

УДК 669.24, 541,18(07); 622.765

Экстракция церия нафтеновыми кислотами

П.Н. Девяткин

Мончегорский филиал МГТУ, кафедра естественнонаучных и общепрофессиональных дисциплин

Аннотация. В работе исследована принципиальная возможность и целесообразность использования альтернативных экстракционных реагентов при экстракционном выделении церия из растворов. В качестве таковых экстракционных реагентов рассмотрены катионообменные экстрагенты, широкое распространение среди которых нашли карбоновые кислоты, и, в частности, нафтеновая кислота. Экспериментально установлено, что при использовании в качестве экстракционного реагента нафтеновой кислоты (существенно более дешёвого реагента по сравнению с используемыми в настоящее время) можно повысить извлечение церия до 73.5 % и исключить необходимость применения высаливателя, и, в конечном итоге, сократить материальные затраты.

Abstract. The author has studied the principle possibility and appropriateness of using alternate extraction reactants at extraction of cerium out of solutions. As such extraction reactants the cation-exchange extragents have been considered, to latter carboxylic acids and, in particular, naphthenic acid refer. It has been experimentally established that using of naphthenic acid as an extraction reactant (a cheaper reactant as compared to the one used now) permits to increase extraction of cerium up to 73.5 % and to diminish material costs.

1. Введение

Из промышленных способов отделения церия от других редких металлов наиболее изученной на настоящее время является экстракция церия из смесей электролитов (или систем с высаливателем) различными фосфорорганическими соединениями, наибольшее применение среди которых, бесспорно, нашёл трибутилфосфат (*Коровин и др.*, 1969). Однако на практике экстракцию приходится проводить в несколько стадий (для достижения приемлемой полноты извлечения) и с использованием дорогого экстракционного реагента. Поэтому целью настоящих исследований являлся поиск альтернативного экстракционного реагента при экстракции церия, который позволил бы, с одной стороны, снизить материальные затраты, и с другой – улучшить технологические показатели данного процесса.

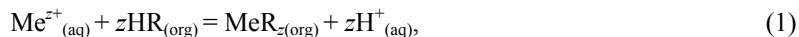
В качестве такового экстракционного реагента исследовалась возможность применения катионообменных экстрагентов, широкое распространение среди которых нашли карбоновые кислоты. Согласно результатам работ (*Пискунов и др.*, 1969; *Воронин*, 1994), экстракция металлов карбоновыми кислотами протекает при значениях pH, близких к величинам pH гидратообразования этих металлов, что приводит к одновременному выделению с редкими металлами железа, алюминия и других нежелательных компонентов.

Наличие в растворе таких примесей как кальций, цинк и др., обуславливает необходимость использования в качестве экстрагента нафтеновых кислот, так как кислоты алифатического ряда образуют с этими металлами соединения, мало растворимые в углеводородах и в избытке экстрагента. Высокая вязкость нафтеновых кислот и, особенно, солей приводит к необходимости использования их только в виде растворов в углеводородах (например, при промышленном использовании – в керосине или в органических разбавителях типа РЭД-1, РЭД-2, позволяющих работать при более высоких температурах) концентрацией не выше 1-1.5Н (*Пискунов и др.*, 1969).

Экспериментальная часть исследований данного раздела работы проведена на исходном водном растворе, содержащем ~0.65 г/л церия, моделирующем по концентрации гидрометаллургические растворы, циркулирующие при экстракционном выделении церия. В качестве экстрагента использовался 0.5Н раствор дистиллированной нафтеновой кислоты в декане. Нафтеновая кислота получена перегонкой технического асидола-1 Бакинского нефтеперерабатывающего завода в интервале температур 165-190°C при остаточном давлении 5-7 мм рт. ст. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 226 г/моль, концентрация 4.4 моль/л. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{14}H_{28}O_2$. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной $pK_0=5.1$ (*Девяткин и др.*, 2003). Величину pH регулировали расходом гидроксида натрия или соляной кислоты (в зависимости от необходимого значения pH). Концентрацию церия в водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3.

К настоящему времени экстракция нефтяными кислотами катионов тяжелых металлов широко изучена (Fletcher, Flett, 1968; Иллюиева, 1966; Алекперов, 1969; Берестовой и др., 1985). Основные выводы этих работ, имеющие практическое значение для реализации экстракции катионов тяжелых металлов, сводятся к следующим:

- рекомендованный расход нефтяной кислоты на 10-25 % превосходит эквивалентный для образования средних нефтенатов извлекаемых металлов;
- экстракция подчиняется уравнению:



где Me^{z+} – извлекаемый катион металла, R – анион нефтяной кислоты, а соответствующая ему концентрационная константа равновесия (константа экстракции K_{ex}) равна:

$$K_{ex} = ([\text{MeR}_{z(\text{org})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]^z) / ([\text{Me}^{z+}_{(\text{aq})}][\text{HR}_{(\text{org})}]^z); \quad (2)$$

- зависимость логарифма коэффициента распределения (D) от pH является линейной и отвечает уравнению:

$$\lg(D) = \lg K_{ex} + z \lg[\text{HR}_{(\text{org})}] + zpH, \quad (3)$$

которое получено логарифмированием уравнения (2), где $D = [\text{MeR}_{z(\text{org})}] / [\text{Me}^{z+}_{(\text{aq})}]$ и предполагает постоянство $[\text{HR}_{(\text{org})}]$ в процессе экстракции при разных значениях pH.

Наличие свободной нефтяной кислоты в органической фазе при жидкостной экстракции способствует увеличению растворимости в ней нефтенатов извлекаемых металлов. Вышеприведенные результаты изучения экстракции катионов тяжелых металлов нефтяными кислотами были положены в основу исследований экстракции церия этим же экстракционным реагентом.

2. Жидкостная экстракция церия

Исследовалась жидкостная экстракция церия раствором нефтяной кислоты в декане. Опыты проводили при различных значениях pH в интервале 3-6.5 и расходах нефтяной кислоты: при расходе, эквивалентном образованию средних нефтенатов церия в экстракте, т.е. 3.6 моль нефтяной кислоты на 1 моль Ce (с 10-25 % избытком) и при расходе 2.4 моль нефтяной кислоты на 1 моль Ce (с 10-25 % избытком). В первом случае достигался эффект наличия свободной нефтяной кислоты в органической фазе, а во втором – недостатка и, соответственно, связывания всей нефтяной кислоты в органической фазе с экстрагированным нефтенатом металла. При различных значениях pH опыты ставили в соответствии со схемой рис. 1.

Увеличение $pH > 6.0$ нецелесообразно ввиду опасности массового выпадения гидроксидов церия (III), что подтверждается экспериментом: уже при $pH \sim 6$ начинается выпадение гидроксида церия (III), а при больших значениях pH этот процесс активизируется самым существенным образом.

Результаты опытов по жидкостной экстракции церия представлены в табл. 1.

Для количественной характеристики полноты и селективности извлечения целевого компонента в процессе экстракции используются, соответственно, величины коэффициентов распределения (D) и разделения (K_p). Коэффициент распределения (D) представляет собой отношение равновесной концентрации распределяемого компонента в экстракте к его равновесной концентрации в рафинате. В экстракционных системах значение D лежит в пределах $1-10^5$. Коэффициент распределения для данного экстракционного процесса зависит от температуры и концентрации компонента в исходном водном растворе. В разбавленных растворах величина D практически не зависит от концентрации (Берестовой, 1977; Трейбал, 1966; Прайт, 1958; Девяткин, Воронин, 2003). Коэффициент (фактор) разделения (K_p) для двух компонентов водного раствора равен отношению их коэффициентов распределения.

На рис. 2а представлена полученная зависимость извлечения церия в органическую фазу от величины pH равновесной водной фазы, а на рис. 2б – зависимость коэффициента распределения D ($\lg D$) от величины pH равновесной водной фазы.

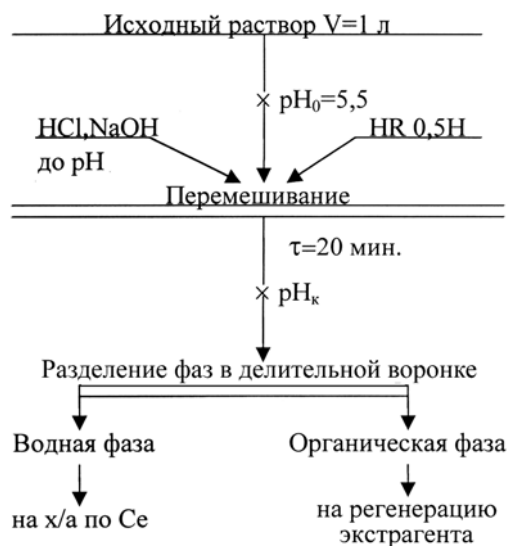


Рис. 1. Схема опытов экстракции церия

Таблица 1. Результаты экстракции Се нефтенной кислотой при различных значениях pH

Раствор	pH	Концентрация Се, г/л	Извлечение Се в органическую фазу ε , % при расходе HR (с 20%-м избытком)	
			2.4 моль HR: 1 моль Се	3.6 моль HR: 1 моль Се
Исходный раствор	3.00	0.652	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.652 / 0.652	0	0
Исходный раствор	4.00	0.652	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.652 / 0.652	0	0
Исходный раствор	4.45	0.658	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.547 / 0.607	7.80	16.9
Исходный раствор	4.75	0.658	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.399 / 0.528	19.7	39.4
Исходный раствор	5.00	0.648	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		– / 5.10	0.172 / 0.352	45.7
Исходный раствор	5.25	0.652	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.212 / 0.378	42.0	67.5
Исходный раствор	5.40	0.658	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.295 / 0.442	32.9	55.1
Исходный раствор	6.00	0.648	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.486 / 0.574	11.0	25.0
Исходный раствор	7.00	0.648	–	–
Водная фаза после разделения фаз*		0.648 / 0.648	0	0

* – в числителе приводится значение концентрации при расходе HR 3.6:1, в знаменателе – при расходе HR 2.4:1.

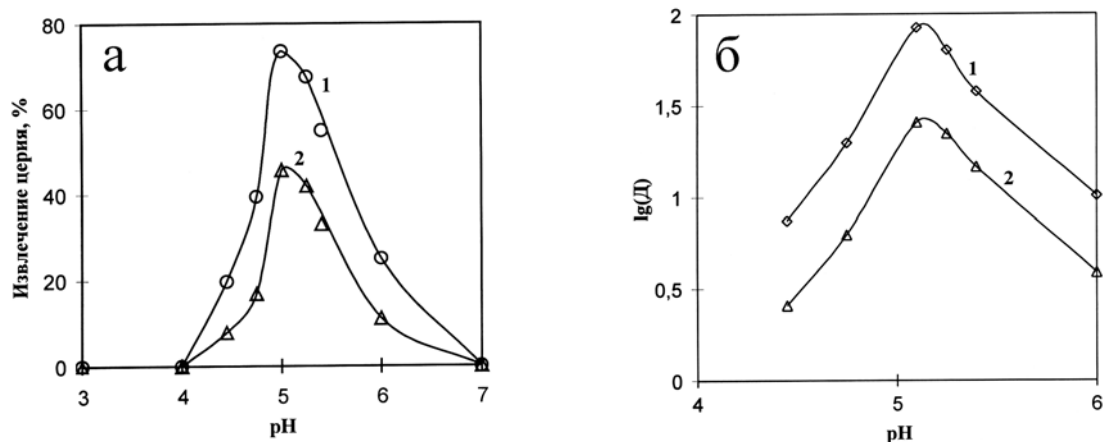


Рис. 2. Влияние pH на извлечение церия (а) и на коэффициент распределения D (б) при расходе HR: 3.6 моль на моль Се (1) и 2.4 моль на моль Се (2) в исходном водном растворе

3. Заключение

Таким образом, экспериментально подтверждена принципиальная возможность и целесообразность использования в качестве экстракционного реагента при экстракции церия нефтенной кислоты (т.е. существенно более дешёвого реагента по сравнению с используемыми в настоящее время), что позволяет повысить извлечение данного компонента до 73.5 % и исключает необходимость применения высаливателя, и, в конечном итоге, способствует снижению материальных затрат.

Литература

- Fletcher A., Flett V.** The USA Patent N 3374090. *Official Gazette*, v.348, N 3, 1968.
- Алекперов Р.А.** Экстракция нафтенатов. *Автореферат диссертации на соискание уч. степени докт. хим. наук, Баку*, 1969.
- Берестовой А.М.** Жидкостная экстракция в химической промышленности. *Л., Химия*, 64 с., 1977.
- Берестовой А.М., Белькова О.Л., Демидов В.Д.** Применение жидкостной экстракции в цветной металлургии для извлечения ионов тяжёлых металлов. *Известия вузов. Цветная металлургия*, № 2, с.55-59, 1985.
- Воронин Н.Н.** Развитие теории и практики использования флотационных процессов извлечения растворенных веществ в гидрометаллургии и очистке сточных вод. *Диссертация на соискание уч. степени доктора тех. наук, СПб., изд. СПбГИ (ТУ)*, 1994.
- Девяткин П.Н., Воронин Н.Н.** Флотационно-экстракционная технология переработки никельсодержащих вод комбината "Североникель". *Цветные металлы*, № 10, с.12-16, 2003.
- Девяткин П.Н., Дибров И.А., Воронин Н.Н.** Развитие теории и практики применения процесса пенной флотоэкстракции для извлечения металлов из растворов. *Цветные металлы*, № 7, с.52-57, 2003.
- Иллюниева Г.В.** Жидкостная экстракция. *Записки ЛГИ, Л., Недра*, т.46, № 3, с.95-106, 1966.
- Коровин С.С., Резник А.М., Лебедева Е.Н.** Перспективы экстракции редких и цветных металлов из растворов смешанных электролитов. В кн.: *Жидкостная экстракция. Труды III Всесоюзного научно-технического совещания. Под ред. П.Г. Романкова. Л., Химия*, с.398-400, 1969.
- Пискунов И.Н., Иллюниева Г.В., Белькова О.Л., Берестовой А.М.** Применение экстракции в цветной металлургии. *Там же*, с.381-394, 1969.
- Пратт Г.** Жидкостная экстракция. *М., Госхимиздат*, 724 с., 1958.
- Трейбал Р.** Жидкостная экстракция. *М., Химия*, 724 с., 1966.