

7. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO / O. Ruiz, C. Clemente, M. Alonso et al. // J. Hazard. Mater. — 2007. — Vol. 141 (1). — P. 33–36.
8. Thermal treatment of stainless steel dusts for leaching / J. Aromaa, I. Galfi, A. Stefanova et al. // Act. Met. Slov. — 2013. — Vol. 19 (3). — P. 170–175.
9. Holloway P. C., Etsell T. H., Murland A. L. Roasting of La Oroya zinc ferrite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // Metall. Mater. Trans. B Process. Metall. Mater. Process Sci. — 2007. — Vol. 38. — P. 781–791.
10. Extraction of zinc from zinc ferrites by alkaline leaching: Enhancing recovery by mechanochemical reduction with metallic iron / C. Zhang, L. Zhuang, J. Wang, et al. // J. South. African Inst. Min. Metall. — 2016. — Vol. 116. — P. 1111–1114.

УДК 66–936.35

## **Модернизация технологии экстракционного извлечения металлического индия из сернокислых растворов на основе ДЭЭГФК**

**М. С. Варганов<sup>1</sup>, С. А. Загребин<sup>1</sup>, М. В. Бошняк<sup>1</sup>,  
К. М. Козлов<sup>1</sup>, И. Ю. Флейтлих<sup>2</sup>, Н. А. Григорьева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

**Аннотация.** Акционерное общество «Челябинский цинковый завод» является единственным в Российской Федерации производителем цинка марки Special High Grade, а также широкой номенклатуры сплавов на его основе. Одним из множества направлений стратегии развития предприятия является постоянное сокращение эксплуатационных затрат на производство как основной, так и вспомогательной продукции. Среди широкого перечня продукции АО «Челябинский цинковый завод», особое место занимает товарный высокочистый металлический индий марок Ин00 и Ин0000. Для получения металлического индия из полупродуктов цинкового производства действующая технология предприятия предусматривает использование метода жидкостной экстракции, заключающегося в селективном извлечении целевого компонента из раствора смесью нерастворимых в воде органических веществ с последующим его переводом в водную фазу в виде концентрированного и очищенного от примесей технологического раствора. Процесс извлечения индия осуществляется в специальных массообменных аппаратах — экстракторах, смесительно-отстойного типа. С целью обеспечения степени извлечения индия из исходного раствора,

содержащего до  $0,4 \text{ г/дм}^3$  целевого металла и до остаточного содержания — менее  $15 \text{ мг/дм}^3$ , в теории достаточно трех ступеней экстракции. На практике для достижения минимальной концентрации индия в рафинате требуется не менее четырех ступеней экстракции. С целью уменьшения удельного веса экстрагента и снижения его динамической вязкости, увеличивающую качества разделения фаз, вязкую Д2ЭГФК разбавляют жидкими органическими разбавителями. В качестве такого разбавителя используется нефтяной парафин. Синтетическая жирная кислота, используемая в процессе экстракции (2-этилгексановая), не является инертным разбавителем, а играет роль компонента экстрагента, необходимого для улучшения реэкстракции индия. Таким образом, увеличение доли СЖК и, как следствие, снижение доли Д2ЭГФК приводят к сокращению степени извлечения индия в экстрагент. В настоящей статье рассмотрены результаты научных исследований, направленных на изучение технологических режимов процесса экстракции и реэкстракции индия при замене протонодонорной добавки на 2-этилгексанол с целью сокращения его удельного расхода и снижения себестоимости процесса.

**Ключевые слова:** индий, цинк, экстракция, реэкстракция, массообмен.

Индий является типичным рассеянным элементом, в связи с чем собственные минералы индия не нашли широкого применения в известных металлургических переделах. Основным источником получения индия являются растворы свинцово-цинкового производства.

В технологическом процессе АО «Челябинский цинковый завод» производство высокочистого металлического индия осуществляется путем переработки циркуляционных растворов, образующихся в результате выщелачивания вельц-окси.

Высокая упругость паров цинка, свинца и их соединений обуславливает быструю отгонку этих металлов, а также кадмия и индия в вельц-окись. Процесс вельцевания протекает в трубчатой вращающейся печи, при температуре  $1100\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . В результате разложения нанокристаллогидрат-сульфата индия и индийсодержащих гидроксидов железа при взаимодействии с восстановителем (коксовая мелочь) в вельц-процессе образуется гемиоксид индия ( $\text{In}_2\text{O}$ ) — летучий компонент, возгоняющийся из реакционной шихты [1].

Нейтральное выщелачивание вельц-окси осуществляют при незначительном избытке свободной серной кислоты, с целью извлечения в раствор основной массы цинка. Наряду с цинком в раствор частично переходят такие металлы, как кадмий, медь и двухвалентное железо.

Условия низкой кислотности способствуют гидролизу ионов трехвалентных металлов, которые остаются в твердой фазе в виде гидроксидов. Индий также присутствует в нерастворимом остатке в виде нерастворимого сульфата и не переходит в раствор.

После выщелачивания и сгущения образующейся пульпы, нижний слив отправляется на операции выщелачивания гидратно-свинцового кека. Гидратно-свинцовый кек (ГСК) — смесь свинцового кека и гидратного редкометального концентрата. Выщелачивание ГСК осуществляется при кислотности 20–50 г/дм<sup>3</sup>, в процессе которого в раствор переходят гидроксиды индия, трехвалентного железа и германия, а труднорастворимые сульфаты и сульфиды свинца остаются в твердой фазе.

После сгущения пульпы, образующейся в результате выщелачивания ГСК, верхний слив сгустителя направляется в редкометальное отделение для производства металлического индия. Химический состав текущих растворов, поступающих в редкометальное отделение, представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав раствора**

Показатель	Наименование компонента		
	In, г/дм <sup>3</sup>	Cl, мг/дм <sup>3</sup>	Fe (III), г/дм <sup>3</sup>
Концентрация	0,25	404,38	6,32

Осадительные способы извлечения индия из раствора в виде гидроксидов или фосфатов [2] являются малоэффективными в связи с многостадийностью процесса и низкой степенью извлечения требуемого компонента.

Сорбционные методы переработки индийсодержащих растворов [3, 4] также не нашли широкого применения в промышленной практике по следующим причинам:

- низкая скорость сорбции и десорбции индия;
- высокое содержание хлоридов в десорбирующем растворе;
- низкое содержание индия в элюатах.

Наиболее часто используемой является экстракционная технология извлечения индия из растворов, в частности с применением ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), в качестве экстрагента. Данный экстрагент селективно извлекает индий с высоким коэффициентом распределения [5, 6]. Основным недостатком данной технологии является использование концентрированных растворов соляной кислоты на стадии реэкстракции, что приводит к повышению содержания хлорид-ионов в циркуляционных растворах основного цинкового производства, отрицательно влияющего на режимы работы электролиза цинка.

Согласно действующей технологии, процесс приготовления экстрагента осуществляется в полимерной емкости, в которую из промежуточных емкостей закачивается определенное количество исходных реагентов.

Непосредственно процесс извлечения индия осуществляется в специальных массообменных аппаратах, называемых экстракторами смесительно-от-

стойного типа. Каждый экстрактор представляет собой емкость, разделенную перегородкой на два смежных отсека:

— камеру смешения, в которой происходит смешивание исходного раствора и органического экстрагента;

— камеру отстаивания, в которой полученная водноорганическая эмульсия, под действием сил тяжести и поверхностного натяжения вновь разделяется на водную и органическую фазы.

С целью уменьшения удельного веса экстрагента и снижения его динамической вязкости — для лучшего разделения фаз, относительно тяжелую и вязкую Д2ЭГФК разбавляют специально подобранными жидкими органическими разбавителями. При использовании растворов Д2ЭГФК в инертных разбавителях, рекстракция индия из органической фазы возможна только концентрированными растворами соляной кислоты, что, в свою очередь, приводит к ряду затруднений для цинкового производства, характеризующегося большими ограничениями по вводу в процесс нежелательных примесей хлора.

Применение карбоновых кислот позволяет сократить концентрацию хлорид-ионов, необходимую для достижения требуемых показателей рекстракции. Используемая в настоящее время протонодонорная добавка — 2-этилгексановая кислота — добавляется в состав экстрагента для упрощения процесса рекстракции индия. Высокое содержание указанного реагента в составе экстракционной смеси (до 33 % масс.) обуславливается требованиями по выдерживанию оптимальных параметров процесса рекстракции.

С учетом достаточно высокой плотности 2-этилгексановой кислоты ( $0,91 \text{ г/см}^3$ ) и ее вязкости (более  $18 \text{ мм}^2/\text{с}$ ), увеличение ее содержания в экстрагенте может привести к ухудшению расслаивания фаз в ходе экстракции. Известно, что карбоновые кислоты склонны к образованию димеров в органической фазе. Именно благодаря образованию димеров данные кислоты считаются инертными и в значительной мере препятствуют образованию межмолекулярных ассоциатов [7].

Предполагается, что использование более активных добавок будет способствовать образованию более устойчивых ассоциатов, что, в свою очередь, будет приводить к улучшению процесса рекстракции индия.

Взаимодействие Д2ЭГФК с растворенным индием протекает по катионообменному механизму, с образованием устойчивого комплексного соединения — хелата, ядром которого является органическая индиевая соль. Процесс хелатообразования протекает достаточно избирательно в связи с тем, что устойчивость комплексных соединений такого типа зависит не только от параметров внешней среды, но и непосредственно от размера и валентности экстрагируемого катиона.

В рамках проведенных исследований были изучены следующие протонодонорные добавки, используемые в смеси с Д2ЭГФК: каприловая кислота, неodeкановая кислота, октиловый спирт, 2-этилгексилловый спирт, 2,6-дитрет-бутилфенол, 4-нитрофенол, 2-нитрофенол.

Результаты исследований по выбору нового реагента показали, что в процессе экстракции в качестве протонодорной добавки целесообразнее использовать алифатические спирты в сравнении с карбоновыми кислотами. По давлению экстракции индия и, соответственно, улучшение его реэкстракции, в системах с добавкой алифатических спиртов намного выше, принимая во внимание, что расход добавки в 5–8 раз ниже чем у карбоновых кислот.

Дальнейшие исследования проводились с целью лабораторной отработки режимов экстракции и реэкстракции индия в смеси с добавкой нового реагента — 2-этилгексанола. Лабораторные исследования проводились на реальных технологических растворах цинкового производства со следующим химическим составом, г/дм<sup>3</sup>: In — 0,174; Zn — 80; Fe — 9,0; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 49,5.

Результаты исследований по экстракции индия с добавкой нового реагента показали, что с повышением кислотности исходного раствора извлечение индия падает. Однако в диапазоне кислотности, предусмотренном существующим технологическим режимом АО «ЧЦЗ» (25–50 г/дм<sup>3</sup>), степень извлечения индия достаточно высока и составляет 90,5–96,7 % соответственно. Основной рекомендацией, определенной по результатам проведенных исследований, является применение нового реагента исключительно при низкой кислотности исходного раствора — менее 50 г/дм<sup>3</sup>.

Лабораторные исследования по изучению процесса реэкстракции индиевого концентрата, полученного при модернизированном процессе экстракции, указывают на то, что добавка 2-этилгексанола не влияет на текущие показатели работы редкометального отделения. Установлено, что реэкстракция индия растворами серной кислоты недостаточно эффективна, в связи с чем предложено использовать смесь серной кислоты (300–400 г/дм<sup>3</sup>) с хлоридом натрия (25–50 г/дм<sup>3</sup>). При указанном соотношении за три ступени реэкстракции степень извлечения индия достигает 99 %.

Результаты исследований заложены в основу разработки принципиальной экстракционной технологической схемы извлечения индия из сернокислых цинковых растворов. Экстрагентом служит раствор, содержащий Д2ЭГФК 15,8 %; 2-этилгексанол — 7 %; нефтяной парафин — 77,2 %. Указанное содержание компонентов подтверждается изотермами экстракции, представленными на рис. 1.

Согласно разработанной технологической схеме, экстракция индия осуществляется на трех ступенях, в течение пяти минут перемешивания на каждой ступени, при комнатной температуре и отношению О:В = (1–5):18.

Указанное соотношение существенно зависит от исходного содержания индия и серной кислоты в растворе.

При исходном содержании индия в растворе около  $0,2 \text{ г/дм}^3$  и концентрации серной кислоты до  $50 \text{ г/дм}^3$  целесообразно поддерживать соотношение  $O : B = (1-10) : 12$ . При таком уровне остаточное содержание индия в рафинате будет находиться на уровне менее  $15 \text{ мг/дм}^3$ , а извлечение индия на экстракционном переделе составит не менее 97–99 % [8].

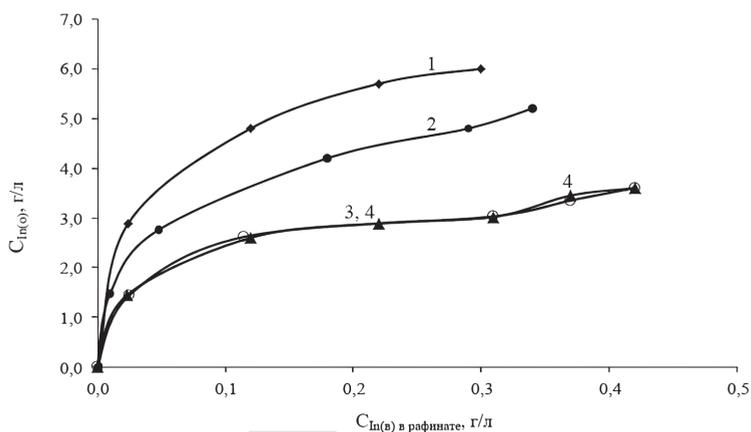


Рис. 1. Изотермы экстракции индия в различных системах Д2ЭФГК + 2-этилгексанол:

1 — 15,8 % Д2ЭФГК; 2 — 15,8 % Д2ЭФГК + 4,7 % 2-этилгексанола; 3 — 15,8 % Д2ЭФГК + 7 % 2-этилгексанола; 4 — 19,2 % Д2ЭФГК + 9,4 % 2-этилгексанола

Рафинат после экстракции направляется на переработку в основной технологический цикл цинкового производства, а насыщенный экстракт — на операцию отмывки от примесей растворами серной кислоты.

Отмытый от примесей экстракт направляется на реэкстракцию индия, которая, как указано ранее, осуществляется раствором серной кислоты в смеси с хлоридом натрия. После реэкстракции экстрагент вновь направляется на экстракцию индия, а реэкстракт — на сульфидную очистку от мышьяка и сурьмы и далее на цементацию индия. По мере накопления примесей экстрагент выводится на регенерацию, которая осуществляется раствором оксалата аммония.

Внедрение усовершенствованной технологии экстракционного извлечения индия, как указывалось ранее, направлено на сокращение текущих затрат, за счет использования дешевого реагента.

На основании данных расхода основных реагентов на модернизированный процесс экстракции, выполнено их сравнение с текущими расходами реагентов в редкометальном отделении.



Рис. 2. Схема извлечения индия в новой экстракционной системе

Установлено, что внедрение нового реагента позволит сократить текущие затраты на экстракцию индия на 50 % (в годовом выражении), что значительно снизит текущие показатели себестоимости производства высокочистого индия.

Дополнительным достоинством внедрения модернизированной технологии экстракционного извлечения индия является отсутствие необходимости проведения работ по реконструкции существующего производства. Замена текущего реагента, используемого в технологическом процессе экстракции, позволяет осуществить внедрение технологии на действующем оборудовании редкометального отделения.

### Библиографический список

1. Технологии получения / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов и др. — М. : Изд. дом «Руда и металлы», 2004. — 24 с.
2. Видгорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. — М. : Металлургия, 1969. — 296 с.
3. Левин И. С., Азаренко Г. Г. Извлечение индия из свинцово-цинковых материалов экстракцией алкилфосфорными кислотами // Комплексная переработка полиметаллического сырья. — М. : Металлургия, 1965. — 424 с.

4. Экстракционно-электролизные методы переработки цинкового сырья / П. А. Козлов, Л. А. Казанбаев, А. В. Затонский и др. — М. : Изд. дом «Руда и металлы», 2008. — 272 с.

5. Патент 2186140 Рос. Федерация, МПК С2. Способ концентрирования индия из сульфатных цинковых растворов : опубл. 27.07.2002 / Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Гиршенгорн А. П., Колесников А. В., Марченко А. К., Скудный А. И.

6. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. — М. : Наука, 1984. — 144 с.

7. Оптимизация и внедрение нового состава экстрагента для извлечения индия с использованием инертного разбавителя отечественного производства : отчет о научно-исследовательской работе / рук. А. М. Копанёв. — Новосибирск-Челябинск, 2002. — 41 с.

8. Разработка усовершенствованной технологии экстракционного извлечения индия из серноокислых растворов на основе Д2ЭГФК : отчет о научно-исследовательской работе / рук. И. Ю. Флейтлих. — Красноярск-Челябинск, 2022. — 36 с.

УДК 628.31

## **Повышение устойчивости растворов после нейтрализации**

**А. Б. Лебедь, В. Д. Чигров, Р. И. Верходанов, З. А. Лебедь**

*НЧОУВО «Технический университет», г. Верхняя Пышма, Россия*

**Аннотация.** Одной из наиболее актуальных проблем в области водоочистки металлургических предприятий является зарастание трубопроводов отложениями сульфатных и карбонатных соединений кальция. Это происходит из-за нестability пересыщенных растворов после известковой очистки промышленных сточных вод. Затраты на ремонт и замену заросших труб становятся значительной нагрузкой для предприятий. Кроме того, вопрос стабильности пересыщенных растворов после известковой очистки промышленных сточных вод затрагивает проблему устойчивого и безопасного водоснабжения.

Целью данной работы является разработка технологии, которая повысит устойчивость очищенных растворов перед их транспортировкой к точке сброса.

**Ключевые слова:** сточные воды; устойчивость растворов; барботаж; гидрокарбонат кальция; гидрокарбонат натрия.