99,6; натрия, кремния, алюминия, железа, хрома — не более 0,01 (каждого); титана 0,003; свинец, висмут, мышьяк и сурьма не обнаружены спектральным методом.

Выводы

1. При изучении процесса экстракции ванадия триоктилaminом из растворов от выщелачивания медно-ванадиевых жидок показаны, что высокая экстрагируемость ванадия (коэффициент распределения равен 500—700) наблюдается при значениях $pH = 2,8—3,8$.

Таблица 2

Результаты опытов по резэкстракции ванадия аммиачными растворами

Задано и получено при резэкстракции	Номер опыта	
	1	2
Задано:		
органическая фаза:		
объем, л	10,6	10,6
содержание V, г/л	18,1	23,3
Получено:		
органическая фаза:		
объем, л	10,6	10,6
содержание V, г/л	0,76	0,95
водная фаза:		
объем, л	7,05	5,3
содержание V, г/л	26,1	44,6
O:B	1,5	2,0
Извлечение, %	95,8	95,7

2. Установлена возможность экстракции ванадия в виде поливанадата аммония слабыми растворами аммиака.

3. Укрупненно-лабораторная проверка показала, что экстракционный способ выделения ванадия из растворов обеспечивает получение пентаоксида ванадия, содержащей 99,4—99,6% основного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ростокер У. *Металлургия ванадия*. ИЛ, 1954.
2. Меерсон Г. А., Зеликман А. И. *Металлургия редких металлов*. Metallurgizdat, 1955.
3. Слотвинский-Сидак Н. П. и др. *Цветные металлы*, 1965, № 5, с. 67.
4. Ляскорин Б. Н. и др. *ЖПХ*, 1965, т. 38, вып. 5, с. 1133.

В. Н. СТАРЦЕВ

ЭКСТРАКЦИЯ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

После того как стала известна практическая ценность трибутилфосфата (ТБФ) как специфического экстрагента редких металлов, исследователи заинтересовались химическими характеристиками этого соединения. Значительное число работ посвящено изучению взаимодействия ТБФ с кислотами. Однако в силу ряда причин в поле зрения исследователей оказались преимущественно сильные минеральные кислоты [1—5]; данных по экстракции слабых органических кислот ТБФ в литературе очень мало.

При определении свойств ТБФ как экстрагирующего агента изучалось взаимодействие его с муравьиной, пропионовой, мандальной, триоксиглutarовой кислотами [6—9]. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения взаимодействия ТБФ с щавелевой кислотой.

Экспериментальная часть

Для исследования был принят метод распределения щавелевой кислоты в двухфазной жидкой системе. В работе применяли ТБФ (ч) и щавелевую кислоту (ч. д. а.); в качестве растворителя ТБФ применяли бензол (ч. д. а.). Чтобы достичь равновесия между водной и органической фазами, их встряхивали 10 мин, а затем отстаивали перед разделением фаз сутки.

Содержание щавелевой кислоты определяли титрованием едким натром по метилоранжу. В тех случаях, когда на титрование расходовалось меньше 3 мл щелочи, пользовались микробюреткой. Содержание кислоты определяли только в исходном растворе и в равновесной водной фазе, а в органической — вычисляли по разности с учетом изменения объемов фаз.

Обсуждение результатов

Данные по распределению щавелевой кислоты между водой и 100%-ным ТБФ в зависимости от содержания кислоты в растворе приведены на рис. 1, на котором видно, что кривая коэффициентов распределения имеет перегиб, отвечающий содержанию 0,20—0,25 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исходном растворе. Точка перегиба на кривой коэффициентов распределения может быть объяснена образованием различных сольватов в процессе экстракции — в нашем опыте, по крайней мере, двух.

На рис. 2 показана экстракция щавелевой кислоты в зависимости от содержания ее в растворе. Экстрагентом служили растворы ТБФ в бензоле. Из данных рис. 2 следует, что содержание кислоты в органической фазе пропорционально концентрации ее в исходном водном растворе (в области пониженных концентраций $H_2C_2O_4$), а также концентрации экстрагента.

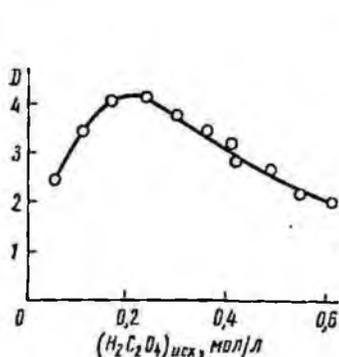


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения $H_2C_2O_4$ (D) от концентрации ее в водном растворе

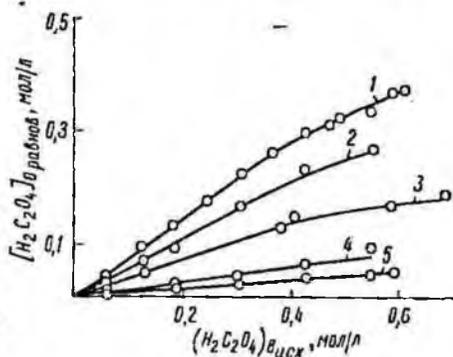
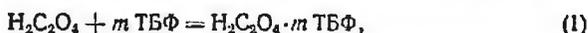


Рис. 2. Экстракция $H_2C_2O_4$ растворами ТБФ в бензоле в зависимости от содержания ее в растворе. Концентрации ТБФ, моль/л: 1 — 3,64; 2 — 2,72; 3 — 1,45; 4 — 0,91; 5 — 0,73

Процесс сольватобразования $H_2C_2O_4$ с ТБФ может быть представлен в наиболее простой форме (без учета гидратации и диссоциации сольватов) реакцией



константа равновесия которой выразится равенством

$$K = \frac{[H_2C_2O_4 \cdot m \text{ ТБФ}]_O}{(H_2C_2O_4)_B \cdot [ТБФ]_O^m}, \quad (2)$$

где В и О — концентрация веществ в водной и органической фазах соответственно;

m — число молекул ТБФ, участвующих в реакции экстрагирования.

Коэффициент распределения щавелевой кислоты можно выразить следующим равенством:

$$D = \frac{[H_2C_2O_4 \cdot m \text{ ТБФ}]_O}{(H_2C_2O_4)_B}. \quad (3)$$

Следовательно, на основании выражений (2) и (3) можно написать

$$D = K [ТБФ]_O^m. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что коэффициент распределения щавелевой кислоты определяется концентрацией ТБФ в инертном разбавителе в степени m . Поэтому сольватное число m может быть найдено из тангенса угла наклона прямой, выражающей зависимость $\lg D$ от $\lg [ТБФ]_O$.

На рис. 3 представлена логарифмическая зависимость концентрации щавелевой кислоты в равновесной органической фазе от концентрации ее в водной при различных исходных содержаниях ТБФ в бензоле. Эта зависимость выражена прямыми линиями, тангенс угла наклона которых равен единице, что указывает на образование в органической фазе сольватов, содержащих одну молекулу $H_2C_2O_4$.

Для определения m было проведено несколько серий опытов с растворами, содержащими 0,058; 0,128; 0,610 и 0,691 моль/л $H_2C_2O_4$. Равновесную концентрацию $[ТБФ]_0$ рассчитывали с учетом изменения объема органической фазы при экстракции. При относительно небольших $[H_2C_2O_4]_0$ равновесная концентрация $[ТБФ]_0$ близка к исходной.

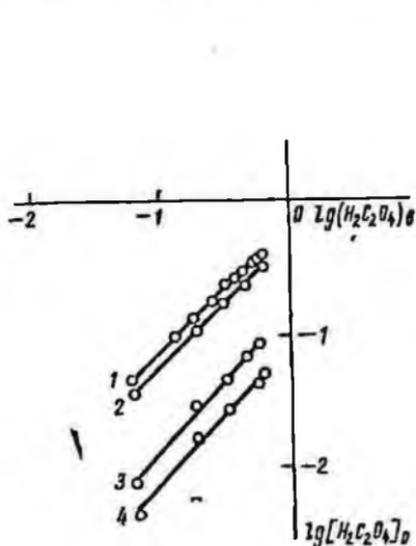


Рис. 3. Логарифмическая зависимость концентрации $H_2C_2O_4$ в равновесной органической фазе от концентрации ее в исходном водном растворе. Концентрации ТБФ, моль/л: 1 — 3,61; 2 — 2,72; 3 — 0,91; 4 — 0,73

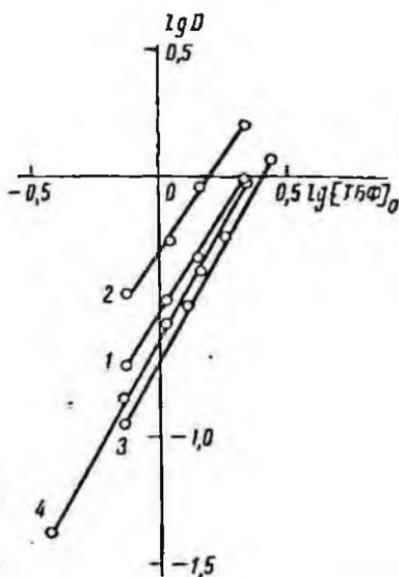


Рис. 4. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения $H_2C_2O_4$ (D) от равновесной концентрации ТБФ в органической фазе. Концентрации $H_2C_2O_4$, моль/л: 1 — 0,058; 2 — 0,128; 3 — 0,610; 4 — 0,691

Графическая зависимость D от равновесной концентрации ТБФ в органической фазе в логарифмических координатах (рис. 4) представлена прямыми, тангенс угла наклона которых для растворов с пониженным содержанием $H_2C_2O_4$ (левая ветвь кривой на рис. 1) имеет дробное значение, но весьма близкое к единице, а для растворов с повышенной концентрацией (правая ветвь кривой на рис. 1) — равен двум. Из этого можно сделать вывод, что в первом случае образуется сольват с одной молекулой ТБФ — $H_2C_2O_4 \cdot ТБФ$, а во втором — с двумя $H_2C_2O_4 \cdot 2ТБФ$.

Выводы

1. Исследовано распределение щавелевой кислоты между водой и трибутилфосфатом в зависимости от концентрации кислоты и экстрагента.
2. Показано, что при экстракции трибутилфосфатом из растворов с пониженной концентрацией щавелевой кислоты (0—0,20 моль/л) она извлекается в виде моносольвата $H_2C_2O_4 \cdot ТБФ$; при экстракции из концентрированных растворов образуется дисольват состава $H_2C_2O_4 \cdot 2ТБФ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hesford E., Mc Kay A. C. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1960, v. 13, p. 156.

2. Гиганов Г. П., Пономарев В. Д. В сб. «Металлургия и обогащение». ИМО АН Каз. ССР. Изд-во АН Каз. ССР, 1960, № 5, с. 108 и 114.
3. Жаровский Ф. Г., Вязовская Л. П. Укр. хим. журнал, 1965, т. 31, № 3, с. 270.
4. Апраксин И. А. и др. ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 237.
5. Карпачева С. М. и др. ЖНХ, 1957, т. 2, № 6, с. 1441.
6. Pagel H. A., McLafferty. Analyt. Chem., 1948, v. 20, p. 272.
7. Pagel H. A. a. o. Analyt. Chem., 1949, v. 21, p. 1150.
8. Pagel H. A., Schob A. Analyt. Chem., 1950, v. 22, p. 1207.
9. Шевченко В. Б. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, № 10, с. 2350.

*С. Т. ТАКЕЖАНОВ, Н. И. ЧЕРНИЕВ,
В. В. ВАЛЛЕВА*

АВТОМАТИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Автоматизация ряда гидromеталлургических операций сдерживается из-за отсутствия достаточно надежных в промышленных условиях средств контроля основных параметров технологического процесса. Гидрометаллургические предприятия цветной металлургии испытывают острую необходимость в автоматизации контроля и регулирования расхода неорганических и органических агрессивных реагентов.

Для обеспечения автоматического поддержания заданного расхода перерабатываемых растворов, экстрагентов, реагентов; для дистанционного контроля уровня раздела органической и водной фаз автоматической дозировки нейтрализатора в зависимости от заданного рН была разработана схема управления технологическим процессом экстракционного разделения металлов с выносом всей контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры на общий щит управления.

Схема автоматического регулирования расхода жидкостей представлена на рис. 1. Она состоит из датчика — измерительного бачка, вторичного прибора со встроенным автоматическим реле и пневматического исполнительного механизма. Датчик 1 представляет собой бачок из материала, стойкого к агрессивным жидкостям, с перемещающимся в нем поплавком 3 и выходным отверстием постоянного калиброванного сечения 2. При постоянной площади выходного отверстия расход будет определяться высотой столба жидкости в баке. С изменением уровня жидкости в баке поплавок 3 перемещается и вращает шкив 4, с осью которого жестко соединено лекало 5.

По профилю лекала перемещается ролик, связанный рычагом с плунжером дифференциально-трансформаторной катушки 6. Сигнал от катушки поступает на мостовую схему вторичного прибора 7 типа ДСР, шкала которого отградуирована в единицах расхода. Во вторичном приборе встроено пневматическое регулирующее устройство системы АУС, состоящее из первичного и вторичного реле. Первичное реле типа 10 — заслонка 11 воспринимает импульсы измерительной системы при отклонении измеряемой величины от заданного значения и преобразует его в импульс давления сжатого воздуха. Вторичное реле 9 увеличивает низкое давление, создаваемое у сопла первичного реле до значения, необходимого для управления клапаном исполнительного механизма 8, который увеличивает или уменьшает подачу растворов в бачок.

Предел измерения расходомером данного вида может изменяться в ши-

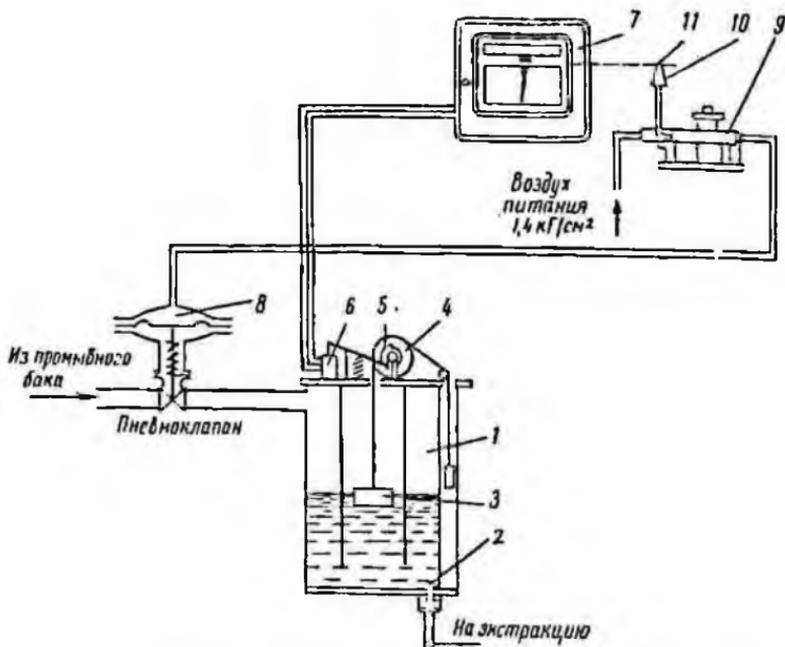


Рис. 1. Принципиальная схема автоматического регулирования расхода жидкостей:

1 — бак-дозатор; 2 — калиброванное отверстие; 3 — поплавок; 4 — шкив; 5 — левало; 6 — индукционная катушка; 7 — вторичный прибор ДСР; 8 — мембранный исполнительный механизм; 9 — пневматическое вторичное реле; 10 — сопло; 11 — заслонка

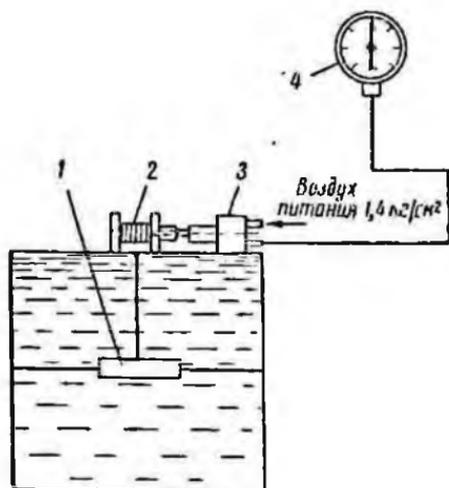


Рис. 2. Принципиальная схема замера уровня раздела двух жидких фаз:

1 — поплавок; 2 — барабан; 3 — преобразователь; 4 — манометр

роких пределах (от десяти литров в час до нескольких кубических метров в час). Данный расходомер обеспечивает большую точность дозирования малых расходов раствора. При наличии в растворе механических примесей точность дозирования несколько уменьшается из-за забивания калиброванного отверстия. Влияние механических примесей можно ликвидировать, периодически прочищая калиброванное отверстие.

На рис. 2 представлена схема замера уровня раздела двух жидких фаз. На границе раздела двух жидкостей находится поплавок 1, изготовленный из материала, стойкого к агрессивным средам, который перемещается с изменением уровня тяжелой фазы. Движение поплавка передается шкиву 2, который укреплен на ручке приемника 3. Приемник типа ЗУ системы УСЭПА преобразует механическое перемещение

поплавка в пневматический сигнал от 0,2 до 1,2 кг/см². Сигнал от приемника-преобразователя в виде давления сжатого воздуха подается на показывающий манометр 4, шкала которого отградуирована в единицах уровня. Питание приемника-преобразователя осуществляется сжатым воздухом давлением 1,4 кг/см².

Для автоматической дозировки нейтрализатора применен автоматический рН-метр ПВУ-5256 с выходом на вторичный прибор типа ЭПД-37. Во вторичный прибор встроено пневматическое реле системы АУС, которое подает сигнал на пневматический исполнительный механизм, установленный на линии подачи раствора-нейтрализатора.

В дальнейшем предполагается осуществить автоматический контроль содержания металла в рафинате, что даст возможность полностью автоматизировать процесс экстракции.

Разработанная схема позволяет стабилизировать расход реагентов и записывать его на ленточную диаграмму, а также исключает необходимость объемного замера расхода реагентов.

*В. В. ЯЦУК, В. И. ЛЫСЕНКО,
Л. С. ГЕЦКИН*

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ В КАЛЬЦИЙ-ФОРМЕ ДЛЯ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Карбоксильные катиониты в качестве функциональных групп имеют радикалы с константами диссоциации 10^{-4} — 10^{-6} . Поэтому они в большинстве случаев функционировать как ионообменники в слабнокислой и даже нейтральной средах не могут. Наиболее распространенным способом применения карбоксильных смол для ионообменного извлечения различных катионов из растворов является превращение этих смол в солевую форму с помощью щелочей и обмена щелочного металла на другие элементы.

Обменная емкость карбоксильных катионитов возрастает с повышением рН среды, поэтому наиболее эффективно применение для их зарядки щелочей. Однако дефицитность и высокая стоимость едкого натра заставляет использовать для зарядки в солевую форму соду (рН=10), при этом приходится идти на некоторое снижение обменной емкости катионита.

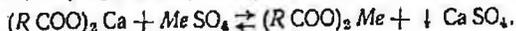
В связи с этим поиск дешевого щелочного реагента для осуществления сорбционного процесса — актуальная задача.

Одним из наиболее дешевых и широко используемых реагентов является известь. Она позволяет создать высокой рН среды (около 13); двухвалентный ион кальция прочно связывается со смолой. Процесс взаимодействия известкового молока с карбоксильным катионитом можно выразить следующим химическим уравнением:



где R — матрица катионита.

При сорбции поливалентных металлов из сульфатных растворов кальций замещается ими, образуя малорастворимую соль — гипс:



Благодаря малой растворимости гипса равновесие системы сдвигается в правую сторону. Современная аппаратура позволяет вести процесс сорбции в присутствии твердого, поэтому образование твердого осадка не вызывает затруднений при осуществлении технологического процесса.

В данной работе изучались емкости карбоксильных катионитов по кальцию и скорость ионного обмена различных металлов из сульфатных растворов.

Емкость по кальцию определяли для наиболее широко распространенных карбоксильных катионитов типа КБ-4П2, КБ-4×4, КБ-4×12, КБ-1×5, IRC-50, СГ-1. Для опытов брали по 50 см³ набухшей в воде смолы каждого типа в Н-форме. Смолу загружали в известковое молоко и перемешивали с ним 1,5 ч. Затем смолу и известковое молоко разделяли на сетке, смолу отмыли от налипшей на поверхность зерен известки и перенесли в воду для измерения ее объема в кальций-форме.

Емкость смолы по кальцию определяли путем десорбции 4-н. раствором соляной кислоты. Затем в элюате определяли кальций. После отмывки от кислоты смолу высушивали при 80°C до постоянного веса. Результаты проведенных опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные емкости карбоксильных катионитов различной модификации при взаимодействии их с известковым молоком

Тип катионита	Удельный объем набухшей смолы, мл/г		Содержание кальция в элюате, г	Емкость смолы по кальцию		
	Н-форма	Са-форма		сухая Н-форма, мг-экв/г	набухшая Н-форма, мг-экв/мл	набухшая Са-форма, мг-экв/мл
КБ-4П2	2,8	3,84	3,31	9,45	3,33	2,44
КБ-4×4	2,22	2,81	3,04	6,76	3,04	2,38
КБ-4×12	1,98	2,18	1,64	3,22	1,62	1,47
КБ-1×5	2,25	2,80	3,49	7,22	3,40	2,74
IRC-50	3,22	4,52	3,31	10,7	3,30	2,36
СГ-1	6,25	8,75	1,97	12,3	1,97	1,40

Из данных, представленных в табл. 1, вытекает, что взаимодействием карбоксильных катионитов с известковым молоком можно получить высокие обменные емкости, для каждого типа катионита близкие к теоретическим, при сравнительно малом времени контакта ионита со щелочным реагентом.

Данные табл. 1 позволяют сделать вывод, что наиболее приемлемыми для технологии обменными емкостями по кальцию обладают смолы типа КБ-4П2, КБ-1 и IRC-50.

Скорость ионного обмена кальция на различные катионы в сульфатных растворах изучали на чистых растворах солей металлов и кобальтсодержащих пульпах.

Для изучения ионного обмена заданное количество сорбента в кальций-форме перемешивали с исследуемым раствором или пульпой и после анализа водной фазы определяли емкость сорбента по различным металлам. Кислотность среды во время сорбции контролировали рН-метром и поддерживали постоянной, вводя необходимое количество серной кислоты или известкового молока.

Для определения оптимальной области рН при сорбции различных металлов из раствора была построена зависимость относительной степени извлечения кобальта, никеля, цинка, меди, марганца, магния и натрия от рН раствора карбоксильным катионитом КБ-4П2 в кальций-форме. Результаты опытов представлены на рис. 1, из которого следует, что для ионообменного извлечения металлов имеются при определенных значениях рН максимумы на кривых сорбции, положения которых близки к рН начала гидратообразования соответствующих металлов. Например, максимальное количество меди сорбируется при рН=5,0; цинка, никеля и кобальта — при рН=6,0—6,5. Сорбция натрия при рН<7 незначительна и существенно возрастает с повышением рН; аналогично возрастает сорбция магния. Сорбция никеля,

кобальта, цинка, меди, марганца резко снижается при $pH > 7$, что объясняется понижением концентрации этих металлов в растворах.

Малая сорбция натрия на карбоксильных катионитах в кальций-форме может иметь большое практическое значение, так как позволяет осуществить процесс сорбции из растворов с высоким содержанием натрия без существенного снижения обменной емкости карбоксильного катионита.

Для оценки кинетических свойств карбоксильного катионита КБ-4П2 в кальций-форме определена скорость сорбции никеля, цинка, кобальта, маг-

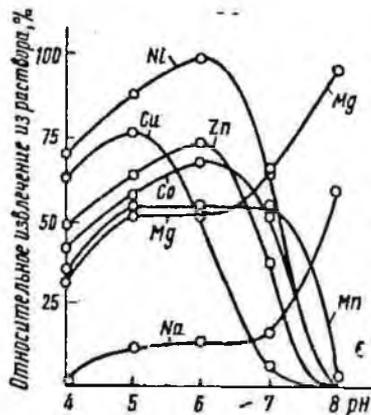


Рис. 1. Зависимость относительного извлечения металлов карбоксильным катионитом КБ-4П2 в кальций-форме от pH сульфатного раствора

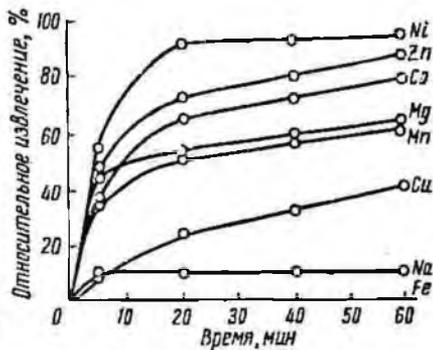


Рис. 2. Относительная скорость извлечения металлов катионитом КБ-4П2 в кальций-форме

ния, марганца, меди, натрия и железа (III) из железистой гидратной пульпы при $pH=6,0$, содержащей, г/дл: кобальта 3,2; никеля 0,44; меди 0,86; магния 4,4; цинка 4,2; марганца 0,4; кальция 0,7; натрия 5,0. Результаты опытов представлены на рис. 2, из которого следует, что карбоксильный катионит КБ-4П2 в кальций-форме обладает вполне удовлетворительной скоростью обмена ионов кальция на ионы других металлов. Железо (III) практически не извлекается в нонит, натрий извлекается незначительно.

Кинетика сорбции кобальта на катионите КБ-4П2 в кальций-форме изучалась также на кобальтсодержащей гидратной пульпе от выщелачивания пиритно-кобальтовых огарков при $pH=6,5$. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3, на котором видно, что в изучаемой системе состояние, близкое к равновесному, достигается за 1,5 ч. Степень извлечения кобальта при этом составляет около 97%.

Емкости различных карбоксильных катионитов при ионообменном извлечении металлов из кобальтсодержащих гидратных пульп определяли при $pH=6,5$. Исходный кобальтсодержащий раствор имел следующий состав, г/дл: кобальта 2,0 цинка 2,88; меди 0,95; никеля 0,43; железа 4,85; марганца 0,2; окиси магния 3,8; окиси кальция 0,5. Для приготовления гидратных пульп этот раствор обрабатывали кислородом воздуха при $80^{\circ}C$ и $pH=5,0-5,5$, чтобы окислить и осадить железо. В качестве нейтрализатора использовали раствор соды или известкового молока.

Насыщение нонита осуществляли противотоком при отношении объема пульпы к объему нонита 5:1. После двухчасового насыщения нонит отделили от пульпы на сетке, тщательно отмывали и перенесли в колонку для десорбции. Десорбцию проводили 4-н. раствором соляной кислоты. Результаты опытов представлены в табл. 2 и 3.

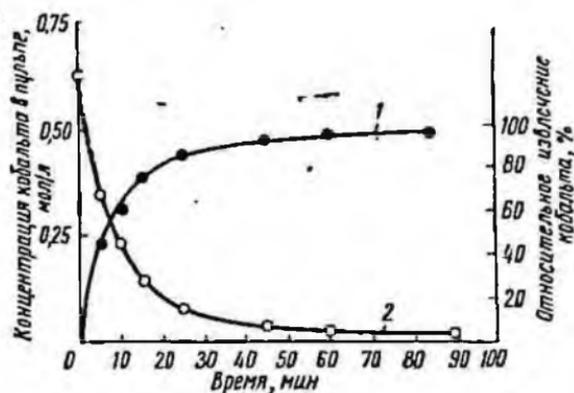


Рис. 3. Зависимость степени извлечения кобальта (1) и изменения его содержания в гидратной пульпе (2) от времени контакта с катионитом КБ4-П2 в кальций-форме

Таблица 2

Емкость различных катионитов в кальций-форме при сорбции металлов из кобальтсодержащих гидратных пульп при pH=6,5 (пульпа приготовлена нейтрализацией раствора содой)

Тип ионита	Емкость сорбента, мг/г						Полная обменная емкость	
	Co	Zn	Ni	Cu	Ca+Mg+Mn	Co+Zn+Cu+Ni	мг-экв/г	мг-экв/мл
КБ-4П2	44,0	70,7	7,23	0,90	76,6	122,83	8,64	3,06
КБ-4×4	30,1	35,4	4,42	0,53	55,0	70,45	5,58	2,50
КБ-4×12	7,85	13,9	1,1	0,47	25,2	23,32	2,11	1,09
КБ-1×5	32,5	58,2	5,92	1,14	59,0	100,46	6,10	2,79
IRC-50	58,4	70,3	7,75	1,07	75,0	137,52	9,08	3,06
СГ-1	44,5	66,7	6,23	1,55	98,0	118,98	10,31	1,88

Таблица 3

Емкость различных катионитов в кальций-форме при сорбции металлов из кобальтсодержащих гидратных пульп при pH=6,5 (пульпа приготовлена нейтрализацией раствора известковым молоком)

Тип ионита	Емкость сорбента, мг/г						Полная обменная емкость	
	Co	Zn	Ni	Cu	Ca+Mg+Mn	Co+Zn+Cu+Ni	мг-экв/г	мг-экв/мл
КБ-4П2	46,1	43,8	6,12	0,55	79,2	96,57	8,64	3,06
КБ-4×4	19,8	11,2	1,88	0,51	58,5	33,39	4,83	2,42
КБ-4×12	7,22	10,6	1,25	0,24	33,5	19,31	2,47	1,30
КБ-1×5	25,6	12,0	3,45	0,67	72,5	41,72	6,19	2,53
IRC-50	36,4	20,9	3,05	1,25	98	61,60	8,50	2,87
СГ-1	34,8	21,4	4,73	0,45	97	61,38	8,11	1,44

Из данных табл. 2 и 3 следует, что карбоксильные катиониты в кальций-форме при сорбции металлов из пульпы обладают высокими обменными емкостями.

При извлечении кобальта и других металлов из пульпы емкость катионита КБ-4П2 по кобальту в зависимости от способа приготовления пульпы составляет 44—46,1 мг/г, а емкость по сумме цветных металлов 122,83—96,57 мг/г. Емкость этого же катионита в натрий-форме при сорбции кобальта и других металлов из таких же гидратных пульп составляет по кобальту 41,6 мг/г, а по сумме цветных металлов 117,11 мг/г.

Таким образом, с применением для процесса сорбции карбоксильных катионитов в кальций-форме обменные емкости не снижаются, а емкость по кобальту даже несколько повышается. Применение извести существенно удешевляет процесс сорбции, особенно при больших объемах перерабатываемых растворов.

Выводы

1. Показана возможность использования карбоксильных катионитов в кальций-форме для извлечения металлов из сульфатных растворов и пульп.
2. Определены оптимальные области рН для сорбционного извлечения кобальта, никеля, цинка и меди карбоксильными катионитами в кальций-форме.
3. Изучена скорость обмена ионов кальция карбоксильных катионитов на ионы некоторых металлов в сульфатных растворах и пульпах.
4. Определены обменные емкости карбоксильных катионитов в кальций-форме при сорбционном извлечении кобальта и других металлов из гидратных пульп.

В. В. ЯЦУК, Л. С. ГЕЦКИН,
В. И. ЛЫСЕНКО, А. П. ПАНТЕЛЕЕВА

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ КОБАЛЬТА КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-4П2

В настоящей работе изучались оптимальные условия для сорбционного извлечения кобальта и других металлов из растворов и пульп сложного состава. Основное внимание было уделено изучению свойств карбоксильных катионитов, обладающих высокой обменной емкостью и повышенной селективностью к поливалентным металлам [1, 2].

Сорбционному извлечению кобальта с помощью карбоксильных катионитов посвящена работа Иллиувиной и др. Автор [3] предлагал провести сначала экстракцию железа из растворов карбоновыми кислотами фракции С₇—С₉, а затем сорбцию кобальта катионитом КБ-4П2.

В отличие от этого авторы настоящей работы железо сначала вывели из растворов в осадок гидролизом, а затем сорбционно извлекали ценные компоненты непосредственно из железистых пульп карбоксильным катионитом КБ-4П2. В качестве реагентов при исследовании применяли карбоксильный катионит КБ-4П2 в водородной и натрий-формах, растворы соды, едкого натра, чистых серноокислых солей кобальта, никеля, меди, цинка, марганца, магния, кальция, а также хлориды этих металлов. Для испытаний применяли катионит с величиной зерен +0,4—0,63; +0,63—1,0; +1,0—2,0 мм. Отобранные фракции ионита замачивали в растворе хлористого натрия и тщательно отмывали от железа соляной кислотой. Часть ионита персводили в натрий-форму, обрабатывая раствором соды при рН=10.

Пробы подготовленного катионита высушивали при 80°C до постоянного веса, после чего определяли содержание воды, натрия, набухаемости и статическую объемную емкость.

Результаты испытаний ионита в водородной и натрий-формах по фракциям представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что набухаемость и обменная емкость катионита различных фракций различны.

В водородной форме ионит мало диссоциирован и ионный обмен протона на ионы металлов из раствора практически не происходит.

Таблица 1

Характеристика карбоксильного катионита КБ-4П2 в водородной и натрий-формах по фракциям зернения

Фракция в мм, мм	Наасы- ная масса (наасы- ной вес), г/см ³	Набу- хае- мость в воде, см ³ /г	Статическая обменная емкость мг-экв/г							
			Na	Co	Ni	Zn	Cu	Mg	Ca	Mn
Водородная форма										
+0,4—0,63	1,35	1,75	8,3 (9,0)	0,01 (2,3)	0,048 (2,8)	0,05 (2,4)	0,07 (2,2)	—	—	—
+0,63—1,0	1,40	1,70	7,8 (9,0)	0,008 (2,3)	0,048 (2,75)	0,05 (2,4)	0,07 (2,3)	—	—	—
+1,0—2,0	1,45	1,65	7,2 (9,0)	0,008 (2,3)	0,045 (2,7)	0,05 (2,4)	0,07 (2,3)	—	—	—
Натрий-форма (pH=6—7)										
+0,4—0,63	1,20	2,85	—	6,1 (7,0)	7,15 (7,0)	6,3 (6,5)	5,95 (5,1)	7,8 (7,0)	8,11 (6,0)	5,1 (6,0)
+0,63—1,0	1,25	2,55	—	5,62 (7,0)	6,82 (7,0)	5,66 (6,6)	5,67 (5,0)	7,23 (7,0)	5,5 (6,0)	4,72 (6,0)
+1,0—2,0	1,30	2,35	—	5,43 (7,0)	6,65 (7,0)	5,40 (6,4)	5,38 (5,0)	6,58 (7,0)	7,05 (6,0)	4,37 (6,1)

Примечание. 1. Количество ионита в каждом опыте 10 г. Статическая обменная емкость получена при контактировании катионита со 100 см³ 1-н. растворов в течение 24 ч при периодическом перемешивании.

2. В скобках указаны значения равновесного pH.

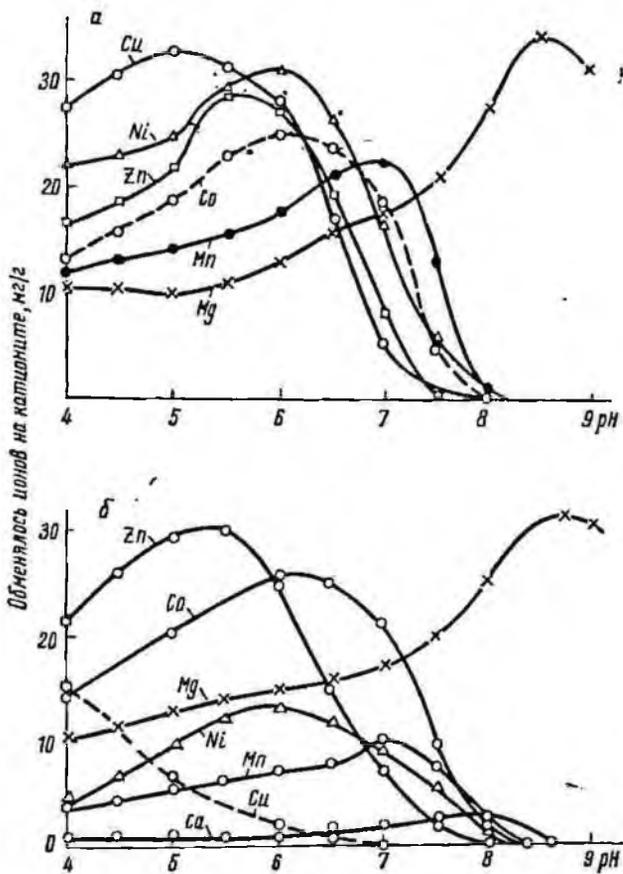
Исследование ионного обмена в зависимости от pH среды (в пределах 4,0—9,0) проводили как на солевых смесях, так и на гидратных железистых пульпах. Исходный pH растворов и пульпы установили раствором соды и в процессе опыта поддерживали неизменным непрерывной нейтрализацией избыточной кислотности или щелочности.

Результаты опытов представлены на рисунках а и б в виде изотерм ионного обмена.

Из данных рисунков а и б следует, что емкость сорбента по различным металлам изменяется в зависимости от pH среды. Положение максимумов сорбции для каждого металла близко к pH его гидратообразования.

При сорбции из гидратных пульп при pH=5,5—6,5 селективность ионита по цинку, кобальту и никелю повышается и несколько снижается его емкость по меди и марганцу. Однако осуществить селективную сорбцию металлов как из растворов, так и из гидратных железистых пульп невозможно — в любом случае кобальт, никель и цинк будут извлекаться совместно. По-видимому, селективно могут быть извлечены сначала щелочноземельные металлы при pH=9, а затем при более низком pH — кобальт, никель, цинк и медь.

Для проверки этого положения была осуществлена сорбция из гидратной железистой пульпы, содержащей кобальт, никель, медь, цинк, кальций, магний, марганец, последовательно — сначала при $pH=9$, а затем при $pH=6,0$. Результаты опытов представлены в табл. 2.



Зависимость емкости катионита КБ-4П2 в натрий-форме по различным металлам:
а — от pH раствора; б — от pH гидратной пульпы

Из данных табл. 2 вытекает, что таким образом возможно селективное отделение магния и кальция от других металлов, но это сопряжено с потерями 4,41% Co, 35,81% Zn, 15% Ni и 1,5% Cu. Кроме этого, для создания высокого pH требуется дополнительный расход соды и кислоты для снижения pH до 6,0. Поэтому более эффективная прямая сорбция — при $pH=6,0-6,5$ одновременно всех металлов.

Для определения обменной емкости карбоксильного катионита КБ-4П2 в натрий-форме при извлечении полезных компонентов из гидратной железистой пульпы 50 мл катионита контактировалось с пульпой следующего состава, г/дм³: кобальта 2,0; цинка 2,88; никеля 0,43; меди 0,95; марганца

Таблица 2

Результаты последовательной сорбции компонентов из гидратной пульпы на катионите КБ-4П2 (натрий-форма) с селективным выделением щелочноземельных металлов

Стадия сорбции	рН сорбции	Состав пульпы после сорбции, г/мл*						Степень извлечения, %							
		Со	Zn	Ni	Cu	Mn	CaO	MgO	Со	Zn	Ni	Cu	Mn	CaO	MnO
1	9	3,35	4,47	0,79	0,995	0,34	0,38	5,60	1,47	8,0	5,0	0,5	10	24	28,7
2	9	3,30	4,01	0,18	0,99	0,28	0,28	3,44	2,94	17,69	10,0	1,0	20	44	56,9
3	9	3,25	3,15	0,17	0,986	0,22	0,20	1,59	4,41	35,81	15	1,5	30	60	80,0
4	6	2,33	1,80	0,12	0,905	0,10	0,18	0,33	31,51	64,21	40	9,5	50	64	95,5
5	6	1,47	0,98	0,07	0,805	0,05	0,177	0,20	56,81	81,71	65	19,5	66,7	66,4	97,4
6	6	0,65	0,42	0,02	0,705	0,02	0,174	0,14	80,91	93,48	90	29,5	70,0	65,2	98,2
7	6	0,05	0,06	0,01	0,605	0,01	0,17	0,11	98,21	98,5	95	39,5	75,0	65,8	98,4

Примечание. 1. Состав исходной пульпы, г/дм³: железа 4,35; магния 4,8; цинка 4,76; кобальта 3,4; меди 1,0; марганца 0,4; никеля 0,2, кальция 0,5.

2. Пошта на каждой ступени сорбции 15 г, исходной пульпы 250 мл, время контактирования на каждой стадии 30 мин, температура 22°C.

0,2. Время контакта на каждой ступени составляло 0,5 ч, объем пульпы — 250 мл. Проведенные опыты показали, что для насыщения катионита достаточно четырех ступеней сорбции или полного времени контакта 2 ч. При этом емкость катионита оказалась равной, *мг-экв/г*: по Со—41,5, Zn—68,3, Ni—6,91, Cu—0,3, суммарно по кальцию, Mn и Mg—23,7. Полная обменная емкость по исследуемым элементам оказалась равной 6,51 *мг-экв/г*.

Величины обменной емкости катионита КБ-4П2 в натрий-форме для сложных многокомпонентных гидратных железистых пульп свидетельствуют о возможности применения карбоксильных катионитов для извлечения кобальта и других металлов из бедного сырья.

Выводы

1. Определена оптимальная область рН=6,0–6,5 для сорбционного извлечения цинка, кобальта и никеля из гидратных железистых пульп.

2. Определены обменные емкости катионита КБ-4П2 при извлечении кобальта и других металлов из гидратных железистых пульп.

3. Рекомендовано прямое сорбционное извлечение цветных металлов из гидратной пульпы без отделения щелочноземельных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М. и др. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Химиздат, 1960.

2. Чернобров С. М. и др. Теория и практика применения ионнообменных металлов, 1955, с. 144, 145.

3. Илларионова Г. В. Изв вузов, Цветная металлургия 1964, № 6, с. 23–25.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ КОБАЛЬТА ИЗ ГИДРАТНЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПУЛЬП НА КАТИОНИТЕ КБ-4П2 В НАТРИЙ-ФОРМЕ

Кинетику сорбции кобальта изучали для определения времени контакта ионита с пульпой, необходимого для достижения наиболее полного его насыщения и полноты извлечения кобальта из растворов.

Исследования проводили на кобальтсодержащих гидратных железистых пульпах сложного состава. Исходная гидратная пульпа содержала г/дм³: 4,85 железа; 2,0 кобальта; 2,88 цинка; 0,43 никеля; 0,95 меди; 0,5 окиси кальция; 3,8 окиси магния; 0,2 марганца

Сорбцию проводили как статическим методом, так и непрерывным противоточным. При статической сорбции гидратную пульпу метили радиоактивным индикатором кобальт-60, тщательно перемешивали и после суточного стояния, необходимого для установления изотопного равновесия с твердой частью пульпы, пульпу контактировали с карбоксильным катионитом КБ-4П2 в натрий-форме. Через заданные промежутки времени отбирали пробу пульпы через сетку для отделения ее от смолы и измеряли радиоактивность пробы на установке Б-2.

Результаты опытов представлены в табл. 1, из которых следует, что катионит КБ-4П2 в натрий-форме обладает высокой скоростью ионного обмена. За первые пять минут сорбции емкость сорбента по кобальту достигает 25,3 мг/г.

Высокая скорость ионного обмена на катионите КБ-4П2 объясняется его высокой пористостью в натрий-форме, обеспечивающей малое диффузионное сопротивление потоку ионов в сфере зорна ионита, особенно в начальный момент. В этом существенное преимущество катионита КБ-4П2 перед другими карбоксильными катионитами. Уменьшение скорости в более поздний период объясняется повышением концентрации металлов в катионите, уменьшением размеров его пор.

Изменение скорости ионного обмена при различных значениях pH пульпы на катионите КБ-4П2 в натрий-форме изучали так же, как описано выше, с той лишь разницей, что через известные промежутки времени отбирали катионит, проводили десорбцию металлов и элюат анализировали на содержание кобальта, цинка, магния, кальция, никеля, меди, марганца.

Результаты опытов представлены в табл. 2, из которой следует, что с повышением pH скорость сорбции всех элементов несколько возрастает. Свообразно поведение щелочноземельных элементов — кальция и магния. Сначала их содержание в катионите резко возрастает, а затем падает, что объясняется эффектом вторичного ионного обмена. Когда поверхность сорбента свободна, идет коллективная сорбция всех поливалентных металлов. При заполнении поверхностных слоев сорбента поливалентными металлами начинается их диффузия в глубь зерна и вытеснение одних катионов другими с поверхности сорбента.

Таблица 1

Скорость сорбции кобальта на катионите КБ-4П2 в статических условиях из гидратной пульпы при pH=6,5. Исходная активность пульпы равна 1131 ипп/мин

Время от начала опыта, мин	Активность пульпы, ипп/мин	Извлечение кобальта, %	Емкость сорбента по кобальту, мг/г
5	965	14,8	20,8
10	911	19,5	27,3
15	881	22,2	31,1
30	815	28,0	39,1
60	819	27,6	38,6

Данные о скорости сорбции металлов из гидратной пульпы катионитом КБ-4П2 в натрий-форме

рН	Время контакта, мин	Сорбировано катионитом, мг/г						
		Со	Zn	Mg	Ca	Ni	Cu	Mn
5,0	5	18	38	28,8	4,15	1,4	0,18	1,8
5,0	10	19	43	32,8	4,30	1,6	0,22	2,1
5,0	30	20	44	24,6	4,00	1,99	0,31	2,8
5,0	60	23	45,6	23	3,00	2,00	0,32	3,2
5,5	5	19	39,5	29,6	4,00	1,5	0,11	1,9
5,5	10	22	44,0	34,8	4,30	1,7	0,12	2,3
5,5	30	24	46,8	27	4,2	2,0	0,16	2,3
5,5	60	26	47,2	26	4,00	2,1	0,17	2,8
6,0	5	19,5	40	30,8	4,00	1,6	0,02	2,0
6,0	10	22,5	46,6	36	4,4	1,8	0,04	2,3
6,0	30	24,5	47,6	30	4,00	2,0	0,07	2,8
6,0	60	26,5	48,8	26,8	3,8	2,1	0,09	3,4

Анализ показал, что за 30 мин статической сорбции натрия обменивается не полностью. Так, при рН=4,0 в ионите остается 1,5—1,8 мг-экв/г при рН=5,0—2 мг-экв/г; при 6,0 и 7,0 соответственно 2,5 и 3,5 мг-экв/г натрия.

Для определения необходимого времени насыщения ионита и полного извлечения кобальта из гидратной железистой пульпы было определено необходимое время контакта в противоточном режиме при многостадийном контактировании пульпы с ионитом. С одной стороны, в схему вводили свежий сорбент и выводили отработанную пульпу, а с другой, вводили свежую гидратную пульпу и выводили насыщенный сорбент. Объемное отношение сорбента к пульпе было равным 1:5. Всего в опыте было семь стадий сорб-

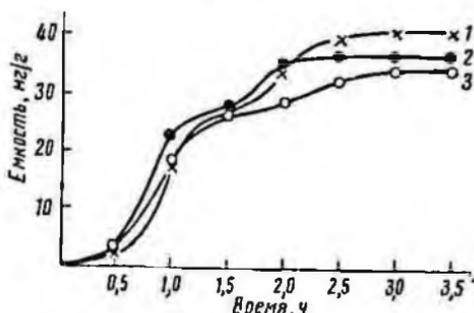


Рис. 1. Зависимость емкости по кобальту катионита КБ-4П2 от времени контакта его с гидратной пульпой при различных рН: 1 — 6,5; 2 — 5,5; 3 — 6,3

ции. Время контакта ионита с пульпой на каждой стадии составляло 0,5 ч. После достижения равновесия в системе были получены данные об изменении емкости сорбента во времени и о степени извлечения кобальта в непрерывном процессе. Данные опытов представлены на рис. 1 и 2.

Из данных рис. 1 следует, что максимальная емкость сорбента по кобальту, равная 42,5 мг/г, может быть получена при рН=6,5. На графиках

имеются отчетливо выраженные перегибы, которые объясняются эффектом вторичного ионного обмена щелочноземельных металлов на кобальт. Полное время контакта пульпы и сорбента для насыщения сорбента кобальтом при $pH=6,3-6,5$ равно $3,0-3,5$ ч. При $pH=5,5$ время сорбции сокращается до $2,5-3$ ч.

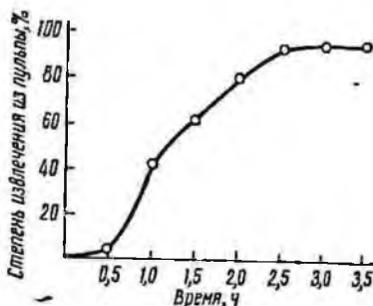


Рис. 2. Зависимость степени извлечения кобальта из гидратной пульпы от времени контакта ее с катионитом КБ-АП2 при $pH=6,5$

На рис. 2 показана зависимость степени извлечения кобальта из пульпы от времени контактирования при $pH=6,5$. Приведенные данные показывают, что степень извлечения кобальта за время контакта $2,5$ ч составляет 95% , за 3 ч — 98% и за $3,8$ ч — $98,5\%$.

Выводы

1. Изучена скорость ионного обмена кобальта и других металлов из гидратной железистой пульпы на натрий-катионите.
2. Показано, что при сорбционном извлечении кобальта в присутствии щелочноземельных металлов наблюдается обмен не только натрия-катионита, но и щелочноземельных металлов в более поздний период сорбции.
3. Определено необходимое время контакта натрий-катионита для его насыщения кобальтом и для полного извлечения кобальта из гидратной пульпы.

Л. С. ГЕЦКИН, В. В. ЯЦУК, А. Е. ПОРХУНОВ,
В. И. ПОЛУЛЯХ, А. П. ПАНТЕЛЕЕВА

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА И ДРУГИХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГИДРАТНОЙ ПУЛЬПЫ НА НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ

Технологическая схема сорбционного способа извлечения кобальта из гидратной пульпы предусматривала предварительное окисление железа кислородом воздуха в растворах с одновременным гидролитическим выделением его в осадок.

Полученная гидратная пульпа, минуя стадию фильтрации, поступала на сорбционную установку для извлечения кобальта и других металлов и отделения их от железа, алюминия, кремниекислоты и других примесей.

Технологическая схема процесса (рис. 1) предусматривала следующие операции:

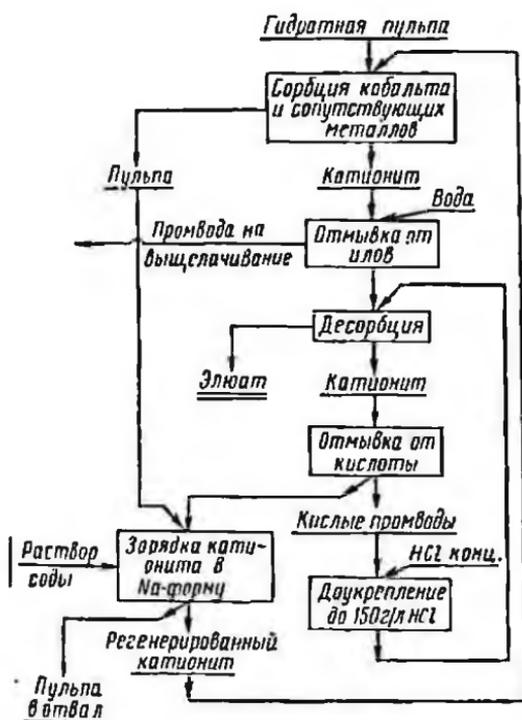


Рис. 1. Технологическая схема извлечения цветных металлов из гидратных пульп сорбционным способом

1) коллективную сорбцию металлов на катионите КБ-4П2; 2) отделение сорбента от пульпы и отмывку его от илов; 3) десорбцию металлов из катионита раствором 4-н. соляной кислоты; 4) отмывку катионита от кислоты; 5) зарядку катионита в натрий-форму водным раствором соды.

Все эти операции были осуществлены в одном непрерывном процессе, построенном по принципу противотока сорбента и соответствующих растворов.

Для осуществления непрерывного процесса сорбции были использованы аппараты специальной конструкции с пневматическим перемешиванием пульпы и сорбента, а также виброжелоб, паровые бачки, сборники, кислотостойкие насосы и другое вспомогательное оборудование. Пневматическое перемешивание пульпы осуществлялось в диспергаторах специальной конструкции, которые обеспечивали минимальный расход воздуха.

Гидратная пульпа из сборника закачивалась в напорный бачок, откуда непрерывно через автоматическое дозирующее устройство подавалась в сорбционные аппараты. Движение пульпы из аппарата в аппарат осуществлялось самотоком. Противоточное движение сорбента обеспечивалось специальным пневматическим устройством. Насыщенная металлами смола непрерывно ввз-

длась в виброжелоб, где она тщательно отмывалась от пульпы и илов, транспортируясь на десорбцию.

Десорбцию и отмывку сорбента от кислоты осуществляли в непрерывно действующих колонках с движущимся слоем ионита по противоточной схеме. Отмытый от кислоты сорбент возвращался в сорбционные аппараты на зарядку в натрий-форму.

Все основные технологические агрегаты установки были выполнены из оргстекла, что существенно упростило наладочные работы, пуск, а также эксплуатацию установки, так как позволяло осуществлять визуальный контроль за работой каждого агрегата.

Основные технологические операции (контроль и регулирование pH, зарядка сорбента, потоки растворов) были автоматизированы и стабилизированы.

Общий вид сорбционной установки показан на рис. 2. Для предотвращения растрескивания катионит крупностью $-2+0,5$ мм замачивали в растворе поваренной соли. Набухшую и промытую смолу загружали в сорбционные ап-

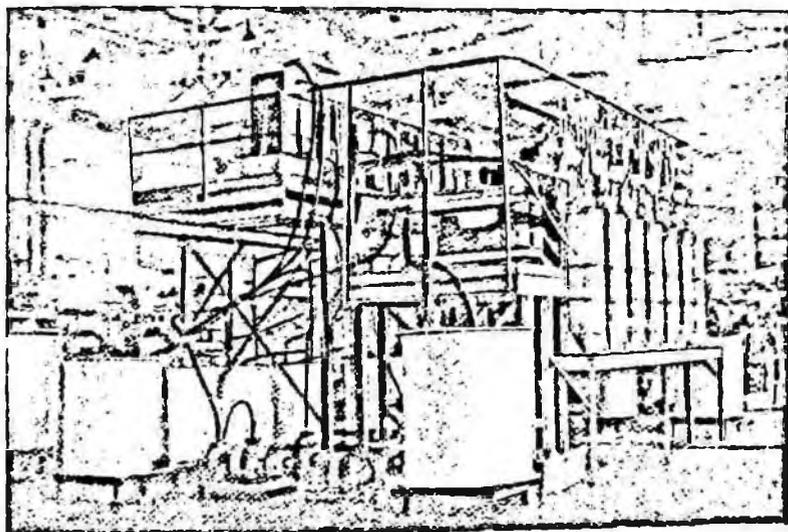


Рис. 2. Общий вид опытной сорбционной установки

параты. После заполнения пульпой и растворами всех сорбционных аппаратов включали оборудование для транспортировки сорбента. Скорость подачи пульпы по мере налаживания работы всей установки постепенно увеличивали и довели до проектной. Для контроля работы сорбционной части установки ствальной гидратную пульпу опробовали каждый час. Содержание кобальта в отвальной пульпе составляло $0,02-0,01$ г/дм³, что соответствовало 99%-ному извлечению кобальта из пульпы в катионит.

Контроль и регулирование pH осуществлялось автоматически с помощью pH-метра. Система автоматизации позволила настолько стабилизировать параметры процесса, что при достижении оптимальной производительности корректировать работу установки вручную не приходилось.

Исходные гидратные пульпы содержали, г/дм³: 1,5—2,5 кобальта, 3—5 цинка, 0,2—0,5 никеля, 0,2—0,9 меди, 3—6 железа в виде гидратного осадка, твердого — до 20.

Обменная емкость катионита оказалась следующей, г/кг: 35 по кобальту,

70 по цинку, 5,1 по никелю, 1,97 по меди, всего по сумме цветных металлов 112,07 г/кг.

Извлечение металлов из пульпы в катнонит составило, %: 99 кобальта, 99 цинка, 94 никеля, 40 меди. Извлечение кобальта в элюат — 97%. Содержание кобальта в элюатах увеличилось по сравнению с исходным раствором в 4—5 раз.

Сточные воды после сорбции имели следующий состав: медь не обнаружена, 2 мг/дм³ цинка, свинец не обнаружен, 0,04—0,6 мг/дм³ кобальта, никель не обнаружен, 6 мг/дм³ кальция, 23 мг/дм³ магния, 17,6 г/дм³ сульфат-иона, 284 мг/дм³ хлор-иона, pH=8,0—8,5.

Опыты по отстаиванию твердой части сточных вод показали, что за сутки осаждается 99,5% твердого. Выход сухого остатка по массе составлял 0,5—1% от общего количества сточных вод.

Потери сорбента с отвальной пульпой составили не более 50 г/м³.

Коллективный хлоридный элюат был переработан по экстракционной схеме с последующим выделением кобальта из хлоридных растворов электролизом.

Выводы

1. В полупромышленном масштабе испытан сорбционный способ извлечения кобальта и сопутствующих металлов из гидратных железистых пульп по непрерывной технологической схеме.

2. Разработанный процесс характеризуется высокой степенью автоматизации и минимальными затратами ручного труда.

3. Проверенная технология обеспечивает четырех-пятикратное обогащение кобальтом элюата по сравнению с исходными растворами с одновременным отделением кобальта от железа, алюминия, кремниевой кислоты, мышьяка и других примесей.

Извлечение в коллективный элюат из пульпы составило 97% Co, 97% Zn, 92% Ni, 40% Cu.

4. Сточные воды после сорбции не требуют специальной очистки от вредных примесей. Потери сорбента с отвальной гидратной пульпой не превышают 50 г/м³.

В. Г. КОВЫРИН, В. Д. ПОНОМАРЕВ

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Таллий и его соединения находят применение в различных областях народного хозяйства, особенно в полупроводниковой, атомной технике и оптике. Пыли и возголы свинцово-цинкового производства — один из видов сырья для получения металлического таллия. С применением селективных сорбентов упрощается способ получения таллия из этих продуктов.

Авторами статьи были изучены условия сорбции одновалентного таллия на различных сорбентах, чтобы выбрать наилучшие условия для извлечения и концентрирования этого элемента.

Сорбция таллия на активированных углях

В современной технике разнообразное применение находят пористые сорбенты, среди которых не последнее место принадлежит активированным углям. Наличие у активированных углей сильно развитой поверхности обуслов-

дает им высокую способность к молекулярной сорбции газообразных, паробразных, а также растворенных веществ. Весьма существенное значение имеет при этом гидрофобный характер поверхности активированных углей, делающий их особенно пригодными для поглощения веществ из водных растворов. На поверхности активированного угля может происходить не только сорбция кислорода, водорода и других газов, но и процессы ионного обмена в растворах электролитов. Эти специфические свойства углей послужили основанием для применения их в качестве сорбентов при изучении сорбции одновалентного таллия.

Были испытаны активированные угли марки БАУ, КАД, ОУ, а также беззолый уголь, полученный из резорциноформальдегидной смолы.

Уравнение Ленгмюра позволяет определить количество сорбируемого вещества, а изменение констант этого уравнения в зависимости от температуры и рН среды позволяет раскрыть механизм сорбционного процесса:

$$G = \frac{G_{\infty} \gamma C}{1 + \gamma C}$$

где G — количество адсорбированного вещества на данную навеску;

G_{∞} — предельное насыщение поверхности адсорбируемым веществом;

C — равновесная концентрация;

γ — константа уравнения, которая характеризует адсорбцию и определяет прочность адсорбционных связей.

По экспериментальным данным были построены изотермы адсорбции таллия, по которым определено изменение констант (G_{∞} , γ) уравнения Ленгмюра в зависимости от температуры и рН раствора (табл. 1).

Таблица 1

Изменение констант адсорбции в зависимости от температуры и значения рН раствора

Температура, °C	рН = 12		рН = 10		рН = 8	
	γ	G_{∞}	γ	G_{∞}	γ	G_{∞}
20	0,078	64,1	0,061	15,2	0,045	14,0
30	0,060	—	0,051	—	0,036	—
40	0,046	64,1	0,039	15,2	0,029	14,0
50	0,042	—	0,029	—	0,022	—
60	0,039	64,1	0,022	15,2	0,017	14,0
70	0,035	—	—	—	0,014	—
80	0,031	64,1	—	—	0,011	14,0

Было установлено, что константа γ изменяется в зависимости от температуры и рН раствора. При этом изменение γ от температуры носит параболический характер, изменение γ от значения рН раствора — линейный. Значение G_{∞} существенно увеличивается в интервале рН=8—12, что указывает, по-видимому, на изменение характера сорбции в зависимости от рН среды. Для определения кажущейся энергии активации были построены гра-

фики зависимости $\lg \gamma - \frac{1}{T}$.

При значении рН, равном 8, 10 и 12, энергия активации оказалась соответственно равной 21,14; 20,57; 18,43 дж/г-ат (5033; 4898; 4389 кал/г-ат) (уголь БАУ). Полученные значения энергии активации свидетельствуют о том, что сорбция таллия на активированном угле протекает в диффузионной области. Физическая адсорбция определяется силами Ван-дер-Ваальса, а потому

характеризуется невысоким тепловым эффектом 3000—5000 кал/моль. Хемосорбция определяется силами межмолекулярного взаимодействия, при этом выделяется значительно больше тепла, чем при физической адсорбции.

Лонгмюр исходил из положения, что к адсорбции способны только активные точки поверхности, вследствие чего процесс локализуется одним молекулярным слоем.

При неравномерном расположении активных центров, различной их природе или при заметных силах взаимодействия между адсорбированными атомами уравнение изотермы адсорбции усложняется.

Фрейндлих эмпирическим путем нашел следующую зависимость адсорбции от концентрации:

$$r = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

где r — количество адсорбированного вещества;

C — равновесная концентрация;

$\frac{1}{n}$ — эмпирическая константа — показатель занятости поверхности;

K — константа адсорбционного равновесия.

По экспериментальным данным были построены изотермы адсорбции ($\lg r - \lg C$), по которым определены константы K и n уравнения Фрейндлиха.

В табл. 2 показано изменение констант (K и n) уравнения Фрейндлиха в зависимости от температуры и значения pH раствора.

Таблица 2

Изменение констант уравнения Фрейндлиха в зависимости от температуры и значения pH раствора

pH раствора	n	K			
		при 20 °C	при 40 °C	при 60 °C	при 80 °C
8	0,29	2,19	1,76	1,38	0,32
10	0,45	1,79	1,44	0,63	—
12	0,41	10,96	8,71	8,71	8,32

Если в уравнении Фрейндлиха значение константы n равняется 0,30 и выше, то это значит, что активные центры поверхности уже заняты и не все молекулы сорбируются — процесс идет избирательно. Так как значение n в данном случае равняется 0,29—0,45, то можно полагать, что на активированном угле будет протекать избирательная адсорбция.

Константа адсорбционного равновесия K при pH=8 и 10 непрерывно уменьшается с повышением температуры, что указывает на адсорбционный характер поглощения таллия. При pH=12 эта константа сначала уменьшается (от 20 до 40°C), а затем остается практически неизменной, что указывает на адсорбционно-хемосорбционный характер данного процесса.

Адсорбция таллия в динамических условиях

Было изучено поглощение таллия в динамических условиях в зависимости от pH и температуры раствора. На рис. 1, а показано влияние pH раствора на сорбцию таллия. С увеличением pH раствора существенно повышается сорбционная способность угля.

На рис. 1, б и в видно, что сорбция таллия снижается с увеличением температуры при значении рН=10 и остается практически неизменной при рН=12. Из этих результатов следует, что при рН=12 таллий более прочно сорбируется на поверхности угля.

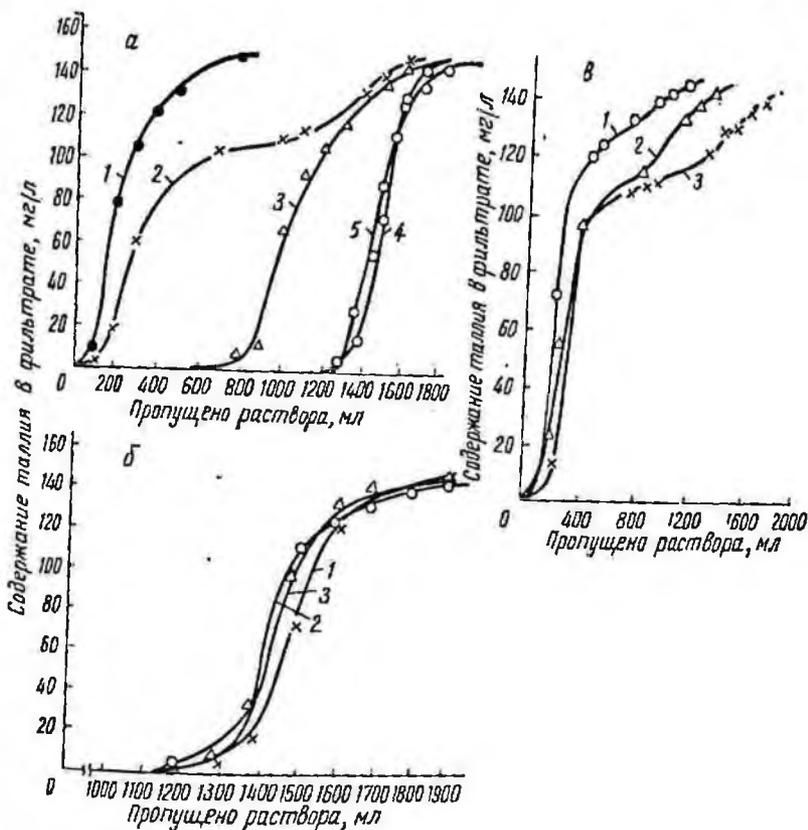


Рис. 1. Влияние на динамическую емкость угля КАД:
 а — рН раствора: 1 — 8; 2 — 10; 3 — 11; 4 — 12; 5 — 13; б — температуры при рН=10: 1 — 20°C; 2 — 30°C; 3 — 60°C; в — температуры при рН=12: 1 — 20°C; 2 — 30°C; 3 — 60°C.

Было изучено также поглощение таллия в присутствии конкурирующих ионов натрия (рН=12). В присутствии посторонних ионов емкость активированных углей сначала резко снижается, при дальнейшем увеличении их содержания (выше 300—400 мг-экв/л) сорбционная способность углей остается практически неизменной (рис. 2).

Результаты этих опытов также приводят к выводу, что на поверхности активированных углей протекают адсорбционные и хемосорбционные процессы.

Так как в присутствии посторонних ионов емкость активированных углей невелика, они не могут быть использованы для извлечения таллия из промышленных растворов.

Сорбция одновалентного таллия окисленными углями

Кройт и де Каэдт [1] и независимо от них Дубинин [2] установили, что при нагревании активированного угля в токе воздуха при 400°C его поверхность покрывается кислотными окислами и он постепенно превращается в более устойчивую форму — так называемый окисленный уголь. Основываясь на ряде экспериментальных фактов Шиллов [3] высказал предположение о том, что характерные особенности сорбции на беззольном активированном угле обусловлены присутствием на его поверхности окислов различной химической природы, вследствие чего на поверхности активированного угля в растворах электролитов могут протекать реакции ионного обмена.

Стражеско и Тарковская [4] показали, что окисленные угли являются своеобразными слабокислотными полифункциональными катионитами, обменная емкость которых в основном определяется находящимися на их поверхности карбоксильными и фенольными группами.

Сорбционные свойства окисленных и неокисленных активированных углей будут различны в зависимости от степени окисления их поверхности. Для получения сорбентов, обладающих высокой емкостью и более устойчивой структурой по сравнению с синтетическими смолами, нами были приготовлены окисленные угли и изучены их сорбционные свойства.

Окисление активированных углей проводили азотной кислотой по методике Кузина, Плачюнова и Таушканова [5]. Окислению были подвергнуты активированные угли марок БАУ, СКТ, а также беззольный активированный уголь, полученный из фенолформальдегидной смолы. Карбоксильные и фенольные группы, находящиеся на поверхности окисленных углей, определяли по методике, приведенной в работе Гофмана и Ольриха [6]. Образцы угля до и после омыления анализировали на содержание метоксильных групп по методу Фибока [7]. Опыты показали, что при окислении углей на их поверхности образуется значительное количество карбоксильных и фенольных групп (табл. 3).

Таблица 3

Содержание карбоксильных и фенольных групп в окисленных углях

Угли	Содержание ионогенных групп, мг-экв/г		Условия окисления		
	—ОН	—СООН	время, ч	температура, °С	концентрация, %
БАУ	0,54	0,34	2	70	65
Беззольный	0,58	0,33	2	70	65
	0,87	0,67	4	90	65

В процессе сорбции таллия изменяется рН раствора, что указывает на ионообменный характер данного процесса. Однако на поверхности окисленных углей происходит и адсорбционное поглощение таллия (рис. 3). Определяющим процессом при этом является ионный обмен. Результаты проведенных исследований подтверждают выводы Д. Н. Стражеско и И. А. Тарковской о том, что обменная емкость окисленных углей в основном определяется находящимися на их поверхности карбоксильными и фенольными группами.

Изучено поглощение таллия в присутствии превосходящего количества конкурирующих ионов натрия.

При отношении $Tl:Na=1:500$ мг-экв/л полная динамическая емкость по таллию окисленных углей СКТ, БАУ и беззольного оказалась соответственно равной, %: 16,5; 14,3; 16,8.

Результаты этих опытов указывают на специфический характер окисленных углей, а также подтверждают ранее высказанное предположение о том,

что на поверхности активированных углей одновременно с адсорбцией протекают и хемосорбционные процессы.

Установлено, что окисленные угли устойчивы как в кислых, так и в слабощелочных растворах ($pH=12$).

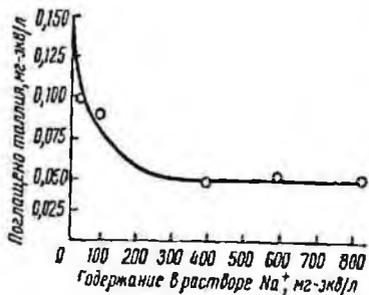


Рис. 2. Поглощение таллия на активированном угле БАУ в присутствии ионов натрия

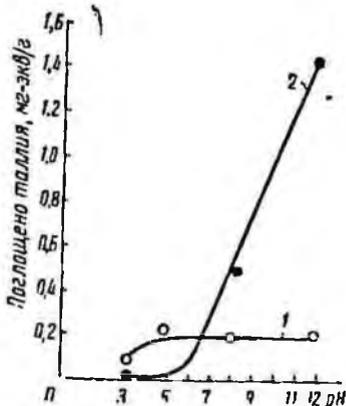


Рис. 3. Влияние pH раствора на характер сорбции таллия окисленным углем:
1 — адсорбция; 2 — ионный обмен

Элюирование таллия из окисленных углей осуществляется 2%-ной серной кислотой. Извлечение таллия из окисленного угля в элюат составляет 97—98%.

Результаты лабораторных опытов проверены на промышленных растворах. Для сорбции таллия был использован окисленный уголь БАУ. Через навеску окисленного угля (20 г) было пропущено 20 л промышленного раствора следующего состава, г/л: 0,125 TI; 27,30 Na_2SO_4 ; 1,70 Na_2CO_3 ; 1,10 NaOH; 0,01 Re; 0,08 Se; 0,024 Zn; 0,003 Cd.

Общее содержание солей было около 30 г/л. Отношение между таллием и натрием составляло 1 : 795 мг-эка.

Несмотря на значительное содержание в растворе ионов натрия, полная динамическая емкость окисленного угля оказалась равной 16,8% (0,79 мг-эка/г), емкость до прокола 6,3% (0,31 мг-эка/г).

Сорбция таллия на сульфоугле и пермутите

Сульфоугли — это полифункциональные катиониты, в состав которых, кроме сульфо ($-SO_3H$) и карбоксильных ($-COOH$) групп, входят фенольные группы ($-OH$). Поэтому при поглощении таллия с помощью этих сорбентов наблюдаются те же закономерности, что и на окисленных углях. Установлено, что в присутствии конкурирующих ионов сульфоугли способны селективно поглощать ионы таллия.

Полная динамическая емкость этих сорбентов в присутствии превосходящего количества ионов натрия ($TI:Na=1:500$) равняется 5—7%. В щелочных растворах сульфоугли неустойчивы, вследствие чего сорбционная способность их со временем уменьшается.

Пермутиты — это искусственные алюмосиликаты. Одной из наиболее вероятных структурных формул следует считать следующую [8]:

ность которой заключается в следующем. Навеску резорциновой смолы (2 г) помещали в стеклянную колонку (диаметр 10 мм), через которую пропускали раствор (рН=12) с точно известной концентрацией ионов. После того как ионит приведен в равновесие с раствором (концентрация вытекающего из катионита раствора равнялась исходной концентрации) поглощенные ионы начинали вытеснять из смолы серной кислотой.

Содержание таллия в элюате определяли объемным методом, а щелочные металлы — методом пламенной фотометрии.

Были определены константы ионного обмена для следующих пар ионов: Tl/Na , Tl/K , Tl/Rb , Tl/Cs .

Получены следующие результаты: $K^{Tl/Na} = 170,5$, $K^{Tl/K} = 140,5$, $K^{Tl/Rb} = 115,6$, $K^{Tl/Cs} = 90,7$. Константы ионного обмена для приведенных пар ионов велики, вследствие чего происходит избирательное поглощение иона таллия в присутствии превосходящего количества конкурирующих ионов.

Извлечение таллия из промышленных растворов

Результаты лабораторных исследований были проверены на промышленных растворах. Для сорбции таллия был использован сульфифенольный катионит КУ=1.

Согласно технологической схеме, принятой на одном из заводов, растворы после водного выщелачивания агломерационных пылей обрабатывают кальцинированной содой, доводя рН раствора до 10.

Так как оптимальное поглощение таллия фенолсодержащими смолами находится при рН=12, то растворы после карбонатной очистки доводили едким натром до этого значения рН.

Условия сорбции: рН раствора 12, масса смолы 4 кг, скорость фильтрации 0,08 м³/ч. При полупромышленных исследованиях было переработано 11,3 м³ промышленного раствора со средним содержанием таллия 126 мг/л.

Через один и тот же катионит пропущено три раствора. Состав этих растворов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав промышленных растворов

Раствор	Соединения, г/л			Металлы, мг/л				
	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaOH	Tl	Re	Cd	Zn	Se
1	16,0	2,9	1,1	110	10	1	20	35
2	20,1	2,5	1,3	126	8	1	10	34
3	18,6	1,3	1,4	142	9	0,6	—	45

При извлечении таллия из промышленных растворов на катионите КУ-1 получены следующие результаты, %:

Полиция динамическая емкость смолы	29,0
Емкость до „проскока“	19,9

Рений, цинк, кадмий и селен смолой не поглощаются. Из катионита таллий был элюирован 5%-ной серной кислотой (табл. 5). Из богатого элюата (16,5 г/л) таллий выделен методом цементации.

После расплавления таллиевой губки под щелочью получен металл, который удовлетворяет техническим требованиям (ЦМТУ 3244—56) по содержанию в нем примесей.

Таблица 5

Результаты регенерации катионита КУ-1 серной кислотой
(поглощено таллия смолой 1160 г)

Объем элюата, л	Содержание в элюате, г/л			Элюировано таллия, %
	Tl	Zn	Cd	
47,0	16,5	0,003	0,007	66,9
48,5	4,62	0,001	0,002	19,3
51,0	1,80	0,001	0,001	7,9
49,0	0,85	0,001	0,001	3,6
				Итого: 97,7

Очистка свинецсодержащего раствора от таллия

Во ВНИИЦВЕТМЕТе проводились опыты по получению свинца из свинцовых кеков, содержащих 85—90% $PbSO_4$.

Сульфат свинца способен растворяться в этилендиамиде с образованием комплексного соединения. При растворении свинцовых кеков в раствор этилендиамина переходит и таллий, вследствие чего растворы загрязнены этой примесью.

При получении особо чистого свинца требуется глубокая очистка раствора от примесей. Как показали опыты, сероводород осаждает таллий из раствора этилендиамина всего лишь на 40% (содержание таллия в исходном растворе 10 мг/л). С помощью фенолсодержащих катионитов таллий удаётся практически нацело выделить из тех же растворов (99—99,8%).

Таким образом, фенолсодержащие катиониты и окисленные угли в отдельных случаях могут быть использованы для очистки растворов от примесей.

Выводы

1. Одновалентный таллий способен сорбироваться активированными углями из щелочных растворов. Максимальное поглощение наблюдается при $pH=12$.

2. Поглощение таллия активированными углями происходит как в результате адсорбции, так и хемосорбции.

3. При окислении активированных углей на их поверхности образуются карбоксильные и фенольные группы. Окисленные угли способны селективно сорбировать из щелочных растворов одновалентный таллий. Избирательное поглощение таллия происходит фенольными группами углей.

4. Определен характер сорбции таллия на окисленных углях. В пределах pH от 3 до 5 таллий поглощается в основном в результате адсорбции. При $pH > 5$ одновременно с адсорбцией происходит и ионный обмен, который является определяющим процессом. Окисленные угли могут быть использованы в качестве специфических сорбентов при извлечении таллия из промышленных растворов.

5. Результаты лабораторных исследований проверены на промышленных растворах. Проверка показала, что с применением фенольных сорбентов упрощается способ переработки таллийсодержащих растворов, повышается качество таллия. Специфическими катионитами из отдельных растворов возможно практически нацело удалять таллий, что имеет большое значение при получении чистых металлов и очистке сточных вод заводов цветной металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruyt H. B., de — Kadt. Koll. Z. 1929, B. 47, S. 44.
2. Дубинин М. М. Z. Phys. Chem. A. 1931, 150, 145.
3. Шилов Н. А., Чмутов К. В. Z. Phys. Chem. A, 1930, 148, 233;
Шилов Н. А., Шатуновская Е. Г., Чмутов К. В. А., 1930, 149, 211;
Шилов Н. А., Шатуновская Е. Г., Чмутов К. В. А., 1930, 150, 31.
4. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. Получение, структура и свойства сорбентов. Госхимиздат, 1959, 61, 7.
5. Кузни И. А. и др. Получение, структура и свойства сорбентов. Госхимиздат, 1959, 86.
6. Hofmann V., Ohlerich G. Angew. Chem., 1950, v. p, 62, 16.
7. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1948, с. 31.
8. Апельцин И. А. и др. Иониты и их применение. Стандартгиз, 1949, с. 74.
9. Матсон С. Почвенные коллоиды. Сельхозгиз, 1938.

*В. И. ДЕМИДОВ, Р. З. КРЕПНЕС,
М. И. ИВАНОВА, А. С. КАРТАШЕВА*

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИИ ЗОЛОТА ИЗ СБРОСНЫХ ЦИАНИСТЫХ ВОД ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Из всех стоков обогатительных фабрик, перерабатывающих полиметаллические руды по коллективной схеме флотации, циан содержат в основном сливы стокителей. Объем сбросовых цианистых вод на этих фабриках не превышает 10—20% от общего объема сбросовых вод, химический состав которых весьма разнообразен и зависит в основном от расхода флотореагентов, качества перерабатываемых руд и принятой схемы обогащения.

При переходе на бесциановую схему разделения меди и свинца [1] загрязнение стоков цианидами резко снижается, а соединениями свинца увеличивается.

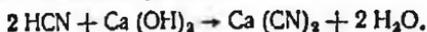
Установлено [2—5], что лучше всех сорбирует цианистое золото, сильно основной анионит АВ-17. Но одновременно с золотом этот анионит сорбирует цианистые соединения меди, цинка, серебра и некоторые другие компоненты, т. е. обладает свойствами коллективного сорбента [3]. За счет сорбции упомянутых компонентов, исходная концентрация которых в исследуемых цианистых растворах значительно превышает концентрацию золота, обменная емкость анионита по золоту снижается в десятки раз. В лабораторных условиях для увеличения обменной емкости анионита по золоту проводили предварительное выделение цианистой меди и фешола на активированном угле.

Ниже излагаются результаты полупромышленных испытаний по извлечению золота различными сорбентами из сбросовых цианистых стоков. Испытания были проведены на опытной ионитовой установке одной из обогатительных фабрик.

Ионитовая установка

Ионитовая установка была оборудована сорбционными колонками диаметром 60, 140, 240 мм и высотой 2 и 2,5 м, необходимым числом бачков,

изгибов, а также системой трубопроводов. Все нестандартное оборудование было изготовлено на месте из винипласта. Сорбционная колонка имела верхние дренажные колпачки (конструкция Промэнергопроекта [6]) с зазором между кольцами 0,2—0,3 мм. К верхней крышке колонок были прикреплены газоотводные U-образные трубки, соединенные через коллектор с чаном-сборником, содержащим известковый раствор. По этим трубкам из колонок в чан-сборник отводился выделяющийся при десорбции цианистый водород и взаимодействовал со щелочью по реакции



В процессе сорбции газоотводные трубки отделяли от чана-сборника заглушками. Помещение, где находилась установка, было оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей 12—14-кратный обмен воздуха.

Сорбент загружали и выгружали через специальные лючки в верхней части колонок. Исследуемый цианистый раствор центробежным насосом периодически перекачивался с фабрики на установку в чан-фильтр, который имел ложное дно, покрытое 1—2 слоями фильтровальной ткани. Содержание взвешенных частиц в фильтрате было 50—150 мг/л при производительности фильтра 2—2,5 м³/(м² · ч) в первый период работы и 1,2—1,3 м³/(м² · ч) через 1—1,5 месяца работы. Осветленные цианистые растворы из чана-фильтра непрерывно перекачивались в напорные бачки, установленные на высоте 0,5 м над сорбционными колонками, откуда самотеком поступали в эти колонки.

Методика испытаний

Активированный уголь в сорбционных колонках замачивали водой на 1—2 ч, а затем током воды, подаваемой снизу вверх со скоростью 1,5 м/ч в течение 2—3 ч отмывали его от мелочи (частицы 0,3 мм).

Анионит АВ-17 отсевали от мелочи (—0,2 мм), после чего загружали в колонку с насыщенным раствором хлористого натрия и выдерживали 20—24 ч. За это время анионит набухал и дополнительно заряжался анионом хлора. Через 30 мин после загрузки, а затем через каждые 6—8 ч контакта навеску анионита взрыхляли сжатым воздухом. По окончании контакта раствор хлористого натрия выпускали из колонки в один из баков, а навеску анионита промывали водой до полного удаления хлора (8—10 ч).

В процессе испытаний сорбент периодически взрыхляли током цианистого раствора (иногда водой), подаваемого снизу вверх, и отмывали от илистых отложений.

Полупромышленные испытания проводили на сливе сгустителя хвостов свинцово-медной флотации сульфидной руды следующего состава, мг/л: цинка 0,5—2,8; меди от следов до 1,6; цинка 0,2—12,7; золота 0,01—0,15; серебра от следов до 0,18; свинца от следов до 7,7, при pH=7,4—8,9.

Столь низкая и непостоянная концентрация в исследуемых водах крайне усложнила проведение испытаний. Чтобы уменьшить продолжительность отдельных опытов, загрузку колонок приняли минимальной (от 5 до 25 кг угля и от 0,5 до 7 кг анионита). В работу включали до 8 (из 11) сорбционных колонок. Отдельные условия испытаний, например цементацию золота из кислых тиомочевинных растворов, обрабатывали на укрупненно-лабораторной установке.

В ходе испытаний на каждой колонке контролировали скорость фильтрации раствора, время работы и расход растворителя. Из суточных (в отдельных случаях сменных) проб исходного раствора и фильтрата каждой колонки определяли pH, содержание взвешенных веществ и основных компонентов (золота, меди, цинка, свинца, циана). В элюате и оборотных растворах растворителя определяли кислотность (или щелочность) и концентрацию основных компонентов. Содержание золота в растворах определяли титрова-

нием — гидрохиноном [7], меди, цинка и свинца — полярографически, циан — иодометрическим методом [8].

За время полупромышленных испытаний через сорбционные колонки профильтровано более 13 тыс. м³ исследуемых цианистых вод, из них через колонки с аннионом АВ-17 — более 4 тыс. м³, остальное количество через колонки с активированным углем БАУ, СКТ и КАД.

Экспериментальная часть

С увеличением исходной концентрации цианистых соединений в исследуемых водах при прочих равных условиях фильтрации обменная емкость аннионита АВ-17 и сорбционная способность активированных углей возрастает (рис. 1): выходные кривые сорбции цианистых соединений становятся более крутыми, обменная емкость сорбента до «проскока» увеличивается.

С увеличением скорости фильтрации цианистых вод через слой сорбента уменьшается время контакта, в силу этого емкость сорбента, особенно по цианистому золоту, заметно снижается. При уменьшении скорости фильтрации увеличивается обменная емкость по цианистому золоту и другим сорбируемым компонентам, а выходные кривые сорбции меняют свое первоначальное направление. На рис. 2 приведено изменение направления выходных кривых сорбции цианистых соединений золота и меди на угле БАУ при изменении скорости фильтрации с 28 до 8 м/ч. При этом сорбционная емкость угля увеличилась на 13%.

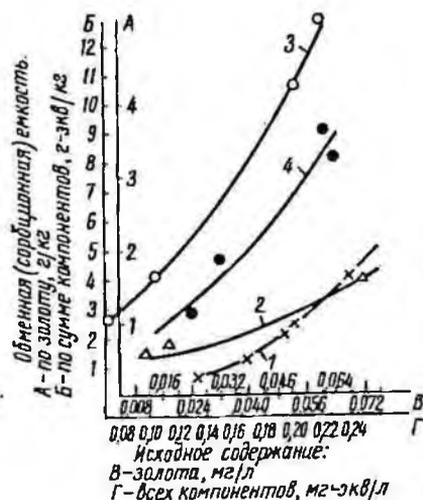


Рис. 1. Изменение обменной (сорбционной) емкости по сумме компонентов (1—3) и золоту (4) в зависимости от исходной их концентрации:

1 — для активированного угля БАУ при $h:d = 1,2$ и времени контакта 0,6—0,8 мин;
 2 — для активированного угля СКТ при $h:d = 7-9$ и времени контакта 4—6 мин;
 3, 4 — для аннионита АВ-17 при $h:d = 0,6$ и времени контакта 0,2—0,3 мин

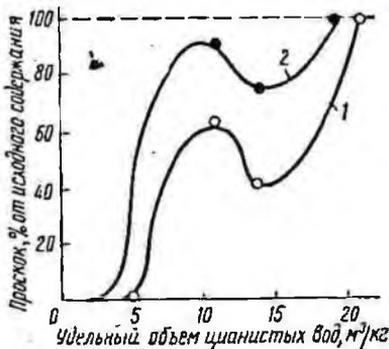


Рис. 2. Выходные кривые сорбции цианистых соединений золота (1) и меди (2) на активированном угле БАУ при изменении скорости фильтрации

Существенное влияние на обменную емкость сорбента оказывает высота слоя его в колонке, или отношение высоты слоя к диаметру колонки ($h:d$). С увеличением отношения $h:d$ при прочих равных условиях фильтрации обменная емкость аннионита АВ-17 по сумме сорбируемых компонентов и по золоту уменьшается, несмотря на то, что при этом время контакта аннионита с цианистым раствором увеличивается (рис. 3). Примерно такая же зависимость сорбционной емкости от $h:d$ обнаружена и для углей БАУ и КАД. Для угля СКТ наблюдается прямая зависимость, т. е. с увели-

ченем высоты слоя угля в колонке сорбционная емкость его несколько увеличивается (рис. 3, кривая 2). Однако в сравнении с данными лабораторных исследований это увеличение значительно меньше. Такое несоответствие между данными полупромышленных испытаний и лабораторных исследований объясняется вредным действием взвешенных частиц, содержащихся в промышленных цианистых водах, которых не было в синтетических растворах. При фильтрации мутных цианистых вод содержащихся в них взвешенные частицы задерживаются сорбентом и тем полнее, чем больше высота его слоя. Эти частицы, обволакивая зерна сорбента, создают довольно плотную оболочку, которая ухудшает условия ионообмена и поверхностной сорбции. В отдельных случаях зерна сорбента цементируются в плотную массу, образуя по внутренним стенкам колонки проходные каналы, не заполненные сорбентом.

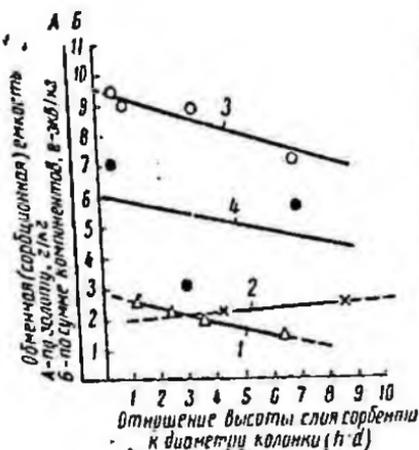


Рис. 3 Изменение обменной (сорбционной) емкости по меди (1—3) и золоту (4) при фильтрации мутных цианистых вод в зависимости от отношения $h:d$ для: 1 — активированного угля БАУ; 2 — активированного угля СКТ; 3 — аннионита АВ-17; 4 — активированного угля КАД

нистых водах, например, полиакриламид, который применяется при сгущении, взвешенные же частицы лишь ускоряют и усиливают процесс цементации.

Степень загрязнения сорбента значительно зависит от формы его зерен. Гранулированные зерна СКТ более однородны по величине и обтекаемой формы, поэтому они меньше загрязняются взвешенными частицами.

Обменная емкость аннионита до «проскока» с увеличением высоты слоя аннионита в колонке увеличивается. Эта зависимость показана на рис. 4. При увеличении отношения $h:d$ с 3,5 до 7 емкость аннионита до «проскока» возрастает: по золоту с 50 до 70%, по меди с 45 до 50% от общей. При более низком слое аннионита ($h:d < 2$) рабочая обменная емкость до «проскока» снижается до 10—15% и даже ниже.

На рис. 4 также видно, что при достижении равновесного состояния по золоту происходит обратное вытеснение его из аннионита за счет продолжающейся сорбции цианистой меди. Чтобы не снижалась обменная емкость аннионита по золоту, рекомендуется процесс сорбции вести до появления в фильтрате «проскока» по меди в 20—30% от исходного ее содержания, после чего проводить селективную десорбцию неблагородных металлов.

Выяснено, что сорбент загрязняется илами меньше при фильтрации цианистых растворов снизу вверх. При такой фильтрации слой сорбента находится во взвешенном состоянии и частицы ила, проходя между зёрнами сорбента, уходят в фильтрат. При фильтрации лабораторных растворов через взвешенный слой сорбента контакт его с фильтруемым раствором ухудшается и поэтому снижается обменная емкость сорбента, особенно емкость до «проскока». При фильтрации же мутных промышленных растворов этого не наблюдалось (табл. 1), что объясняется влиянием взвешенных частиц, находящихся в фильтруемом растворе. При прямой фильтрации мутных растворов обменная емкость сорбента снижается за счет взвешенных частиц больше, чем при фильтрации снизу вверх из-за ухудшения контакта между рас-

твором и сорбентом. Преимущество противоточной фильтрации мутных растворов возрастает с увеличением высоты слоя сорбента в колонке.

Форма заряда анионита АВ-17 на величину обменной емкости его по цианистому золоту существенного влияния не оказывает. Суммарная же обменная емкость анионита в хлоридной форме не сорбируемым компонентом на 10—12% выше, чем в гидроксильной форме заряда.

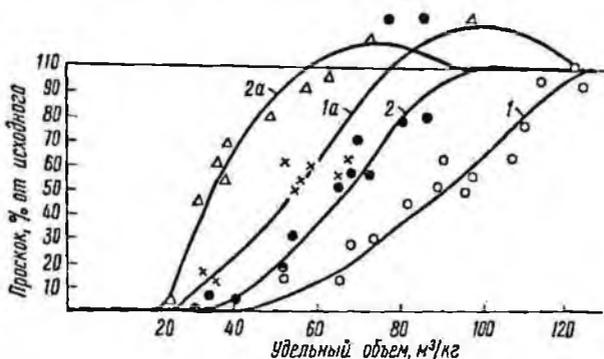


Рис. 4. Выходные кривые сорбции цианистого золота (1а, 2а) и цианистой меди (1, 2) на колонках с анионитом АВ-17 при отношении $h:d:1$ и $1a=3,5$ и 2 и $2a=7$ и прочих равных условиях

Таблица 1

Сорбционная емкость при фильтрации исходного раствора через слой сорбента снизу вверх

Сорбент	Сорбционная емкость по цианистой меди (в пересчете на медь металлическую) до равновесного состояния, г-экв/кг		Условия фильтрации
	прямая фильтрация	противоточная фильтрация	
Анионит АВ-17	$\frac{7,66}{1,67^*}$	$\frac{7,78}{1,62^*}$	Суммарное исходное содержание компонентов 0,20—0,21 мг-экв/л, в том числе 0,04—0,05 мг/л Au; скорость фильтрации 19 м/ч; $h:d=3,2$
Активированный уголь БАУ	2,40	2,12	Суммарное исходное содержание компонентов 0,12 мг-экв/л; скорость фильтрации 17 м/ч; $h:d=1,2$
То же, СКТ	1,29	1,32	Суммарное исходное содержание компонентов 0,14—0,16 мг-экв/л; скорость фильтрации 26 м/ч; $h:d=8,6$

* В знаменателе приведена обменная емкость по цианистому золоту (в пересчете на металлическое), г/кг за один цикл работы колонки.

При повторном многократном применении сорбента обменная емкость его по сумме сорбируемых компонентов, в том числе и по цианистому золоту, снижается (табл. 2) за счет уменьшения емкости до «проскока». Снижение за каждый цикл работы (сорбция+десорбция+регенерация) составило: для висмита АВ-17 5—7%, в том числе по золоту 3—5%; для угля БАУ 10—15%, а для СКТ 20—25%. Это снижение, очевидно, объясняется постепенным накоплением в сорбенте педесорбирующих компонентов, в частности политиопатов и растворимой кремнекислоты. После дополнительной

Таблица 2

Сорбционная емкость при многократном применении сорбента

Сорбент	Номер цикла	Сорбционная емкость по сумме сорбируемых компонентов, г-экв/кг		Условия
		первого цикла (последнего)	уменьшение емкости за один цикл, %	
АВ-17	1 и 4	2,56/2,12	5,7	Суммарное исходное содержание компонентов 0,06—0,07 мг-экв/л, в том числе 0,03 мг/л Au; $h:d=0,5$; скорость фильтрации 14—16 м/ч
		1,52/1,34*	3,9*	
БАУ	1 и 3	2,12/1,60	12,3	Суммарное исходное содержание компонентов 0,10—0,11 мг-экв/л; $h:d=1,2$; расчетное время контактов 0,6 мин
То же	1 и 3	1,77/1,22	15,2	Суммарное исходное содержание компонентов 0,14—0,15 мг-экв/л; $h:d=3,6$; расчетное время контактов 1,9 мин
»	1 и 5	5,13/3,58	7,1	Суммарное исходное содержание компонентов 0,20 мг-экв/л; $h:d=1,2$; расчетное время контакта 1,7 мин
СКТ	1 и 2	2,21/1,72	23,0	Суммарное исходное содержание компонентов 0,17 мг-экв/л; расчетное время контакта 1,8 мин
То же	1 и 3	2,45/1,08	28,0	Суммарное исходное содержание компонентов 0,19—0,21 мг-экв/л; расчетное время контакта 2,8—6,0 мин

* В знаменателе приведена обменная емкость по золоту, мг/г.

обработки аннионита слабым раствором щелочи обменная емкость его восстанавливается до первоначального значения, что подтверждает правильность объяснения.

Обменная емкость аннионита наиболее полно использовалась при работе одновременно не менее трех колонок. На первой колонке аннионит донасыщался до полной обменной емкости (подавался исходный цианистый раствор), на вторую колонку подавался фильтрат первой колонки (сорбция до «проскока»), а третья служила контрольной. При такой работе общее извлечение из цианистых вод в аннионит составило по золоту 95—97%, по меди 85—90%.

Фильтрат последней ионообменной колонки не содержал вредных примесей. В лабораторных условиях он был испытан в качестве технологической воды при коллективной флотации сульфидной руды. Результаты этих испытаний показали, что цианистые воды после фильтрации их через ионообменные колонки могут применяться в качестве технологической воды при флотации, при этом качественные показатели процесса не снижаются¹.

Выводы

1. Данные промышленных испытаний подтверждают основные результаты лабораторных исследований: полное извлечение растворенного золота из цианистых вод обогатительных фабрик с помощью ионообменной смолы АВ-17 возможно.

2. По сумме анализируемых компонентов, содержащихся в исследованных промышленных цианистых водах, обменная емкость аннионита АВ-17 и испытанных марок активированных углей, полученная в ходе полупроводниковых испытаний (табл.), близки к показателям лабораторных исследований при следующих условиях сорбции: скорость фильтрации через аннионит АВ-17 12—15 м/ч; через активированный уголь всех марок—10 м/ч; в исходном растворе содержалось всего компонентов 0,16—0,20 мг-экв/л для сорбции АВ-17 и 0,20—0,24 г-экв/л—активированным углем всех марок; 1,1—2,0 мг/л Си и 0,03—0,06 мг/л Аи—для сорбции всеми испытанными сорбентами.

Таблица 3

Полная обменная (сорбционная) емкость различных сорбентов, полученная при полупромышленных испытаниях

Сорбент	Полная обменная (сорбционная) емкость			
	по сумме отдельных компонентов, г-экв/кг	по цианистой меди (в пересчете на металлическую), г/кг	по цианистому золоту, г/кг	h/d
Аннионит АВ-17	9—12	70—90	1,5—3,5	3—7
Активированный уголь:				
БАУ	3,5—5,0	12—16	0,5—0,7	1—1,5
СКТ	3,0—4,5	6—10	0,3—0,5	6—9
КАД	3—4	10—12	0,2—0,4	6—9

Примечание. Рабочая обменная емкость по золоту до «проскока» для аннионита составила 50—60% от полной, для углей 10—30%.

3. При загрязнении цианистых вод крезолом или фенолом целесообразна предварительная фильтрация через активированный уголь, сорбционная емкость которого по фенолу выше обменной емкости аннионита АВ-17 [4], в

¹ Опыты по флотации проведены инж. Кабдновой Д. Х.

оставшихся случаях применение колонок с активированным углем экономически не оправдывается.

4. Фильтрат ионообменных колонок (обеззолоченные и очищенные от цианидов слюны сгустителей) пригоден для использования в качестве технологической воды при флотации руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакинов К. Г. и др. Обогащение руд, 1963, № 6/48, с. 14—16.
2. Демидов В. И. и др. Цветные металлы, 1964, № 1, с. 12.
3. Демидов В. И., Володин Н. С. Цветные металлы, 1964, № 6, с. 5.
4. Демидов В. И. Цветные металлы, 1964, № 7, с. 13.
5. Демидов В. И. В сб. «Ионообменные сорбенты в промышленности». Изд-во АН СССР, 1963, с. 160.
6. Апелъдин И. Э. и др. Иоинты и их применение. Стройиздат, 1949, с. 204.
7. Кольтгоф И. М. и др. Объемный анализ, т. III, перев. с англ. Госхимиздат, 1961, с. 808.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. М. Химический анализ производственных сточных вод. Госхимиздат, 1963.

В. И. ДЕМИДОВ

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ДЕСОРБЦИИ МЕДИ, ЦИНКА И ЗОЛОТА

В лабораторных и полупромышленных условиях была исследована десорбция меди, цинка и золота из аннионита АВ-17 различными растворителями.

Лабораторные исследования [1] проводили на синтетических цианистых растворах, которые содержали лишь цианид золота, в отдельных случаях — цианиды серебра, меди и цинка. Результаты этих исследований показали, что цинк и медь из аннионита АВ-17 селективно и полностью десорбируются 0,2—0,3 и 5-н. растворами соляной кислоты.

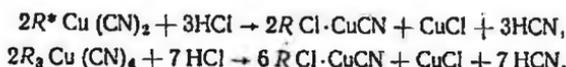
При проведении полупромышленных испытаний результаты лабораторных исследований по десорбции меди и цинка указанными растворителями не подтвердились. Извлечение меди и цинка и элюат не превышало 30—70% от сорбированного количества против 92—96%, полученных в лабораторных условиях. В промышленных цианистых водах, кроме цианидов меди, золота, цинка и серебра, содержались многие другие соединения, в том числе: растворимые сульфиды и роданиды (тиоцианаты), в небольших количествах ферроцианиды, политионаты и кремнекислота.

В процессе фильтрации цианистых вод через слой сорбента наряду с реакцией ионного обмена могли происходить и другие химические реакции с образованием в твердой фазе нерастворимых или труднорастворимых в растворах соляной кислоты соединений меди и цинка. К таким соединениям можно отнести, например: Cu_2S , CuS , $CuCNS$, $ZnCNS$, $CuFe(CN)_6$, $Zn_2Fe(CN)_6$.

Нерастворимые в кислоте двойные цианистые комплексы железа с медью и цинком могли образовываться и в процессе десорбции, при взаимодействии растворов соляной кислоты с аннионитом и цианистыми соединениями.

Цианистые комплексы меди очень устойчивы и соляной кислотой не всегда полностью разрушаются, поэтому в процессе десорбции в фазе

смолю возможно образование нерастворимого цианистого соединения меди по реакции



Нерастворимый цианид меди (CuCN), оставшийся на аннионите, при последующей сорбции цианистых соединений снова переходит в растворимые комплексы и удерживается аннионитом, вследствие чего снижается его обменная емкость.

Для достижения полной десорбции меди и цинка в ходе полупромышленных испытаний были проверены другие растворители при различных условиях (табл. 1). Как следует из таблицы, в статических условиях хорошая десорбция цинка и меди достигается при последовательном применении двух-трех различных растворителей. Например, при последовательной обработке аннионита растворами 0,2-н. и 3-н. азотной кислоты в элюат извлекалось 97—98% каждого элемента. Высокая степень десорбции (более 98%) достигалась также последовательным применением растворов 0,2-н. соляной кислоты и 10%-ного хлорного железа, подкисленного соляной кислотой. Однако в последнем случае аннионит загрязнялся железом, что приводило к снижению его рабочей обменной емкости в последующих циклах.

Таблица 1

Результаты десорбции меди и цинка различными растворителями
(в статических условиях)
Время агитации 1—2 ч; ж : т = 20 + 30 : 1; количество ступеней
десорбции 3—4

Растворитель	Десорбировано, %		
	меди	цинка	золота
0,2-н. HCl	4,5	1,9	—
10% FeCl ₃ + 0,2-н. HCl	94,7	96,7	—
0,5-н. H ₂ SO ₄	3,7	3,5	—
10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0,5-н. H ₂ SO ₄	11,6	92,0	—
0,2-н. HNO ₃	4,6	6,7	—
3-н. HNO ₃	94,0	90,0	—
0,2-н. HCl	3,4	—	—
5-н. HCl + 50 г/л NaCl	32,3	—	—
5% NH ₄ OH	41,6	—	—
8% CS (NH ₂) ₂ + 0,2-н. HCl	21,0	94,0**	98,4
0,2-н. HCl	3,6	—	—
8% CS (NH ₂) ₂ + 0,2-н. HCl	88,4	92,0	97,5

* При применении раствора 2-н. HNO₃ десорбция цинка увеличивается до 98%, а меди снижается до 37%, с увеличением времени контакта до 5—6 ч десорбции меди возрастает до 93—96%.

** Подсчитано по разности содержаний в ионите до и после десорбции.

Десорбция цинка и меди кислым раствором тиомочевинны составляла 92—98%, но при этом в элюат одновременно извлекалось и золото, т. е. нарушалась селективность выделения металлов.

* Здесь и далее R — органический радикал сорбента.

Допуская, что после обработки аннонита раствором соляной кислоты часть меди остается на нем в виде нерастворимой цианистой одновалентной меди (CuCN), мы провели дополнительную десорбцию 3—5%-ным раствором аммиака [2]. Однако общее извлечение меди в элюате по этой схеме не превышало 74—76; следовательно, часть меди находится в анноните в виде других соединений.

В динамических условиях (при скорости фильтрации 0,7—1 м/ч) приведенная в табл. 1 степень десорбции достигалась при большем (в 1,2—1,8 раза) расходе растворителя. При десорбции в первые, наиболее богатые фракции элюата объемом 30—40% от общего расхода растворителя извлекалось до 70—80% всего сорбированного количества меди и цинка. В последующих фракциях элюата концентрация металлов была низкая, а концентрация растворителя близка к исходной.

Чтобы выяснить возможность сокращения расхода растворителя, были повторно использованы последние фракции элюата для десорбции. Результаты первых опытов были весьма противоречивы—в одних случаях медь и цинк извлекались в элюат довольно полно, в других—совсем не извлекались. Дополнительными исследованиями установлено, что плохая десорбция меди и цинка оборотными растворами элюата наблюдалась в тех случаях, когда в этих растворах присутствовал цианистый водород. После удаления цианистого водорода продувкой раствора воздухом последние фракции элюата успешно служили растворителем меди и цинка для их десорбции из аннонита.

С учетом использования последней фракции элюата в обороте (60—70% от общего количества) средний расход растворителей составляет: 0,2-н. раствора HNO_3 и 3-н. раствора HNO_3 — 8 объемов на объем аннонита. Кроме этого, было израсходовано насыщенного раствора хлористого натрия для перевода аннонита в хлорную форму 2 объема на объем (об/об) аннонита. Расход промывных вод в среднем составил 26 объемов на объем аннонита, в том числе 14 — отмычки от избытка HNO_3 и 12 — от избытка NaCl .

Из активированного угля БАУ полная десорбция меди, цинка и свинца в динамических условиях достигалась лишь при большом расходе растворителей и промывных вод (до 150 об/об угля). Наиболее полная десорбция

Таблица 2

Десорбция неблагородных металлов из активированного угля БАУ

0,2-н. HCl или 0,5-н. H_2SO_4	Расход растворителя, об/об						Расход промывной воды, об/об	Извлечение, %		
	5-н. HCl +50 г/л NaCl	5-н. H_2SO_4	3—5% NH_4OH	5% NaOH	HNO_3	Всего		Cu	Zn	Pb

Динамические условия

60	40	—	—	—	—	100	30	96,8	82,0	84,7
30**	—	30	10	—	—	70	40	86,4	80,6	27,4
50	20*	—	15	—	—	85	30	90,2	82,8	81,1
40**	—	—	—	20	20	80	40	86,8	85,8	82,3

Статические условия

30	15	—	—	—	—	45	15	88,2	90,6	85,2
10	30	—	—	—	—	40	20	87,7	90,1	83,0

* Кислота 3,5-н.

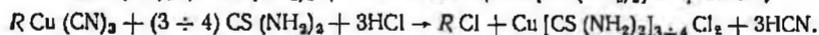
** Кислота 0,5-н.

проходила при заливке растворителя в колонку отдельными фракциями по 5—10 об/об и скорости фильтрации 0,7—1,2 м/ч. При десорбции в статических условиях расход растворителя снижался в 2—3 раза (табл. 2), однако при этом перенемельчался уголь. Ввиду большого расхода растворителя концентрация извлекаемых в элюат металлов даже в первых, наиболее концентрированных фракциях не превышала 100—200 мг/л.

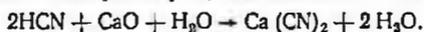
Таким образом, из результатов проведенных испытаний следует, что десорбировать благородные металлы из угля для его повторного использования практически нецелесообразно.

Десорбцию золота из аннонита проводили насыщенным раствором тиомочевины при кислотности 0,2—0,4 н. по HCl. При расходе свежего раствора тиомочевины в количестве 15—20 об/об аннонита золото десорбировалось на 97—98% (см. табл. 1).

Общий расход раствора тиомочевины с учетом оборотных растворов составил 40—50 об/об аннонита, что значительно превышает теоретический расход. Высокий расход тиомочевины объясняется наличием в коните, наряду с золотом, значительного количества цинка и особенно меди. Из приведенных ниже реакций следует, что для десорбции меди расходуется тиомочевины в 1,5—2 раза больше, чем для десорбции золота:



При десорбции металлов из аннонита кислотами цианистые соединения разрушаются, выделяя синильную кислоту, основная часть которой концентрируется в первых фракциях элюата и лишь 5—10% улетучивается. Газы при полупромышленных испытаниях из сорбиционных колонок направляли в чан-сборник с известковым раствором, где цианистый водород улавливался:



Из элюата цианистый водород выдували сжатым воздухом и улавливали 5%-ным раствором едкого натра в двухступенчатом абсорбере. При исходном содержании в элюате 100—300 мг/л циана он полностью отгонялся за 3 ч продувки. За 24 ч непрерывной работы регенерационной установки концентрация цианистого натрия в первой ступени достигала 6 г/л, а во второй — лишь 24 мг/л, что указывает на высокую степень улавливания.

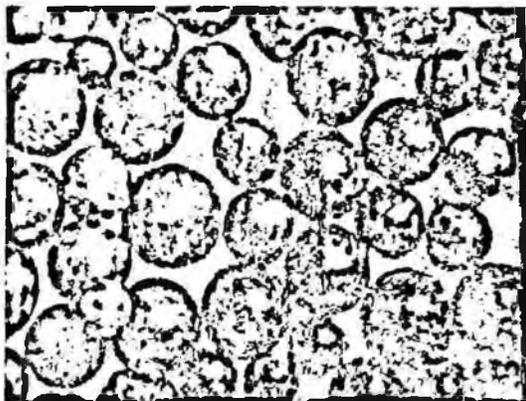
При применении более современной аппаратуры, например дегазатора, где цианосодержащий элюат разбрызгивается в вакууме, продолжительность процесса регенерации циана из кислого элюата может быть значительно сокращена, а концентрация получающегося цианистого натрия повышена, что упростит дальнейшее применение его в качестве рабочего раствора при флотации полиметаллических руд или в процессе ионирования для десорбции меди.

Золото из кислого раствора тиомочевины извлекали цементацией на свинцовом порошке или свинцовой губке. Лучшие результаты получены при применении свинцовой губки или свинцового порошка крупностью менее 0,1 мм. Наряду с золотом свинцовым порошком хорошо цементируется и медь, которая переходит в раствор тиомочевины при десорбции золота. Цементация золота и меди заканчивается в основном за первые 10 мин контакта свинца с раствором тиомочевины, за следующие 50 мин цементируется лишь 2—3% золота и 10—12% меди. При цементации по одностадийной схеме полного выделения золота из раствора (даже при 2-часовой агитации его со свинцовой губкой) не получено — извлечение золота при этом не превышало 90—92%, медь же извлекалась на 97—98%. Это объясняется тем, что в процессе цементации свинец обволакивается пленкой цементной меди, вследствие чего активность его по отношению к золоту снижается.

Применением двухстадийной противоточной схемы цементации при 3—4-кратном расходе свинца от стехиометрически необходимого достигается извлечение в свинцовую губку 97—98% золота и 98—99% меди (при исходном содержании меди в 10—50 раз больше, чем золота).

Механическую прочность и химическую стойкость аннонита АВ-17 (6% ДВВ) определяли по изменению веса отдельных классов аннонита после контакта его с исходным цианистым раствором и растворителями, а также по общим потерям в процессе испытания.

При набухании аннонита и его зерна образуются трещины, вследствие чего зерна разрушаются и измельчаются (см. рисунок). Разрушение аннонита возрастает с увеличением набухаемости и крупности зерен (табл. 3).



Зерна аннонита АВ-17 (Б) после первой десорбции 5-н. раствором соляной кислоты

Как следует из таблицы, при снижении набухаемости разрушение зерен уменьшается.

Проверено также разрушение аннонита, предварительно отсеянного от зерен крупностью 0,3 мм, в процессе сорбции и десорбции цинка и меди различными растворителями.

Таблица 3

Набухание и разрушение аннонита АВ-17 в зависимости от крупности зерен

Размер зерен, мм	Жидкость		
	вода	раствор NaCl, г/л	
		3	30

Набухание, %

+0,63 | 150 | 147 | 137 | 131

Разрушение зерен, %

+0,85	32	21	19	13
-0,85+0,63	20	13	12	5
-0,63+0,42	13	10	8	3
-0,42+0,32	12	7	3	—

Установлено, что набухший аннонит в первый период сорбции и десорбции продолжал разрушаться по микротрещинам, образовавшимся при набухании, затем разрушение аннонита заметно снижалось и не превышало 2—3% за каждый цикл (сорбция и десорбция) в период 2—3 месяцев работы ионообменных колонок.

Выводы

1. При ионообменном способе извлечения золота из цианистых вод, содержащих растворимые сульфиды, медь и цинк из аннонита десорбируются (селективно от золота) на 97—98% раствором 2—3-н. азотной кислоты; десорбция растворами соляной кислоты не превышает 70%.

2. Золото на 97—99% десорбируется из аннонита слабо кислым насыщенным раствором тиомочевины.

3. Цианистые соединения при десорбции металлов из анонита кислотами разрушаются, выделяя цианистый водород, который полностью улавливается щелочным раствором и может быть использован в процессах флотации и ионирования.

4. Зерна анонита АВ-17(В) в процессе набухания растрескиваются, что приводит к разрушению и измельчению их. Разрушение зерен анонита особенно заметно в первое время сорбции. Для снижения механических потерь анонита АВ-17 рекомендуется в процессе работы ионообменных колонок периодически отсеивать мелкие классы ($-0,3-0,4$ мм) анонита и выводить их из процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демидов В. И. и др. Цветные металлы, 1964, № 1, с. 12.
2. Фридман И. Д. В Сб. «Теория и практика ионного обмена». Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963, с. 140.

В. И. ДЕМИДОВ

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

Способы определения золота в цианистых растворах, описанные Мостоичем [1], неприемлемы для растворов, содержащих золота менее $0,1$ мг/л, так как в пробе раствора 200—400 мл количество золота выходит за пределы чувствительности корольковых весов. Для повышения точности анализа необходимо увеличить объем проб, но при этом увеличивается трудоемкость способов и повышается возможность механических потерь.

Агеенков [2] предложил видоизменить меркураммониевый способ определения золота в промышленных цианистых растворах, разработанный Колдуэллом и Смиттом. Видоизмененный способ позволяет брать пробу раствора до 10 л. Тем самым создаются условия для определения малых содержаний золота.

Однако меркураммониевый способ имеет ряд существенных недостатков. Он состоит из длительных операций. Перед осаждением золота из растворов необходимо предварительное разрушение простых цианидов кислотами, при этом возможно выделение сильно токсичной синильной кислоты. Переносить осадок высокодисперсного золота на фильтр следует с особой тщательностью, так как при этом золото может быть легко потеряно в виде малоаметных налетов на стенках сосуда. Особенно сложно добиться полного осаждения золота из раствора и перенести весь осадок на фильтр при больших объемах проб.

Езарская и Макарова [3] определяли золото в промышленных цианистых растворах после выделения его анонитами в статических условиях. Отфильтрованный анонит после 1—1,5-часового перемешивания с анализируемым раствором сжигали, полученную золу последовательно обрабатывали азотной кислотой, царской водкой, соляной кислотой, а затем анализировали на содержание золота полярографическим методом. Точность определения золота при содержании его в пробе раствора от 0,03 до 1,4 мг составляла 85—95%.

Дованков и Лауфер [4] предложили определять золото в подкисленных растворах (рН=3,5) с помощью смолы, но в динамических условиях.

В настоящей статье приводятся результаты определения золота в цианистых растворах без их подкисления с применением анонита¹. Опыты про-

¹ В экспериментальной части работы участвовали: Р. З. Крейнс, В. Г. Леписа, М. И. Иванова.

водили со слабоосновным анионитом АН-2Ф. Перед употреблением анионит подвергали обычной подготовке — набуханию и зарядке. Для набухания ионит выдерживали в воде 20—24 ч, а зарядку проводили 3%-ным раствором соляной кислоты, так как аниониты в хлоридной форме имеют большую емкость по золоту в сравнении с другими формами заряда [5]. После набухания и зарядки анионит отмывали водой до нейтральной реакции ($pH=6,0$).

Тщательная отмывка избыточной кислоты необходима в силу ряда причин: 1) цианистые соединения, содержащиеся в щелочных растворах, при взаимодействии с кислотой разрушаются, выделяя токсичную синильную кислоту; 2) если в анализируемых растворах присутствует золото и серебро, то серебро будет реагировать с избыточной кислотой анионита, выделяя хлористое серебро, которое, выпадая в осадок, исказит результат анализа.

Подготовленный таким образом анионит долго пригоден для анализов.

Анализ проводили следующим образом. Навеску подготовленного анионита в 1—2 г* помещали в ионообменную колонку диаметром 6—8 мм. Через колонку с анионитом фильтровали пробу анализируемого золотосодержащего раствора со скоростью 3—5 мл/мин. Скорость фильтрации может быть понижена в 2—3 раза при соответствующем увеличении навески анионита. Объем пробы раствора составлял 1—3 л и более в зависимости от исходного содержания в нем золота (количество золота в пробе не должно быть меньше чувствительности королевских весов). После фильтрации раствора навеску анионита переносили из колонки на бумажный фильтр, сушили и сжигали. В полученной от сжигания навеске определяли золото пробирным методом.

В табл. 1 приведены результаты осаждения золота из цианистого раствора на анионите АН-2Ф. Из приведенных в табл. 1 результатов видно, что потери золота с фильтром ионообменной колонки не превышают 5—6% от исходного количества при навеске ионита 1 г. Эти потери снижаются до 1,5—2,0% с увеличением навески ионита до 2 г на пробу раствора.

Таблица 1

Результаты осаждения золота из цианистого раствора на анионите АН-2Ф

Объем пробы раствора, л	Исходное содержание золота		Сорбировано анионитом, мг	Найдено* в фильтрате анионита, мг	Полнота осаждения золота, %	Навеска анионита, г
	мг/л	мг в пробе				
2,0	0,02	0,04	0,04	Сл.	100	1,0
2,0	0,04	0,08	0,08	Сл.	100	1,0
1,5	0,09	0,13	0,13	Сл.	100	1,0
1,5	0,10	0,15	0,15	Сл.	100	1,0
1,0	0,19	0,19	0,18	0,01	94,8	1,0
1,5	0,23	0,34	0,32	0,02	95,1	1,0
1,5	0,69	1,03	0,97	0,06	94,2	1,0
1,0	1,09	1,09	1,07	0,02	98,2	2,0
1,5	0,75	1,12	1,10	0,02	98,3	2,0
1,0	2,27	2,27	2,27	сл.	100	3,0
1,5	1,61	2,42	2,36	0,06	97,5	2,0

* Золото в фильтрате определяли по меркураммониевому способу [2].

* Для удобства навеску не взвешивали, а брали по объему. Было найдено, что 1 г анионита в набухшем состоянии занимает объем 4 см³.

Точность определения золота в цианистых растворах с помощью анонитов не уступает меркураммониевому способу (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение полноты осаждения золота из растворов различными методами

Объем пробы раствора, %	Осаждение ртутью (исходное содержание золота в параллельных навесках), мг		Осаждено на аноните, мг	Расхождение в параллельных анализах к большему содержанию, %	Навеска анонита, г
1,5	1,59	1,52	—	4,5	—
1,5	—	2,42	2,36	2,5	2,0

При осаждении золота из раствора азотнозакисной ртутью [2] расхождение между параллельными навесками составило

$$(1,59 - 1,52) \cdot 100 : 1,59 = 4,5\%$$

а при извлечении золота из растворов анонитом расхождение между параллельными пробями

$$(2,42 - 2,36) \cdot 100 : 2,42 = 2,5\%$$

В обоих случаях расхождения находятся в пределах точности пробирного анализа.

Кроме анонита АН-2ф, можно применять анониты АН-18 и АВ-17, обменная емкость по золоту которых в 4,5—5 раз выше [5].

Применение анонитов позволит значительно ускорить и упростить определение золота в цианистых растворах, что особенно важно при проведении экспресс-анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мостович В. Я. Методики исследования золотосодержащих руд, 1932, с. 57.
2. Агеенков В. Г. Сб. материалов по технической информации и обмену опытом (обогащение и металлургия), вып. 2. ОБТИ Главсвишецветмета, 1947.
3. Езарская Н. А., Макарова Н. В. ЖПХ, 1957, № 7, с. 1071.
4. Дованков А. Б., Лауфер В. М. Заводская лаборатория, 1956, № 7, с. 788.
5. Демидов В. И. и др. Цветные металлы, 1964, № 1, с. 13.

Экстракция кадмия и таллия из сульфатных растворов трибутилфосфатом. Такежанов С. Т., Гецкий Л. С., Гиганов Г. П., Кулеинов А. С., Пашков Г. Л. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов», (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 5—10.

В результате изучения экстракции подвидов кадмия из сульфатных растворов трибутилфосфатом в присутствии восстановителя — сульфита натрия установлено, что кадмий полностью переходит в органическую фазу при молярном отношении $I_1:Cd=1:1$ и при кислотности исходного раствора 10—100 г/л H_2SO_4 . Вместе с кадмием экстрагируется одновалентный таллий. Созэкстрагирование мышьяка, сурьмы и цинка не превышает 10—20%, от их содержания в исходном растворе. При пролонгированной экстракции и при отношении $I_2:Cd=1:1$ без быткга ТБФ соэкстрагирование примесей резко снижается.

Разделение кадмия и таллия может быть осуществлено при рекстракции. Сначала смесью разбавленных азотной и серной кислот из органической фазы вымывается кадмий и затем таллий. Экстракция подвидов кадмия и таллия достаточно селективна и позволяет сконцентрировать кадмий в 7—12 раз, а таллий в 25—30 раз. При этом исключено исключение ряда операций возрастает извлечение этих металлов: кадмия на 5—10%, таллия на 15—20%. Илл. 2. Библ. 9 назв.

УДК 66.061.5 : 669.859 : 543.422.4

Изучение механизма экстракции самария ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой с помощью инфракрасной спектроскопии. Гиганов Г. П., Шокарев М. М., Вершинина Ф. Н., Каримов Е. В. С сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов», (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 10—15.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения инфракрасных спектров растворов ДЭГФК в н-октане, содержащих ТБФ и различные количества самария.

Изучены инфракрасные спектры поглощения ДЭГФК в н-октане, ДЭГФК+ТБФ в н-октане, экстрактов самария в самариевого «мыла», выпадающего при насыщении органической фазы. Установлено, что ДЭГФК в н-октане полностью полимеризована за счет водородной связи. Присутствующий в органической фазе ТБФ не принимает участия в образовании связи с металлом. При избытке экстрагента самарий с ДЭГФК образует комплекс $Sm(H_2O)_2 \cdot n(H_2R_2PO_4)_2$, причем вода координирована с самарием и переходит вместе с ним из водной фазы. Полное замещение протонов диалкилфосфорной кислоты самарием приводит к образованию нерастворимой соли $Sm(R_2PO_4)_2$. Илл. 2. Библ. 13 назв.

УДК 66.061.5 : 669.73

О механизме экстракции кадмия трибутилфосфатом. Такежанов С. Т., Гецкий Л. С., Пашков Г. Л. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 16—19.

В работе приводятся данные по экстракции подвидов кадмия трибутилфосфатом. Методом изополярных серий установлено, что подвид кадмия экстрагируется из сернистых подосодержащих растворов в виде комплекса $CdI_2 \cdot 2\text{ТБФ}$. Илл. 5. Табл. 1. Библ. 3 назв.

УДК 66.061.5. 661.777

Экстракция четырехвалентного теллура три-н-октадианом из сернистых растворов. Пашков Г. Л., Гиганов Г. П., Чериков Т. Х., Челник М. Н. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 19—28.

Изучена экстракция четырехвалентного теллура из сернистых растворов три-н-октадианом. Установлено, что коэффициент распределения теллура увеличивается с ростом концентрации HCl в водной фазе до 6-м, а затем уменьшается вследствие конкурирующего влияния соляной кислоты. Показана возможность практически полного разделения теллура и селена. Наибольший коэффициент разделения получен при экстракции из растворов 4,5-м. HCl В результате анализа насыщенной органической фазы и изучения логарифмической зависимости коэффициента распределения теллура от концентрации моноводорода, хлора и экстрагента установлен состав экстрагируемого комплекса $[TOAN]_2 \cdot TeCl_4$. Табл. 2. Илл. 9. Библ. 27 назв.

УДК 66.061.5 : 669.777

Экстракция четырехвалентного теллура три-н-октадианом из сернистых растворов. Пашков Г. Л., Гиганов Г. П., Чериков Т. Х., Челник М. Н. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 28—32.

Было установлено, что введение в исходный раствор серной кислоты позволяет стабилизировать экстрагируемые комплексы теллура при значительно меньших содержаниях ионов хлора. Показано, что при экстракции из соляно-сернистых растворов достигаются более высокие коэффициенты распределения теллура и селена при меньшей концентрации свободной соляной кислоты. Максимальный коэффициент разделения теллура и селена можно получить при экстракции из раствора, содержащего 2-м. HCl и 4,5-м. H₂SO₄.

Установлено, что в насыщенной органической фазе отношение $Te : Se : TOA = 1 : 5 : 1$, что соответствует составу комплекса TOA. Илл. 4. Табл. 2. Библ. 3 назв.

УДК 66.061.5 : 669.776.791

Разделение селена и ртути экстракцией трибутилфосфатом из солянокислых растворов. Церекоева А. М., Гиганов Г. П. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 32—35.

Установлено, что ртуть хорошо экстрагируется во всем интервале концентрации HCl (1—12N). Заметный переход селена в органическую фазу наблюдается только при концентрации HCl выше 10-н. Максимальный коэффициент разделения ртути и селена (822) может быть получен при содержании в исходном растворе 1—4н. HCl. Наиболее полное разделение селена и ртути достигается при противоточной четырехступенчатой экстракции 80%-ным раствором трибутилфосфата в вересине.

Наиболее полное выделение ртути из органической фазы с получением концентрированных растворов достигается при противоточной экстракции 10%-ным раствором хлорида аммония при отношении фаз, равном 1:1. Илл. 1. Библ. 4 назв.

УДК 66.061.5 : 669.872

Освоение непрерывной противоточной экстракции индия из бедных сульфатных растворов. Гиганов Г. П., Мальцев В. И., Павлов Ю. И. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 35—38.

В работе приводятся результаты промышленного освоения противоточной экстракции индия из бедных сульфатных растворов в экстракторах ящичного типа. Объем камер составлял: смесительной 170 л, отстойной 680 л; время контакта фаз в смесительной камере 2 мин, производительность по водному раствору 6 м³/ч число ступеней экстракции 4. В качестве экстрагента применен 0,3-н. раствор ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты в осветительном керосине.

Отработанный раствор (рафинат) направляли в цинковое производство, в органическая фаза поступала в рекстрактор и затем без дополнительной обработки на экстракцию индия. Восстановление трехвалентного железа проводили чугунной стружкой. Извлечение индия из исходного сульфатного раствора в органическую фазу составляло 94—95%. Вместе с индием экстрагируются: до 25% Fe (III), 4% Sb, 0,2% As, 0,1 % Pb. Степень перехода цинка и кадмия в рекстрагент не превышает 0,01—0,04%. Внедрение в производство экстракции индия непосредственно из растворов от выщелачивания сульфатного продукта позволило повысить его извлечение на 20—25% и снизить себестоимость металла в 1,5—2 раза. Табл. 1. Библ. 4 назв.

УДК 66.061.5 : 669.872

Переработка индиевых рекстракторов с получением металла марок ИИ-2, ИИ-0. Мальцев В. И., Гиганов Г. П., Успенская А. В., Шульгина Т. Д. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов», (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 38—43.

Изучались условия очистки от примесей (мышьяка, сурьмы, и др.) рекстрактора, полученного при экстракционном извлечении индия из сульфатных растворов. Установлено, что наиболее эффективным способом удаления из раствора сурьмы и мышьяка является сульфидная очистка, при которой содержание мышьяка в растворе снижается до 1—2 мг/л, а сурьмы до 10—79 мг/л. Потери индия с омытым сульфидным кеком не превышают 1%. Цементацией индия из рекстракта на цинке и плавкой под глицирином с добавкой хлористого аммония получается черновой металл, содержащий 98—99,9% In. Безмыльгачным электролитическим рафинированием чернового индия можно получить металл марок ИИ-2 и ИИ-1, а при повторном электролизе ИИ-0 и ИИ-00. Табл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 661.818 : 669.334

Очистка кадмиевых растворов от меди экстракцией карбоновыми кислотами. Огненко А. С., Старцев В. И. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 43—48.

Изучено влияние природы карбоновой кислоты на экстракцию меди, кадмия и цинка из сульфатных растворов.

Исследована зависимость коэффициента распределения меди, кадмия и цинка от pH равновесной фазы при экстракции карбоновыми кислотами фракции C_2-C_6 от природы растворителя и концентрации карбоновых кислот. Показано, что экстракция меди из сульфатных растворов с применением 25%-ного раствора карбоновых кислот фракции C_2-C_6 в коренне можно осуществить ошметку растворов кальциевого производства.

Степень очистки растворов от меди за две ступени экстракции составляет 95%. Илл. 2. Табл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 66.061.5:669.85/86

Изучение поведения редкоземельных элементов при получении полупроводниковой экстракции ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой. Каримов Е. В., Глганов Г. П. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 48—54.

Изучалось распределение редкоземельных элементов (РЗЗ) цериевой и иттриевой подгруппы при полупротинотической экстракции ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой в условиях, близких к насыщению водной фазы по РЗЗ. Показано, что процесс вытеснения, происходящий в данном случае, позволяет выделить 95%-ные самариевые, 97%-ные гадолиниевые, 80%-ные диспрозиые, 34%-ные тербииевые, 23%-ные гольмиевые и 95—97%-ные европиевые концентрата одновременно. Монотонное изменение коэффициентов распределения нарушается для гадолия, что в данных условиях экстракции исключило возможность получения самариевого концентрата, не содержащего гадолия. Разделению гольмия и иттрия мешают иттрий, поэтому коэффициент разделения этих элементов меньше 2.5.

Для двух соседних элементов $Pm - Nd$, $Sm - Pm$, $Tb - Gd$, $Dy - Tb$, $Ho - Dy$ получены коэффициенты разделения равные ~ 2.5. Илл. 3. Табл. 2. Библ. 8 назв.

УДК 66.061.5 : 669.292

Получение чистой пентаоксида ванадия из медно-ванадиевых кеков. Мочалов А. М., Турбина З. И. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет) № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 54—58.

При изучении процесса экстракции ванадия триоктилалюмином из раствора от выпалывания медно-ванадиевых кеков показано, что высокая экстрагируемость ванадия (коэффициент распределения равен 550—700) наблюдается при значении $pH=2.8-3.8$. Установлена возможность рекстракции ванадия в виде полинападата аммония слабыми растворами аммиака. Урупненная лаборатория проверка показала, что экстракционный способ выделения ванадия из растворов обеспечивает получение пентаоксида ванадия, содержащей 99.4—99.6% основного вещества. Илл. 1. Табл. 2. Библ. 4 назв.

УДК 66.061.5 : 661.733.1

Экстракция щавелевой кислоты трибутилфосфатом. Старцев В. Н. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 58—61.

В технической литературе приводится очень мало данных по экстракции слабых органических кислот трибутилфосфатом (ТБФ). В настоящем сообщении приводятся результаты изучения взаимодействия ТБФ со щавелевой кислотой. Исследовано распределение щавелевой кислоты между водой и трибутилфосфатом в зависимости от концентрации кислоты и экстрагента. Показано, что при экстракции трибутилфосфатом из растворов с пониженной концентрацией щавелевой кислоты (0—0.20 моль/л) последняя извлекается в виде моносульвата ($H_2C_2O_4 \cdot TBF$); при экстракции из концентрированных растворов образуется дисольват состава $H_2C_2O_4 \cdot 2TBF$. Илл. 4. Библ. 9 назв.

УДК 66.061.5 : 65.0.11.56

Автоматизация контроля и регулирования технологических процессов на опытно-промышленной экстракционной установке. Такежанов С. Т., Черниев И. И., Валаева В. В. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 61—63.

Гидрометаллургические предприятия цветной металлургии испытывают необходимость в автоматизации контроля и регулирования расхода неорганических и органических реагентов. Для обеспечения автоматического поддержания заданного расхода реагентов разработана схема, которая позволяет стабилизировать расход реагентов и записывать его на ленточную диаграмму, а также исключать необходимость объемного замера расхода реагентов. Илл. 3.

УДК 661.183.12 : 669.2

Применение карбоксильных катионидов в калиевой форме для концентрированного извлечения цветных металлов из сульфатных растворов. Яцук В. В., Лы-

саянко В. И., Гецкий Л. С. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12 Изд-во «Металлургия», 1968, с. 63—67.

Показана возможность использования карбоксильных катионитов в кальциевой форме для извлечения кобальта, никеля, цинка и меди из сульфатных растворов и пульп. Определены оптимальные области pH для сорбционного извлечения этих металлов карбоксильными катионитами в кальциевой форме. Изучена скорость обмена кальция карбоксильных катионитов на ионы других металлов в сульфатных растворах и пульпах. Определены обменные емкости карбоксильных катионитов в кальциевой форме при сорбционном извлечении кобальта и других металлов из гидратных пульп. Илл. 3. Табл. 3.

УДК 541.183.3 : 669.253

Влияние различных факторов на сорбцию кобальта карбоксильным катионитом КБ-4П2. Яцук В. В., Гецкий Л. С., Лысенко В. И., Пантелеев А. П. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 67—71.

В настоящей работе изучались оптимальные условия сорбционного извлечения кобальта, никеля, цинка и меди из растворов и пульп сложного состава. Основное внимание было уделено изучению свойств карбоксильных катионитов, обладающих высокой обменной емкостью и повышенной селективностью к поливалентным металлам. Определена оптимальная область pH (6,0—6,5) для сорбционного извлечения цинка, кобальта и никеля из гидратных железистых пульп. Определены обменные емкости катионита КБ-4П2 при извлечении кобальта и других металлов из гидратных пульп. Илл. 1. Табл. 2. Библ. 3 назв.

УДК 541.183.3 : 669.253

Кинетика сорбции кобальта из гидратных железистых пульп на катионите КБ-4П2 в нагретой форме. Яцук В. В., Лысенко В. И., Гецкий Л. С. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 71—73.

Изучена скорость ионного обмена кобальта и других металлов из гидратных железистых пульп на катионите КБ-4П2, взятого в натриевой форме. Показано, что при сорбционном извлечении кобальта в присутствии щелочноземельных металлов наблюдается обмен не только натрий-катионита, но и щелочноземельных металлов в более поздний период сорбции. Определено необходимое время контакта натрий-катионита для его насыщения кобальтом и для полного извлечения кобальта из гидратной пульпы. Илл. 2. Табл. 2.

УДК 669.253

Полупромышленные испытания сорбционного способа извлечения кобальта и других металлов из гидратной железистой пульпы на непрерывно действующей установке. Гецкий Л. С., Яцук В. В., Порхунов А. Е., Поляухин В. И., Пантелеев А. П. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 73—76.

В полупромышленном масштабе испытан сорбционный способ извлечения кобальта и сопутствующих металлов из гидратных железистых пульп по непрерывной технологической схеме.

Разработанный процесс характеризуется высокой степенью автоматизации. Проверенная технология обеспечивает четырех-пятикратное обогащение кобальтом элюата по сравнению с исходным раствором и одновременное отделение кобальта от железа, алюминия, мышьяка и других примесей. Извлечение в коллекционный элюат из пульпы составило 97% кобальта, 97% цинка, 92% никеля и 40% меди. Потери сорбента с отвалной гидратной пульпой не превышали 50 г/м³. Илл. 2.

УДК 669.253 : 873

Изучение условий сорбции одновалентного таллия. Ковыршин В. Г., Пономарев В. Д. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 76—85.

В настоящей работе поставлена задача изучить условия сорбции одновалентного таллия с целью изыскания селективных сорбентов для этого элемента. Показано, что катиониты, содержащие фенольные группы, способны селективно поглощать одновалентный таллий из щелочных растворов (pH=12).

Результаты лабораторных исследований проверены на промышленных растворах одного из свинцовых заводов. Проверка показала, что с применением фенольных сорбентов упрощается способ переработки таллийсодержащих растворов, повышается извлечение таллия специфическими катионитами. Из отдельных растворов возможно практически ничто удалять таллий, что имеет большое значение при получении чистых металлов и очистке сточных вод заводов цветной металлургии. Илл. 3. Табл. 5. Библ. 9 назв.

УДК 669.253 : 669.213

Полупромышленные испытания сорбции золота из сбросных цианистых вод обогатительных фабрик. Демидов В. И., Крейнс Р. Э., Иванова М. И., Карташева А. С. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 85—92.

Показано, что с помощью активированных углей и аннионита АВ-17 можно достаточно полно извлекать растворенное золото из цианистых вод обогатительных фабрик. Совместно с золотом эти сорбенты поглощают цианистые соединения меди, цинка, серебра и других металлов. Илл. 4. Табл. 3. Библ. 8 назв.

УДК 669.253.33 : 536.213

Полупромышленные испытания селективной десорбции меди, цинка и золота. Демидов В. И. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 92—97.

Показано, что слабощелочные растворы тиомочевинны десорбируют поглощенное золото из аннионита АВ-17 на 97—99%. Медь и цинк десорбируются (селективно от золота) на 97—98% раствором 2—3-н. азотной кислоты. Илл. 1. Табл. 3. Библ. 2 назв.

УДК 661.183.12 : 669.213

Применение аннионитов для определения золота в цианистых растворах. Демидов В. И. В сб. «Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов» (ВНИИцветмет), № 12. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 97—99.

Показано, что с помощью ионообменных смол можно сорбировать золото из цианистых растворов. Метод может быть применен в аналитической химии для определения золота в цианистых растворах. Приводится методика аналитического определения. Табл. 2. Библ. 5 назв.

Стр.

6
9
17
20
36
43
49
49
49
51
70
89
89
97

ЭКСТРАКЦИЯ И СОРБЦИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства Л. М. Элькинд.

Технический редактор Г. Н. Каляпина.

Сдано в производство 12/IX—1967 г.

Подписано в печать 1/III 1968 г.

Бумага № 2 типографская 60 × 90¹/₁₆ 3,25 бум л.

6,5 печ л.

Уч.-изд. л. 8,79

T-05227

Изд. № 6478/з.

Тираж 2100 экз.

Заказ № 700.

Цена 1 р. 07 к.

Издательство «Металлургия» Москва, Г-34, 2-й Обьединский пер., 14
Подольская типография Главполнграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Строка	Напечатано	Должно быть
9 сн.	нода	нодда
18 сн.	= 1:1,1	= 1,1:1
21 сн.	от $1 \cdot 10^5$	от $1 \cdot 10^{-5}$
12 сн.	три-н-октиламино-	три-н-октиламина
18 сн.	ступеней.	ступеней 4.
14 сн.	$C_n H_{2(n+1)} COO^-$	$C_n H_{2n+1} COO^-$
6 сн.	растворов	раствором
14 и 15 сн.	противоточного	полупротивоточного
15 и 16 сн.	полупротивоточной	противоточной
3 сн.	из 11-й ячейки может быть осажден	из 23—27-й ячеек могут быть осаждены
Табл. 2, графы 3—9	Состав пульпы после сорбции, $г/мл^3$	Состав пульпы после сорбции, $г/дл^3$
5 сн.	не сорбируемым компонентом	по сорбируемым компонентам
Подпись к рис. 4, 2 сн.	$h:d:1$	$h:d=1$
5 сн.	AB-17 (Б)	AB-17 (6)

Sp. 0715.