

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

УДК 669.33+61.061.35(043)

На правах рукописи

Танысбекова Асемгуль Канатовна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

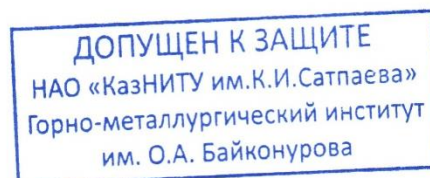
На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Изучение экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Яррезин Б»
Направление подготовки	7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Научный руководитель

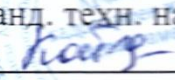
канд. техн. наук

 Усольцева Г.А.
« 15 » июня 2022 г.



Рецензент

канд. техн. наук

 Койжанова А.К.
« 7 » июня 2022 г.

Нормоконтроль

канд. техн. наук

 Коныратбекова С.С.
« 7 » июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
 Чепуштанова Т.А.
« 7 » июня 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ
д-р Ph.D, канд. техн. наук, доцент
Чепуштанова Т.А.

« 26 » января 2021 г.

Задание

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Танысбековой Асемгуль Канатовне

Тема: Изучение экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Яррезин Б»

Утверждена приказом Ректора Университета № 2026 от «03» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации «25» мая 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: литературные сведения по экстракции меди, экстрагент на основе смолы «Яррезин Б».

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) введение, в котором отразить актуальность и новизну работы;

б) критический анализ литературных источников по экстракции меди;

в) исходные материалы и методы исследований;

г) экспериментальная часть по изучению экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Яррезин Б»;

д) заключение, в котором дать выводы по выполненным исследованиям.

Перечень графического материала: не менее 15 слайдов с результатами исследований.

Рекомендуемая литература:

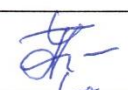
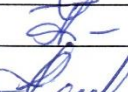
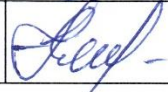
1 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 263 с.

2 Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. - 2004. - №2. - С. 36-55.

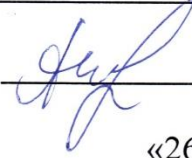
ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Введение	01.06.2021 г.	
Критический анализ литературных источников	20.09.2021 г.	
Исходные материалы и методы исследований	19.02.2022 г.	
Экспериментальная часть	12.05.2022 г.	
Заключение	22.05.2022 г.	

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ней разделов

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Г.А. Усольцева канд. техн. наук	04.06.2021	
Критический анализ литературных данных		23.09.2021	
Исходные материалы и методы исследований		22.02.2022	
Экспериментальная часть		15.05.2022	
Заклучение		25.05.2022	
Нормоконтролер	С.С. Коныратбекова канд. техн. наук	07.06.2022	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Танысбекова А.К.

Дата «26» января 2021 г.

АНДАТПА

Магистрлік диссертация 70 беттен тұрады, 3 бөлімнен, 12 кестеден, 20 суреттен, 2 қосымшадан және 57 әдеби көзден тұрады.

Диссертация керосиндегі "Яррезин Б" маркалы алкилфенолды шайыр ерітіндісін экстрагент ретінде қолдана отырып, модельдік ерітінділерден мысты экстракциялық алуды зерттеуге арналған.

Жұмыстың мақсаты - "Яррезин Б" маркалы фенолды шайыр негізіндегі экстрагенттің мысқа қатысты экстракция қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу объектілері құрамында 1-5 г/л мыс концентрациясы бар модельдік су ерітіндісі, "Яррезин Б" маркалы фенолды шайыр негізіндегі экстрагент, алынған рафинаттар, сығындылар және реэкстрактілер болды.

Жұмыста "Яррезин Б" маркалы алкилфенолды шайыр негізінде экстрагенттің мыс алуына әсер ететін негізгі технологиялық факторлар: су фазасының рН, экстракциялық қоспаның араластыру жылдамдығы, экстракция процесінің ұзақтығы және бастапқы су ерітіндісіндегі мыс концентрациясы болып табылады.

Аталған технологиялық факторларға байланысты органикалық және су фазаларының қатынасы 1:1 болғанда экстракцияның бір сатысында мыс алудың 95 % дейін қол жеткізуге болады. Сонымен қатар, Мыстың су және органикалық фазалар арасында таралу коэффициенті мыспен күрделі қосылыстар түзуге қабілетті иондардың болуына байланысты.

Алынған сығындыдан мысты күкірт қышқылының ерітінділерімен қайта экстракциялау ұсынылады. Реэкстракциядан кейін экстрагентті екі кезеңде бақылап жууды жүргізу керек: алдымен күкірт қышқылының әлсіз ерітіндісімен, содан кейін - тазартылған сумен су фазасының бейтарап рН дейін. Жуатын суды міндетті түрде бақылауға рұқсат етілмеген мыс.

Жұмыста "Яррезин Б" маркалы фенолды шайыр негізінде экстрагентпен мыс өндіру процесінің математикалық моделі құрылған.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация изложена на 70 страницах, содержит 3 раздела, 12 таблиц, 20 рисунков, 2 Приложения и 57 литературных источников.

Диссертационная работа посвящена изучению экстракционного извлечения меди из модельных растворов с использованием в качестве экстрагента раствора алкилфенольной смолы марки «Яррезин Б» в керосине.

Цель работы – изучение экстракционных свойств экстрагента на основе фенольной смолы марки «Яррезин Б» по отношению к меди.

Объектами исследований являлись модельный водный раствор с концентрацией в нем меди 1-5 г/л, экстрагент на основе фенольной смолы марки «Яррезин Б», полученные рафинаты, экстракты и реэкстракты.

В работе показано, что основными технологическими факторами, оказывающими влияние на извлечение меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы марки «Яррезин Б» являются: pH водной фазы, скорость перемешивания экстракционной смеси, продолжительность процесса экстракции и концентрация меди в исходном водном растворе.

В зависимости перечисленных технологических факторов при соотношении органической и водной фаз 1:1 можно достичь за одну ступень экстракции до 95 % извлечения меди. При этом коэффициент распределения меди между водной и органической фазами зависит еще и от наличия ионов, способных к образованию комплексных соединений с медью.

Реэкстракцию меди из полученного экстракта предложено проводить растворами серной кислоты. После реэкстракции следует проводить контрольную промывку экстрагента в два этапа: сначала слабым раствором серной кислоты, затем - дистиллированной водой до нейтральной pH водной фазы. Промывочные воды обязательно контролировать на наличие в них меди.

В работе построена математическая модель процесса экстракции меди экстрагентом на основе фенольной смолы марки «Яррезин Б».

ANNOTATION

The Master's thesis is presented on 70 pages, contains 3 sections, 12 tables, 20 figures, 2 Appendix and 57 literary sources.

The dissertation work is devoted to the study of the extraction extraction of copper from model solutions using a solution of alkylphenol resin of the brand "Yarresin B" in kerosene as an extractant.

The purpose of the work is to study the extraction properties of an extractant based on a phenolic resin of the brand "Yarresin B" in relation to copper.

The objects of research were a model aqueous solution with a concentration of 1-5 g/l copper in it, an extractant based on a phenolic resin of the Yarresin B brand, obtained raffinates, extracts and reextracts.

The paper shows that the main technological factors influencing the extraction of copper by an extractant based on alkylphenol resin of the Yarresin B brand are: the pH of the aqueous phase, the mixing rate of the extraction mixture, the duration of the extraction process and the concentration of copper in the initial aqueous solution.

Depending on the listed technological factors, with a ratio of organic and aqueous phases of 1:1, up to 95 % of copper extraction can be achieved in one extraction step. At the same time, the distribution coefficient of copper between the aqueous and organic phases also depends on the presence of ions capable of forming complex compounds with copper.

Copper reextraction from the obtained extract is proposed to be carried out with solutions of sulfuric acid. After reextraction, a control washing of the extractant should be carried out in two stages: first with a weak solution of sulfuric acid, then with distilled water to a neutral pH of the aqueous phase. Washing waters must be monitored for the presence of copper in them.

The paper presents a mathematical model of the extraction process of copper by an extractant based on the phenolic resin of the brand "Yarresin B".

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Критический анализ литературных источников	11
1.1	Экстрагенты применяемые для извлечения меди	12
1.2	Резкстрагенты меди и условия их применения	19
1.3	Технологические схемы переработки медного сырья с использованием экстракционных методов	22
1.4	Особенности кинетики процесса экстракции меди	27
2	Исходные материалы и методы исследований	31
2.1	Исходные реактивы и материалы	31
2.2	Методы исследований и анализа	33
2.3	Обработка данных по экстракции-резкстракции меди	34
3	Экспериментальная часть	36
3.1	Влияние рН водной фазы и концентрации меди в модельном водном растворе на экстракционное извлечение меди и модельных водных растворов экстрагентом на основе Яррезин Б	36
3.2	Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение меди при экстракции из водных растворов экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б	39
3.3	Экстракция меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б и метилтриалкиламмоний гидроксида (ТАМАГ)	41
3.4	Выявление механизма экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б	43
3.5	Резкстракция меди из экстрактов раствором серной кислоты	47
3.6	Математическое моделирование процесса экстракции меди экстрагентом на основе Яррезин Б	48
	Заключение	52
	Список использованной литературы	55
	Приложение А. Алгоритм расчета математической модели	59
	Приложение Б. Оттиски публикаций по теме исследований	61

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Республика Казахстан занимает следующие позиции на мировом рынке меди по запасам, добыче и производству рафинированной меди: 9 место – по запасам меди, 11 место – по добыче и 7 место – по производству рафинированной меди [1].

Несмотря на то, что в Республике Казахстан выработаны почти все запасы богатых медных руд, добыча меди и ее производство в Казахстане растут, а в переработку вовлекаются руды с содержанием в них меди до 1 %. Большая часть медных руд относится к окисленным, поэтому их переработка наиболее эффективна методами гидрометаллургии.

Одним из перспективных методов извлечения меди из сернокислотных растворов является экстракция. Преимущество экстракции заключается прежде всего в организации непрерывного высокопроизводительного процесса, а следовательно, в уменьшении капитальных и эксплуатационных затрат и улучшении условий труда. Необходимо также отметить, что экстракция в большинстве случаев осуществляется при обычных давлении и температуре.

В настоящее время основным промышленным методом получения меди из водных растворов является комбинация жидкостной экстракции и электролиза [2]. Эффективность жидкостной экстракции определяется выбором экстракционного реагента [3].

Фирмой «Дженерал Миллз» предложен ряд реагентов класса оксиоксимов под общим коммерческим названием LIX [4]. Реагенты подразделяются на 2 группы: кетоксимы и альдоксимы. Экстрагенты последнего поколения, эффективные для экстракции меди из сернокислых сред - это смеси кетоксимов и альдоксимов, например, LIX 984N и LIX 973N [5]. Однако и они имеют ряд недостатков: токсичны, склонны к гидролизу и окислению [6]. Было обнаружено, что при использовании нехелатирующих модификаторов на альдоксимных реагентах производительность экстракции может быть улучшена в нескольких областях. Алкилфенол был первым таким модификатором, который позволил коммерциализировать альдоксимные реагенты. Использование алифатического спирта привело к лучшей селективности по меди, более быстрому разделению фаз и лучшей устойчивости к деградации окружающей среды.

Медь в водных растворах представлена преимущественно в виде катионов, поэтому в качестве реагентов для экстракции используют в основном катионообменные экстрагенты. Условием протекания катионообменной экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами [7-10].

В то же время количество промышленных экстрагентов, применяемых при извлечении меди из водных растворов в настоящее время довольно ограничено. Поэтому особое значение приобретает поиск новых реагентов,

способных селективно извлекать медь и длительно не изменяющих своих физико-химических свойств. К таким реагентам возможно может быть отнесена алкилфенольная смола марки «Яррезин Б».

Цель работы – изучение процесса экстракции меди с использованием в качестве экстрагента раствор алкилфенольной смолы марки «Яррезин Б» в керосине.

Задачи работы:

- освоить методику проведения экстракции меди с использованием в качестве экстрагента раствора алкилфенольной смолы марки «Яррезин Б» в керосине;
- выявить влияние технологических факторов на процесс экстракционного извлечения меди из модельных водных растворов;
- установить механизм экстракции меди выбранным реагентом;
- определить возможность реэкстракции меди из полученных экстрактов растворами серной кислоты;
- построить математическую модель процесса экстракции.

Научная новизна работы заключается в том, что экстрагент на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б» способен извлекать медь из водных растворов благодаря наличию в его структуре фенольных групп и азота, способного координировать экстрагируемый ион меди за счет имеющихся свободных электронных пар.

Актуальность проблемы. Рассматриваемая проблема является актуальной, так как в условиях истощения богатых сырьевых ресурсов меди и вовлечения в переработку бедных и некондиционных руд становятся все более востребованными гидрометаллургические методы, в числе которых находится и экстракционное извлечение и концентрирование меди. Метод экстракции позволяет получать достаточно чистые и богатые растворы, из которых медь в дальнейшем может быть выделена в виде металла или соединений методами химического осаждения, цементации и электролиза. В то же время выбор эффективных экстрагентов меди не велик, поэтому поиски новых экстрагентов, равно как и синтез новых соединений, для экстракции меди из сложных по составу водных растворов является достаточно актуальной и практически значимой задачей.

Теоретическая и методологическая основа написания работы. Выполнение настоящей работы основано на владении знаниями по экстракции металлов из водных растворов, умении работать с химическими реагентами и растворами различного происхождения, владении техникой металлургического эксперимента, умении определения содержания меди в водном растворе, владении инженерными методами обработки результатов исследований по экстракции. В работе предусмотрена работа с современным программным обеспечением, что позволило выполнить термодинамический анализ состояния меди в водных растворах рассчитать математическую модели экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б».

Практическая база написания работы. Работа выполнялась в учебной лаборатории спецкурсов (аудитория 302 горно-металлургического корпуса) кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» с использованием современного лабораторного оборудования и качественных химических реагентов.

Обоснование необходимости выполнения работы. Выполнение работы необходимо, поскольку медная отрасль в настоящее время нуждается в новых экстрагентах, способных селективно извлекать медь из бедных и сложных по составу продуктивных растворов. Таким реагентом может оказаться экстрагент на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б», поэтому работа посвящена изучению его экстракционных свойств и поведению при контакте с медьсодержащими водными растворами.

1 Критический анализ литературных источников

Одним из перспективных методов извлечения меди из серноокислотных растворов является экстракция. Преимущество экстракции заключается прежде всего в организации непрерывного высокопроизводительного процесса, а следовательно, в уменьшении капитальных и эксплуатационных затрат и улучшении условий труда. Необходимо также отметить, что экстракция в большинстве случаев осуществляется при обычных давлении и температуре [7, 8].

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. В соответствии с этим становится возможной переработка бедного сырья, извлечение металлов из которого прежде считалось экономически невыгодным. Экстракционная технология получения меди более сложная по сравнению с цементацией меди железным скрапом, но в результате ее применения получается сразу чистая медь, в оборотных растворах не накапливается железо и, кроме того, регенерируется серная кислота. Последнее позволяет экономить на каждом килограмме меди до полутора килограмма кислоты. В настоящее время основным промышленным методом получения меди из растворов является жидкостная экстракция [7, 8].

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. Экстракционные методы позволяют не только селективно извлекать медь из растворов, но и одновременно обогащать их по меди, с получением растворов, из которых возможно химическое и электрохимическое осаждение меди и ее соединений. Метод позволяет сконцентрировать основной металл и освободить его от примесей, что обеспечивает возможность извлекать ценные компоненты из разбавленных растворов и осуществлять переработку конечного продукта - реэкстракта такими освоенными уже процессами, как электролиз.

Для эффективного протекания процесса экстракции важным условием является подбор экстрагентов – органических веществ, образующих с извлекаемым металлом соединения, способные растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и другие. Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей, так как высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента. Экстрагенты весьма дороги и их регенерация – необходимая операция технологического процесса.

В настоящее время основным промышленным методом получения меди из водных растворов является комбинация жидкостной экстракции и электролиза [2]. Эффективность жидкостной экстракции определяется выбором экстракционного реагента [3].

1.1 Экстрагенты применяемые для извлечения меди

Фирмой «Дженерал Миллз» предложен ряд реагентов класса оксиоксимов под общим коммерческим названием LIX [4]. Реагенты подразделяются на 2 группы: кетоксимы и альдоксимы.

Кетоксимы LIX 64, LIX 84 имеют хорошие технологические свойства и эффективны при экстракции 1 - 1,5 г/л меди из растворов с pH ~ 1,7 - 1,8, но не подходят для растворов с низким содержанием меди или имеющих более низкое значение pH. В свою очередь, экстрагенты на основе альдоксимов LIX 860, LIX 860N не могут быть использованы в чистом виде. Они извлекают медь из более кислых растворов и при ее меньшей концентрации, чем кетоксимы, так как образуют более прочные медные комплексы. Однако эти качества реагентов создают трудности при последующей реэкстракции.

Экстрагенты последнего поколения, эффективные для экстракции меди из серноокислых сред - это смеси кетоксимов и альдоксимов, например, LIX 984N и LIX 973N [5]. Однако и они имеют ряд недостатков: токсичны, склонны к гидролизу и окислению [6].

Экспериментально установлено, что применение предварительного концентрирования меди в осадке позволяет повысить ее содержание в экстрагенте в 3 - 4 раза до 1 г на 1 % (абс.) содержания оксима в органической фазе. Для быстрого расслаивания и полного извлечения меди требуется поддерживать соотношение: 2 моля оксима на 1 моль меди в осадке. Рассчитаны зависимости параметров стадий экстракции меди из сгущенного осадка раствора и промывки экстракта [11-13].

Известен способ извлечения меди(II) из кислых или щелочных растворов экстракцией гидразидами карбоновых кислот или их солями, в том числе гидразидами высших изомерных кислот C₁₀-C₂₅ [14]. Недостатками применяемых в этом способе гидразидов является то, что при pH < 1 эффективность извлечения меди (II) существенно снижается, а применение реагентов при pH < 3-4 без 30-50 масс. % модификаторов затруднительно из-за образования трудно расслаивающихся эмульсий, кроме того, емкость по меди (II) невелика (до 2,5-3 г/л).

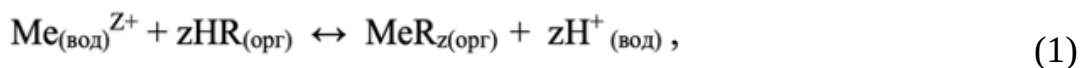
Интересным решением является способ экстракции меди (II) из серноокислых сред 0,1-0,2 моль/л растворами гидразидов нафтенных кислот в смесях 2-этилгексанол - керосин и алкилфенол - керосин в присутствии железа (III), кобальта (II), цинка (II), никеля (II) [15]. Гидразиды нафтенных кислот селективно экстрагируют медь (II) при ее содержании менее 1 г/л в

присутствии 40-80-кратного количества железа (III) из кислых растворов в интервале pH 0,7-2 на 40-50 % за одну ступень экстракции.

Недостатки способа:

- плохая совместимость экстрагентов (0,1-0,2 моль/л) с органическими растворителями, эмульгирование водной фазы (что вызывает необходимость использования до 20-40 об. % модификатора), большие потери реагента с водной фазой;
- низкая устойчивость к гидролизу в кислых средах;
- невысокая емкость органической фазы по меди(II);
- невысокие коэффициенты разделения пар элементов Cu/Ni; Cu/Co и степени извлечения меди (II) в области pH<1-1,5.

Медь в водных растворах представлена преимущественно в виде катионов, поэтому в качестве реагентов для экстракции используют в основном катионообменные экстрагенты. Условием протекания катионообменной экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами [7-10]. В общем виде катионообменная экстракция может быть описана уравнением:



где R - кислотный остаток органической кислоты.

Экстракцию меди из бедных растворов органическими растворителями успешно используют на некоторых заводах в США и Африке. Этот способ предусматривает в стадии реэкстракции органической фазы получение водного раствора, содержащего до 90 г/л меди, который затем может быть переработан методом электролиза или автоклавным способом с получением компактной меди или медного порошка. Примерами такого промышленного процесса является экстракция меди из кислых растворов (с содержанием меди 1-3 г/л) кучного выщелачивания окисленных медных руд с применением в качестве экстрагентов Lix-64N и Lix-684.

Для извлечения меди из продуктивных растворов методом экстракции в настоящее время используют следующие реагенты [16-20]:

- азотсодержащие (в основном амины), эффективно действующие в растворах хлоридов, а в сернокислых растворах экстрагирующие только железо, можно использовать для извлечения меди из аммиачных растворов;
- нейтральные органофосфорные соединения (трибутилфосфат), с высокими показателями экстрагирующие медь из хлоридных растворов, не содержащих Fe^{3+} ;
- алкилфосфорные кислоты, пригодные для разделения меди и цинка из хлоридных и нитратных растворов при отсутствии в них Fe^{3+} ;
- кислоты с карбоксильными группами (нафтоновые) высокомолекулярные, пригодные для разделения меди, никеля, железа, цинка, кадмия, кобальта в сернокислых растворах;

- жирные кислоты (олеиновая, линолиновая, элестеариновая) и их мыла, экстрагирующие медь из нейтральных и щелочных растворов;
- поверхностно-активные экстрагенты: полипропиленгликоль, высокомолекулярные сульфоновые кислоты, алкиларилсульфоновая кислота.

В современной мировой металлургической практике существует два основных метода извлечения чистых металлов из растворов - способ "жидкостная экстракция - электроэкстракция" (SX-EW) и ионообменная сорбция. Оба процесса решают одинаковую задачу - селективное выделение целевого металла из многокомпонентного «грязного» раствора.

Известен также способ селективного извлечения ионов цветных металлов из водных растворов [21]. Способ селективного извлечения ионов цветных металлов из водных растворов, включающий контакт экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение фаз, отличающийся тем, что селективное извлечение цветных металлов осуществляют дробной экстракцией с постепенным изменением величины pH раствора и поддержанием измененной величины pH на каждой периодической операции экстракции, в качестве экстрагента используют CYANEX 272, активным компонентом которого является ди (2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота и извлечение преимущественно ионов меди осуществляют экстракцией при pH 4-5, кобальта - при pH 5-6, никеля - при pH 6-7.

В данном способе экстракции применяется селективность экстрагента к различным металлам при различных условиях кислотности. Однако применяемый экстрагент, относящийся к фосфиновым кислотам, не проявляет селективные свойства в паре медь-железо, соответственно не позволяет получать высококачественные товарные продукты.

Известен также способ экстракции меди углеводородным растворителем [22], в котором экстракция из водного раствора, содержащего медь и железо, осуществляется контактированием исходного раствора с не смешиваемым с водой органическим растворителем. В результате образуется водная фаза, содержащая железо, и органическая фаза, состоящая из растворителя, содержащего комплекс медь-экстрагент. После завершения экстракции и разделения органической и водной фаз получают органическую фазу, не содержащую железа и/или комплекса железо-экстрагент.

Недостатком способа является необходимость применения дорогих селективных на медь экстрагентов, которым является предлагаемый по данному способу углеводородный растворитель, отсутствует технологическая схема, включающая кроме цикла экстракции меди в органику также реэкстракцию из нагруженной органической фазы.

Согласно способу переработки медьсодержащих продуктов [23] жидкую фазу подвергают экстракции с выделением рафината и медьсодержащего раствора экстрагента. В способе осуществляется реэкстракция меди из медьсодержащего раствора экстрагента и регенированный экстрагент используют при экстракции, а чистый медьсодержащий раствор подвергают

электроэкстракции, после которой отработанный электролит используют при реэкстракции. Экстракцию производят путем контактирования медьсодержащего раствора (жидкой фазы продукта) с органическим экстрагентом катионообменного типа.

Недостатком способа является отсутствие очистки реэкстракта от оставшегося экстрагента и взвесей перед электроэкстракцией и соответственно возможности получить высокое качество товарных продуктов.

В изобретении [23] достигается технический результат, заключающийся в снижении расхода серной кислоты на проведение процесса, повышение извлечения меди, снижение потерь меди с отработанными растворами, повышение качества катодной меди.

Указанный технический результат достигается следующим образом. Способ извлечения меди из сернокислых растворов, заключающийся в экстракции при перемешивании сернокислых растворов с раствором катионообменного органического селективного экстрагента и последующем разделении смеси отстаиванием с получением медьсодержащего экстракта и рафината экстракции, реэкстракции меди из экстракта перемешиванием экстракта с раствором серной кислоты и последующем разделении смеси отстаиванием с получением медьсодержащего реэкстракта и раствора экстрагента, очистке реэкстракта флотацией с последующей фильтрацией или коалянсацией, электроэкстракции меди из очищенного реэкстракта с получением катодной меди и отработанного электролита, применении отработанного электролита для реэкстракции меди.

При этом экстракцию меди производят из растворов выщелачивания окисленной или сульфидной или сульфидно-окисленной медной руды или флотационного медного концентрата.

Кроме того, сернокислые растворы, из которых производится экстракция меди, имеют значение $pH = 1,5-3,0$.

Также сернокислые растворы выщелачивания перед экстракцией меди фильтруют или/и осветляют. Для экстракции меди из растворов выщелачивания применяют селективные для меди экстрагенты класса оксимов - кетоксимы и альдоксимы. И для приготовления раствора экстрагента используют керосин. Кроме того, экстракцию меди из сернокислых растворов осуществляют при температуре $10-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом при экстракции берется соотношение объемов раствора экстрагента к объему сернокислого медьсодержащего раствора 1-2:1, а при реэкстракции берется соотношение объемов экстракта к объему раствора серной кислоты 2-3:1. Кроме того, время перемешивания в процессах экстракции и реэкстракции составляет 2-10,0 минут. Реэкстракцию меди из экстракта осуществляют раствором серной кислоты концентрацией 140-200 г/л.

Медьсодержащие растворы, образуемые при выщелачивании окисленных, смешанных и сульфидных руд подземным, кучным и чановым методом, и другие промышленные медьсодержащие сернокислые растворы содержат кроме меди ионы других металлов, наиболее часто и в большом

количестве ионы железа. Железо может полностью или частично экстрагироваться вместе с медью, загрязняя в конечном результате товарные продукты и снижая их качество. Для предотвращения данного явления разработаны и синтезированы селективные по меди экстрагенты, в частности класса оксимов и гидрооксимов, например кетоксимы и альдоксимы. Эти экстрагенты селективны прежде всего на медь, которая в растворе находится в двухвалентной форме [24].

Наиболее простые и недорогие экстрагенты – карбоновые и диалкилфосфорные кислоты, отличаются хорошей экстракционной способностью, но недостаточной избирательностью извлечения меди в присутствии железа и необходимостью корректировки кислотности перед экстракцией. Извлечение железа из экстракта позволяет их применять для экстракции меди из сернокислых растворов в присутствии ионов железа.

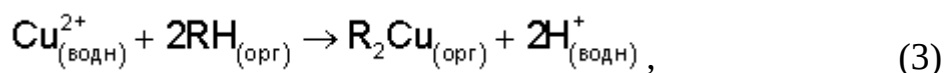
В кислых сульфатных растворах медь находится в форме двухвалентного катиона и для ее извлечения в органическую фазу используются реагенты, экстрагирующие металлы по катионному механизму.

Экстракционное извлечение меди катионообменным органическим экстрагентом в общем виде можно рассматривать как реакцию обмена:



Для улучшения технологических характеристик, в частности скорости отстаивания, экстрагенты разбавляют, наиболее недорогим разбавителем является керосин.

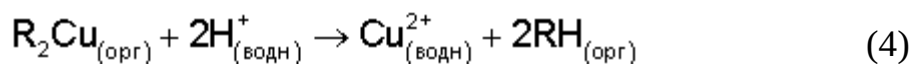
Функционирование способа происходит следующим образом: медьсодержащий сульфатный раствор после осветления и фильтрования перемешивается с раствором в керосине органического селективного экстрагента катионообменного типа. Содержание экстрагента в керосине составляет обычно 20-25 %. Для повышения степени экстракции меди соотношение объемов раствора экстрагента к объему сернокислого медьсодержащего раствора берется 1-2:1. Температура экстракции в небольшой степени влияет на кинетику экстракции. При повышении температуры скорость реакций возрастает. Вместе с тем при повышении температуры увеличиваются безвозвратные потери экстрагента, поэтому температура не должна превышать 50 °С и быть ниже 10 °С, чтобы не снизить кинетику процесса. Использование селективного экстрагента позволяет захватывать из раствора только ионы меди. Уравнение экстракции в общем виде:



Смесь отстаивается и расслаивается на медьсодержащий раствор экстрагента и освобожденный от меди раствор - рафинат экстракции с

оставшимся в нем железом. Концентрация серной кислоты в рафинате в результате катионообменной реакции повышается [25].

Медьсодержащий раствор экстрагента подвергают реэкстракции путем перемешивания с раствором серной кислоты концентрацией 140-200 г/дм³. Такая концентрация кислоты обеспечивает высокую степень извлечения (реэкстракции) меди из экстракта - нагруженной органики. Уравнение реэкстракции в общем виде:



Для повышения концентрации меди в рэкстракте (нагруженном электролите) соотношение объемов экстракта к объему раствора серной кислоты при реэкстракции берется 2-3:1. После отстаивания выделяется чистый медьсодержащий сернокислый раствор - реэкстракт и органический экстрагент, который регенерируется и возвращается для проведения экстракции.

Реэкстракт подвергается очистке от оставшегося экстрагента и взвесей, необходимой для получения более чистого раствора меди. Чистка может производиться флотационным способом с дальнейшим фильтрованием и с использованием коалесцеров, которые без дополнительных затрат энергии задерживают на сетке органическую фазу и взвеси. Сфлотированная загрязненная органика подвергается регенерации и фильтрованию на пресс-фильтре, после чего направляется в бак для насыщенной органики (экстракта).

Далее из реэкстракта извлекают медь с помощью электроэкстракции с выделением катодной меди и отработанного электролита [26].

Отработанный электролит за счет химических процессов, происходящих в процессе электроэкстракции, доукрепляется кислотой, концентрация серной кислоты в нем возрастает, поэтому он используется при реэкстракции. Это позволяет снизить потери меди в процессе и уменьшить расход серной кислоты на осуществление процесса. После реэкстракции меди из раствора органического медьсодержащего экстрагента регенерированный экстрагент используют при экстракции.

Значение pH исходного раствора на уровне 1,5-3,0 позволяет предотвратить разложение органической фазы, а также избежать выпадения различного рода осадков, которые могут загрязнять органическую фазу и препятствовать расслоению фаз, снижать технические характеристики процесса. Время контакта фаз на стадиях экстракции и реэкстракции в пределах 2-10 минут позволяет поддерживать высокую степень извлечения меди при сохранении высокой производительности экстракционной установки.

Время разделения фаз экстрагента (органической) и водного раствора на стадиях экстракции и реэкстракции зависит от состава экстрагента, в частности разбавителя, и жидкой фазы и определяется для осуществления в короткие сроки, обычно в пределах 2-10 минут.

Применение экстракции в режиме простого противотока позволяет более полно извлекать медь из раствора, так как в этом случае бедный раствор контактирует с менее насыщенным органическим экстрагентом.

Экстракция меди из растворов в одну ступень не всегда обеспечивает достаточную степень извлечения меди из сульфатного раствора, как и при одной ступени реэкстракции не удается вывести всю медь в раствор кислоты. Поэтому для повышения степени экстракции экстракцию и реэкстракцию проводят в несколько ступеней, определяемых концентрацией меди в рафинате и экстрагенте после реэкстракции.

В работе [27] экстракцию меди проводили из осветленного и отфильтрованного раствора сернокислотного выщелачивания медной руды Удоканского месторождения, содержащего меди $5,9 \text{ г/дм}^3$, железа $11,2 \text{ г/дм}^3$, серной кислоты $2,0 \text{ г/дм}^3$. Противоточная двухступенчатая экстракция осуществлялась перемешиванием по 5 минут обработанного медьсодержащего раствора с 20 % раствором в керосине селективного по меди экстрагента LIX 984N, представляющего смесь альдоксима и кетоксима, при отношении раствора экстракта (органики) и медьсодержащего сернокислого раствора (водной фазы) составляло $O:B=1,1:1$.

Смесь разделяли на фазы отстаиванием в течение 3 минут с получением рафината, содержащего $0,25 \text{ г/дм}^3$ меди и $11,2 \text{ г/дм}^3$ железа, и экстракта, содержащего $5,7 \text{ г/дм}^3$ меди без железа. Рафинат после экстракции направлялся на выщелачивание. Реэкстракцию меди из экстракта осуществляли в одну ступень перемешиванием в течение 4 минут с отработанным электролитом, содержащим серную кислоту, с добавлением свежей серной кислоты до концентрации 165 г/дм^3 . Отношение экстракта и раствора серной кислоты составляло 2,1 к 1,0. После отстаивания отделяли органический экстрагент и реэкстракт. Реэкстракт очищали от органической фазы и взвешивали на коалесцерах. Концентрация меди в реэкстракте составила 12,4. Электроэкстракцию осуществляли в электролитической ванне с плоскими катодами из нержавеющей стали и свинцовыми анодами.

Качество катодной меди по результатам опыта составило 99,99 %.

Известны способы извлечения меди экстракцией нейтральными органическими растворителями (трибутилфосфатом, спиртами, эфирами), катионообменными органическими растворителями [28].

Недостатками способов являются относительная дороговизна используемых экстрагентов, их летучесть и способность к воспламенению.

Удачным техническим решением является экстракция меди смесью непредельных карбоновых кислот состава, масс. %: 20-30 олеиновой, 20-40 линолевой, 40 эруковой и 2-9 пальмитиновой в интервале pH 4-8 [29].

Одним из недостатком способа является относительная дороговизна используемых экстрагентов.

Технический результат, описанный в работе [30] достигается тем, что в известном способе экстракции меди из водного раствора, включающем контакт экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и

разделение фаз, в качестве экстрагента используют растительные масла, а экстракцию осуществляют при $pH \geq 4$ и регулировании величины pH в течение не более 4,5 ч.

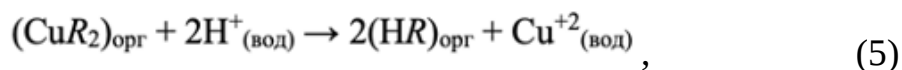
Как правило, дополнительно с экстрагентами применяются разбавители, которые большей своей частью химически не взаимодействуют с извлекаемым металлом, но существенно влияют на показатели экстракции (извлечение, избирательность и др.) [22].

Первостепенная задача разбавителя, используемого в процессах жидкостной экстракции, состоит в получении концентрации экстрагента в органической фазе нужного рабочего диапазона. Разбавители, используемые в процессе экстракции из растворов, представляют собой нефтяные дистилляты постоянной композиции. Они состоят из углеводородов, относящихся к классу алифатических, ароматических и нафтеновых соединений. Число молекул углерода в товарных разбавителях составляет обычно от C_{10} до C_{20} . Точка вспышки разбавителей, используемых для процесса экстракции, находится обычно в пределах 75-110 °С. Практика работы предприятий показала, что для наиболее полной экстракции меди одним из эффективных сочетаний являются разбавитель Shellsol D90 (применяется при работе в закрытых помещениях или в процессах с относительно высокой температурой) и экстрагент LIX 984N (представляет собой смесь LIX 860N-I и LIX 84-1 в объемном соотношении 1:1). Как правило, объемное соотношение экстрагента и разбавителя составляет 10-20 ÷ 80- 90 [22].

Таким образом, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах, поэтому актуальной проблемой в настоящее время является поиск новых реагентов для селективного экстракционного извлечения меди из получаемых продуктивных растворов.

1.2 Реэкстрагенты меди и условия их применения

При реэкстракции меди, происходит разрушение металлоорганических комплексов. При этом получают концентрированные медные растворы и регенерируется экстрагирующая фаза. В упрощенном виде процесс реэкстракции меди раствором кислоты описывается следующим уравнением:



где $R_2Cu_{(орг)}$ – комплекс меди с экстрагентом ;
 $2H^+_{(вод)}$ – кислота в отработанном электролите;
 $Cu^{2+}_{(вод)}$ – медь в насыщенном электролите;
 $2HR_{(орг)}$ – экстрагент.

Процесс реэкстракции медного раствора с получением 99 % меди и экстрагента. Методом экстракции раствором LIX 984N и реэкстракции меди из экстракта с раствором серной кислоты с последующим разделением смеси, отстаиванием с получением медьсодержащего реэкстракта и раствора экстрагента. Наиболее эффективный для меди хелатирующий экстрагент LIX 984N представляет собой смесь LIX 860N-I альдоксим) и LIX 84-1 (кетоксим) в соотношении 1:1 (по объему). Производителем данного экстрагента является фирма Cognis Corp., подразделение концерна Henkel. Заводы по производству экстрагентов LIX расположены в США и в Ирландии. Экстрагент (LIX 984N 20 %, керосин 80 % об.) образует с медью комплекс. Реэкстракцию меди из экстракта проводили водным раствором серной кислоты с концентрацией 150 г/л [31].

Если концентрация серной кислоты до реэкстракции – 150 г/л, то после реэкстракции она увеличивается в зависимости от концентрации меди – в экстракте на 10-15 г/л, а при электроэкстракции вновь растет до исходной величины.

Если концентрация меди в электролите, возвращаемом на реэкстракцию составляет 50 г/л, то после реэкстракции она растет на 5-10 г/л. Этот прирост выделяется на катоде при электроэкстракции, а остальная часть меди находится в обороте.

Согласно способу [30] реэкстракция меди из экстракта осуществляют раствором серной кислоты концентрацией 140-200 г/л. Также в качестве раствора, содержащего серную кислоту, для реэкстракции меди используют отработанный электролит после электроэкстракции меди.

Кроме того, время контакта фаз на стадиях экстракции и реэкстракции составляет 2-10 мин. При этом после реэкстракции выделяющийся экстрагент возвращают на экстракцию. Также процессы экстракции и реэкстракции производят в режиме противотока.

При этом в качестве реагента для нейтрализации раствора используют соду Na_2CO_3 . Экстракцию меди из растворов проводят в две стадии, а реэкстракцию в одну стадию. Отмытый от железа медьсодержащий раствор экстрагента подвергают реэкстракции путем контакта с раствором серной кислоты концентрацией 140-200 г/дм³. Это концентрация кислоты, которая обеспечивает высокую степень реэкстракции.

После отстаивания выделяются чистый медьсодержащий серноокислый раствор-реэкстракт и регенерированный органический экстрагент, который многократно используется при экстракции [32].

Реэкстракт подвергают электроэкстракции с выделением катодной меди и отработанного электролита, который используется при реэкстракции.

Экстракт промывают перед реэкстракцией водным раствором фенола для глубокой очистки органической фазы от железа. Более глубокая очистка от железа органической фазы позволяет после реэкстракции получать более чистые медьсодержащие растворы, что в свою очередь влияет на повышение качества получаемой катодной меди при электроэкстракции, а также ведет к

увеличению выхода по току и соответственно к снижению расхода электроэнергии, т.к. она не будет затрачиваться на разряд ионов железа на катоде.

После реэкстракции меди из раствора органического медьсодержащего экстрагента регенерированный экстрагент используют при экстракции, а чистый, без примесей, медьсодержащий раствор подвергают электроэкстракции с получением катодной меди и отработанного электролита.

Таким образом, для экстракции меди может использоваться экстрагент неселективный в паре медь-железо, так как экстрагент после проведения экстракции подвергается очистке от железа.

Отработанный электролит за счет происходящих в процессе электроэкстракции химических процессов доукрепляется кислотой, концентрация серной кислоты в нем возрастает, поэтому он используется при реэкстракции. Это позволяет снизить расход серной кислоты на осуществление процесса и потери меди.

Время контакта фаз на стадиях экстракции и реэкстракции 2-10 мин позволяет поддерживать высокую степень извлечения меди при сохранении высокой производительности экстракционной установки.

Применение экстракции в режиме простого противотока позволяет более полно извлекать медь из раствора, так как в этом случае бедный раствор контактирует с менее насыщенным органическим экстрагентом.

Чаще всего экстракция в одну стадию не обеспечивает достаточной степени извлечения меди из сульфатного раствора, в то же время в большинстве случаев при этом достаточно одной стадии реэкстракции. Для снижения потерь меди с рафинатом после первой стадии экстракции обедненный раствор подвергают повторной экстракции - осуществляют экстракцию в две стадии [33].

Метод [34] предполагает двухступенчатую реэкстракцию меди из освобожденного от железа экстрагента. Коэффициент распределения меди при экстракции составил 1,05, железа – 2,2.

Реэкстракция меди осуществлялась в две ступени раствором отработанного электролита с содержанием меди 35 г/л, железа – 1,0 г/л, серной кислоты – 165,40 г/л. Концентрация железа в полученном после жидкостной экстракции богатом электролите составила 1,0 г/л.

Направляемый на электроэкстракцию реэкстракт (богатый электролит), содержащий 50 г/л меди, 0,5 г/л железа (III), 150 г/л серной кислоты, был предварительно очищен от диспергированной органической фазы фильтрованием через слой активированного угля.

При тех же условиях экстракции, реэкстракции и электроэкстракции, но без отмывки экстракта от железа получается насыщенный электролит с содержанием железа до 5 г/л, что соответственно влияет на выход по току и качество катодной меди, они снижаются соответственно до 85 % и 99,9 % [34].

1.3 Технологические схемы переработки медного сырья с использованием экстракционных методов

Экстракция растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую носит название жидкостной экстракции, которая имеет большое значение для разделения и очистки металлов в технологии получения особо чистых элементов. Жидкостная экстракция – это процесс извлечения вещества, в частности ионов и соединений металлов, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой (рисунок 1) [35].



Рисунок 1 – Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора

Примером такого промышленного процесса является экстракция меди из кислых растворов кучного выщелачивания окисленных медных руд с применением в качестве экстрагента с последующим электролитическим осаждением меди (рисунок 2) [36].

Процесс получения меди экстракционным методом включает три замкнутых цикла: оборот рафината со стадии экстракции для кучного выщелачивания, оборот экстрагента и электролита.

При экстракции растворителем металлы извлекают из водных растворов с добавлением определенных органических растворителей, которые не растворяются в воде. Водные и органические фазы перемешиваются, и

искомый металл выборочно извлекается в органическую фазу путем контроля уровня pH смеси и использования комплексообразующего агента.



Рисунок 2 – Схема экстракционного извлечения меди

После разделения фаз чистый раствор металла получают посредством повторной экстракции металла из органической фазы во вторичную водную фазу (резэкстракция), из которой металл можно извлечь разными способами [37]. На рисунке 3 показана схема, иллюстрирующая принцип производства меди с использованием данного процесса.

Давно установлено, что наиболее целесообразным по экономическим и экологическим соображениям способом получения цветных металлов является гидрометаллургия. Например, 19,5 % мирового производства меди осуществляется по технологии “SX-EW” (жидкостная экстракция – электролиз). Для жидкостной экстракции применяются салицилальдоксимы и кетоны в виде 5-10 % растворов в керосине [38].



Рисунок 3 – Этапы экстракции растворителем

Экстракция в системе жидкость - жидкость представляет собой технологический прием извлечения одного или нескольких компонентов, обычно из водного раствора в несмешивающуюся с ним органическую фазу с целью разделения различных веществ. Неравномерное распределение извлекаемого вещества происходит в результате неодинаковой его растворимости в обеих фазах или вследствие химического взаимодействия гидратированных ионов с экстрагентом с образованием соединения, растворимого в органической фазе.

Выделение вещества из органической фазы и регенерация экстрагента осуществляется резекстракцией, когда целевое вещество переходит в еще один раствор, где растворимость этого вещества оказывается предпочтительнее.

На рисунке 4 представлена технологическая схема регенерации медно-аммиачного раствора травления печатных плат [39].

Схема жидкостной экстракции представлена на рисунках 4 и 5 ниже. В качестве экстрагента применяли ACORGA M5640, активной субстанцией которого является 2-гидрокси-5-нонилсалицилальдоксим. ACORGA M5640 разбавляется керосином с соотношением реагент/разбавитель в 30 % / 70 %, как было ранее предложено.

Для калибровки числа стадий и расхода органического растворителя был проведен ряд расчетов для 2-5 стадий и расходов между 25 и 65 м³/ч. Принимая во внимание расчетные значения извлечения меди, был выбран трехстадийный процесс жидкостной экстракции и объемный расход органического растворителя на уровне 35 м³/ч. Затем выполняется одна стадия резекстракции с 180 г/л раствора H₂SO₄ при расходе питания в 3,5 м³/ч. Предполагается, что электролиз извлекает 99 % экстрагированной меди [40].

Энергопотребление электролиза было ранее оценено на уровне (на тонну меди) 2,1 мВтч [41]. Alvarado et al. (2002) оценил энергопотребление процесса жидкостной экстракции и электролиза на уровне примерно 2,7 кВтч на килограмм меди. Эта вторая цифра и была использована для оценки общего энергопотребления указанного процесса.

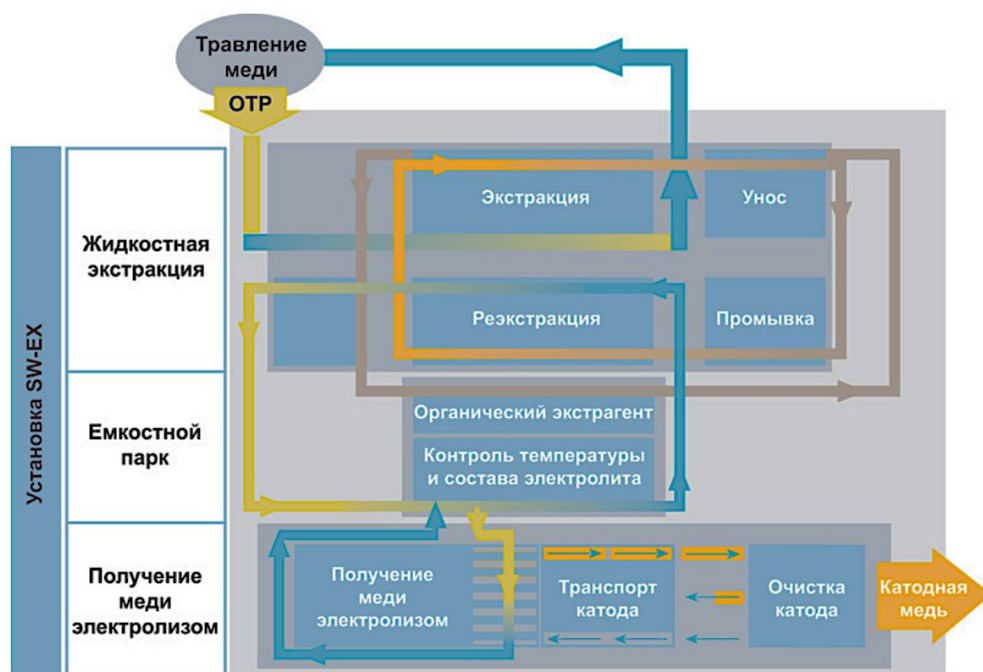


Рисунок 4 – Технология SX-EW: Процесс регенерации медно-аммиачного раствора травления печатных плат

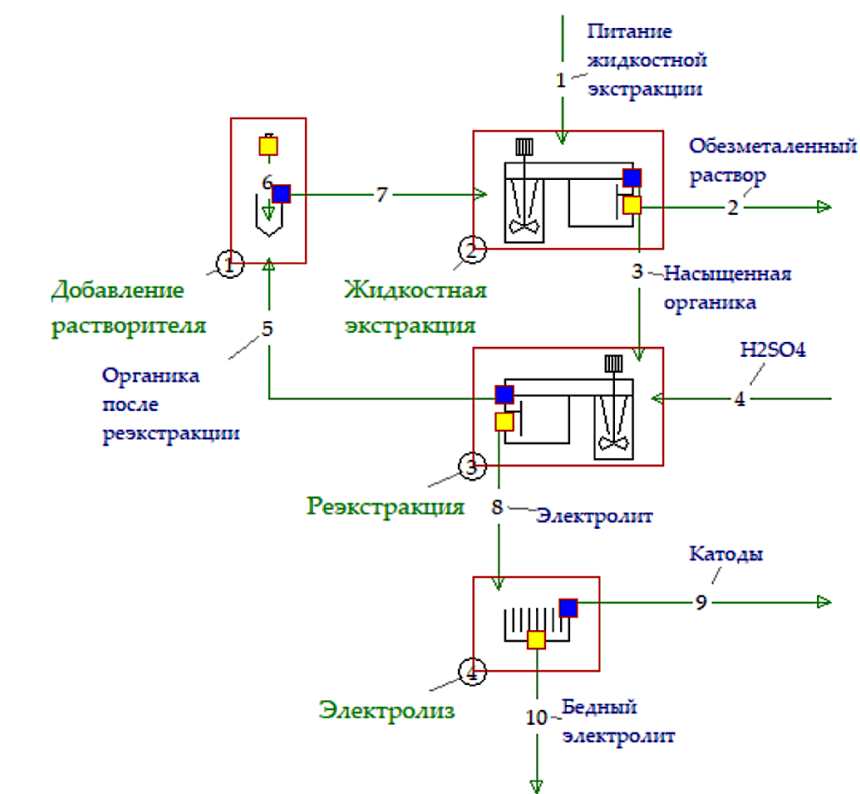


Рисунок 5 – Схема жидкостной экстракция меди (построена в USIM PAC)

Использование центробежного оборудования GEA в процессах гидрометаллургической экстракции цветных металлов.

Технология экстракции ионов цветных металлов селективными органическими растворителями с последующим электролизом (SX/EW), насчитывает уже почти полвека промышленного воплощения. Так, в настоящее время с применением этой технологии производится более 25 % мирового объёма меди, и по мере вовлечения в разработку бедных оксидных медных руд её значение неизбежно будет возрастать. На первой стадии процесса осуществляется контакт водной фазы продуктивного раствора выщелачивания с органической фазой, представляющей собой раствор селективного растворителя в керосине.

При этом в ходе реакции ионного обмена происходит переход из водного кислого раствора в органическую фазу и накопление в ней катионов металла, вслед за чем осуществляется разделение фаз [42]. Операции, составляющие первую стадию, протекают в смесителе-отстойнике (рисунок 6).

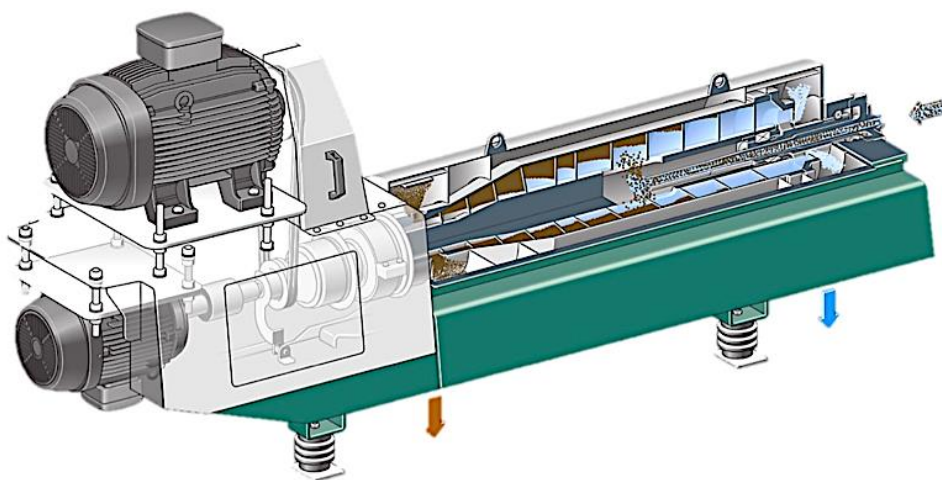


Рисунок 6 – Центробежное оборудование GEA для экстракции цветных металлов

После отстаивания, рафинат возвращается на стадию выщелачивания, а органическая фаза экстракта поступает в ёмкость реэкстракции, где при взаимодействии с крепким водным раствором серной кислоты молекулы экстрагента вступают в обратную реакцию ионного обмена с серной кислотой, отдавая в водную фазу катионы металла, замещаемые катионами водорода серной кислоты. Отработанная органическая фаза возвращается на стадию экстракции. Таким образом, в процессе SX-EW реализуется замкнутый цикл циркуляции экстрагента (рисунок 7). Насыщенный ионами меди продуктивный раствор реэкстракции поступает на стадию электролиза, где ионы меди восстанавливаются на катодах с образованием катодной меди, а сернокислый раствор возвращается на стадию реэкстракции [42].

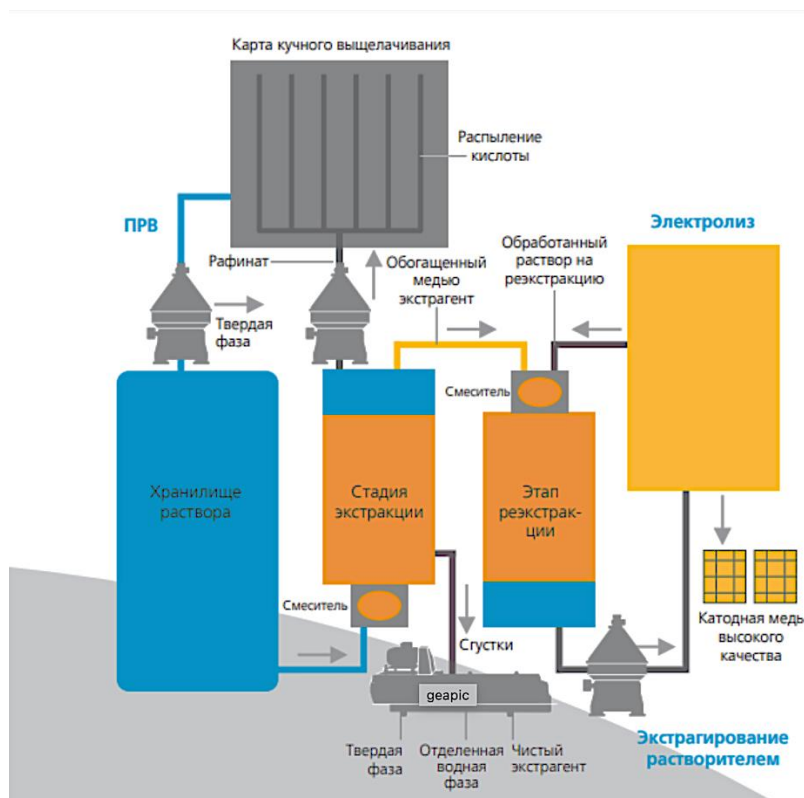


Рисунок 7 – Аппаратурно-технологическая схема процесса экстракции

1.4 Особенности кинетики процесса экстракции меди

Исследование кинетики процесса экстракции представляет интерес как с точки зрения раскрытия механизма явлений, сопровождающих переход вещества через границу раздела фаз, так и с точки зрения количественного определения кинетического параметра, необходимого для проведения расчета процесса экстракции. Исследование кинетики процесса экстракции проводят либо в специальном лабораторном оборудовании с использованием методов: диффузионных ячеек, кратковременного контакта фаз, единичных всплывающих капель и т.д. Такое оборудование и методы гарантируют стабилизацию условий проведения экспериментов по экстракции [43].

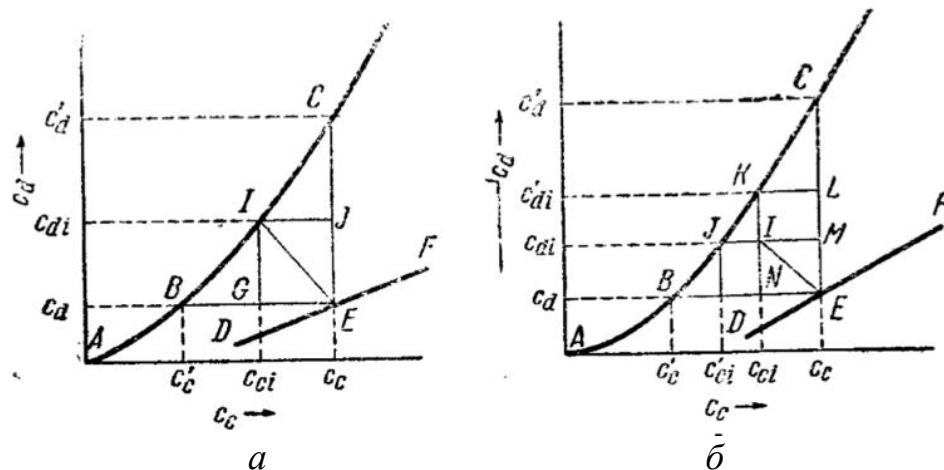
Как и для других процессов, связанных с массообменом между двумя жидкими фазами, в любой теории экстракции в системе жидкость – жидкость должны рассматриваться три возможных варианта процесса:

- простая физическая экстракция;
- физическая экстракция с последующей гомогенной химической реакцией в воспринимающей фазе;
- экстракция, сопровождающаяся гетерогенной химической реакцией на поверхности раздела фаз.

Данные по массопередаче, относящиеся к передаче растворенных веществ между двумя жидкими фазами, обычно интерпретируются на основе

двухпленочной теории Уитмана. Согласно этой теории допускается, что сопротивление переходу вещества оказывают две неподвижные пленки, находящиеся с обеих сторон поверхности раздела, и что фазы на самой поверхности раздела находятся в равновесии друг с другом. Эта теория слишком упрощает механизм таких процессов, как газовая абсорбция или дистилляция, и тем более механизм массопередачи в системах жидкость – жидкость, когда условия еще больше усложняются вследствие наличия сил сцепления между фазами. Однако мы начнем рассмотрение процесса на основе теории Уитмана, а отклонения от двух ее основных допущений будут обсуждены ниже.

Как и при абсорбции и дистилляции, условия протекания процесса в экстракторе могут быть представлены графически при помощи диаграммы, показанной на рисунке 8. Кривая ABC является кривой равновесия, а DEF – рабочей линией, которая показывает изменение действительного состава фаз внутри экстрактора и строится на основе уравнения материального баланса.



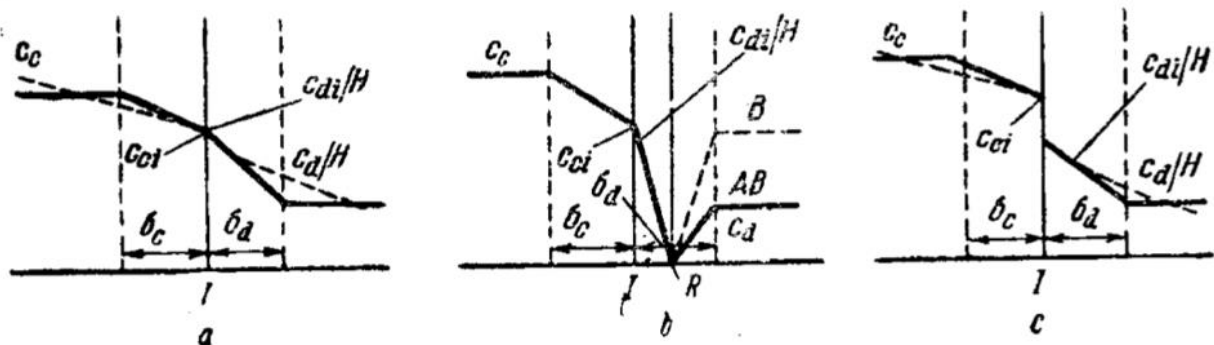
а – Равновесие на поверхности раздела; б – медленная гетерогенная реакция на поверхности раздела

Рисунок 8 – Диаграммы для определения движущей силы в процессах массопередачи

На рисунке 9 применительно к некоторой точке Е внутри экстрактора показаны составы растворенного вещества в виде функции расстояний от поверхности раздела. На представленных диаграммах сплошные линии нанесены в соответствии с теорией Уитмана, а пунктирные – с теорией турбулентного переноса (случаи а и с).

На основании теории Уитмана концентрация c_c сплошной фазы является постоянной в объеме фазы, но быстро падает по толщине неподвижной пленки до величины c_{ci} на поверхности раздела. Если первый постулат теории Уитмана (относительно неподвижных пленок у поверхности раздела) неправилен, тогда градиент концентрации распространяется на весь объем

двух фаз, как показано пунктиром на рисунке 9. Основной проблемой при расчете экстракционного оборудования является определение коэффициентов диффузии и массоотдачи.



а – Физическая экстракция; б – экстракция с последующей мгновенной необратимой реакцией на поверхности раздела; с – экстракция, сопровождаемая гетерогенной реакцией на поверхности раздела.

Рисунок 9 – Градиенты концентраций у поверхности раздела на основе теории Уитмана

Если неправилен второй постулат теории Уитмана о равновесии на поверхности раздела фаз, тогда должно учитываться добавочное сопротивление Уитмана [44].

Ряд ученых исследовали массопередачу меди в экстракционных системах в условиях диффузионной ячейки с перемешиванием и установили, что скорость экстракции меди наиболее высока в эмульсионном режиме, что говорит о преобладании пленочной кинетики. Внутридиффузная кинетика играет меньшую роль, если вязкость систем не велика. Если же вязкость значительна, то тогда будет затруднена коалесценция капель и в результате будет увеличиваться продолжительность разделения фаз [45].

Миллер и Скривен приняли во внимание наличие двойного электрического слоя (ДЭС) в межфазной области. Межфазное натяжение уменьшается вследствие электрического отталкивания адсорбированных ионов или ориентированных диполей. Дискретность распределения зарядов дает добавочный дестабилизирующий эффект, который наиболее ярко проявляется в системах с низким значением. Диффузная часть двойного электрического слоя вносит свой вклад в дестабилизацию поверхности, когда длина возмущающей волны больше толщины диффузного слоя, при сравнимых размерах поверхность остается спокойной [45].

Руккенштейн и Бербент показали, что, если массопередача сопровождается химической реакцией, то может возникнуть неустойчивость в обоих направлениях переноса, хотя без химической реакции система стабильна. Исследован перенос ряда органических кислот из органической фазы в щелочные водные растворы. Установлено, что в большинстве случаев

интенсивность поверхностной конвекции при наличии химической реакции возрастает, а движущая сила, необходимая для появления поверхностной конвекции, уменьшается. В некоторых случаях химическая реакция даже инициировала поверхностную конвекцию и лишь в одном случае было отмечено некоторое затухание поверхностной конвекции. Получены данные об уменьшении межфазной неустойчивости при увеличении концентрации щелочи в водном растворе, что не нашло достаточно обоснованного объяснения [45].

Выводы по разделу 1:

- несмотря на то, что медь экстрагируется многими органическими соединениями, в числе которых почти все классы экстрагентов, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах;
- основными экстрагентами меди из водных растворов являются катионообменные и хелатообразующие реагенты, применение которых требует корректировки pH водной фазы в ходе экстракции для достижения наилучших результатов по извлечению меди из водных растворов;
- для реэкстракции меди из экстрактов чаще всего применяют растворы неорганических кислот, причем режимы, вид кислоты и концентрация кислот во многом зависят от применяемого экстрагента и последующего за экстракцией вида передела;
- наиболее часто используют схемы «выщелачивание – экстракция – электролиз», так называемый процесс «SX-EW», при котором используется замкнутая схема водооборота и в результате получается качественный продукт – катодная медь или медный порошок;
- на процесс экстракции влияет огромное число технологических факторов, основные из которых – pH водной фазы, скорость перемешивания органических фаз и вид используемого экстрактора;
- поскольку экстракция относится к массообменным процессам, то при изучении кинетики экстракции необходимо учитывать свойства экстрагента и водной фазы, определить коэффициенты диффузии и массопередачи, а также установить лимитирующую процесс стадию – кинетическую (что бывает редко), внешнюю диффузию или внутреннюю диффузию;
- на кинетику экстракционных процессов, в том числе и на кинетику экстракции меди, могут оказывать влияние поверхностные свойства экстрагента и его способность к коалесценции после перемешивания;
- ввиду ограниченного количества промышленных экстрагентов поиск новых реагентов, которые можно применять для экстракции меди является важной практической задачей.

2 Исходные материалы и методы исследований

2.1 Исходные реактивы и материалы

Объектами исследований в рамках настоящей магистерской диссертации являлись модельные водные растворы с содержанием меди в пределах 1-5 г/л, экстрагент на основе алкилфенольной смолы “Яррезин Б”, реэкстрагент, в качестве которого использовали растворы серной кислоты, рафинаты и экстракты, полученные в ходе экстракционного извлечения меди.

Для приготовления модельных водных растворов, содержащие медь, растворяли соль – медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – в дистиллированной воде. Раствор слегка подкисляли до достижения pH около 4. Для подкисления использовали раствор серной кислоты концентрацией 2 моль/л. Подкисление раствора было необходимо для того, чтобы исключить гидролиз соли и выпадение при стоянии раствора гидроксида меди, что влекло бы за собой изменение концентрации меди в водной фазе. В этом случае приходилось бы постоянно производить анализ раствора на содержание в нем меди и выполнять его фильтрование.

Для приготовления раствора требуемой концентрации производили расчет навески пятиводного сульфата меди следующим образом:

– рассчитывали молярную массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 63,5 + 32 + 4 \cdot 16 + 5(2 \cdot 1 + 16) = 249,5 \text{ г/моль};$$

– для расчета аналитической навески медного купороса составляли пропорцию, исходя из требуемой концентрации меди в получаемом растворе. Например, для получения 1 литра раствора с содержанием в нем меди 2 г/л требуется:

$$\begin{array}{l} \text{в } 249,5 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 63,5 \text{ г Cu;} \\ \text{в } X \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ г Cu,} \end{array}$$

$$X = 249,5 \cdot 2 / 63,5 = 7,8583 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

В качестве основного реагента для приготовления жидкого экстрагента, который использовали для извлечения меди из модельных растворов методом экстракции, использовали хелатообразующую алкилфенольную смолу марки «Яррезин Б» (ЯРБ), которая производится методом поликонденсации п-третбутилфенола с формальдегидом в присутствии аммиачного катализатора в Российской Федерации в г. Нижний Новгород. Смола представляет собой вещество желтого цвета, хорошо растворяется во многих органических растворителях, практически нерастворима в воде. Молекулярная масса смолы может колебаться в пределах от 460 до 526 г/моль. В работе использовалась смола с молекулярной массой 460 г/моль. В составе

смолы «Яррезин Б» содержится до 1,5 масс. % азота. Яррезин Б имеет структурную формулу, представленную на рисунке 10.

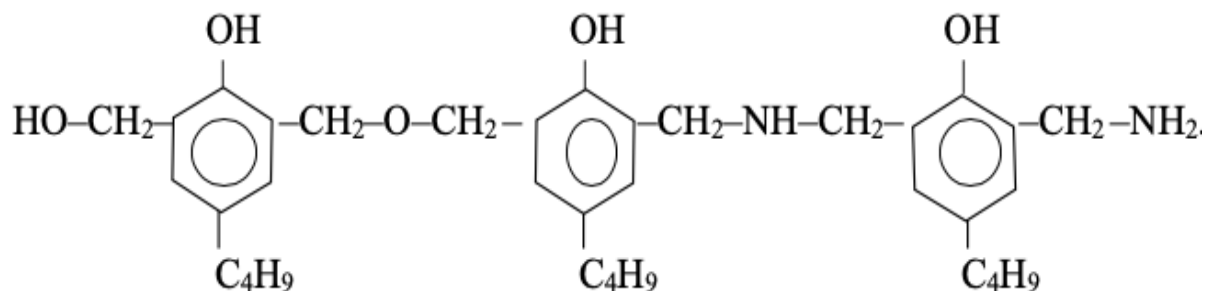


Рисунок 10 – Структурная формула алкилфенольной смолы «Яррезин Б»

Как следует из приведенной формулы, в составе смолы присутствуют активные функциональные (фенольные) и координационные (аминные) группы, поэтому смола может выступать как жидкий экстрагент после ее растворения в органических растворителях. В этом случае фенольные группы могут обменивать протон водорода на катион меди, а аминные группы в виду неполной реализации координационно числа азота – вызывать образование хелатных комплексов с медью или другими металлами. Именно это и предстояло выяснить в ходе исследований.

Для растворения смолы в органическом растворителе, в качестве которого был выбран очищенный авиационный керосин, производили ее измельчение в керамической ступке до однородного состояния. Затем рассчитывали аналитическую навеску, необходимую для приготовления раствора с определенной концентрацией смолы. Например, для приготовления 1 литра 0,25 моль/л раствора Яррезина Б в керосине требуется:

460 г смолы соответствует 1 моль/л смолы Яррезин Б в керосине;

X г смолы соответствует 0,25 моль/л смолы Яррезин Б в керосине;

$$X = 0,25 \cdot 460 / 1 = 115,0 \text{ г смолы.}$$

В качестве реэкстрагентов использовали дистиллированную воду и растворы серной кислоты с содержанием в них 0,1-1,0 моль/л H_2SO_4 .

Для выполнения анализа растворов на содержание в них меди использовали следующие реактивы:

- раствор 0,1 г-экв./л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- кристаллический KI;
- коллоидный 1 % раствор крахмала;
- дистиллированную воду.

Во время проведения экспериментов по экстракции меди использовалось следующее лабораторное оборудование:

- мерный стакан;

- мерная колба;
- коническая колба;
- мерная пипетка для отбора проб;
- делительная воронка;
- лабораторный штатив;
- карманный калиброванный рН метр;
- коническая воронка;
- стеклянная палочка;
- магнитная мешалка;
- титратор;
- бумажные фильтры;
- индикаторная рН-бумага.

2.2 Методы исследований и анализа

Процессы жидкостной экстракции и реэкстракции меди проводили в мерных стаканах, содержимое которых затем переводили в делительные воронки для разделения фаз. Перемешивание жидких органической и водной фаз осуществляли с помощью магнитной мешалки при скорости перемешивания от 100 до 500 об./мин в течение заданной продолжительности опытов. Продолжительность каждого процесса измеряли с помощью лабораторного секундомера [46]. Температуру в опытах поддерживали равной комнатной температуре. Контролировали ее с помощью спиртового термометра.

При разделении органической и водной фаз после экстракции и реэкстракции водную фазу фильтровали с помощью малозольного бумажного фильтра средней плотности.

Величину рН модельного водного раствора до, в процессе и после экстракции определяли с помощью калиброванного карманного рН-метра с универсальным электродом и индикаторной бумаги для рН-метрии.

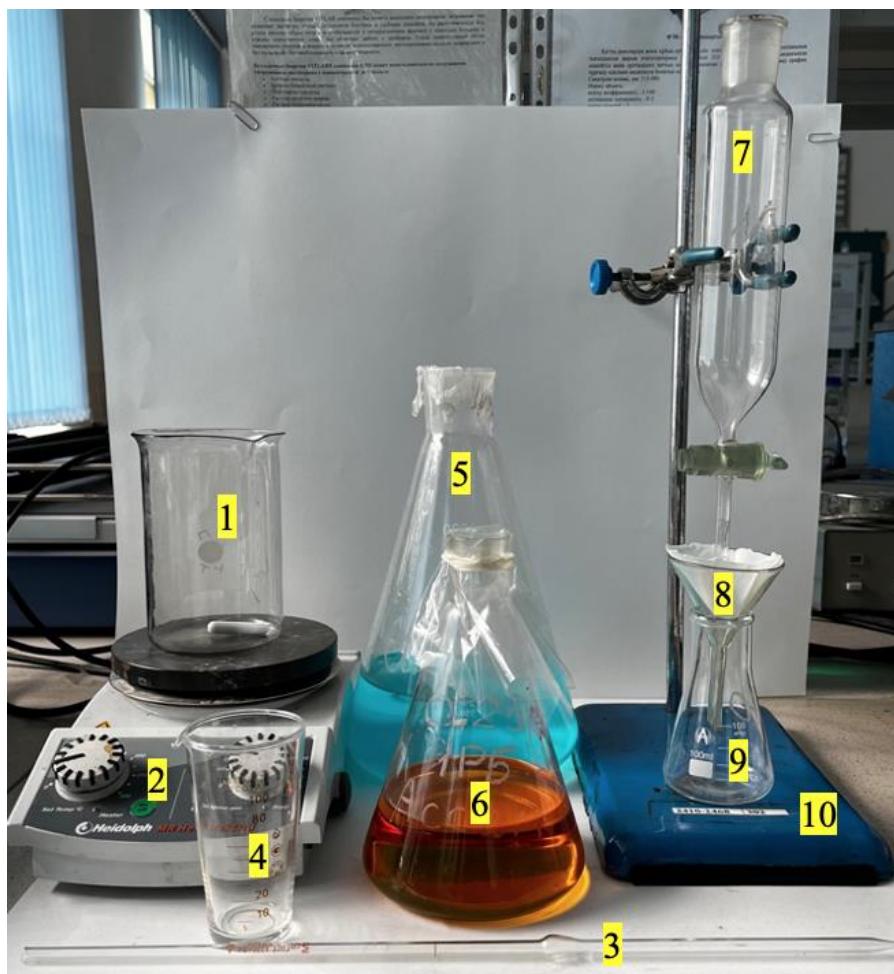
Анализ водных растворов (исходного, рафината и реэкстракта) на содержание в них меди проводили методом объемного йодометрического титрования тиосульфатом натрия. Анализ основан на окислении йода ионами двухвалентной меди и дальнейшего титрования выделившегося йода с помощью тиосульфата натрия в присутствии коллоидного крахмала, используемого в качестве индикатора на элементный йод. Титрование производили с помощью лабораторного титратора.

В работе также использовали следующие методы физико-химических исследований:

- УФ-спектроскопический метод для выявления функциональных групп экстрагента и изменений его после проведения экстракции;

– метод сдвига равновесия для определения сольватного числа при изучении механизма экстракции.

Для проведения экстракции меди собирали установку, представленную на рисунке 11.



1 – Мерный стакан, 2 – магнитная мешалка, 3 – пипетка Мора для отбора проб, 6 – мерный стакан, 5 – раствор CuSO_4 , 6 – экстрагент на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б», 7 – делительная воронка, 8 – коническая воронка, 9 – коническая колба, 10 – лабораторный штатив

Рисунок 11 – Лабораторная установка для проведения исследований по экстракции меди экстрагентом на основе смолы «Яррезин Б»

2.3 Обработка данных по экстракции-реэкстракции меди

Основной количественной характеристикой экстракции является коэффициент распределения – α , который определяется, как отношение общих (аналитических) концентраций элемента в органической и водной фазах при установлении равновесия [7, 8, 25]:

$$\alpha = \frac{\sum C_{(\text{орг})}}{\sum C_{(\text{вод})}} = \frac{C_{1(\text{орг})} + C_{2(\text{орг})} + C_{3(\text{орг})} + \dots + C_{i(\text{орг})}}{C_{1(\text{вод})} + C_{2(\text{вод})} + C_{3(\text{вод})} + \dots + C_{i(\text{вод})}}, \quad (6)$$

где $C_1, C_2, \dots, C_i$ – концентрация элемента в различных его химических формах в равновесных органической и водной фазах.

В частном случае, когда в органической и водной фазах соединение экстрагируемого элемента имеет одинаковый состав, выражение упрощается:

$$\alpha = \alpha_d = C_{(\text{орг})}/C_{(\text{вод})}. \quad (7)$$

Степень извлечения E характеризует процент извлечения металла в органическую фазу от его содержания в обеих фазах.

При одинаковых объемах водной и органической фаз:

$$E = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{вод}}} = \frac{(C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}) \cdot 100}{(C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}) + 1} = \frac{\alpha \cdot 100}{(\alpha + 1)}. \quad (8)$$

При разных объемах водной $V_{\text{вод}}$ и органической $V_{\text{орг}}$ фаз:

$$E = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{вод}} \cdot V_{\text{вод}}} = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{вод}} V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}} = \frac{100\alpha}{\alpha + V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}}. \quad (9)$$

Выводы по разделу 2:

- выбраны исходные вещества, реактивы и материалы, в числе которых реактивы для анализа растворов на содержание в них меди, для приготовления модельных медьсодержащих водных растворов и реагенты для приготовления жидкого экстрагента;
- определены методики выполнения экспериментальных работ и проведения физико-химических исследований;
- запланировано изучение влияния технологических факторов на процессы экстракции меди экстрагентов на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б»;
- выбранная алкилфенольная смола «Яррезин Б» может быть использована для приготовления жидкого экстрагента путем ее растворения в керосине для исследований экстракционного извлечения меди;
- выбор алкилфенольной смолы «Яррезин Б» в качестве основного реагента для приготовления экстрагента продиктован ее структурой и наличием функциональных групп.

3 Экспериментальная часть

Предварительными исследованиями было установлено, что скорость перемешивания в ходе экстракции не должна превышать 400 об./мин, так как при превышении этого порога образуются стойкие эмульсии и разделение равновесных органической и водной фаз значительно ухудшается. Поэтому приняли решение о поддержании скорости перемешивания в ходе процессов экстракции и реэкстракции меди равной 350 об./мин.

3.1 Влияние pH водной фазы и концентрации меди в модельном водном растворе на экстракционное извлечение меди и мод водных растворов экстрагентом на основе Яррезин Б

Эксперименты проводили в следующих условиях:

- соотношение органической и водной фаз – 1:1;
- длительность каждого опыта при экстракции – 10 минут;
- скорость перемешивания фаз – 350 об./мин;
- исходная концентрация меди в модельном медьсодержащем водном растворе – около 4,6 г/л;
- pH исходного водного раствора варьировали в пределах от 3 до 9;
- регулирование pH раствора осуществляли путем добавления раствора гидроксида натрия концентрацией 1,0 моль/л.

В ходе проведения экстракции было отмечено, что при pH более 4,5 в экстракционной системе появляется взвесь гидроксида меди, наличие которой сохраняется в течение всего процесса экстракции. Поэтому фильтрование рафината не осуществляли, а отбор проб водной фазы для анализа на содержание в них меди производили при встряхивании содержимого приемника рафината.

В ходе исследований получили результаты, которые отражены в таблице 1 и на рисунках 12 и 13 [46].

Таблица 1 – Зависимость извлечения меди и ее коэффициента распределения (D) от pH исходной водной фазы при экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б»

pH _{исх}	pH _{раф}	C _{Cu раф.} г/л	C _{Cu орг.} г/л	D	E, %
2,98	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
5,04	4,88	2,73	1,84	0,67	40,27
7,09	5,79	2,35	2,22	0,94	48,58
9,01	6,33	1,91	2,66	1,39	58,21

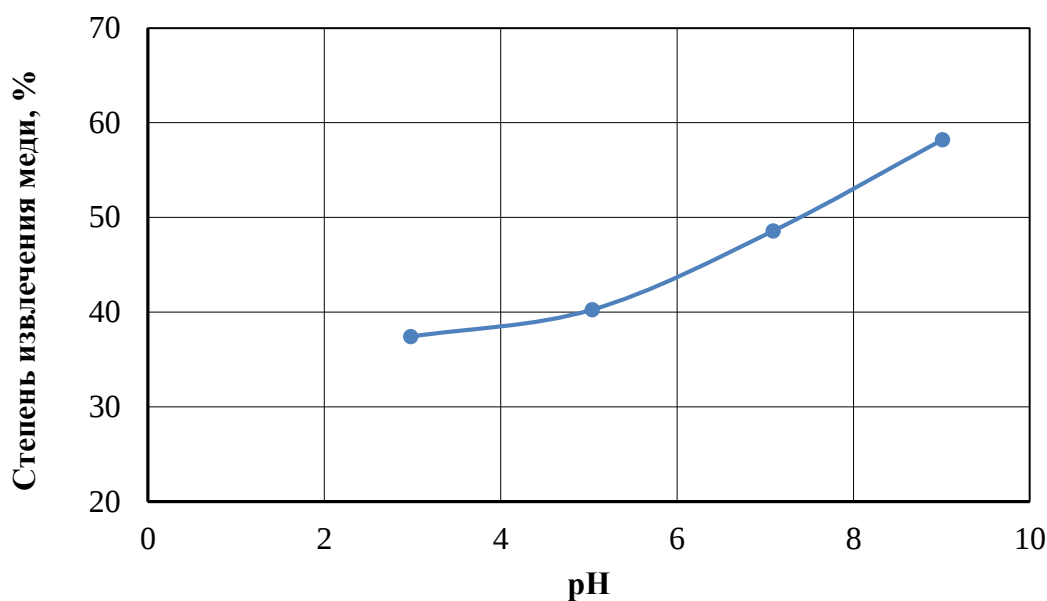


Рисунок 12 – Зависимость извлечения меди от pH исходной водной фазы при экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б

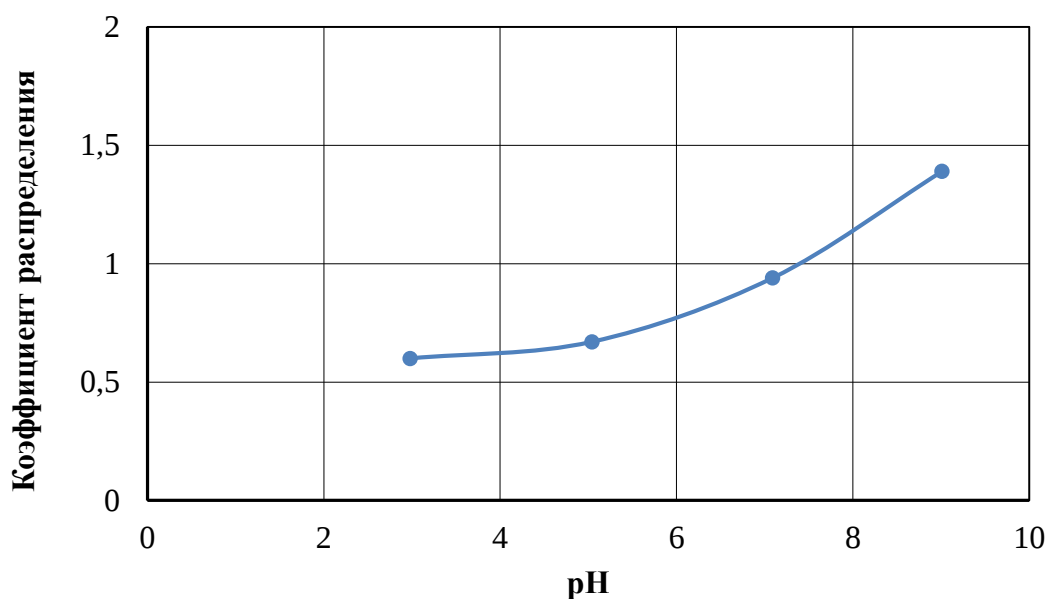


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента распределения от pH исходной водной фазы при экстракции меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б

Как видно из рисунков 12 и 13, зависимости очень похожи между собой, степень извлечения в органическую фазу и коэффициент распределения меди растут во всем исследуемом интервале pH.

Было отмечено, что при pH более 8 резко ухудшается разделение фаз, что может вызвать механические потери экстрагента и снизить эффективность экстракции. Поэтому для исследований в дальнейшем приняли проводить экстракцию при pH = 6,5.

Как известно, ионы меди более устойчивы в аммиачных растворах, так как медь образует с гидроксидом аммония комплексные соединения. Поэтому было изучено поведение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б из растворов, содержащих ионы аммония, что обеспечивалось добавкой в раствор сульфата аммония и гидроксида аммония.

Экстракцию меди проводили при pH 5-8,2 из водного раствора, в котором содержалось около 3,0 г/л Cu и 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. pH раствора регулировали добавкой 1,0 моль/л гидроксида аммония. В ходе исследований получили результаты, которые отражены в таблице 2 и на рисунке 14.

Таблица 2 – Влияние pH исходной водной фазы на коэффициент распределения меди при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б в присутствии ионов аммония

pH _{равн}	C _{Cu раф.} , г/л	C _{Cu орг.} , г/л	D
5,00	0,41	2,56	6,24
5,08	0,076	2,89	38,03
5,69	0,017	2,95	173,53
6,00	0,010	2,96	308,33
6,40	0,008	2,96	344,19
7,01	0,013	2,96	227,69
7,55	0,128	2,84	22,19
8,21	0,07	2,90	41,43

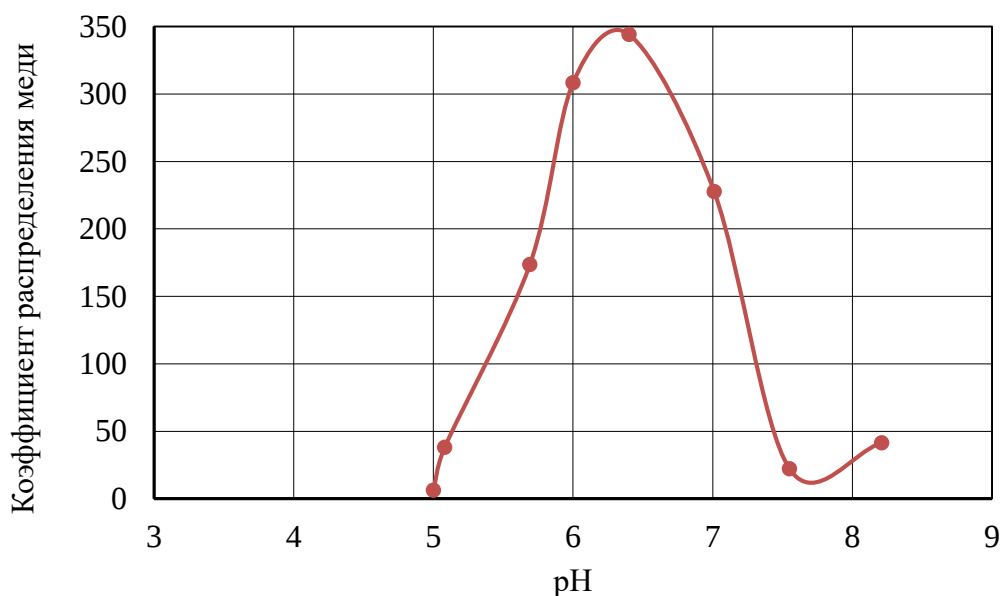


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента распределения меди при ее экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б в присутствии ионов аммония

Как видно из полученных экспериментальных данных, коэффициент распределения меди в присутствии ионов аммония максимален при рН около 6,4. Следовательно, экстракция меди экстрагентом на основе Яррезина Б более эффективна в присутствии ионов аммония.

Влияние концентрации меди в исходном растворе на степень извлечения меди в органическую фазу представлено в таблице 3. Экстракцию проводили в следующих условиях:

- соотношение органической и водной фаз – 1:1;
- длительность каждого опыта при экстракции – 10 минут;
- скорость перемешивания фаз – 350 об./мин;
- исходная концентрация меди в модельном медьсодержащем водном растворе – 2,22 и 4,57 г/л;
- рН исходного водного раствора около 4;
- регулирование рН раствора осуществляли путем добавления раствора гидроксида натрия концентрацией 1,0 моль/л [46].

Таблица 3 – Влияние концентрации меди в исходном растворе на ее извлечение при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б

$C_{Cu \text{ исх.}}, \text{г/л}$	$pH_{\text{раф}}$	$C_{Cu \text{ раф.}}, \text{г/л}$	$C_{Cu \text{ орг.}}, \text{г/л}$	D	E, %
2,22	4,01	0,81	1,41	1,74	63,60
4,57	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42

Следует отметить, что при добавлении в состав экстрагента высших спиртов фракций C_4 - C_9 до 15 об. % значительно улучшается устойчивость экстрагента к образованию эмульсий и уменьшается продолжительность разделения фаз. В то же время изменения степени извлечения меди в органическую фазу замечено не было [46].

3.2 Влияние продолжительности контакта фаз на извлечение меди при экстракции из водных растворов экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б

Эксперименты проводили в следующих условиях:

- соотношение органической и водной фаз – 1:1;
- длительность при экстракции варьировали в интервале 10-60 минут;
- скорость перемешивания фаз – 350 об./мин;
- исходная концентрация меди в модельном медьсодержащем водном растворе – 3,50 г/л;
- рН исходного водного раствора составляла 5,6.

Полученные в ходе экстракции опытные данные отражены в таблице 4 и на рисунках 15 и 16.

Таблица 4 – Влияние продолжительности экстракции на процесс экстракции меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б

Продолжительность, мин	pH _{равн.}	C _{Cu} в раф., г/л	E, %	D	Продолжительность разделения фаз, мин
10	5,40	2,52	28,0	0,39	5
20	5,22	1,06	69,7	2,30	7
30	5,06	0,18	94,8	18,44	10
40	5,06	0,27	92,4	11,96	17
60	5,06	0,45	87,0	6,78	57

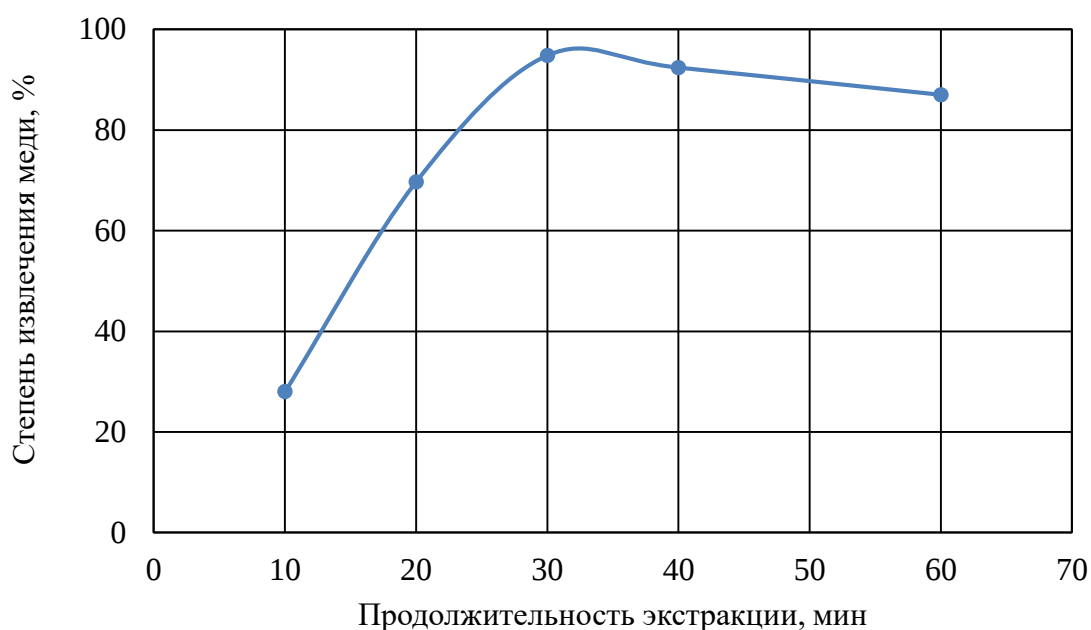


Рисунок 15 – Зависимость извлечения меди при экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б

Таким образом, максимальное извлечение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б достигается при длительности процесса 30 мин, что подтверждается и зависимостью коэффициента распределения меди от продолжительности. При длительности процесса экстракции более 30 мин происходит некоторое снижение извлечения меди, что может быть связано с образованием эмульсий и ростом времени разделения органической и водной фаз. Поэтому в дальнейшем проводили экстракцию в течение 30 мин.

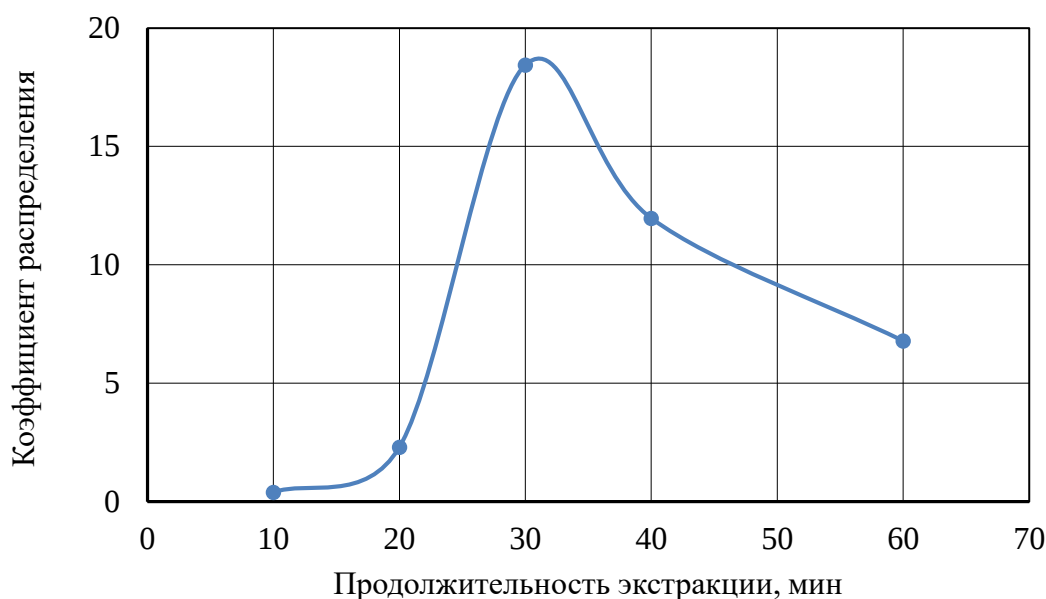


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента распределения меди при экстракции экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б

3.3 Экстракция меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б и метилтриалкиламмоний гидроксида (ТАМАГ)

На основании сведений из литературных источников известно [47], что добавление аминов к катионообменным экстрагентам может способствовать возникновению синергетического эффекта с ростом извлечения металлов в органическую фазу. Кроме того, добавка аминов способствует снижению кислотности водной фазы ввиду того, что они экстрагируют кислоту. При этом не происходит гидролиза соединений металлов. Одним из таких аминных соединений, способных к возникновению подобного эффекта, является четвертичное аммониевое основание метилтриалкиламмоний гидроксид (ТАМАГ).

Эксперименты проводили в следующих условиях:

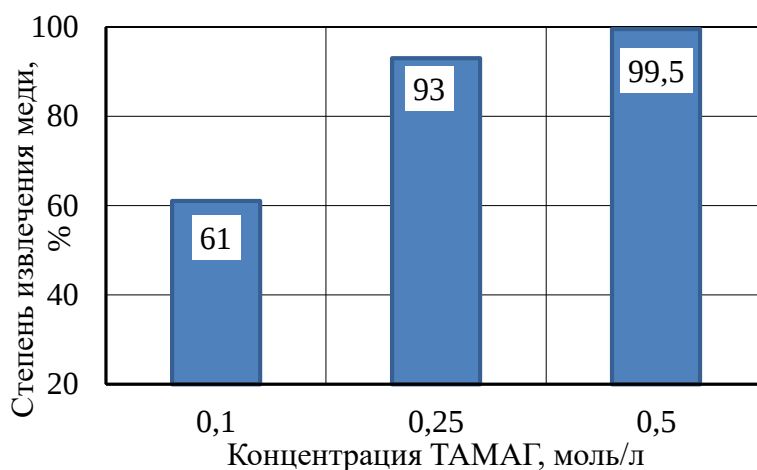
- соотношение органической и водной фаз – 1:1;
- концентрацию ТАМАГ в составе экстрагента при экстракции меди варьировали в интервале 0,1-0,5 моль/л;
- скорость перемешивания фаз – 350 об./мин;
- исходная концентрация меди в модельном медьсодержащем водном растворе – 2,09 г/л;
- рН исходного водного раствора составляла 5,25.

Результаты исследований показаны в таблице 5 и на рисунке 17, из которых видно, что добавка ТАМАГ благоприятно сказывается на процессе экстракционного извлечения меди в органическую фазу, причем высокое

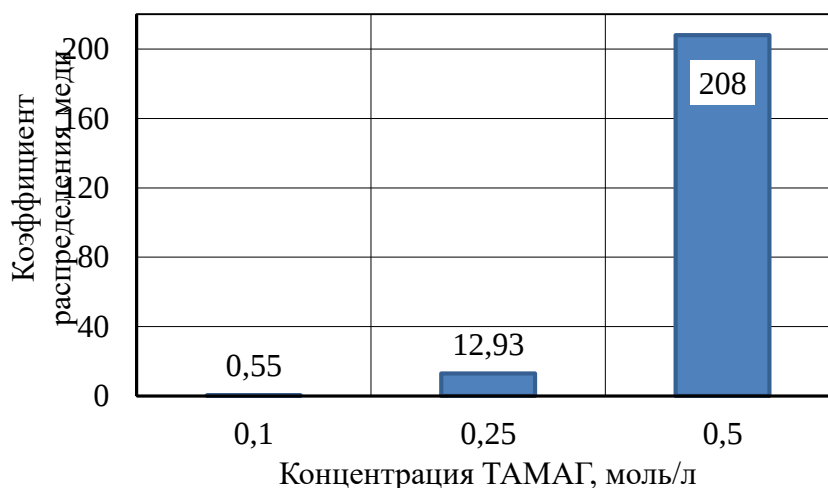
извлечение меди достигается уже в слабокислой области рН, что близко к условиям получения продуктивных растворов.

Таблица 5 – Зависимость экстракционных показателей в ходе экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б от добавки в экстракционную смесь ТАМАГ

Концентрация ТАМАГ, моль/л	рН _{равн}	С _{Сu раф.} ,г/л	С _{Сu орг.} ,г/л	D	E, %
0,1	4,12	0,82	1,27	0,55	61,0
0,25	4,39	0,15	1,94	12,93	93,0
0,5	4,87	0,01	2,08	208,0	99,5



а

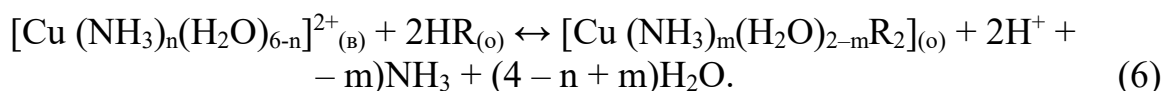


б

Рисунок 18 – Зависимость степени извлечения (а) и коэффициента распределения (б) меди от добавки в экстракционную смесь ТАМАГ

3.4 Выявление механизма экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б

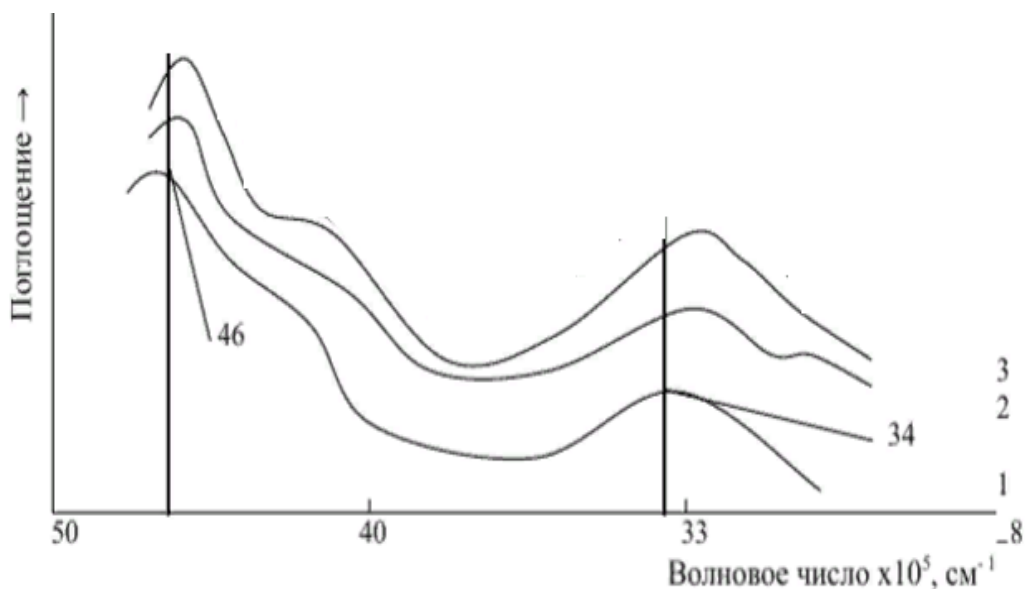
Экстракция аммиачных комплексов меди хелатообразующими экстрагентами из аммиачных сред может протекать согласно реакции [48]:



Для определения состава экстрагируемых комплексов металлов были использованы методы электронной спектроскопии и метод сдвига равновесия

Известно, что спектр бензола имеет полосы поглощения при $39 \cdot 10^5$, большим волновым числам [50]. Алкильные заместители смещают максимумы в сторону меньших волновых чисел, но не меняют в заметной степени интенсивности поглощения. Соединения фенольного типа в ультрафиолетовой области дают характеристические полосы бензольного поглощения с высокой молекулярной экстинкцией.

В спектре исходного экстрагента (спектр 1 на рисунке 18) обнаружены две полосы бензольного поглощения в области волновых чисел $(28 \div 50) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$: более интенсивная при $46 \cdot 10^5$ и слабая при $34 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.



1— Исходный экстрагент; 2, 3 — экстракты меди при концентрациях сульфата аммония 50 и 200 г/л

Рисунок 18 — УФ-спектры экстрагента и экстрактов меди

При образовании комплексов меди с экстрагентом на основе смолы Яррезин Б

наблюдается смещение обеих полос в сторону меньших волновых чисел (спектры 2, 3 на рисунке 18), что говорит об образовании фенолятных структур. Полученные результаты, согласующиеся с литературными данными гидроксильной группы реагента. Увеличивающийся сдвиг максимумов поглощения экстрактов, полученных при росте концентрации ионов аммония в экстракционной системе, в область меньших волновых чисел, говорит о присутствии не только комплекса меди с экстрагентом, но и о возможности взаимодействия экстрагента с аммиаком [50, 51].

Для определения сольватного числа (соотношения C_{Cu} :реагент в экстрагируемых комплексах) использовали метод сдвига равновесия, согласно которому из зависимости $\lg D_{Cu} - \lg C_{HR o}$ (таблица 6, рисунок 19,) определяется тангенс угла наклона, равный сольватному числу.

Таблица 6 – Расчеты для определения сольватного числа в экстрагируемых комплексах меди

, МОЛЬ/Л	C_{Cu} раф, Г/Л	C_{Cu} орг, Г/Л	C_{CuRno} , МОЛЬ/Л	C_{Cu}	C_{Cu}	E_{Cu} , %	C_{HRo} , МОЛЬ/Л	$\lg C_{HR o}$
$C_{Cu\text{ исх}} = 0,0690$ Г/Л; pH = 6,5, $C_{(NH_4)_2SO_4} = 50$ Г/Л								
$C_{Cu\text{ исх}} = 0,0742$ Г/Л; pH = 6,5, $C_{(NH_4)_2SO_4} = 200$ Г/Л								

Равновесную концентрацию свободного экстрагента рассчитывали по уравнению [52]:

$$C_{HR o} = C_{HR} - q \cdot C_{MRn o}, \quad (7)$$

где C_{HR} – исходная концентрация экстрагента, моль/л;

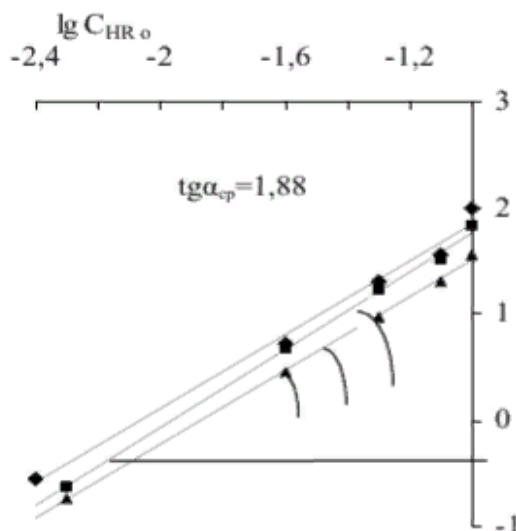
$C_{MRn o}$ – концентрация комплекса в органической фазе, моль/л;

q – предполагаемое сольватное число ($q = 2$).

Сольватное число в экстрагируемых комплексах меди при извлечении в

и
з
у
ч
а
е
м

Постоянство сольватного числа при разных условиях проведения экстракции свидетельствует о прочности образуемого комплекса.

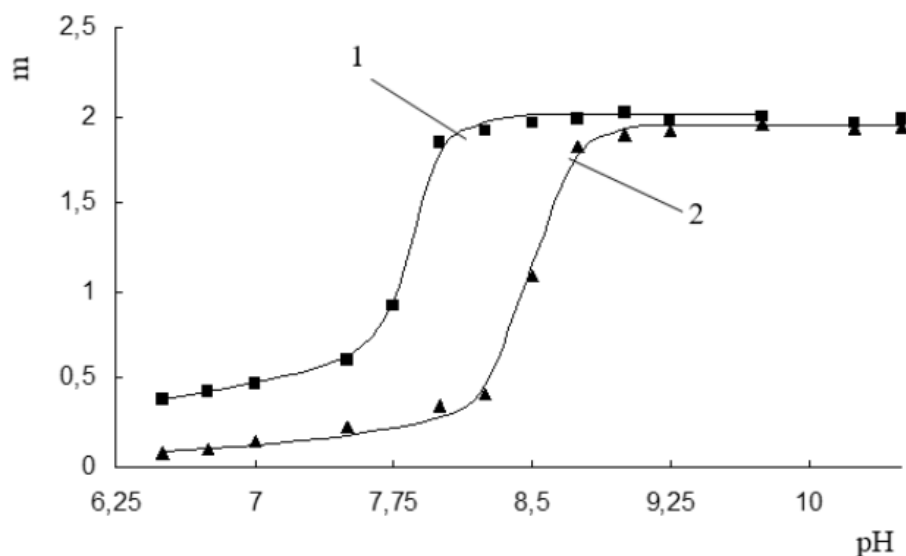


- 1 – pH исходного раствора $\sim 6,5$, концентрация сульфата аммония – 50 г/л;
 2 – pH исходного раствора $\sim 6,5$, концентрация сульфата аммония – 200 г/л

Рисунок 19 – Зависимость $\lg D_M - \lg C_{HR o}$ при экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б из растворов, содержащих ионы аммония

В комплексообразовании в процессе экстракции металлов водных растворов, содержащих ионы аммония, могут участвовать молекулы воды и аммиака. Для определения соотношения $NH_3:Cu$ анализировали исходный раствор и равновесные водные фазы при различных значениях pH среды на содержание в них аммиака. На основании изменения количеств NH_3 в водной фазе до и после экстракции рассчитывали соотношение $NH_3:Cu$. Результаты исследований (рисунок 20) показали, что с ростом сульфата аммония происходит увеличение соотношения $NH_3:Cu$ от 0 до 2. Данные титрования фазе образуются соединения меди с экстрагентом, содержащие в одной молекуле хелатного комплекса до 2 молекул аммиака.

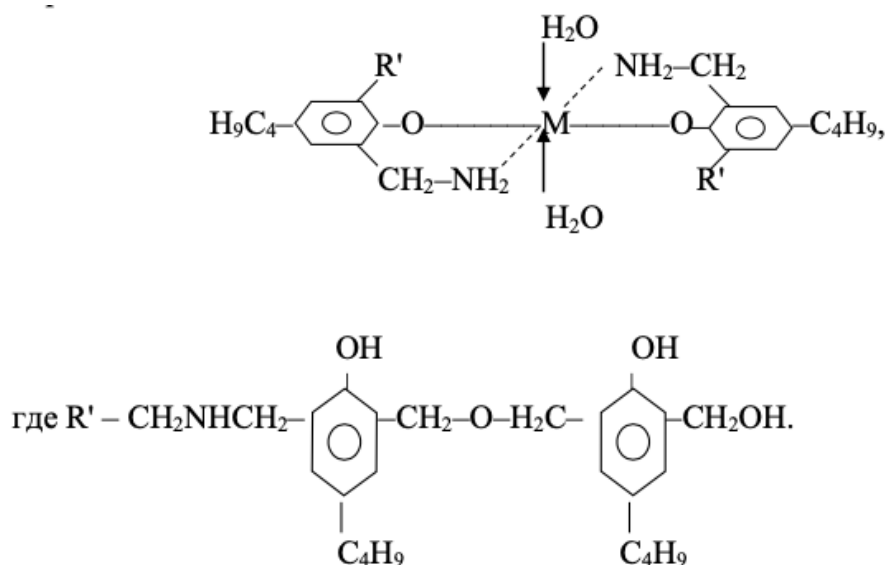
На основании экспериментальных и литературных данных [48, 53] по экстракции меди катионообменными и хелатообразующими экстрагентами, можно сделать вывод, что экстракция этих металлов экстрагентом на основе смолы Яррезин Б происходит в результате обмена двух протонов гидроксильных групп молекул реагента на извлекаемый металл. При этом во взаимодействии участвуют 2 молекулы экстрагента, причем от каждой из них отщепляется по одному протону одной из гидроксильных групп. Кроме того, медь координируется донорными атомами азота.



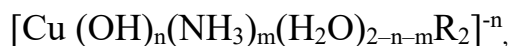
1 – концентрация сульфата аммония – 200 г/л;
 2 – концентрация сульфата аммония – 50 г/л

Рисунок 20 – Зависимость соотношения NH_3 : Cu в органической фазе (m) от $\text{pH}_{\text{равн}}$ при экстракции меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б

Таким образом, в полученном в органической фазе комплексе 4 координационных позиции металла реализуются за счет связей с двумя молекулами экстрагента. Для достижения координационного числа «6» в полученном комплексе медь может быть связана с двумя молекулами воды, аммиака или двумя анионами $(\text{OH})^-$. Структура экстрагируемых комплексов меди на примере связанной с металлом водой выглядит следующим образом:

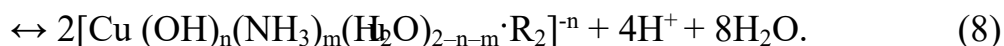


В общей форме состав экстрагируемых соединений меди при экстракции из щелочных и аммиачно-щелочных растворов выглядит:



а суммарное уравнение экстракции меди с учетом возможных гидрокомплексов меди экстрагентом на основе смолы Яррезин Б можно представить в виде:

С



Из уравнения (8) следует вывод, что, механизм экстракции меди во многом определяется состоянием ее в водной фазе.

3.5 Реэкстракция меди из экстрактов раствором серной кислоты

Реэкстракцию меди проводили раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л в одну ступень при соотношении органической и водной фаз, равного 1:1. Продолжительность реэкстракции меди составляла 10 минут. Для исследований были взяты 2 экстракта:

- экстракт 1 получен при регулировании pH водной фазы с помощью раствора гидроксида аммония в присутствии 200 г/л сульфата аммония;
- экстракт 2 получен при регулировании pH водной фазы с помощью раствора гидроксида натрия.

Содержание меди в экстрактах было равно 2,42 и 2,66 г/л соответственно, pH водной фазы в обоих случаях был близок к 6,5.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 7 [46].

Таблица 7 – Реэкстракция меди из полученных экстрактов

Экстракт	C _{Сu} экстракт., Г/Л	C _{Сu} реэкст., Г/Л	C _{Сu} орг. кон. Г/Л	Е, %
1	2,42	2,40	0,02	99,17
2	2,66	2,48	0,18	93,24
Примечания: 1 – экстракт, полученный при pH = 6,40 при экстракции меди из растворов при корректировке pH гидроксидом аммония; 2 – экстракт, полученный при pH = 6,73 при экстракции меди из растворов при корректировке pH гидроксидом натрия				

Полученные данные по реэкстракции меди из экстрактов позволяют утверждать, что раствор серной кислоты пригоден для использования в качестве реэкстрагента.

3.6 Математическое моделирование процесса экстракции меди экстрагентом на основе Яррезин Б

Математическое моделирование процесса экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б проводили с использованием метода трехфакторного эксперимента, варьируемыми технологическими факторами при этом были:

- pH исходной водной фазы (x_1);
- концентрация меди в исходном растворе, г/л (x_2);
- продолжительность экстракции, мин (x_3).

К постоянным значениям технологических факторов отнесены:

- скорость перемешивания во время экстракции (350 об./мин);
- концентрация алкилфенольной смолы Яррезин Б в керосине (0,25 моль/л);
- концентрация сульфата аммония в водном растворе (200 г/л).

На основании проведенных исследований по экстракции меди приняты граничные условия реализации экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б приняты соответствующие граничные условия (в таблица 8).

Таблица 8 – Граничные условия экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония

Уровень варьирования переменных	Наименование переменных		
	X_1	X_2	X_3
	pH исходного медьсодержащего раствора	содержание меди в исходном водном растворе, г/л	длительность экстракции, мин
Уровень 1	3	1	10
Уровень 2	7	5	60

Алгоритм расчета математической модели приведен в Приложении А. В алгоритме приведены формулы и порядок расчета [54, 55]: количества необходимых опытов, свободного члена и коэффициентов уравнения регрессии, дисперсии воспроизводимости, дисперсии единичных измерений, остаточной дисперсии, величин критериев Стьюдента и Фишера и методы проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии и адекватности построенной модели.

Для 2 уровней и 3 факторов необходимое число опытов по экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония составляет $N = 8$. Матрица планирования для постановки экспериментов в количестве 8 опытов приведена в таблице 9. Уравнение регрессии, записанное в соответствии с матрицей планирования, имеет вид

многочлена, в который входят свободный член, варьируемые переменные и коэффициенты уравнения регрессии:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (9)$$

где $\bar{Y}_0$ – свободный член уравнения регрессии;

b_i – коэффициенты уравнения регрессии.

Таблица 9 – Матрица планирования эксперимента

Опыт	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
1	+	+	+	+	+	+	+
2	–	+	+	–	–	+	–
3	+	–	+	–	+	–	–
4	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	–	–	+	+
6	–	+	–	–	+	–	+
7	–	–	+	+	–	–	+
8	–	–	–	+	+	+	–

После проведения экспериментов согласно матрице планирования полученные в соответствии с планом эксперимента (таблица 13) данные по экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Экспериментальные данные по экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония

Опыт	Y ₁	Y ₂	$\bar{Y}$
1	58,8	53,9	53,85
2	36,4	36,3	36,35
3	63,8	63,7	63,75
4	74,6	74,4	74,50
5	99,9	99,8	99,85
6	50,2	50,4	50,3
7	49,1	49,4	49,25
8	63,3	63,6	63,45
			$\bar{Y}_0 = 61,45$

Рассчитанные согласно алгоритму (Приложение А) коэффициенты регрессии и величины единичных дисперсий опытов отражены в таблице 11.

Таблица 11 – Коэффициенты регрессии и единичные дисперсии по экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония

Коэффициент регрессии	Значение	Единичная дисперсия	Значение
b_1	92,6	S_1^2	0,005
b_2	-61,3	S_2^2	0,005
b_3	-84,9	S_3^2	0,005
b_{12}	-9,2	S_4^2	0,02
b_{13}	-28,6	S_5^2	0,005
b_{23}	15,7	S_6^2	0,02
b_{123}	15,2	S_7^2	0,045
		S_8^2	0,045

Таким образом, полное уравнение регрессии экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония имеет вид:

$$Y = 61,45 + 92,6x_1 - 61,3x_2 - 84,9x_3 - 9,2x_1x_2 - 28,6x_1x_3 + 15,7x_2x_3 + 15,2x_1x_2x_3. \quad (10)$$

Рассчитаны дисперсии воспроизводимости и коэффициентов регрессии: $S_{\text{воспр}} = 0,1369$; $S_{bj} = 0,0484$.

Значения критериев Стьюдента для каждого коэффициента регрессии приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты и величины критериев Стьюдента для каждого коэффициента уравнения регрессии

Критерии Стьюдента для каждого коэффициента	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
	676,40 6	447,77 2	620,16 1	67,202	208,91 2	114,68 2	111,03 0

Справочное табличное значение критерия Стьюдента $t_{\text{кр.табл.}} = 2,12$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы f [54, 55]. С этим значением сравниваем критерии Стьюдента для каждого коэффициента регрессии и определяем их значимость: коэффициент регрессии значим, если $t_i > t_{\text{кр.табл.}}$. При сравнении полученных величин оказалось, что все коэффициенты уравнения регрессии значимы, поэтому $L = 7$.

Остаточная дисперсия при $L = 7$ равна $S_{\text{ост}}^2 = 1,7385$, а дисперсионное значение критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = 1,7385 / 0,3745 = 4,65. \quad (18)$$

Табличное значение критерия Фишера при $f_2 = 8$ и $f_1 = 1$ $F_{\text{табл}} = 5,32$. Математическая модель, отвечающая экстракции меди экстрагентом на основе алкифенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония адекватна эксперименту, так как выполняется условие:

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}, \quad 4,65 < 5,32. \quad (19)$$

Выводы по разделу 3:

– при pH более 8 резко ухудшается разделение фаз, что может вызвать механические потери экстрагента и снизить эффективность экстракции. коэффициент распределения меди в присутствии ионов аммония максимален при pH около 6,4. Следовательно, экстракция меди экстрагентом на основе Яррезина Б более эффективна в присутствии ионов аммония;

– максимальное извлечение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б достигается при длительности процесса 30 мин, что подтверждается и зависимостью коэффициента распределения меди от продолжительности;

– добавка ТАМАГ благоприятно сказывается на процессе экстракционного извлечения меди в органическую фазу, причем высокое извлечение меди достигается уже в слабокислой области pH, что близко к условиям получения продуктивных растворов;

– сольватное число в экстрагируемых комплексах меди при извлечении

и

з – с ростом сульфата аммония происходит увеличение соотношения что при экстракции в органической фазе образуются соединения меди с экстрагентом, содержащие в одной молекуле хелатного комплекса до 2 молекул аммиака;

е

м – в полученном в органической фазе комплексе 4 координационных позиции металла реализуются за счет связей с двумя молекулами экстрагента. Для достижения координационного числа «6» в полученном комплексе медь может быть связана с двумя молекулами воды, аммиака или двумя анионами $(\text{OH})^-$;

с – полученные данные по реэкстракции меди позволяют утверждать, что раствор серной кислоты пригоден для использования в качестве реэкстрагента;

в – математическая модель, отвечающая экстракции меди экстрагентом на основе алкифенольной смолы Яррезин Б в присутствии сульфата аммония адекватна эксперименту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

я

х

р

а

в

н

В работе с успехом достигнута цель, которой являлось изучение процесса экстракции меди с использованием в качестве экстрагента раствор алкилфенольной смолы марки «Яррезин Б» в керосине. В соответствие с поставленной целью были решены поставленные в работе задачи, которые завершились следующими выводами:

а) по критическому анализу литературных источников:

1) несмотря на то, что медь экстрагируется многими органическими соединениями, в числе которых почти все классы экстрагентов, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах;

2) основными экстрагентами меди из водных растворов являются катионообменные и хелатообразующие реагенты, применение которых требует корректировки pH водной фазы в ходе экстракции для достижения наилучших результатов по извлечению меди из водных растворов;

3) для реэкстракции меди из экстрактов чаще всего применяют растворы неорганических кислот, причем режимы, вид кислоты и концентрация кислот во многом зависят от применяемого экстрагента и последующего за экстракцией вида передела;

4) наиболее часто используют схемы «выщелачивание – экстракция – электролиз», так называемый процесс «SX-EW», при котором используется замкнутая схема водооборота и в результате получается качественный продукт – катодная медь или медный порошок;

5) на процесс экстракции влияет огромное число технологических факторов, основные из которых – pH водной фазы, скорость перемешивания органических фаз и вид используемого экстрактора;

6) поскольку экстракция относится к массообменным процессам, то при изучении кинетики экстракции необходимо учитывать свойства экстрагента и водной фазы, определить коэффициенты диффузии и массопередачи, а также установить лимитирующую процесс стадию – кинетическую (что бывает редко), внешнюю диффузию или внутреннюю диффузию;

7) на кинетику экстракционных процессов, в том числе и на кинетику экстракции меди, могут оказывать влияние поверхностные свойства экстрагента и его способность к коалесценции после перемешивания;

8) ввиду ограниченного количества промышленных экстрагентов поиск новых реагентов, которые можно применять для экстракции меди является важной практической задачей;

б) по разделу «Исходные материалы и методы исследований»:

1) выбраны исходные вещества, реактивы и материалы, в числе которых реактивы для анализа растворов на содержание в них меди, для приготовления модельных медьсодержащих водных растворов и реагенты для приготовления жидкого экстрагента;

2) определены методики выполнения экспериментальных работ и проведения физико-химических исследований;

3) запланировано изучение влияния технологических факторов на процессы экстракции меди экстрагентов на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б»;

4) выбранная алкилфенольная смола «Яррезин Б» может быть использована для приготовления жидкого экстрагента путем ее растворения в керосине для исследований экстракционного извлечения меди;

5) выбор алкилфенольной смолы «Яррезин Б» в качестве основного реагента для приготовления экстрагента продиктован ее структурой и наличием функциональных групп.

в) по экспериментальной части:

1) при pH более 8 резко ухудшается разделение фаз, что может вызвать механические потери экстрагента и снизить эффективность экстракции. коэффициент распределения меди в присутствии ионов аммония максимален при pH около 6,4. Следовательно, экстракция меди экстрагентом на основе Яррезина Б более эффективна в присутствии ионов аммония;

2) максимальное извлечение меди при экстракции экстрагентом на основе смолы Яррезин Б достигается при длительности процесса 30 мин, что подтверждается и зависимостью коэффициента распределения меди от продолжительности;

3) добавка ТАМАГ благоприятно сказывается на процессе экстракционного извлечения меди в органическую фазу, причем высокое извлечение меди достигается уже в слабокислой области pH, что близко к условиям получения продуктивных растворов;

4) сольватное число в экстрагируемых комплексах меди при

и

з

в

л

5) с ростом сульфата аммония происходит увеличение соотношения что при экстракции в органической фазе образуются соединения меди с экстрагентом, содержащие в одной молекуле хелатного комплекса до 2 молекул аммиака;

н

и

6) в полученном в органической фазе комплексе 4 координационных позиции металла реализуются за счет связей с двумя молекулами экстрагента. Для достижения координационного числа «6» в полученном комплексе медь может быть связана с двумя молекулами воды, аммиака или двумя анионами (ОН)⁻;

и

7) полученные данные по реэкстракции меди позволяют утверждать, что раствор серной кислоты пригоден для использования в качестве реэкстрагента;

ч

8) математическая модель, отвечающая экстракции меди экстрагентом на основе алкилфенольной смолы Яррезин Б в присутствии

е

м

ы

х

сульфата аммония адекватна эксперименту.

Научная, социальная и познавательная ценность результатов работы. Выполненная работа является ценной как с научной, так и с социальной точки зрения, поскольку получены новые научные и технологические данные по экстракции меди из водных растворов с участием экстрагента на основе алкилфенольной смолы «Яррезин Б». Применение указанного экстрагента может обеспечить успешное извлечение меди из продуктивных растворов на металлургических предприятиях Республики Казахстан.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Горно-металлургическая промышленность Республики Казахстан: итоги 2016 года и оперативные данные за 2017 год / АО «Рейтинговое Агентство РФЦА», 2016 // Электронная версия на сайте <http://rfcaratings.kz> Дата обращения к сайту 14.01.2022.

2 Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. - 2004. - №2. - С. 36-55

3 Радусhev А.В., Гусев В.Ю., Набойченко С.С. Органические экстрагенты для меди: обзор // Цветные металлы. - 2002. - №3. - С. 18-27.

4 Szymanowski J., Borowiak-Resterna A. Chemistry and analytical characterization of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1991. - Vol. 22. - №1, 2. - P. 519-566.

5 Ramachandra Reddy B., Ho Park Kyung, Mohapatra D. Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX 84 and LIX 973N // Hydrometallurgy 87. - 2007. - №1-2. - P. 57.

6 Liu Xiao-rong, Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua. Degradation of LIX 984N and its effect on interfacial emulsion // J. Cent. S. Univ. Technol.: Sci. and Technol. Mining and Met. Science and Technology of Mining and Metallurgy. - 2006. - V. 13. - №6. - P. 668-672.

7 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 263 с.

8 Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции. – М.: Химия, 1981. – 400 с.

9 Медиханов Д. Г., Дружинина С.И., Шевелёва Л. Д. Экстракция как способ извлечения меди из растворов выщелачивания руд и продуктов их обогащения – Алматы: Ракурс, 1995. – 20 с.

10 Townsend B., Severs K. J. The solvent extraction of copper – a perspective // Mining magazine. – 1990. – Vol. 162. – №1. – P. 26-27.

11 Вальков А.В., Крылова Л.Н. Методы экстракции меди из осадка и с применением смеси оксима с карбонатом натрия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2018. – №6. – С. 4-11.

12 Kordosky G.A. Copper Solvent Extraction: The State of the Art // JOM: J. Miner. Metals and Mater. Sci. - 1992. - Vol. 44. - №5. - P. 40-46.

13 Cole P.M., Feather A.M. Asolvent-extraction process to recover copper and nickel from a tankhouse effluent / Proceedings of the Third International Conference, Vol. III. - Electrefining and Hydrometallurgy of Copper. - P. 607-615.

14 Пат. 2668238С1 РФ. МПК С22В3/00. Способ извлечения цветных металлов из кислых или щелочных растворов экстракцией / В.Н. Ваулина, А.В. Радусhev, Л.Г. Чекнова.; Опубл. 15.06.1992, Бюл. 22.

15 Радусhev А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С. Экстракция меди (II) и никеля (II) из кислых растворов гидразидами нафтенных кислот //

Современные проблемы химии и технологии экстракции / Отв. ред. Холькин А.И. и Юртов Е.В. - М.: 1999. - Т. 2. - С. 189-194.

16 Сухан В.В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореферат дис. д-ра хим. наук. – Киев, 1990. – 48 с.

17 Мартиросян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7.

18 Медведев А.С., Хамхаш А. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлов. – 2007. – №3. – С. 2-7.

19 Пат. 2339713 РФ. МПК C22B15/00; C 22B3/30. Способ экстракции меди из сернокислых растворов / Воронин Д.Ю, Панин В.В. Крылова Л.Н.; Оpubл. 16.04.2007. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru> Дата обращения 21.01.2022.

20 Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. – Pergamon, 2002. - 434 p.

21 Пат. 2203969 РФ. МПК C22B3/26. Способ селективной экстракции ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов / Л.А. Воропанова, Ю.Е. Крутских, В.Н.Титухина.; Оpubл. 10.05.2002. Бюл. 28.

22 Пат. 2336346 РФ. МПК C22B15/00. Способ извлечения металлов из сульфатных растворов, содержащих железо / Л.Н. Крылова, В.В. Панин, Д.Ю. Воронин.; Оpubл. 14.10.2003. Бюл. 31.

23 Пат. 2178342 РФ. МПК C22B7/00. Способ переработки медьсодержащих продуктов / В.В. Панин, Г.И. Каравайко, Е.М. Семенова, Л.Н. Крылова, Д.Ю. Воронин, В.В. Кудряшов; Оpubл. 20.10.2002. Бюл. 35.

24 Гиндин Ж.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.

25 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М: Металлургия, 1993. – 402 с.

26 Радушев А.В., Гусев В.Ю., Набойченко С.С. Органические экстрагенты для меди: обзор // Цветные металлы. – 2002. – №3. – С. 18-27

27 Травкин В.Ф., Заставный А.М. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1980. – 47 с.

28 Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. – 2004. – №2. – С. 36-55.

29 Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С. Экстракция меди (II) и никеля (II) из кислых растворов гидразидами нафтенных кислот //

Современные проблемы химии и технологии экстракции / Отв. ред. Холькин А.И. и Юртов Е.В. – М.: Наука, 1999. – Т. 2. – 189-194 с

30 Ласкорин Б.Н., Попов И.Ф., Ульянов В.С. и др. Экстракционное извлечение меди из растворов кучного выщелачивания / Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов: Научные труды. – Алма-Ата: Наука, 1975. – С.16-21.

31 Бубнов В.К. и др. Теория и практика добычи полезных ископаемых для комбинированных способов выщелачивания. – Алма-Ата: Ғылым, 1992. – с. 213-215.

32 Меретуков М. А. Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии – М: Металлургия, 1978. – 120 с.

33 Последние достижения в области жидкостной экстракции / Перевод с англ.; под ред. К. М. Хансона. – М: Химия, 1994. – 448 с.

34 Pat. 20150361527 A1. System and method for parallel solution extraction of one or more metal values from metal-bearing materials / Anand Raman, Jason M. Morgan, Barbara J. Savage; Pub.: 27.06.2013.

35 Тутурин Н.Н. Экстрагирование, экстракция / Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). - СПб.: Знание, 2012. -Т. 83. – С. 1890-1907.

36 Переработка забалансовых руд и некондиционных промышленных продуктов // Электронная версия на сайте <https://cyberpedia.su/2x23b5.html> Дата обращения к сайту 22.02.2022.

37 Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании. // Цветные металлы.– 2012. – № 7. – С. 29-33.

38 Дубинина О.И., Микова Т.Л., Колосницын В.С. Электроэкстракция меди из разбавленных водных растворов // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – №2. – С. 33-41.

39 Жидкостная экстракция и технология SX EW // Электронная версия на сайте https://hydropark.ru/projects/sx_ew.htm Дата обращения к сайту 19.03.2022.

40 Gaydardzhiev S., Arinanda M.. Char PLS Treatment Unit Options / Deliverable 4.2. of CERE S European project, Research Fund for Coal and Steel, Grant Agreement number 709868. – 2018. – 53 p.

41 Sole K. C., Tinkler O. Copper solvent extraction: status, operating practices and challenges in the African Copper Belt. / Copper Cobalt Africa, incorporating the SAIMM Eighth Base Metals Conference, Victoria Falls, Zambia, 2015. – P.P. 257-268.

42 Оборудование GTA для экстракции // Электронная версия на сайте <https://www.gea.com/russia/centrobezhnoe-oborudovanie-GEA.jsp> Дата обращения к сайту 19.03.2022.

- 43 Экстракция и экстрагенты: обзор / Сб. Итоги науки и техники. Серия Процессы и аппараты химической технологии - М.: Всесоюзный институт научной и технической информации, 1984. – 154 с.
- 44 Касаткин А.Г. Жидкостная экстракция (теория и практика) / Сборник статей под редакцией проф. А.Г. Касаткина. – М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1958. – С. 63-65.
- 45 Тарасов В.В., Ягодин Г.А. Кинетика экстракции. – М.: Химия, 1974. – Т.4. – 195 с.
- 46 Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Ерсайынова А.А., Усольцева Г.А. Поисковые исследования в области экстракции меди реагентами фенольного типа / Труды Международных Сатпаевских чтений – Алматы: КазНУ, 2022. – Т. 3. – С. 99-104.
- 47 Кноп В., Шейб К. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – С. 83.
- 48 Букин В.И. Экстракция редких и цветных металлов олигомерами алкилфенолов и ее использование для извлечения, концентрирования и разделения элементов из нейтральных и щелочных сред: Автореф. дис... д-ра хим. наук – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1990. – 37 с.
- 49 Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. – М.: Недра, 1968. – 314 с
- 50 Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 222 с.
- 51 Козицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- 52 Штерн Э., Гиллемоне К. Электронная адсорбционная спектроскопия в органической химии. – М.: Мир, 1974. – С. 144–171.
- 53 Усольцева Г.А., Резник А.М., Букин В.И., Байконурова А.О. Экстракция цветных и редких металлов из сложных по составу водных растворов фенолсодержащими реагентами // Вестник КазНУ. – 2002.– № 5. – С. 144–147.
- 54 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации экспериментов химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 326 с.
- 55 Шкляр В.Н. Планирование эксперимента и обработка результатов / Конспект лекций для магистров по направлению 220200 «Автоматизация и управление в технических (мехатронных) системах» - Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2010. – 90 с.

Приложение А

Алгоритм расчета математической модели

Расчет параметров математической модели производили в соответствии со следующим алгоритмом вычислений соответствующих коэффициентов, величин дисперсии и критериев Стьюдента и Фишера [54, 55], которые производили с использованием возможностей офисной программы Microsoft Excel:

– количество опытов N , которые необходимо поставить, определяется следующим образом:

$$N = n^k, \quad (\text{A.1})$$

где n – количество уровней;

k – число факторов;

– свободный член уравнения регрессии $\bar{Y}_0$ можно рассчитать следующим образом:

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N}, \quad (\text{A.2})$$

где N – количество опытов при экстракции;

$\bar{Y}_i$ – среднее значение степени извлечения меди в экстракт при экстракции экстрагентом на основе смолы «Яррезин Б» в присутствии сульфата аммония.

– вычисление коэффициентов уравнения регрессии:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij} \bar{Y}_i}{N}; \quad (\text{A.3})$$

– определение дисперсии единичного измерения:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2; \quad (\text{A.4})$$

– расчет дисперсии воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N S_j^2}{N}}; \quad (\text{A.5})$$

– расчет дисперсии коэффициентов регрессии:

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}} ; \quad (\text{A.6})$$

– определение критерия Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} ; \quad (\text{A.7})$$

– расчет числа степеней свободы для оценки значимости коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента (m – количество параллельных опытов, $m = 2$) и удаление из уравнения регрессии незначимых коэффициентов:

$$f_2 = N \cdot (m - 1); \quad (\text{A.8})$$

– расчет остаточной дисперсии после исключения незначимых коэффициентов:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - \bar{Y})^2}{N - L} , \quad (\text{A.9})$$

где L – количество значимых коэффициентов уравнения регрессии;

– расчет критерия Фишера и проверка адекватности полученной модели:

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} . \quad (\text{A.10})$$

Приложение Б

Оттиски публикаций по теме исследований



**"СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ-2022. ҚАЗІРГІ ҒЫЛЫМИ ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ
ТРЕНДТЕРІ" ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ
КОНФЕРЕНЦИЯ ЕҢБЕКТЕРІ**

12 сәуір 2022 ж.

III Том

**ТРУДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ
СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

12 апреля 2022 г.

Том III

**PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL
CONFERENCE "SATBAYEV CONFERENCE - 2022. TRENDS IN MODERN
SCIENTIFIC RESEARCH"**

12 April 2022

Volume III

Алматы 2022

Труды Международной научно-практической конференции «САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2022. ТРЕНДЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ».

- Шокпаров А.Ж.** – Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, **председатель**
- Бактыгали Ж.К.** – Директор Департамента науки, **ответственный исполнитель**
- Сыздыков А.Х.** – Директор Института геологии и нефтегазового дела
- Рысбеков К.Б.** – Директор Горно-металлургического института
- Ускенбаева Р.К.** – Директор Института автоматизации и информационных технологий
- Елемесов К.К.** – Директор Института энергетики и машиностроения
- Куспангалиев Б.У.** – Директор Института архитектуры и строительства
- Амралинова Б.Б.** – Директор Института управления проектами
- Удербасов А.Ж.** – И.о. директора Института базового образования
- Узбаева Б.Ж.** – Директор Научной библиотеки

«Сатбаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» = «Сатбаевские чтения – 2022. Тренды современных научных исследований» = "Satbayev conference - 2022. Trends in modern scientific research": Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазНУ, 2022.-Том 3.239- с. – Англ., каз., рус.

ISBN 978-601-323-291-1

В сборнике рассматриваются тренды современных научных исследований следующих направлений: Науки о Земле; Актуальные вопросы биотехнологии, химической технологии и защиты окружающей среды; Энергетика и машиностроение; Инновационные технологии в геопространственной инженерии и горном деле; Прогрессивные технологии в ИКТ; Проблемы и перспективы развития архитектуры и строительной инженерии в современных условиях; Управление развитием бизнеса, проектный менеджмент и логистика; Современные тенденции преподавания базовых дисциплин в эпоху цифровой трансформации.

ISBN 978-601-323-291-1
ISBN 978-601-323-292-8

© КазНУ им. К.И. Сатпаева, 2022 г.

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

А.А. Ерсайынова[✉], А.А. Сейдалиева[✉], А.К. Танысбекова[✉], Г.А. Усольцева[✉]

Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

g.ussoltseva@satbayev.university

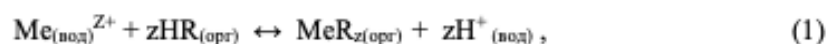
Аннотация. В данной статье установлено, что для экстракционного извлечения меди можно использовать реагенты фенольного типа, производимые в Российской Федерации, которые значительно дешевле экстрагентов дальнего зарубежья. Установлено, что на степень извлечения меди из водных растворов экстрагентами фенольного типа оказывают влияние следующие технологические факторы: pH водной фазы и концентрация меди в исходном водном растворе. Показано, что максимальное извлечение меди достигается в нейтральной и щелочной среде, однако рост pH водной фазы более 9 вызывает увеличение продолжительности разделения фаз. Добавление в состав экстрагента высших спиртов фракций C₄-C₉ до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Резэкстракция меди возможна растворами серной кислоты, что соответствует классическим представлениям поведения катионообменных экстрагентов.

Ключевые слова. Экстракция, медьсодержащий водный раствор, фенольный реагент, коэффициент распределения, степень извлечения.

Введение. Значительная доля источников медьсодержащего сырья представлена смешанными и окисленными рудами, которые чаще всего нерентабельно перерабатывать пирометаллургическими методами, поэтому в настоящее время медь из подобных руд извлекают методами гидрометаллургии, в частности методами подземного и кучного выщелачивания [1-3]. Получаемые продуктивные растворы на фоне большого количества примесей содержат малое количество меди, поэтому для их переработки следует использовать методы, позволяющие селективно извлекать медь из растворов и сконцентрировать, что позволяют сделать ионообменные и экстракционные методы [2, 4-6].

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. Экстракционные методы позволяют не только селективно извлекать медь из растворов, но и одновременно обогащать их по меди, с получением растворов, из которых возможно химическое и электрохимическое осаждение меди и ее соединений. Кроме того, к числу преимуществ экстракции относятся: возможность организации автоматизированного и в ряде случаев цифровизированного непрерывного высокопроизводительного процесса; уменьшение капитальных и эксплуатационных затрат; проведение процесса при атмосферном давлении и температуре; улучшение условий труда.

Медь в водных растворах представлена преимущественно в виде катионов, поэтому в качестве реагентов для экстракции используют в основном катионообменные экстрагенты. Условием протекания катионообменной экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами [2, 4-6]. В общем виде катионообменная экстракция может быть описана уравнением:

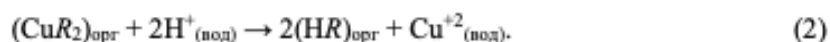


где R - кислотный остаток органической кислоты.

Экстракцию меди из бедных растворов органическими растворителями успешно используют на некоторых заводах в США и Африке. Этот способ предусматривает в стадии резэкстракции органической фазы получение водного раствора, содержащего до 90 г/л меди, который затем может быть переработан методом электролиза или автоклавным способом с получением компактной меди или медного порошка. Примерами такого промышленного

процесса является экстракция меди из кислых растворов (с содержанием меди 1-3 г/дм³) кучного выщелачивания окисленных медных руд с применением в качестве экстрагентов Lix-64N и Lix-684.

При реэкстракции меди, происходит разрушение металлоорганических комплексов. При этом получают концентрированные медные растворы и регенерируется экстрагирующая фаза. В упрощенном виде процесс реэкстракции меди раствором кислоты описывается следующим уравнением:



Для извлечения меди из продуктивных растворов методом экстракции в настоящее время используют следующие реагенты [7-11]:

- азотсодержащие (в основном амины), эффективно действующие в растворах хлоридов, а в сернокислых растворах экстрагирующие только железо, можно использовать для извлечения меди из аммиачных растворов;
- нейтральные органофосфорные соединения (трибутилфосфат), с высокими показателями экстрагирующие медь из хлоридных растворов, не содержащих Fe³⁺;
- алкилфосфорные кислоты, пригодные для разделения меди и цинка из хлоридных и нитратных растворов при отсутствии в них Fe³⁺;
- кислоты с карбоксильными группами (нафтеновые) высокомолекулярные, пригодные для разделения меди, никеля, железа, цинка, кадмия, кобальта в сернокислых растворах;
- жирные кислоты (олеиновая, линолиновая, элестеариновая) и их мыла, экстрагирующие медь из нейтральных и щелочных растворов;
- поверхностно-активные экстрагенты: полипропиленгликоль, высокомолекулярные сульфоновые кислоты, алкиларилсульфоновая кислота.

Таким образом, перечень промышленных экстрагентов для извлечения меди довольно ограничен ввиду ограничений по примесям, присутствующим в водных растворах, поэтому актуальной проблемой в настоящее время является поиск новых реагентов для селективного экстракционного извлечения меди из получаемых продуктивных растворов.

Методика исследований. При выполнении исследований использовали модельный водные растворы с содержанием меди около 3 и 5 г/л, приготавливаемые путем растворения сульфата меди в воде. В растворы для стабилизации добавляли до pH около 4 небольшое количество 0,1 моль/л раствора серной кислоты. Для достижения и регулирования в водной фазе требуемой величины pH в процессе экстракции использовали растворы серной кислоты (0,1 моль/л) и едкого натра (0,5 моль/л).

Определение меди в водном растворе производили объемным титрованием иодометрическим методом. Содержание меди в органической фазе определяли расчетным путем по изменению содержания меди в водном растворе в ходе экстракции.

В качестве реагентов для экстракции были использованы фенольные смолы – Яррезин Б и Октофор 10S. Для получения экстрагента необходимое количество смол (до достижения концентрации смол в органической фазе 0,25 моль/л) растворяли в очищенном керосине с добавкой высших спиртов фракций C₄-C₉ в количестве от 0 до 25 объемных %.

Для реэкстракции меди из органической фазы использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л. Выбор концентрации кислоты продиктован ограниченным наличием данного реагента.

Экстракцию и реэкстракцию меди проводили с использованием делительных воронок. Перемешивание органической и водной фаз осуществляли с помощью механической пропеллерной мешалки при скорости перемешивания от 100 до 500 об/мин. Продолжительность процессов экстракции, реэкстракции и разделения фаз измеряли с помощью лабораторного секундомера.

Результаты и их обсуждение. При изучении влияния pH водной фазы на степень извлечения (E, %) и коэффициент распределения меди (D) между органической и водной

фазами обнаружено, что при достижении в водной фазе $\text{pH} \sim 4$ начинал выпадать в осадок гидроксид меди и водная фаза представляла собой пульпу гидроксида меди в воде. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1 в течение 10 минут. Отмечено, что водная фаза после экстракции становилась прозрачной только при $\text{pH}_{\text{исх}} \leq 4$. В остальных случаях взвесь гидроксида меди не исчезала. Отбор проб водной фазы для определения содержания в них меди производили поэтому сразу после активного перемешивания рафината, анализ каждого рафината производили не менее 3 раз. Результаты экстракции представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по изучению влияния pH исходной водной фазы на извлечение меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S

$\text{pH}_{\text{исх}}$	$\text{pH}_{\text{раф}}$	$C_{\text{Cu раф}}, \text{г/л}$	$C_{\text{Cu орг}}, \text{г/л}$	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,98	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
5,04	4,88	2,73	1,84	0,67	40,27
7,09	5,79	2,35	2,22	0,94	48,58
9,01	6,33	1,91	2,66	1,39	58,21
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,98	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
5,04	4,55	2,41	2,16	0,90	47,26
7,09	5,31	1,98	2,59	1,31	56,67
9,01	6,07	1,22	3,35	2,75	73,30

Примечание: $C_{\text{исх}} = 4,57 \text{ г/л}$, $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$, $\tau = 10 \text{ мин.}$

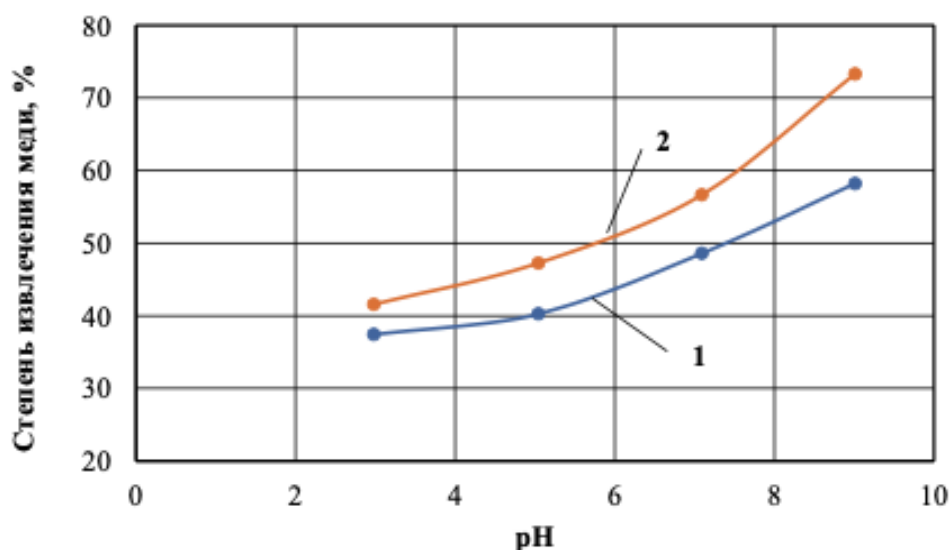


Рисунок 1 - Влияние pH водной фазы на степень извлечения меди в органическую фазу экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б (1) и Октофор 10S (2)

Исходя из представленных данных, следует, что с повышением pH водной фазы извлечение и коэффициент распределения меди в органическую фазу при использовании экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S растут и достигают в изученном интервале pH максимума при $\text{pH} \sim 9$. В то же время показатели экстракции экстрагентом на основе Октофора 10S несколько выше. Это может быть связано с тем, что в состав смолы входит сера, а медь, как известно, является халькофильным элементом.

Дальнейшее увеличение pH водной фазы является нежелательным, так как резко увеличивалось время разделения фаз (до 60 мин) и появлялась третья фаза, что говорит о возможном разрушении экстрагента в сильно щелочной среде.

Поскольку разделение фаз происходило медленно, последующие опыты проводили при pH ~ 3, при котором время разделения фаз составляло 5-7 минут. В таблице 2 представлены результаты, полученные в этих условиях при концентрациях меди в водных растворах 2,22 и 4,57 г/л. Как видим, степень извлечения меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S из менее концентрированного раствора значительно выше. Характер экстракции меди экстрагентами в этом случае тоже сохраняется – экстрагируемость меди экстрагентом на основе Октофора 10S выше и достигает 72,2 %.

Таблица 2 – Экстракция меди экстрагентами на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S при концентрации меди в исходном растворе 3 и 4,5 г/л

$C_{Cu\text{ исх.}}, \text{г/л}$	$pH_{\text{раф}}$	$C_{Cu\text{ раф.}}, \text{г/л}$	$C_{Cu\text{ орг.}}, \text{г/л}$	D	E, %
Экстракция меди раствором Яррезина Б в керосине					
2,22	4,01	0,81	1,41	1,74	63,60
4,57	3,84	2,86	1,71	0,60	37,42
Экстракция меди раствором Октофор 10S в керосине					
2,22	4,12	0,62	1,60	2,58	72,22
4,57	3,62	2,67	1,90	0,71	41,57
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$, $pH_{\text{исх}} = 2,98-3,03$, $\tau = 10$ мин.					

В ходе экстракции было замечено, что добавка в состав экстрагента высших спиртов фракций C_4-C_9 до 15 объемных % позволяет улучшить скорость разделения фаз без уменьшения степени извлечения меди в органическую фазу. Дальнейший рост содержания спиртов в составе органической фазы не приводит к изменению скорости разделения фаз.

Для установления возможности реэкстракции меди раствором серной кислоты как наиболее технологичного реагента использовали экстракты, полученные при экстракции меди в области pH около 9 (см. таблицу 1). Результаты реэкстракции меди в одну ступень из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при соотношении фаз 1:1 и продолжительности 10 минут представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Реэкстракция меди из полученных экстрактов раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л

Экстракт на основе смолы	$C_{Cu\text{ экстракт.}}, \text{г/л}$	$C_{Cu\text{ реэкст.}}, \text{г/л}$	$C_{Cu\text{ орг. кон.}}, \text{г/л}$	E, %
Яррезин Б	2,66	2,48	0,18	93,24
Октофор 10S	3,35	3,02	0,33	90,15
Примечание: $V_0:V_B = 1:1$, $pH_{\text{исх}} = 2,98-3,03$, $\tau = 10$ мин.				

Из представленных данных следует, что серную кислоту вполне можно использовать в качестве реагента для реэкстракции меди из экстрактов, полученных при экстракции с использованием экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S.

Выводы. Поисковые исследования по использованию экстрагентов на основе фенольных смол Яррезин Б и Октофор 10S для экстракции меди из водных растворов показали, что:

- степень извлечения меди выше в нейтральной и щелочной средах, однако с повышением pH более 4 увеличивается продолжительность разделения фаз и в рафинате медь присутствует в виде гидроксида;
- увеличение концентрации меди в водном растворе снижает показатели экстракции;

- замечено, что добавка высших спиртов влияет на скорость разделения фаз и не отражается на извлечении меди во время экстракции;
- в качестве реэкстрагента с успехом может быть использована серная кислота концентрацией 0,5 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Меретуков М.Д. Подземное выщелачивание медных руд // Цветные металлы. – 2018. – С. 21-26.
- [2] Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 263 с.
- [3] Padilla, R. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopirite at high pressures in $H_2SO_4 - O_2$ / R. Padilla, P. Pavez, M. C. Ruiz // Hydrometallurgy. – 2008. – Vol. 91. – No 1-4. – P. 113-120.
- [4] Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов [и др.]. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
- [5] Медиханов, Д. Г. Экстракция как способ извлечения меди из растворов выщелачивания руд и продуктов их обогащения / Д. Г. Медиханов, С. И. Дружинина, Л. Д. Шевелёва. – Алматы : «Ракурс», 1995. – 20 с.
- [6] Townsend, B. The solvent extraction of copper – a perspective / B. Townsend, K. J. Severs // Mining magazine. – 1990. – Vol. 162. – No 1. – P. 26-27.
- [7] Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании. // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 29-33.
- [8] Мартиросян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э. Извлечение меди из растворов сернокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7.
- [9] Медведев А.С., Хамхаш А. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлов. – 2007. – №3. – С. 2-7.
- [10] Пат. 2339713 РФ. МПК C22B15/00; C 22B3/30. Способ экстракции меди из сернокислых растворов. / Воронин Д.Ю, Панин В.В. Крылова Л.Н.; Опубл. 16.04.2007. // Электронная версия на сайте <http://www.findpatent.ru>
- [11] Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. – Pergamon, 2002. – 434 p.

Фенол типті реагенттермен мысты экстракциялау саласындағы іздестіру зерттеулері

А.А. Сейдалиева[✉], А.К. Танысбекова[✉], А.А. Ерсайынова[✉], Г.А. Усольцева[✉]

Satbayev University, Казахстан, Алматы

* g.ussoltseva@satbayev.university

Аңдатпа. Іздестіру зерттеулері барысында мысты экстракциялық алу үшін Ресей Федерациясында шығарылатын, алыс шетел экстрагенттерінен едәуір арзан фенол типті реагенттерді пайдалануға болатындығы анықталды. Фенол түріндегі экстрагенттермен су ерітінділерінен мыс алу дәрежесіне Келесі технологиялық факторлар әсер ететіні анықталды: су фазасының рН және бастапқы су ерітіндісіндегі мыс концентрациясы. Мыстың максималды шығарылуына бейтарап және сілтілі ортада қол жеткізілетіні көрсетілген, алайда су фазасының рН 9-дан асуы фазалардың бөліну ұзақтығының артуына әкеледі. Экстрагент құрамына C4-C9 фракцияларының жоғары спирттерін 15 көлемдік % - ға қосу Мыстың органикалық фазаға шығарылу дәрежесін төмендетпей фазалардың бөліну жылдамдығын жақсартуға мүмкіндік береді. Мысты күкірт қышқылының ерітінділерімен қайта өңдеуге болады, бұл катион алмасу экстрагенттерінің мінез-құлқының классикалық идеяларына сәйкес келеді.

Негізгі сөздер. Экстракция, құрамында мыс бар су ерітіндісі, фенол типті реагент, бөлу коэффициенті, алу дәрежесі.

Exploratory research in the field of copper extraction with phenolic reagents
A.A. Seidaliyeva , **A.K. Tanysbekova** , **A.A. Yersalynova** , **G.A. Ussoltseva**
g.ussoltseva@satbayev.university

Abstract. During the exploratory studies it was found that for the extraction of copper can be used reagents of phenolic type produced in the Russian Federation, which are much cheaper than the extractants of foreign countries. It has been established that the degree of copper extraction from aqueous solutions by phenolic-type extractants is influenced by the following technological factors: pH of the aqueous phase and the concentration of copper in the initial aqueous solution. It is shown that the maximum extraction of copper is achieved in a neutral and alkaline environment, but an increase in the pH of the aqueous phase over 9 causes an increase in the duration of phase separation. Addition of higher alcohols of C₄-C₉ fractions up to 15 vol. % in the extractant composition allows improving the speed of phase separation without reducing the degree of copper extraction into the organic phase. Re-extraction of copper is possible with sulfuric acid solutions, which corresponds to the classical concepts of the behavior of cation-exchange extractants.

Keywords. Extraction, copper-containing aqueous solution, phenolic reagent, partition coefficient, recovery rate.

Масько О.Н.	
АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ.....	80
Тойшыбек А. М., Байгенженев О. С., Алтмышбаева А.Ж.	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ НИОБИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	84
Зейлбабиденова Д.М., Усольцева Г.А., Султанбаева А.Б., Алтмышбаева А.Ж.	
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ «ОКТОФОР-10S».....	90
Ескалина К.Т., Коньратбекова С.С., Хабиев А.Т., Юлусов С.Б.	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	95
Ерсайынова А.А., Сейдалиева А.А., Танысбекова А.К., Усольцева Г.А.	
ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ РЕАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА.....	99
Гайнуллин А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	105
Гайнуллин А.Ә., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.	
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	112
Бочевская Е.Г., Шарипова А.С., Килибаева С.К.	
ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ - СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ.....	119
Бакраева А.Н., Койжанова А.К., Токтар Г., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ...	124
Абылханов Ә.Д., Гусейнова Г.Д.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	129
Токаревич М., Грондзка-Далке М.	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ALXCRSOFENI С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ.....	134
Куандыкова А.Н., Мамырбаева К.К., Меңдіғали Ә.Қ.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	139
Меркибаев Е.С., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Темірхан С.Г.	
ТЕРМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ И СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПИРИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ.....	144
Есиркегенов М.И., Мұқанғалиева А.Ә., Алтмышбаева А.Ж., Чепуштанова Т.А., Nikoloski A.	
ВЛИЯНИЕ КРАДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ КАЗАХСТАНСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	147
Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Меркибаев Е.С., Султанбаева А. Б., Кальшев А.К., Тулегенов А.С.	
ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ.....	152
Абдурахытова Д.А., Қайлыбек Ж., Әбдімомын С. Қ., Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.	
ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ.....	158
Холикулов Д.Б., Ахмаджонов У.М., Эрназаров М., Шарипов Х.Т.	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЫП И РАСТВОРОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК	164
Тастанова А.Е., Кулдеев Е.И.	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА И ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЦЕВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ.....	170