УДК 66.061:546.723

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ИЗОМЕРАМИ ОКТАНОЛА В ИНЕРТНЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ

Касиков А.Г., Соколов А.Ю.*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, e-mail: cobaltag@yandex.ru*

Изучено влияние инертных разбавителей на экстракционное извлечение железа (III) из растворов хлороводородной кислоты изомерами октилового спирта. Максимальный показатель степени извлечения Fe (III) наблюдается при концентрации спирта 80 об. %. Обнаружена зависимость экстракционных свойств спиртов при изменении расположения гидроксильной группы. Среди октиловых спиртов наблюдается увеличение экстракционной способности с удалением ОН-группы от крайней CH_3 -группы молекулы. Помимо этого, на экстракцию влияет строение алкильного радикала спирта. Так, при использовании в качестве экстрагента спирта 2-этилгексанола-1, наблюдается обратная от вышеуказанной зависимость: при уменьшении его концентрации экстракционная способность падает. Кроме строения радикала, данное явление объясняется большей соэкстракцией хлороводородной кислоты неразбавленным октанолом-1, чем 2-этилгексанола-1. При этом 2-этилгексанола-1 извлекает железо (III) хуже при его концентрации 80 об. %, чем октанол-1 той же концентрации. Данное явление связано с большим переходом хлороводородной кислоты совместно с Fe (III) в фазу спирта с разветвлённой структурой, нежели с неразветвлённой. Установлено, что состав и строение разбавителя влияют на экстракционную способность спиртов. При разбавлении октанола-1 извлечение Fe (III) в органическую фазу увеличивается в ряду: алифатический < смесь алифатических, нафthenовых и ароматических < ароматический разбавитель. Данная зависимость объясняется уменьшением степени самоассоциации спирта в указанном ряду, что ведёт к увеличению числа неассоциированных молекул октанола-1. Кроме того, обнаружено, что при разбавлении спирта наибольшая соэкстракция соляной кислоты наблюдается при использовании в качестве разбавителя смеси ароматических, нафthenовых и алифатических разбавителей.

Ключевые слова: алифатические спирты, экстракция, органические разбавители, железо (III), хлороводородная кислота

EXTRACTION OF IRON (III) FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY ISOMERS OF OCTANOL WITH INERT DILUENT

Kasikov A.G., Sokolov A.Yu.*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, Apatity, e-mail: cobaltag@yandex.ru*

The effect of inert diluents on the extraction of iron (III) from hydrochloric acid solutions by octanol-1 isomers was studied. The maximum degree of extraction of Fe (III) is observed at the alcohol concentration of 80 % by volume. The dependence of the extraction properties of alcohols at the location of the hydroxyl group was found. Among octyl alcohols, an increase in the extraction capacity is observed with the removal of OH-groups from the ultimate fraction of the CH_3 -group. In addition, extraction is affected by the structure of the alkyl radical of an alcohol. When 2-ethylhexanol-1 is used as an alcohol extractant, an inverse dependence is observed on the above dependence: as the concentration of alcohol decreases, the extraction ability decreases. In addition to the structure of radical, this phenomenon is explained by the greater co-extraction of hydrochloric acid with undiluted octanol-1 than 2-ethylhexanol-1. At the same time, 2-ethylhexanol-1 extracts iron (III) worse at a concentration of 80 % by volume than the octanol-1 of the same concentration. This phenomenon is associated with a large transition of hydrochloric acid together with Fe (III) in the phase of an alcohol with a branched structure, rather than with an unbranched. It is established that the composition and construction of diluent affect the extraction ability of alcohols. When octanol-1 was diluted, the extraction of Fe (III) in the organic phase increased in the series of aliphatic < a mixture of aliphatic, naphthenic and aromatic < aromatic diluent. This dependence is explained by a decrease of the degree of self-association of alcohol in the indicated series, which leads to an increase in the number of non-associated octanol-1 molecules. In addition, it was found that upon dilution of alcohol the greatest extraction of hydrochloric acid is observed when a mixture of aromatic, naphthenic and aliphatic diluents is used as a diluent.

Keywords: aliphatic alcohols, extraction, organic diluents, iron (III), hydrochloric acid

Наиболее распространённым примесным металлом, от которого необходимо очищать растворы гидрохлоридного выщелачивания полиметаллического сырья, является, как правило, железо. Очистка солянокислых растворов гидролитическими методами невозможна без их глубокой нейтрализации, и поэтому жидкостная экстракция железа (III) из растворов хлороводород-

ной кислоты относится к перспективным направлениям гидрометаллургии. Экстракционный способ является также наиболее эффективным при переработке высокожелезистых растворов, так как позволяет существенно уменьшить перевод железа в отвалы продукты [1].

Одними из наиболее перспективных реагентов для экстракционного извлечения

элементов и кислот являются высокомолекулярные алифатические спирты, которые зарекомендовали себя в качестве самостоятельных экстрагентов железа (III) [2], рения (VII) [3], золота (III) [4], а также для регенерации серной кислоты [5]. Алифатические спирты производятся в больших масштабах и являются доступными и достаточно дешевыми реагентами.

Известно, что спирты имеют склонность к самоассоциации, которая возрастает у первичных спиртов с увеличением углеводородного радикала [6]. В связи с уменьшением концентрации активных мономеров спирта в результате его самоассоциации снижается и их эффективность в качестве экстрагентов. Одним из способов разрушения спиртовых ассоциатов с образованием мономеров является разбавление. Но для полного перевода спиртов в состояние мономера необходимо разбавление более чем в 100 раз [7], что невозможно при использовании спиртов в качестве экстрагентов. Однако в ряде публикаций по экстракции спиртами показано, что их разбавление инертными разбавителями может способствовать экстракции металлов. Так, в работе [8] показано, что ванадий (V) наиболее полно переходит в органическую фазу при его экстракции спиртами (октанол-1 и бутанол-1), разбавленными гептаном. Установлено, что экстракция железа (III) улучшается при разбавлении алифатических спиртов хлороформом [9, 10]. При составе органической фазы отанол-1: хлороформ в соотношении 3:1 наблюдается более полное удаление железа (III), таллия (III) и галлия (III) из водной фазы, нежели при использовании чистого спирта.

Целью настоящей работы является изучение экстракции железа (III) из растворов хлороводородной кислоты смесями изомеров октилового спирта с промышленными разбавителями.

Материалы и методы исследования

В качестве экстрагентов использовали алифатические спирты октанол-1 («Ч», производства ЗАО «Вектон», Россия), октанол-2 (марки «97%», производства «Acros Organics», США), октанол-3 (марки «for synthesis», производства «Merck Schuchardt OHG», Германия) и 2-этилгексанол-1 (марки «≥ 99,6%», производства «SIGMA-ALDRICH», США). В качестве инертных разбавителей – додекан («Ч», производства ЗАО «Вектон», Россия), а также импортные промышленные разбавители Solvesso 150 ND, представляющий собой 99 % смесь ароматических соединений, и Shellsol 2046 NA – смесь углеводородов (33 %), нафтен (46 %) и ароматических соединений (19%). В таблице указаны некоторые физические свойства органических веществ.

Исследуемые растворы хлорида железа (III) определенной концентрации готовили растворением навески твердых солей в дистиллированной воде с добавлением расчетных количеств концентрированной соляной кислоты. Все использованные неорганические реагенты соответствовали квалификации «хч».

Жидкостную экстракцию проводили интенсивным перемешиванием смеси водной и органической, содержащей определенную концентрацию спирта, фаз при соотношении O:B = 1:1 в течение 5 минут при комнатной температуре. По окончании расслоения отделяли водную фазу от органической, используя делительные воронки. Реэкстракцию проводили дистиллированной водой при соотношении O:B = 1:1 и O:B = 1:5, по окончании расслоения водную фазу отделяли от органической. В полученных рафинате и реэкстракте определяли концентрацию железа (III) методом комплексометрического титрования. В качестве титрующего агента использовали диэтилэтилендиаминтетрауксусной кислоты, а для установления необходимого значения pH – ацетатный буферный раствор. Титрование проводили до перехода бордовой окраски в желтую. Концентрацию HCl в растворе определяли методом прямого титрования с использованием в качестве индикатора смеси метиленового голубого и метилового красного. Процесс проводили до перехода окраски из красной в зеленую. Концентрацию металлов и кислоты в органической фазе вычисляли по разности между их содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Некоторые физические свойства органических реагентов [11–14]

Реагент	Молярная масса, г×моль ⁻¹	Температура вспышки, °C	Растворимость, г×дм ⁻³ , 20°C	Плотность, г×см ⁻³ , 20°C
Октанол-1	130,136	81	0,540	0,829
Октанол-2	130,136	76	1,120	0,819
Октанол-3	130,136	67	1,250	0,825
2-этилгексанол-1	130,136	73	0,880	0,834
Додекан	170,203	71	0,005	0,749
Shellsol 2046 NA	189,000*	84	Незначительная	0,837
Solvesso 150 ND	134,000*	64	Незначительная	0,890

Примечание. * – расчётная молярная масса разбавителей, приведённая в [13] и [14] соответственно.

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе работы исследовано экстракционное извлечение железа (III) из раствора хлороводородной кислоты алифатическими спиртами различной концентрации (рис. 1). Полученные данные демонстрируют, что при экстракции спиртами с неразветвлённой структурой максимальный показатель степени извлечения достигается при концентрации спирта 80 об.%, но разбавление отрицательно влияет на экстракционную способность 2-этилгексанола-1.

Для изучения природы указанного явления изучено экстракционное извлечение хлороводородной кислоты при изменяю-

щейся концентрации спирта (рис. 2). На полученной зависимости наблюдается резкое увеличение экстракции HCl октанолом-1, но зависимость экстракции 2-этилгексанолом-1 более пологая.

Таким образом, полученные данные могут объяснить природу появления пика для алифатических спиртов с неразветвлённой структурой: при концентрации экстрагента 100% наблюдается наиболее интенсивная экстракция хлороводородной кислоты, что влечёт за собой подавление экстракции железа (III). Для подтверждения выдвинутого объяснения была изучена зависимость степени извлечения железа (III) из его концентрированного водного раствора от концентрации октанола-1 (рис. 3).

Рис. 1. Зависимость концентрации Fe (III) в органической фазе от концентрации экстрагента.
 $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C(\text{Fe}^{3+})_{\text{водн.}} = 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Рис. 2. Зависимость $C(\text{HCl})$, перешедшей в о.ф., от концентрации экстрагента.
 $C(\text{HCl})_{\text{водн.}} = 6 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$

Рис. 3. Зависимость $C(Fe^{3+})$, перешедшего в о.ф., от концентрации октанола-1.
 $C(Fe^{3+})_{водн.} = 223 \text{ г·дм}^{-3}$

Рис. 4. Зависимость концентрации Fe (III), перешедшего в о.ф., от концентрации октанола-1 в различных разбавителях. $C(HCl) = 6 \text{ моль·дм}^{-3}$, $C(Fe^{3+})_{водн.} = 10 \text{ г·дм}^{-3}$

Из данных, представленных на рис. 3, следует, что в отсутствии хлороводородной кислоты с ростом концентрации октилового спирта происходит линейное увеличение концентрации Fe (III) в органической фазе. Данный факт подтверждает вышеуказанное предположение о влиянии соэкстракции HCl на экстракционное извлечение железа.

При изучении влияния природы разбавителя на извлечение железа (III) октиловым спиртом обнаружено, что при использовании промышленных инертных разбавителей, содержащих ароматические соединения, наблюдается наиболее полный переход Fe (III) в органическую фазу (рис. 4). Полученные зависимости практически идентичны по форме, но железо (III) наиболее полно

переходит в фазу экстрагента в ряду додекан < Shellsol 2046 NA < Solvesso 150 ND.

Наблюдаемую закономерность можно объяснить зависимостью степени ассоциации спирта от природы разбавителя. Как показано выше, Shellsol 2046 NA представляет собой смесь парафинов, нафтенных и ароматических соединений, а Solvesso 150 ND – разбавитель, основными компонентами которого являются ароматические соединения. Известно, что степень самоассоциации спиртов в бензоле в 3-4 раза меньше, чем, например, в циклогексане [15]. Следовательно, в ароматических разбавителях присутствует большее количество мономеров спирта и поэтому эти смеси проявляют более высокую экстракционную способность по отношению к железу (III).

Рис. 5. Зависимость концентрации хлороводородной кислоты, перешедшей в о.ф. при экстракции железа (III), от концентрации октанола-1.
 $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C(\text{Fe}^{3+})_{\text{водн.}} = 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Для подтверждения выдвинутого предположения установлена зависимость соэкстракции хлороводородной кислоты разбавленным октиловым спиртом при различном содержании ароматических соединений в разбавителе (рис. 5). Так, HCl соэкстрагируется в наименьшей степени при разбавлении спирта алифатическим разбавителем, но при этом наибольший показатель соэкстракции наблюдается при использовании в качестве разбавителя смесь алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов. Вероятно, при использовании ароматического разбавителя более полному переходу кислоты в органическую фазу мешает соэкстракция железа (III). Аналогичным образом можно объяснить отсутствие максимального значения экстракции кислоты при концентрации спирта 80 об. %.

Заключение

Исследовано экстракционное извлечение железа (III) изомерами октанола из растворов хлороводородной кислоты. Установлено, что среди неразветвленных алифатических спиртов Fe (III) лучше экстрагируется вторичными спиртами, причем наиболее полно октанол-3.

На примере соэкстракции хлороводородной кислоты 2-этилгексанол-1 и октанол-1, разбавленных додеканом, показано, что с уменьшением экстракции хлороводородной кислоты увеличивается переход железа (III) в фазу экстрагента.

Показано, что смеси октиловых спиртов с разбавителями являются перспективными экстрагентами для извлечения железа из солянокислых растворов.

При использовании ароматического разбавителя Solvesso 150 ND наблюдается наиболее высокое извлечение железа (III) в органическую фазу, а при использовании додекана – минимальное, что обусловлено большим разрушением спиртовых ассоциатов ароматическими разбавителями по сравнению с алифатическими.

Список литературы

1. Касиков А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 29–35.
2. Wang X., Liu W., Liang B., Lü L., Li C. Combined oxidation and 2-octanol extraction of iron from a synthetic ilmenite hydrochloric acid leachate. Separation and Purification Technology. 2016. vol. 158. P. 96–102. DOI: 10.1016/j.sepr.2015.11.030.
3. Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция рения (VII) алифатическими спиртами из кислых растворов // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. вып. 2. С. 203–209.
4. Петрова А.М., Николаев А.Е., Касиков А.Г. Экстракция золота (III) из солянокислых растворов высокомолекулярными алифатическими спиртами // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. вып. 2. С. 254–260.
5. Gromov P.B., Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Petrova A.M. Regeneration of sulfuric acid from electrolyte waste of the copper-smelting plant using solvent extraction. Hydrometallurgy. 2018. vol. 175. P. 187–192. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.11.008.
6. Barteaux W.M. Model of the Self-Association of Primary Alcohols. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. vol. 83. P. 987–992. DOI: 10.1002/bbpc.19790831007.

7. Costas M., Patterson D. Self-association of Alcohols in inert Solvents. *J. Chem. Soc.* 1985. vol. 81. P. 635–654. DOI: 10.1039/F19858100635.
8. Ojo J.O., Oyegoke D.A. Alkanols for the extraction of Vanadium (V) from hydrochloric acid solutions. *International Journal of Chemistry*. 2013. vol. 5. № 3. P. 123–134. DOI: 10.5539/ijc.v5n3p123.
9. Дегтев М.И. Закономерности экстракции ионов железа (III) из хлороводородных растворов алифатическими спиртами // *Вестник Пермского университета*. 2013. вып. 1 (9). С. 37–46.
10. Дегтев М.И. Об экстракции ионов галлия (III), железа (III) и таллия (III) из растворов HCl в смесь октанола и хлороформа // *Вестник Пермского университета*. 2014. вып. 1 (13). С. 40–49.
11. PubChem. Open Chemistry Database. [Электронный ресурс] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 25.03.2019).
12. Guidechem Chemical Network. [Электронный ресурс] URL: <https://www.guidechem.com> (дата обращения: 25.03.2019).
13. Shell Chemicals: Technical Datasheet ShellSol 2046 NA. March 2016. 3 p.
14. Canada Colors and Chemical Limited: Safety Data Sheet of Solvesso 150 ND. 19.06.2018. 13 p.
15. Соколов Н.Д. Водородная связь // *Успехи физических наук*. 1995. Т. LVII. вып. 2. С. 205–278.