

УДК 669.24, 541,18(07); 622.765

Разделение никеля и меди в растворах

П.Н. Девяткин*Мончегорский филиал МГТУ, кафедра естественнонаучных и общепрофессиональных дисциплин*

Аннотация. Описан разработанный способ отделения никеля от меди в растворах, который относится к области гидрометаллургии цветных металлов и может быть использован для извлечения никеля из растворов, содержащих микропримеси меди, с получением товарной продукции в виде никелевого купороса высших сортов. Применение предлагаемого способа позволяет повысить коэффициент отделения никеля от меди и при переработке относительно бедных растворов получить товарный никелевый купорос, по своему составу, в частности содержание никеля и меди, удовлетворяющему требованиям ГОСТ 4465-74 на никель сернокислый марки "ч". Это обеспечивает получение экономического эффекта за счет большей цены данной марки товарной продукции по сравнению с ценой марки сульфата никеля, полученного по известному способу.

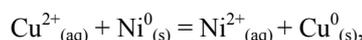
Abstract. The designed method of nickel separation from copper in solutions has been described in the paper. The method relates to hydrometallurgy of non-ferrous metals and can be used for extraction of nickel from solutions containing copper trace contaminants, as a result first-class nickel vitriol has been obtained as marketable products. The application of the method permits to increase the factor of nickel separation from copper and while processing relatively poor solutions to recover marketable nickel vitriol. It provides sufficient affordability due to greater cost of this brand mark.

1. Введение

Разработанный способ относится к области гидрометаллургии цветных металлов и может быть использован для извлечения никеля из растворов, содержащих микропримеси меди, с получением товарной продукции в виде никелевого купороса ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) высших сортов (Девяткин, Воронин, 2003). Наиболее благоприятной областью применения способа является переработка относительно бедных никельсодержащих растворов и сбросных вод, например, растворов после электролиза никеля.

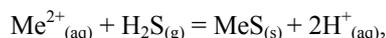
Для достижения указанной цели возможно применение следующих известных способов:

1. *Очистка никельсодержащих растворов от ионов меди цементацией ее порошком активного никеля по реакции (Каковский, Набойченко, 1986):*



где s – твердое вещество; aq – водный раствор. Недостатком способа является его высокая себестоимость из-за использования дорогого реагента – активного порошка металлического никеля.

2. *Селективное осаждение меди и никеля сероводородом при разных значениях pH с получением сульфидов соответствующих металлов по реакции (Симмонс, 1971):*



где Me^{2+} – ионы Cu^{2+} или Ni^{2+} ; g – газообразное вещество.

Недостатки способа:

- при извлечении никеля из раствора, загрязненного ионами меди, получают полупродукт – сульфид никеля, требующий дальнейшей переработки;
- сложность аппаратурного оформления процесса из-за использования газообразного реагента – сероводорода;
- повышенные требования к технике безопасности и охраны труда.

3. *Селективное выделение меди и никеля из раствора методом пенной флотозэкстракции (Dibrov et al., 1998).*

Согласно данному способу в качестве основного процесса отделения никеля от меди использован относительно новый метод пенной флотозэкстракции. Пенная флотозэкстракция представляет собой обычную жидкостную экстракцию извлекаемого компонента с последующей пенной флотацией образующегося экстракта и реализуется в одном технологическом аппарате – флотационной машине (Девяткин и др., 2003). Процесс разделения меди и никеля достигается при использовании одинакового экстрагента (раствора нафтенной кислоты в керосине) при разных значениях pH. Селективность

выделения меди и никеля из исходного раствора достигается первоначальным извлечением меди при $pH = 5.5-6.5$, а затем никеля при повышении щелочности водного раствора до $pH = 7.5-8.0$. Полученные селективные пенные продукты отстаиванием разделяют на водную и органическую фазы. В результате получают раздельно медьсодержащий и никельсодержащий органические растворы, пригодные для дальнейшей экстракционной переработки с получением товарной продукции в виде соответствующих солей металлов, преимущественно в виде сульфатов.

Недостатком последнего способа является его использование для переработки относительно бедных никельсодержащих растворов, содержащих примеси ионов меди, при повышенном отношении содержания никеля к меди в исходном растворе (> 10). В этом случае получают низкие коэффициенты отделения никеля от меди, не позволяющие получить товарный никелевый купорос, содержащий, в соответствии с ГОСТом, не более 0.002 % меди.

При использовании последнего способа для переработки исходного раствора указанного состава коэффициент отделения никеля от меди не превышает ~ 35.0 , что не удовлетворяет требованиям ГОСТа на содержание меди в никелевом купоросе.

Предлагаемый нами способ позволяет повысить коэффициент отделения никеля от меди в растворах до величины, отвечающей содержаниям этих компонентов в товарном никелевом купоросе, заданным действующим ГОСТом.

2. Результаты исследований

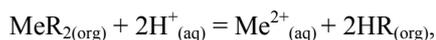
Разработанный способ отделения никеля от меди в растворах включает пенную флотоэкстракцию этих металлов раствором нафтеновой кислоты в керосине и разделение полученного пенного продукта на водную и органическую фазы; при этом пенную флотоэкстракцию никеля и меди осуществляют коллективно при $pH = 7.8-8.25$, а органическую фазу образовавшегося пенного продукта обрабатывают водным раствором серной кислоты при равновесном значении $pH = 3.7-5.0$ и температуре $60-70^\circ C$ с последующим разделением смеси на водный и органический растворы.

При уменьшении содержания меди в исходном растворе увеличивается оптимальное значение pH его пенной флотоэкстракции раствором нафтеновой кислоты в керосине, приближаясь к величине pH пенной флотоэкстракции никеля, что уменьшает селективность их разделения при применении способа, описанного в работе (Dibrov *et al.*, 1998). Поэтому в предлагаемом способе пенную флотоэкстракцию меди и никеля из исходного раствора осуществляют коллективно. В этом случае разделение никеля и меди осуществляют в процессе сернокислотной обработки органической фазы пенного продукта коллективной пенной флотоэкстракции, т.е. в процессе селективной реэкстракции никеля. Для решения поставленной задачи необходимо достижение в операции коллективной пенной флотоэкстракции максимального извлечения никеля. Оптимальная величина pH коллективной пенной флотоэкстракции составляет от 7.8 до 8.25. При $pH < 7.8$ падает извлечение никеля в пенный продукт (примеры 1-4 табл. 1), а при $pH > 8.25$ в пенном продукте образуются твердые фазы (пример 8 табл. 1), представленные в основном гидроксидами и высокоосновными нафтенатами никеля, что усложняет последующую переработку пенного продукта и получение соответствующей органической фазы. В рекомендованных условиях извлечение никеля в органическую фазу пенного продукта составляет 99.1-99.5 %.

Таблица 1. Влияние pH на результаты коллективной пенной флотоэкстракции никеля и меди

N опыта	Равновесное значение pH водного раствора	Извлечение в пенный продукт, %		Наличие или отсутствие твердых фаз в пенном продукте
		никеля	меди	
1	5.5	34.0	87.1	отсутствие
2	6.5	60.0	99.1	отсутствие
3	7.0	82.0	99.3	отсутствие
4	7.5	95.1	99.5	отсутствие
5	7.8	99.1	99.5	отсутствие
6	8.0	99.5	99.5	отсутствие
7	8.25	99.5	99.5	отсутствие
8	8.5	99.0	89.9	наличие

Органическая фаза пенного продукта коллективной пенной флотоэкстракции никеля и меди представляет собой раствор нафтенов обоих металлов в керосине. При этом полученный органический раствор существенно обогащен никелем и медью по сравнению с исходным водным раствором, что позволяет осуществить разделение этих металлов в процессе реэкстракции серной кислотой при средних значениях pH и температуры. Реэкстракция металлов протекает по уравнению:



где Me – никель или медь; R – кислотный остаток нафтеновой кислоты.

Нафтенаты никеля – менее прочные соединения, чем нафтенаты меди, обладают большей растворимостью в воде, поэтому в процессе реэкстракции никель будет переходить в водный раствор при меньших значениях pH, чем медь. Если осуществлять процесс реэкстракции при определенном значении pH, в водный раствор будет переходить преимущественно никель, а медь – оставаться в органической фазе. Температура процесса существенно влияет на оптимальное значение pH реэкстракции никеля и, соответственно, на селективность отделения никеля от меди. Результаты отделения никеля от меди оценивали по величине соответствующего коэффициента отделения этих металлов при обязательном извлечении никеля в водный раствор после реэкстракции не менее 60 %.

Коэффициент отделения K представляет собой отношение коэффициентов распределения никеля и меди между водной и органической фазами ($D^{(Ni)}$ и $D^{(Cu)}$) в процессе реэкстракции, т.е. $K = D^{(Ni)} / D^{(Cu)}$, где $D^{(Ni)}$ – коэффициент распределения никеля, представляющий собой отношение содержаний никеля в водной фазе к его содержанию в органической; $D^{(Cu)}$ – коэффициент распределения меди, представляющий собой отношение содержаний меди в водной фазе к его содержанию в органической (Берестовой, 1977). Влияние обоих факторов (pH и температуры) на коэффициент отделения (K) никеля от меди и извлечение никеля в водный раствор после реэкстракции приведено в табл. 2. Для получения товарного никелевого купороса, отвечающего требованиям ГОСТа на содержание в нем никеля и меди, коэффициент отделения никеля от меди должен быть не менее 100, при извлечении никеля более 60 %. Указанному требованию отвечает значение pH в интервале от 3.7 до 5.0 при температуре процесса 60-70°C (см. результаты опытов 6,7,8,11,12 и 13). При более низкой температуре 50°C высокий коэффициент отделения ($K = 145.0$) имеет место при очень низком извлечении никеля – 31.8 % (см. результаты опыта 2). При более высокой температуре 80°C высокие значения коэффициентов отделения ($K \geq 100$) не достигаются ни при каких значениях pH (см. результаты опытов 15-19), вероятно, вследствие интенсификации реэкстракции меди при повышенных температурах.

Таблица 2. Влияние температуры и pH на технологические показатели отделения никеля от меди в процессе реэкстракции

N опыта	T, °C	Величина pH	Извлечение никеля в водный раствор после реэкстракции, %	Коэффициент отделения никеля от меди (K), б/р
1	50.0	6.1	24.5	17.6
2	50.0	5.2	31.8	145.0
3	50.0	4.0	36.8	2.3
4	50.0	3.0	39.2	1.1
5	60.0	6.1	34.5	16.4
6	60.0	5.0	60.5	145.2
7	60.0	4.5	72.5	120.0
8	60.0	3.7	88.0	102.4
9	60.0	3.3	92.1	18.1
10	65.0	6.1	27.1	14.7
11	65.0	5.0	60.2	130.7
12	65.0	4.6	71.4	138.1
13	65.0	3.7	75.8	106.0
14	65.0	3.2	79.9	12.5
15	70.0	6.1	21.4	13.25
16	70.0	5.0	61.5	119.0
17	70.0	4.25	70.2	145.0
18	70.0	3.7	78.8	135.0
19	70.0	3.0	80.4	2.42
20	80.0	6.1	49.8	17.9
21	80.0	5.1	67.5	21.5
22	80.0	4.2	72.4	39.0
23	80.0	3.5	78.7	88.9
24	80.0	2.9	80.0	16.0

Таким образом, сернокислотную обработку органической фазы пенного продукта коллективной пенной флотозэкстракции рекомендовано проводить при $T = 60-70^{\circ}\text{C}$ и равновесном значении рН водной фазы от 3.7 до 5.0.

Рассматриваемый способ можно пояснить следующими примерами его осуществления. Исходным продуктом для опытов являлся синтетический сульфатный раствор, содержащий (г/л): никеля – 0.7, меди – 0.005 и сульфата натрия – 1.0. Этот раствор перемешивали 1 мин. с 0.5-N раствором нафтеновой кислоты в керосине при ее расходе 1.1 от необходимого для полного извлечения никеля и различных значениях рН равновесной водной фазы, указанных в табл. 1. Величину рН регулировали расходом извести. После достижения заданной величины рН полученную смесь флотировали в течение 10 минут в лабораторной флотомашине механического типа емкостью 1 литр. Пенный продукт после флотации разделяли отстаиванием на органическую и водную фазы. Переменные условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 1. Извлечение никеля и меди в пенный продукт практически совпадает с извлечением этих металлов в органическую фазу этого продукта.

Органическая фаза пенного продукта, полученная в оптимальных условиях, т.е. в условиях опытов 5-7 табл. 1, являлась исходным продуктом для второй серии опытов, условия и результаты которых приведены в табл. 2. Во второй серии опытов было поставлено четыре опыта при температурах 50, 60, 70 и 80°C . Каждый опыт осуществляли в термостатических условиях. Условия опыта были следующими. Исходную органическую фазу разбавляли дистиллированной водой до объемного отношения фаз О:В = 1:3. В процессе перемешивания при заданной температуре осуществляли дробную подачу раствора 10%-ой серной кислоты до заданных величин равновесного рН, приведенных в табл. 2. После каждой добавленной дробной порции раствора серной кислоты отбирали пробы органического и водного раствора, которые анализировали на содержание в них никеля и меди. По результатам анализа рассчитывали коэффициент отделения никеля от меди и извлечение никеля в водный раствор. Полученные результаты приведены в табл. 2.

3. Заключение

В оптимальных условиях ($T = 50-60^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH} = 3.7-5.0$) в водную фазу извлекается 60.5-88.0 % никеля при коэффициенте его отделения от меди $K = 102.4-145.2$.

После кристаллизации никелевого купороса упариванием полученного водного раствора получается товарная продукция, содержащая ≥ 98 % основного вещества ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и микропримеси меди в количестве ≤ 0.001 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 4465-74 на никель сернокислый марки "ч". Это обеспечивает получение экономического эффекта за счет большей цены данной марки товарной продукции по сравнению с ценой марки сульфата никеля, получаемого по способу, описанному в работе (Dibrov et al., 1998).

Литература

- Dibrov I.A., Voronin N.N., Klemjatov A.A. Froth flotoextraction, a new method of metal separation from aqueous solutions. *Int. J. Miner. Process.*, v.54, p.45-58, 1998.
- Берестовой А.М. Жидкостная экстракция в химической промышленности. Л., Химия, 64 с., 1977.
- Девяткин П.Н., Воронин Н.Н. Флотационно-экстракционная технология переработки никельсодержащих вод комбината "Североникель". *Цветные металлы*, № 10, с.12-16, 2003.
- Девяткин П.Н., Дибров И.А., Воронин Н.Н. Развитие теории и практики применения процесса пенной флотозэкстракции для извлечения металлов из растворов. *Цветные металлы*, № 7, с.52-57, 2003.
- Каковский Н.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. *Алма-Ата, Наука Казахской ССР*, 272 с., 1986.
- Симмонс К.С. Сероводород как гидрометаллургический реагент. В кн.: *Гидрометаллургия. М., Металлургия*, с.256-281, 1971.