Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

ОБ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Л. В. Шихеева

Нафтеновые кислоты являются составной частью нефтей, преимущественно нафтеновых. Последние содержат алициклические углеводороды с пяти- и шестичленными циклами. Состав и строение нафтеновых кислот меняются при переходе от одной фракции нефти к другой. Нафтеновые кислоты, полученные при щелочной обработке газойлевых и керосиновых дистиллятов, содержат главным образом производные циклопентана. Их общий состав может быть выражен формулой $C_nH_{2n-2}O_2$, а структурная формула имеет вид

$$\overline{R'R''R'''}\rangle-(CH_2)_x-COOH.$$

В циклопентановом кольце обычно два или три водородных атома замещены углеводородными радикалами Число метиленовых групп, отделяющих карбоксильную группу от кольца, колеблется от одного до восьми (чаще от 2 до 5). Именно производные циклопентана пригодны для экстракции ионов цветных металлов [6].

Технические нафтеновые кислоты в виде асидола, асидолмылонафта и мылонафта представляют собой смесь кислот, их натриевых солей и некоторого количества углеводородов соответствующих нефтяных дистиллятов [1, 2, 3]. Узкие фракции нафтеновых кислот могут быть выделены при разгонке очищенных смесей под вакуумом [4]; при разгонке без вакуума без осмоления выделяются лишь низшие нафтеновые кислоты.

Впервые соль одной из нафтеновых кислот была выделена В. Марковниковым [7]. Она имела состав $C_7H_{11}O_2Ag$ и представляла собой белый аморфный порошок. Выделение аналитически чистых солей постоянного состава затруднительно даже при наличии определенной нафтеновой кислоты, так как во многих случаях простые соли нафтеновых кислот присоединяют добавочное количество нафтеновой кислоты, образуя соединения, состав которых зависит от условий получения, pH водного раствора, концентрации иона металла и формы, в виде которой применялась в реакции нафтеновая кислота. Только несколько солей соответствовали определенному составу:, $(C_{12}H_{23}COO)_2Ca$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Mn$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Mg$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Co$, $[Co(NH_3)_4(C_{12}H_{23}COO)_2]$[8]. Они были получены при обменной реакции нафтената натрия с соответствующей солью металла при избытке последней.

Нафтенаты определенного и неопределенного состава растворяются в большей или меньшей степени в петролейном эфире, бензине, бензоле и керосине. Растворимость повышается в присутствии избытка

нафтеновой кислоты против количества, требуемого для образования простой соли, что, по-видимому, указывает на образование соединений типа $MeR_n \cdot yHR$, представляющих собой комплексные соединения общей формулы $H_y[MeR_{(n+y)}]$.

Значительная растворимость нафтенатов в растворах нафтеновой кислоты в углеводородах (или галогензамещенных углеводородах) и чрезвычайно низкая растворимость нафтенатов в воде позволяют извлекать некоторые металлы из разбавленных водных растворов и концентрировать их в органических растворителях в виде нафтенатов. Экстракция нафтеновыми кислотами различных металлов зависит от pH водного раствора. Это позволило А. Флетчеру и Я. Уилсону предложить схему разделения никеля и меди путем экстракции последней нафтеновой кислотой [9].

Приготовление раствора нафтеновых кислот. Исходный материал — мылонафт третьего сорта — мазеобразное коричневое вещество с кислотным числом 212. От неомыляемых веществ мылонафт очищался бензином (температура кипения 70—110°) из водно-спиртового раствора (1 1). После извлечения неомыляемых веществ раствор мылонафта обрабатывался бензином и разбавленной серной кислотой (1 5), в результате чего нафтеновые кислоты собирались в виде бензинового раствора. Этот раствор отмывался от серной кислоты раствором сульфата натрия и сушился прокаленным $CaCl_2$. Из раствора при обычном давлении отгонялся бензин и остаток подвергался вакуумной разгонке при давлении 7 *мм рт. ст.*

В результате было выделено шесть фракций нафтеновых кислот — масла от светло-желтого до темно-желтого цветов со следующей характеристикой при давлении 7 *мм рт. ст.*:

Температура кипения, *град*	140—155	155—159	159—163	163—170	170—190	190—220
Кислотное число	283	271	261	247	233	215
Молекулярный вес	198	207	215	226	240	258

Средний молекулярный вес определялся титрованием навески кислоты в спирто-водном растворе (1 1) раствором едкого кали в присутствии фенол-фталеина. Раствор едкого кали также приготовлялся на смеси спирта с водой.

При экстракции использовались фракции с температурой кипения 140—155 и 159—163°. Первая из них имела средний молекулярный вес 198 и состояла в основном из кислоты $C_{11}H_{21}COOH$ с добавлением всех более низкомолекулярных кислот и некоторого количества кислоты C_{13}. Вторая фракция с молекулярным весом 215 состояла из кислот $C_{12}H_{23}COOH$ (преобладающей) и $C_{13}H_{25}COOH$. Кислоты смешивались в любых отношениях с бензолом, бензином и керосином. Практически сольватации кислоты не происходило, так как объем раствора равен сумме объемов растворителя и кислоты.

Для экстракции приготовлялись 0,5 *моль/л* растворы в бензине с температурой кипения 70—110°.

Приготовление растворов солей металлов. Растворы сульфатов кобальта и меди приготовлялись растворением навесок Co_2O_3 (Кальбаум) и особо чистой меди в серной кислоте. Раствор упаривался до прекращения выделения паров серной кислоты, остаток растворялся в воде, и раствор разбавлялся в мерной колбе до требуемого объема.

Растворы сульфатов железа и марганца приготовлялись из реактивов, чистых для анализа. Сульфат цинка был получен из электролитного цинка и дважды перекристаллизован. Все исходные растворы нормальные. Более разбавленные растворы приготовлялись разбавлением исходных.

Экстракция. Экстракция металлов нафтеновой кислотой исследовалась тетриметрическим методом. Двухфазная система, состоявшая из водного раствора исследуемого металла и органического раствора нафтеновой кислоты, титровалась раствором едкого натра; при этом определялся pH водного раствора в зависимости от количества добавленной щелочи.

В сосуд для титрования, находившийся в термостате при 25°, вводилось 50 *мл* водного раствора соли металла и 25 *мл* раствора нафтеновой кислоты в бензине. В раствор помещались мешалка, стеклянный электрод и электролитический ключ. Шарик стеклянного электрода опускался ниже уровня раздела фаз и при отсутствии перемешивания полностью находился в водной фазе. Так как органическая фаза была весьма малополярной, то стеклянный электрод вел себя так, будто он находился в однофазной водной системе, а органическая фаза отсутствовала. При этом показания pH-метра при перемешивании и при расслаивании совпадали.

Для титрования использовался 0,8—2 *г-экв/л* раствор NaOH в зависимости от концентрации соли металла в растворе. Раствор щелочи приливался из микробюретки порциями по 0,1—0,2 *мл*. Общий объем израсходованной щелочи не превышал 2 *мл*, а следовательно, увеличением водной фазы можно было пренебречь. Во время титрования сосуд закрывался пробкой для предохранения бензина от испарения.

После добавления очередной порции щелочи в течение некоторого промежутка времени устанавливалось равновесие (постоянство показаний pH-метра). Это время зависело от характера ионов, экстрагированных в органическую фазу: для ионов меди, марганца и кобальта 2—4 *мин*; для ионов трехвалентного железа — вначале 2—3 *мин*, а к концу титрования 10—15 *мин*. По-видимому, это следует связать с промежуточным образованием $Fe(OH)_3$ и медленным переходом соединения в ион $Fe(OH)_2^+$ за счет взаимодействия с ионами Fe^{+3} Значительно медленнее, чем в случае ионов железа, устанавливалось равновесие в растворе соли цинка. Цинк образует амфотерную гидроокись, поэтому при прибавлении щелочи возможно временное образование гидрата окиси и цинкат-иона. Установление равновесия даже при сильном перемешивании требует не менее 20—30 *мин*, а в конце титрования около одного часа.

Кривые потенциометрического титрования. Кривые титрования, соответствующие ионам Fe^{+3}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2} приведены на рисунке, где по оси ординат отложено отношение количества миллиграмм-эквивалентов израсходованной щелочи к исходному количеству миллиграмм-эквивалентов иона металла, что в дальнейшем будем обозначать отношением a b.

Полученные данные свидетельствуют о различном поведении катионов отдельных металлов. Так, поведение иона трехвалентного железа резко отличается от поведения двухвалентных кобальта, цинка, марганца и меди. Поведение иона меди, в свою очередь, отличается от ионов кобальта, цинка и марганца. Три последних металла мало различаются между собой.

Получены следующие значения pH 50% экстракции при отношении фаз (водная — органическая) 2 1

Ион металла	Fe^{+}	Cu^{+2}	Zn^{+}	Mn^{+2}	Co
Значение pH	2,1	3,9	5,3—5,7	5,9	

Таким образом, трехвалентное железо может быть легко и в первую очередь выделено из раствора, содержащего железо, медь, кобальт, марганец и цинк при pH до 2,5. Медь экстрагируется из того же раствора при pH до 4,6. Остальные три металла полностью обычной эк-

стракцией не разделяются, так как значения pH их выделения близки друг к другу. Возможно, разделение их может быть достигнуто путем обменной экстракции. В этом случае нафтенат кобальта может быть использован для выделения из водного раствора цинка.

Из титриметрических данных следует, что расход щелочи больше количества, соответствующего простой схеме

$$Me^{+n} + nHR = MeR_n + nH$$

так как в этом случае перегиб кривой титрования должен был бы наблюдаться при отношении a b, равном единице. Для всех исследованных металлов этот перегиб наступает при отношении указанных величин больше единицы. Особенно резко это наблюдается с железом (1, 7). Увеличение этого отношения нельзя отнести за счет титрования свободной нафтеновой кислоты, во всяком случае для железа и меди, так как нафтеновая кислота при столь низких значениях pH не титруется. Кривая *9* (кривая титрования нафтеновой кислоты в отсутствии экстрагируемого металл-иона) иллюстрирует обычное для монокарбоновых кислот поведение, при котором начало титрования соответствует значению pH от 6 до 6,5, а основная масса кислоты титруется в щелочной области. В этом случае водная фаза содержит некоторое количество нафтената натрия. Часть его переходит в органическую фазу. В присутствии экстрагируемых металл-ионов, например ионов железа (кривая *1*), избыточное количество нафтеновой кислоты в органической фазе ведет себя двояко. Часть кислоты, не переходя в водный раствор, усиленно обменивает ионы водорода на ионы натрия, в результате чего в водном растворе поддерживается низкое значение pH (2,5–3,5). Остальная часть избыточной нафтеновой кислоты ведет себя нормально. Следовательно, в системе в присутствии металлов, например трехвалентного железа и двухвалентной меди, появляются соединения, которые охотнее, чем свободная нафтеновая кислота, обменивают свой ион водорода на натрий, не переходя при этом в водную фазу.

В органической фазе находится нафтенат металла и свободная нафтеновая кислота. Последняя, сольватируя нафтенат металла, должна под действием положительного поля металла диссоциировать легче, чем свободная кислота, так как протон кислоты, находящейся в поле действия иона металла, испытывает более сильное отталкивание. При прочих равных условиях более высоковалентный ион металла должен сильнее выталкивать ион водорода. В согласии с этим, отношение a/b для трехвалентного железа имеет более высокое значение (1,7), чем, например, для двухвалентной меди (1,15). Исходя из этих данных (см. рисунок), экстракцию нафтеновой кислотой можно выразить следующей схемой:

$$Me^{+n} + nHR = MeR_n + nH^+$$

$$MeR_n + yHR = MeR_n \quad yHR$$

или

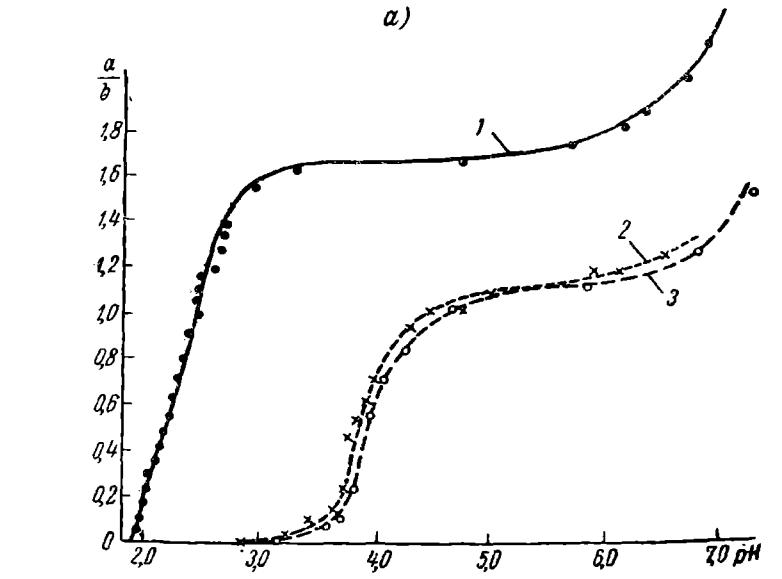
$$H_y[MeR_{n+y}],$$

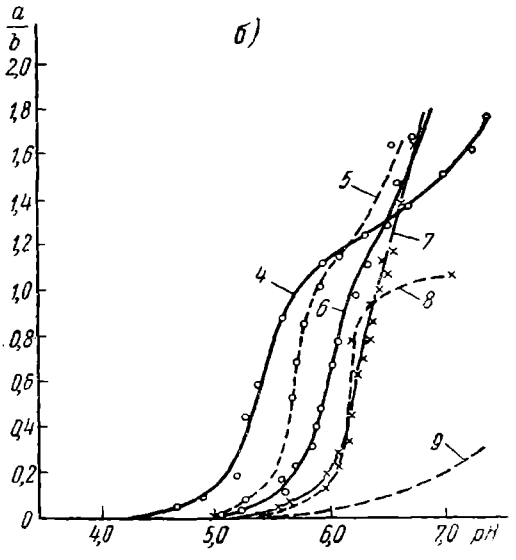
$$H_y[MeR_{n+y}] + xOH^- + xNa^+ = Na_xH_{y-x}[MeR_{n+y}] + xH_2O.$$

Эти уравнения учитывают образование комплексных соединений металла с нафтеновой кислотой и дальнейшее титрование полученного комплексного соединения, т. е. поведение металла в органической фазе.

Ионы металлов в водной фазе при подходящем значении pH могут участвовать в процессе гидролиза. Если рассмотреть, в каком порядке изменяются значения pH экстракции металлов, то оказывается, что этот ряд сходен с рядом тех же металлов, установленным по ве-

личине pH осаждения гидроокисей Fe^{+} Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}. При этом значения pH экстракции и осаждения близки, но обычно pH экстракции имеет более низкое значение. В таком случае гидролиз и образование основных солей должны происходить в заметной степени при тех же pH, что и экстракция. Если пренебречь образованием полиядер-





Зависимость экстракции от pH водного раствора ионов *а* — Fe^{+3}, Cu^{+2}; *б* — Zn^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}

Исходные концентрации, *г-ион/л*:

1 — Fe^{+3} — 0,005; *2* — Cu^{+2} — 0,02; *3* — Cu^{+2} — 0,005; *4* — Zn^{+2} — 0,02; *5* — Zn^{+2} — 0,005; *6* — Mn^{+2} — 0,02; *7* — Co^{+2} — 0,01; *8* — Co^{+2} — 0,02.

Кривая *9* отвечает титрованию нафтеновой кислоты; концентрация исходного органического раствора 0,005 *моль/л*

ных продуктов гидролиза, то схема протекающих процессов может быть следующей:

$$Me^{+n} + sH_2O = Me(OH)_s^{+(n-s)} + sH^{+}$$

Будет ли гидролиз способствовать или мешать экстракции? Экстракция связана с переходом ионов металлов из водного раствора, обладающего большой диэлектрической постоянной, в раствор недиссоциированной кислоты в малополярном или почти неполярном растворителе. При экстракции иона металла из водного раствора в углеводородный гидрофильные свойства иона металла должны измениться, и

в органической фазе металл должен находиться в виде гидрофобного соединения. Гидрофильность иона металла в водном растворе объясняется высокой плотностью заряда на поверхности иона, благодаря чему он всегда окружен гидратной оболочкой, первый слой которой наиболее прочно связан с ним, образуя так называемые гидратные комплексы. Так, ионы $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ и $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ содержат в своей координационной сфере шесть молекул воды. Гидрофильность таких комплексных ионов может быть преодолена заменой воды объемистыми органическими лигандами, либо применением органических противоионов с большим числом атомов углерода.

Для оценки гидрофильности соединений, экстрагируемых в органическую фазу, В. И. Кузнецов [5] предложил использовать понятие об удельном заряде. Под удельным зарядом иона подразумевается отношение заряда иона к числу атомов в нем. Эта величина удобна при оценке экстракции органическими соединениями ионов металлов. По наблюдениям В. И. Кузнецова, простые катионы металлов (гидратные комплексы) в зависимости от заряда могут экстрагироваться только при наличии тяжелого гидрофобного аниона с большим числом атомов углерода, т. е. когда удельный заряд аниона имеет малую величину. Так, ион Cu^{+2} экстрагируется в виде солей, содержащих 10—15 и более атомов углерода. Если в растворе присутствуют ионы Cu^{+2} и $CuOH^{+}$, то последний с меньшим удельным зарядом будет экстрагироваться в первую очередь. Это объясняет экстракцию ионов металлов вблизи pH осаждения гидроокисей, но всегда ниже этих значений.

Как следует из сравнения экстрагируемости ионов Fe^{+3} и Cu^{+2}, простые ионы должны были бы иметь обратный порядок значений pH экстракции, но образование $Fe(OH)^{+}_2$ происходит при более низком pH, чем образование $CuOH^{+}$, и, кроме того, первый из них имеет меньший удельный заряд, благодаря чему ионы железа экстрагируются в первую очередь.

Таким образом, гидролиз и образование основных ионов, вероятно, играют определенную роль при экстракции ионов металлов нафтеновыми кислотами. При этом лучше пользоваться нафтеновыми кислотами среднего молекулярного веса. Процесс экстракции с учетом гидролиза в водной фазе и сольватации в органической фазе может быть выражен общей схемой

$$Me(OH)^{(}_{s} \quad + (y + n \quad s + q)\,HR = Me(OH)_{s-q}R_{n-} \quad _{q}XyHR + qH_2O.$$

Ион металла, по-видимому, захватывает часть молекул воды, находящихся в координационной сфере, так как окраска экстрактов меди и кобальта существенно зависит от pH водной фазы, находившейся в равновесии с ними. Так, для меди голубой цвет экстракта, находящегося в равновесии с водной фазой, имеющей pH, равный 3,8—4, заменяется сине-зеленым, если pH водной фазы достигает 5,5—6.

ВЫВОДЫ

1. Экстрагируемость ионов железа, меди, цинка, кобальта и марганца зависит от величины pH водного раствора.
2. Величина pH экстракции свидетельствует о вероятном образовании промежуточных основных ионов экстрагируемых металлов.
3. Экстракция сопровождается образованием комплексных соединений типа $H_y[MeR_{n+y}]$.
4. Исходя из значений pH экстракции, можно выделить из водных растворов ионы железа и меди в виде нафтенатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич И. Л. Технология нефти. Ч. I. Гостоптехиздат, 1952.
2. Рыбак Б. М. Нафтеновые кислоты. Гостоптехиздат, 1948.
3. Наметкин С. С. Химия нефти. Изд-во АН СССР, 1955.
4. Смирнов П., Букс З. Нафтеновые кислоты грозненских нефтей. Азерб нефт. хоз-во. 1932, № 11.
5. Кузнецов В. И. Химизм экстракционных процессов. Сб. «Экстракция», 1962, вып. 2.
6. Charitschkoff K. W Chem. Z., 1912, B. 36, N 141, S. 1378; 1910, B. 34, N 54, S. 470.
7. Markownikoff W. Ann. Chim., 1899, B. 306, N 3, S. 367.
8. Kosizki G., Pilat St. Petroleum, 1916, V 11, p. 310.
9. Fletcher A. W., Wilson J. C. Bull. Inst. Min. Met., 1951, v. 70, p. 355.