Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НАФТЕНАТА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Э. Д. Кривелева, Г. В. Иллювиева, М. И. Копыленко

Присутствие в рудах цветных металлов, а следовательно, и в растворах, получающихся при их переработке, больших количеств железа осложняет технологический процесс экстракции этих металлов нафтеновыми кислотами. Так, наличие в составе экстракта нафтената двухвалентного железа затрудняет реэкстракцию никеля и кобальта из органической фазы [1]. В связи с этим представляет интерес изучение состава и свойств этой соли.

Исследование осуществлялось методом инфракрасной спектроскопии в сопоставлении с данными химического анализа. Это позволило оценить происходящие процессы с качественной и количественной стороны.

Образцы готовили экстракцией железа (II) из сульфатного водного раствора раствором нафтеновой кислоты в четыреххлористом углероде (растворитель спектрально чистый в исследуемой области поглощения) и ундекане (основной части керосина — растворителя, широко применяемого в технологии). Необходимое значение pH равновесной водной фазы устанавливали при помощи едкого натра [2]. После расслаивания диспергированную воду из органической фазы (железо (II) 0,08 *г-экв/л*, суммарная концентрация нафтенат-иона и нафтеновой кислоты 0,10 *г-экв/л*) удаляли центрифугированием и фильтрацией.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в кювете толщиной 0,27 *мм* в области валентных колебаний COO^- и COOH непосредственно после приготовления образца, а затем через 15-минутные интервалы в течение 3,5 *ч*, через часовые — еще в течение 3 *ч* и через сутки. Проба оставалась в герметически закрытой кювете на всем протяжении экспери-

мента. Как видно на рис. 1, наибольшие изменения во времени претерпевает контур полосы в области 1500—1600 $см^{-1}$, отвечающей колебаниям карбоксилат-иона. Через сутки наблюдается картина, соответствующая спектру нафтената трехвалентного железа. Одновременно возрастает интенсивность поглощения при частоте 1700 $см^{-1}$.

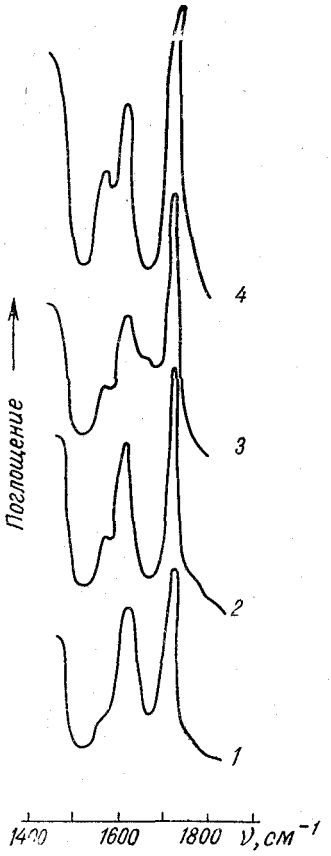


Рис. 1. Спектры нафтената Fe (II) в четыреххлористом углероде: *1* — в момент приготовления нафтената; *2* — через 30 *мин*; *3* — через 1 *ч*; *4* — через сутки (идентичен спектру нафтената Fe (III)

Определение содержания гидроксильных групп, сопоставленное с данными анализа органической фазы (1), показало, что нафтенат двухвалентного железа представляет в момент приготовления среднюю соль, сольватированную нафтеновой кислотой.

Как показали рассчитанные интегральные интенсивности полос поглощения при $\nu = 1600$ и 1715 $см^{-1}$, с течением вре-

мени интенсивность первой полосы уменьшается, а второй — увеличивается.

Полученные результаты свидетельствуют о процессах окисления и гидролиза, происходящих непосредственно в органической фазе. Суммарно эти реакции можно представить уравнением

$$FeR_2nHR + H_2O + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Fe(OH)_{1,5}R_{1,5}(n+0,5)HR, \qquad (1)$$

где R — радикал нафтеновой кислоты.

Изменения интегральных интенсивностей полос поглощения во времени позволяют сделать некоторые выводы о механизме реакций, происходящих в органической фазе. Если представить эту зависимость в полулогарифмической форме, то на графике можно наблюдать отчетливый излом (рис. 2), свидетельствующий о возможном изменении характера лимитирующей стадии процесса. Вероятно, в органической фазе одновременно происходят два процесса — окисление и гидролиз. Преобладание гидролиза характеризуется значительным ростом концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе. Процесс окисления приводит к уменьшению концентрации кислоты (содержание кислорода в четыреххлористом углероде [3] достаточно для этого процесса). Однако суммарное содержание кислоты в органической фазе растет (правда значительно медленнее), что объясняется одновременно идущим гидролизом Fe (II). На этой стадии лимитирующей является реакция гидролиза.

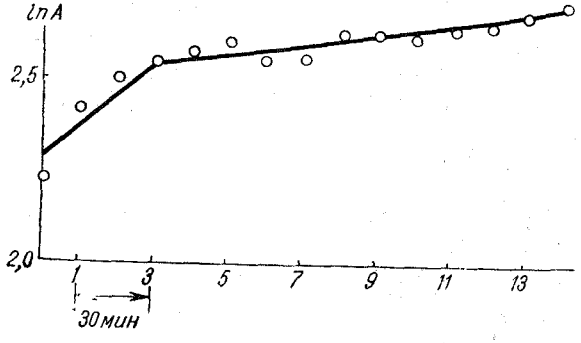


Рис. 2. Зависимость $\ln A$ от времени в растворах нафтената Fe (II) в CCl_4 (A — интегральная интенсивность полосы с $\nu = 1715$ $см^{-1}$, пропорциональная концентрации нафтеновой кислоты, *г-экв/л*)

С учетом установленного содержания воды в органической фазе (1 моль на 1 *г-ион* железа) эти процессы можно представить реакциями

$$FeR_2nHR + H_2O \rightarrow Fe(OH)R(n+1)HR, \quad (2)$$

$$Fe(OH)R(n+1)HR + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Fe(OH)_{1,5}R_{1,5}(n+0,5)HR. \quad (3)$$

Такой механизм реакции подтверждается характером изменения концентрации нафтенат-иона, которая определялась спектрально: первая стадия процесса — гидролиз [уравнение (2)] сопровождается резким уменьшением содержания нафтенат-иона; затем одновременно с гидролизом протекает и реакция окисления [уравнение (3)], что снижает скорость изменения концентрации нафтенат-иона.

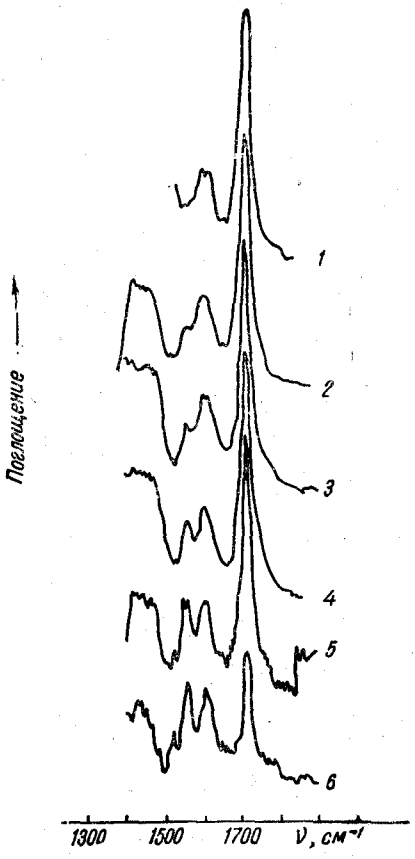


Рис. 3. Спектры нафтената Fe (II) в ундекане:
1 — в момент приготовления нафтената; *2* — через 30 *мин*; *3* — через 1 *ч*; *4* — через 4 *ч*; *5* — через сутки; *6* — спектр нафтената Fe (III)

При исследовании механизма окисления в ундекане попытка установления полосы поглощения, ответственной за двухвалентное железо (из-за невозможности раздельного аналитического определения в органической фазе двух- и трехвалентного железа, так как при реэкстракции Fe (II) частично окисляется), показала на инфракрасных спектрах нафтенатов железа (II) и (III) различие в области антисимметричных валентных колебаний карбоксилат-иона (рис. 3).

В спектре нафтената железа (II) в этой области одна полоса поглощения 1600 $см^{-1}$, а в спектре нафтената железа (III) — две: 1540 и 1600 $см^{-1}$. Это различие использовано для расчета содержания железа (II) в органической фазе. Расчет показал, что через 72 *ч* практически все железо в ундекане представлено трехвалентным. Зависимость логарифма концентрации железа (II) от времени (рис. 4) представлена прямой, что говорит об отсутствии изменения механизма реакции в органической фазе во времени. Незначительное содержание воды в этом случае (0,5 моля на 1 *г-ион* железа) приводит к образованию соли трехвалентного железа со значительно меньшим содержанием гидроксильных групп, чем в четыреххлористом углероде. Это подтверждается отсутствием осадка

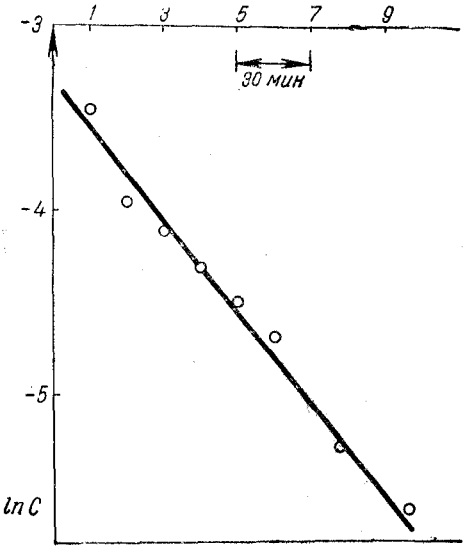


Рис. 4. Зависимость $\ln C$ от времени в образцах нафтената Fe (II) в ундекане
(C — концентрация двухвалентного железа, *г-экв/л*)

основных нафтенатов железа (III) в органической фазе. Реакцию можно представить уравнением

$$FeR_2nHR+\frac{1}{4}O_2+\frac{1}{2}H_2O\rightarrow Fe(OH)R_2nHR. \qquad (4)$$

Содержание кислорода и в этом случае достаточно для протекания процесса окисления [3]. Возможность этой реакции согласуется с данными ИК-спектроскопии: интенсивность полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы остается постоянной, т. е. концентрация кислоты в органической фазе неизменна.

Выводы

Процесс окисления и гидролиза железа в органической фазе протекает, по-видимому, за счет растворенного в ней воздуха и координированных молекул воды. Интенсивность этих процессов зависит от природы растворителя и, очевидно, возрастает при контакте органической фазы с водной и воздухом. Проходящие многостадийные процессы значительно усложняются при наличии в органической фазе других элементов и могут явиться причиной затруднений процесса экстракционного разделения металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копыленко М. И., Кривелева Э. Д. Состав и свойства карбоксилатов некоторых металлов. В сб.: Новые исследования в химии, металлургии и обогащении. Изд. ЛГИ, 1969.

2. Иллювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтеновых кислот. Зап. ЛГИ, т. XLVI, вып. 3, 1966.

3. Справочник по растворимости. Т. I, кн. 1, Химия, М., 1961.