Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ЖЕЛЕЗА НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Г. В. Иллювиева, М. И. Копыленко, Л. А. Талько

Возможность успешного применения нафтеновых кислот для экстракционного извлечения цветных и редких металлов установлена многочисленными исследованиями [1—3, 11, 12]. Широкому промышленному применению этого экстрагента в цветной металлургии препятствует неизбежное наличие ионов трехвалентного железа в исходных растворах. Для удаления этих ионов предлагается использование других экстрагентов (например, жирные кислоты [4, 11]) или гидролитическое осаждение, что несомненно осложняет технологический процесс [5].

Выяснение причин особого поведения трехвалентного железа в процессе экстракции и изыскание условий успешного осуществления процесса требует детального изучения его механизма. Проведенными ранее исследованиями установлено, что при экстракции карбоновыми кислотами железо в органической фазе представлено средними или основными солями, сольватированными молекулами кислоты [1].

Для определения состава соединений, образующихся при экстракции трехвалентного железа нафтеновой кислотой, использовали метод потенциометрического титрования и инфракрасной спектроскопии.

Применение основных растворителей позволяет раздельно определить содержание свободной кислоты и соли путем потенциометрического титрования щелочью [7, 8].

Наибольшим дифференцирующим действием относительно исследуемой системы обладает диэтиламин. При титровании

спиртовым раствором щелочи в этом растворителе удается надежно определить содержание кислоты, не входящей в сольват, а также общее содержание экстрагента.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет не только установить качественный состав органической фазы [6], но и сделать некоторые количественные определения. Так, как показали исследования с использованием метода добавок, по интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям карбоксильной группы (1700 $см^{-1}$), можно определить общее содержание свободной и входящей в сольват нафтеновой кислоты.

Для получения исследуемой органической фазы к раствору нафтеновой кислоты в керосине прибавляли сначала эквивалентное количество водного раствора сульфата железа, а затем различные количества водного раствора едкого натра и перемешивали в делительной воронке на лабораторном встряхивателе в течение часа. Полученную органическую фазу отделяли и анализировали. Титрование производили раствором едкого натра в абсолютном метаноле с помощью потенциометра ЛПМ-60М. Использовали стеклянный и проточный хлорсеребряный электрод, наполненный насыщенным раствором хлористого калия в этиловом спирте. Спектроскопический анализ осуществляли на инфракрасном спектрометре UR-20 с призмой NaCl. Органическая фаза при этом разбавлялась керосином до концентраций кислоты 0,02—0,08 *моль/л*, в области которых выполняется закон Ламберта-Бера. Для измерения pH равновесной водной фазы пользовались pH-метром ЛПУ-1. Концентрацию железа в органической фазе определяли трилонометрическим методом после реэкстракции 4 н. раствором серной кислоты.

В результате установлены исходная концентрация нафтеновой кислоты [$HR_{исх}$], концентрация кислоты, не входящей в сольват [$HR_{своб}$], общее количество кислоты свободной и связанной в сольваты [$HR_{сп}$], содержание железа [$Fe_{орг}$]. Ионы сульфата в органической фазе отсутствуют.

В соответствии с этим содержание гидроксильных групп в органической фазе определяется расчетом

$$[OH^-] = ([HR_{сп}] + [Fe_{огр}]) - [HR_{исх}],$$

где концентрации веществ выражены в грамм-эквивалентах на литр. При этом предполагается, что в органической фазе не может быть избытка ионов железа и каких-либо иных катионов.

Содержание свободной нафтеновой кислоты резко отличается от общего ее количества (рис. 1). Общее содержание нафтеновой кислоты остается постоянным при pH<3,5 и падает до нуля при pH=6. Содержание же свободной кислоты остается почти постоянным во всем интервале значений pH и составляет около 20% общего ее количества. Это согласуется с установленным ранее положением о прекращении экстракции железа эквивалентным количеством экстрагента в интервале значений pH=3,5÷÷4,0 и образовании твердых фаз при дальнейшем прибавлении щелочи, исчезающих только при pH=6 и выше. Образование твердых фаз можно предотвратить только избытком экстрагента. Следовательно, сольваты экстрагируются при низких значениях pH и постепенно разрушаются с повышением щелочности.

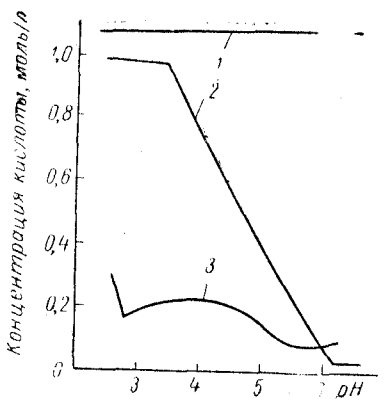


Рис. 1. Концентрация нафтеновой кислоты в органической фазе при экстракции трехвалентного железа эквивалентным количеством экстрагента. Кислота: *1* — исходная; *2* — общая; *3* — свободная

Полученные данные убедительно подтверждают этот вывод. Экстрагированное при pH=3,5 количество железа соответствует образованию средней соли, сольватированной шестью молекулами кислоты. С повышением pH это соединение разрушается, переходя в основную соль, причем одновременно появляется свободная кислота, что и обусловливает постоянство ее концентрации. Процесс экстракции при pH<3,5 можно представить уравнением

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{в} + 4{,}5\ H_2R_{2_{орг}} + 3OH^-_{в} \rightarrow Fe(HR)_6R_{3_{орг}} + 9H_2O.$$

Эквивалентным количеством экстрагента таким образом экстрагируется около 30% железа. При более высоких значениях pH и дефиците экстрагента возможно образование основных солей железа $Fe(OH)R_2$ и $Fe(OH)_2R$, а также гидратов

окиси железа, причем последние могут в виде тонкодисперсных твердых частиц флотироваться органической фазой.

Распределение нафтената натрия между фазами в зависимости от pH

$\frac{NaOH}{HR}$	pH	Распределение NaR по фазам, %		
		твердой	водной	органической
0,1	7,95	0	10,0	90,0
0,2	8,10	0	32,0	68,0
0,3	8,25	0	50,0	50,0
0,4	8,33	1,2	80,0	18,8
0,5	8,38	5,0	82,0	13,0
0,6	8,48	8,2	83,0	8,8
0,7	8,60	11,7	84,0	4,3
0,8	8,80	12,9	84,5	2,6
0,9	9,24	14,8	85,0	0,2
1,0	10,90	15,0	85,0	0

При исследовании влияния избытка экстрагента на процесс экстракции органические фазы изготовляли иначе. Экстрагент предварительно смешивали со щелочью, а затем к этой смеси добавляли раствор сульфата железа. Смешивание и разделение фаз осуществляли как указано выше.

Исследование системы, полученной при взаимодействии растворов нафтеновой кислоты и едкого натра, показало, что нафтенат натрия растворим только в избытке нафтеновой кислоты, причем состав насыщенной органической фазы соответствует соединению $NaR \cdot 4HR$. При недостаточном количестве экстрагента нафтенат натрия переходит в водный раствор и частично образует твердую фазу, которая концентрируется на границе раздела водной и органической фаз (см. таблицу и рис. 2).

В системах, содержащих свободную нафтеновую кислоту ($NaOH : HR < 1$), концентрацию нафтеновой кислоты в водной фазе можно считать постоянной и равной ее растворимости, а следовательно, произведение растворимости при постоянной температуре в растворах низкой концентрации тоже остается практически постоянным

$$K_{\text{дисс}_{HR}} = \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} = 1 \cdot 10^{-5}.$$

Растворимость нафтеновой кислоты (М. в. = 230) в воде при стандартных условиях 30 *мг/л* [6], отсюда

$$K_{\text{дисс}_{HR}} [HR] = L_{HR} = 1{,}37 \cdot 10^{-9} = [H^+] [R^-].$$

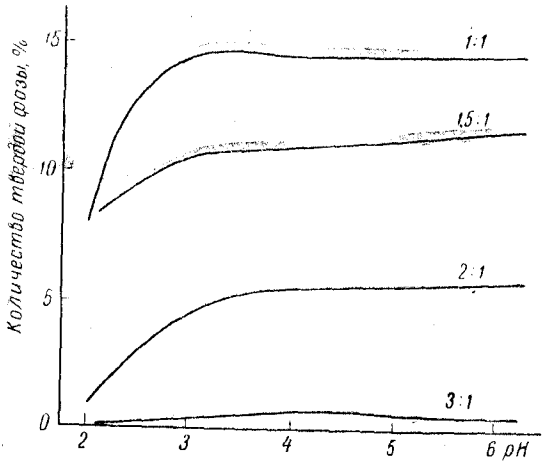


Рис. 2. Влияние избытка экстрагента и pH на образование твердого нафтената натрия при различном отношении количеств экстрагента и едкого натра

Постоянство величины L_{HR} хорошо подтверждается экспериментальными данными:

$\frac{NaOH^*}{HR}$	pH	$[H^+]$ *моль/л*	$[R^-_в]_{эксп}$, *моль/л*	$L_{HR} = [H^+] [R^-_в]$
0,1	7,95	$1{,}12 \cdot 10^{-8}$	0,125	$1{,}39 \cdot 10^{-9}$
0,2	8,10	$7{,}95 \cdot 10^{-9}$	0,175	$1{,}38 \cdot 10^{-9}$
0,8	8,80	$1{,}59 \cdot 10^{-9}$	0,850	$1{,}36 \cdot 10^{-9}$

Исходя из этого можно рассчитать концентрацию ионов $[R^-]_в$ в водных растворах при различных величинах pH:

pH	3,0	4,0	5,0	6,0
$[R^-]_в$, *г-ион/л*	$1{,}37 \cdot 10^{-6}$	$1{,}37 \cdot 10^{-5}$	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$
pH	7,0	8,0	8,4	8,8
$[R^-]_в$, *г-ион/л*	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	0,137	0,342	0,865

Расчет концентраций при pH выше 8,8 нецелесообразен, так как растворимость нафтената натрия равна 0,87 *моль/л.*

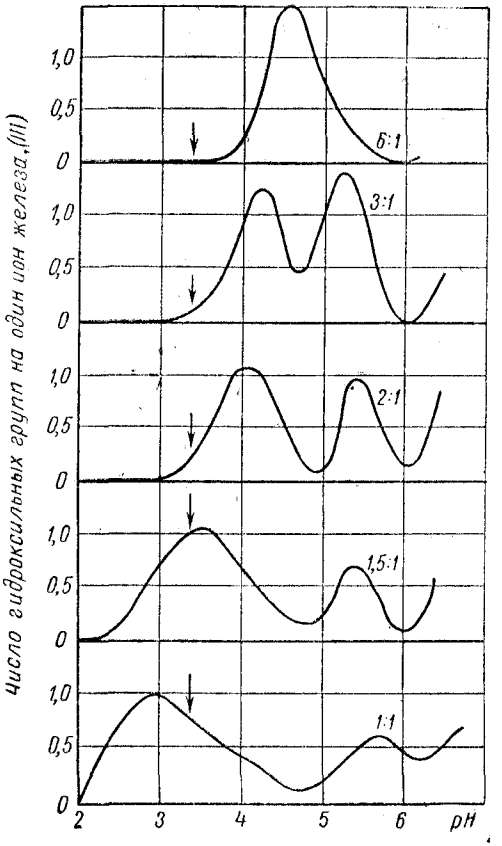


Рис. 3. Влияние избытка экстрагента и величины pH на состав органических фаз при экстракции железа и различном соотношении количеств экстрагента и металла

При экстракции равные объемы 1,1 н. раствора сульфата железа (pH = 1,8) вводились в систему с различным количест-

* В интервале отношений NaOH : HR от 0,3 до 0,7 водная фаза представляет коллоидный раствор нафтената натрия и поэтому определить произведение растворимости нафтеновой кислоты невозможно.

вом и соотношением нафтеновой кислоты и едкого натра. Результаты анализа органической фазы представлены на рис. 3, где стрелкой показано значение pH, соответствующее полному выделению железа из водной фазы (постоянная концентрация его в органической фазе). Согласно полученным данным, экстракция железа заканчивается при введении эквивалентного железу количества щелочи и одном и том же значении pH (3,5) независимо от избытка экстрагента. Однако состав экстрагирующихся соединений различен.

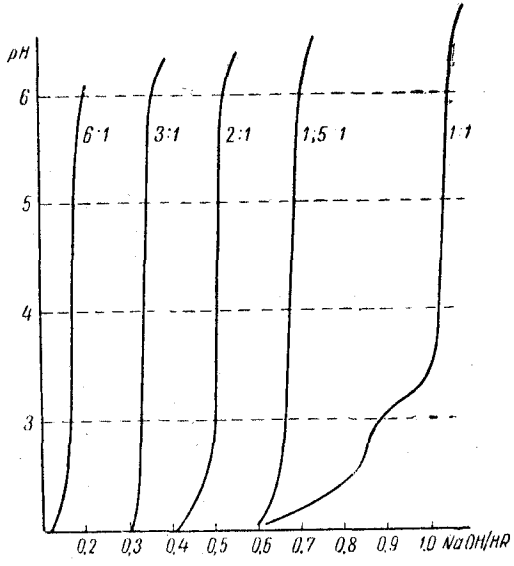


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования органических фаз при различном соотношении количеств экстрагента и железа

При шестикратном избытке экстрагента органическая фаза не содержит гидроксильных групп, а при уменьшении избытка экстрагента количество гидроксильных групп постепенно возрастает.

Введение сверхэквивалентного относительно железа количества едкого натра, что соответственно повышает значение pH

равновесной водной фазы, вызывает изменение состава органической фазы, зависящее от избытка экстрагента.

Рассмотрим возможный механизм процесса в отдельных случаях.

1. При шестикратном избытке экстрагента введенное количество едкого натра составляет 14—20% количества, эквивалентного нафтеновой кислоте (рис. 4). Около 90% образующегося нафтената натрия находится в органической фазе и реакция происходит, по-видимому, на границе раздела фаз

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{в} + 3(NaR \cdot 4HR)_{орг} \rightarrow [Fe(HR)_6]\,R_{3_{орг}} + 6H_2O + 3Na^{+}_{в} + 6HR_{орг}.$$

С увеличением количества щелочи доля и концентрация нафтената натрия в водной фазе возрастают. Введение в систему кислого раствора сульфата железа делает возможным реакцию

$$R^{-}_{в} + H^{+}_{в} \rightarrow HR_{орг}.$$

При pH=4 около 90% нафтеновой кислоты в водной фазе представлено молекулами, а концентрация ионов нафтената падает до $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. В этих условиях одновременно протекают две реакции

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{в} + 3R^{-}_{в} \rightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]\,R_{2_{орг}} + HR_{орг},$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{в} + 3R^{-}_{в} \rightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]\,R_{орг} + 2HR_{орг}.$$

В итоге всех происходящих одновременно процессов среднее содержание гидроксильных групп в органической фазе возрастает до 1,5 на один ион железа. Если избыток щелочи обеспечивает значение pH равновесной водной фазы равное 6, гидролиз нафтената натрия в водной фазе практически прекращается и потому вновь становится возможным образование средних солей железа как за счет процесса, происходящего на границе раздела фаз, так и в водной фазе.

2. Уменьшение избытка экстрагента, т. е. увеличение доли едкого натра относительно нафтеновой кислоты, уменьшает содержание нафтената натрия в органической фазе и увеличивает в водной (рис. 4). Образование экстрагирующегося соединения железа в этом случае происходит преимущественно в водной фазе. При введении раствора сульфата железа и понижении величины pH концентрация ионов нафтената настолько

уменьшается, что с первого момента становится возможным образование не только основных нафтенатов железа, но даже и его гидратов. Последние гидрофобизируются экстрагентом и флотируются на границу раздела фаз или даже в органическую фазу, образуя коллоидный раствор. Одновременно в эту фазу могут быть вынесены и частицы твердого нафтената натрия. В зависимости от соотношения между этими твердыми фазами среднее количество гидроксильных групп в органической фазе может колебаться, чем и объясняется, по-видимому, появление минимумов на кривых в интервале pH = 4 ÷ 6. При pH = 6 гидролиз нафтената натрия практически не происходит, что соответствует возможности экстракции средней соли.

Таким образом, при недостаточном количестве экстрагента образование промежуточных твердых фаз неизбежно, что сильно снижает скорость процесса и, возможно, в проведенных опытах помешало достижению равновесного состояния.

3. При эквивалентном количестве экстрагента даже при pH равновесной водной фазы, равном 2, возможно одновременное образование основных и средних нафтенатов, а также гидратов железа, что подтверждается видом кривой рис. 4, первый изгиб которой соответствует образованию гидрата окиси железа. Флотация последнего успешно происходит даже в присутствии одного только керосина.

Таким образом, при эквивалентном количестве экстрагента любой порядок введения реагирующих веществ не устраняет образования твердых фаз в случае экстракции железа, что обусловливает и малую скорость процесса.

Выводы

1. Сопоставление данных потенциометрического и спектрального анализов показало, что состав органических фаз при экстракции железа нафтеновой кислотой изменяется в зависимости от избытка экстрагента и значения pH равновесной водной фазы.

2. Экстракция железа без образования промежуточных твердых фаз возможна только при шестикратном избытке экстрагента.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. Эффендиев Г. Х., Алекперов Р. А. Экстракция железа нафтеновыми кислотами. Химия. Азерб. ун-т, № 1, 1966.

3. Алекперов Р. А., Гейбатова С. С. Экстракционное извлечение некоторых металлов с помощью нафтеновых кислот. ДАН СССР, т. 178, № 2, 1968.
4. Гиндин Л. М. и др. Экстракция металлов карбоновыми кислотами. Ж. неорган. химии, № 5, 1960.
5. Гиндин Л. М., Бобиков П. И. Разделение металлов методом экстракции. Основы металлургии. Т. I. Металлургиздат, 1961.
6. Гиндин Л. М., Холькин А. И. Экстракционное распределение каприлатов. Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, № 11, вып. 3, 1966.
7. Палит Ш. Р. и др. Неводное титрование. Госхимиздат, 1958.
8. Крешков А. П. и др. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Изд-во Химия, 1967.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, 1957.
10. Fletcher A. W., Flett D. S. J. Appl. Chem., № 6, 1964.
11. Fletcher A. W., Flett D. S., Wilson J. C. W. Bull. Mining and Metallurg. Soc. America, v. 73, № 9, 1964.
12. Lind M. D. J. Chem. Phys., v. 47, № 3, 1967.