

ЭКСТРАКЦИЯ АЛЮМИНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

**Я.Ю. Ершова[@], аспирант, Е.И. Лысакова, доцент, В.И. Букин, профессор,
М.В. Цыганкова, старший научный сотрудник, А.М. Резник, профессор**

Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: ershovajana@gmail.com

Исследована экстракция алюминия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа из щелочно-карбонатных растворов. Определены оптимальные параметры процесса. Предложены уравнения экстракции и реэкстракции.

Ключевые слова: алюминий, нефелин, экстракция, аминифенол, хелат, глиноземное производство.

ALUMINUM EXTRACTION WITH NITROGEN-CONTAINING PHENOLIC EXTRACTANTS

Ya.Yu. Ershova[@], E.I. Lysakova, V.I. Bukin, M.V. Tsygankova, A.M. Reznik

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: ershovajana@gmail.com

Liquid extraction is a promising method of aluminum extraction from potassium bittern (mother liquors) solutions. Extractants are nitrogen containing chelating phenol type compounds, namely: N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- β,β -dihydroxyethylamine (NBEA-0) and N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- β -hydroxyethylmethylethylamine (NBEA-2) dissolved in a mixture containing 75% vol. of octane + 25% of octanol. The most effective extraction parameters are as follows: extraction time 15 min, contamination of K_2CO_3 350 grams per liter, alkali concentration 4.5 M, concentration of the extractants more than 0.3 M. Under given conditions metal: extractant ratio is 1:1. The back-extraction was presumed to be performed using 3.5 M alkaline solutions. It was determined that results obtained when NBEA-0 was used as an extractant are insignificantly better in comparison with using NBEA-2.

Keywords: aluminum, extraction, nepheline, aminophenol, chelate, alkaline-carbonate solutions, alumina production.

Введение

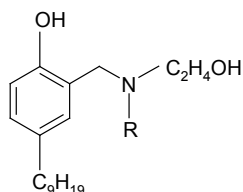
Неизменно растущий спрос на галлий в настоящее время, как известно [1, 2], обуславливается его применением в полупроводниковой технике: светодиоды, элементы солнечных батарей, интегральные схемы и пр. Отсюда возникает необходимость расширения его производства. Одним из основных сырьевых источников галлия в России являются нефелиновые руды. При переработке нефелинов методом спекания галлий концентрируется в поташных маточных растворах, в которых содержание алюминия более, чем в 50 раз превышает содержание галлия [1, 3]. В качестве метода извлечения галлия из поташных маточных растворов обычно рекомендуют жидкост-

ную экстракцию. Однако если экстракция галлия из растворов глиноземного производства хорошо изучена и для этих целей применяют трибутилфосфат [4], третичные амины [5], за рубежом – реагенты, выпускаемые под марками Cyapex 923 и 925 [6, 7], Kelex 100 [8, 9], LIX 26 [10], то сведения по экстракции алюминия из выше указанных растворов практически отсутствуют.

Целью нашей работы явилось выявление основных закономерностей экстракционного извлечения алюминия из щелочно-карбонатных растворов глиноземного производства азотсодержащими аминифенольными реагентами с дальнейшей перспективой выбора оптимальных условий наиболее полного разделения галлия и алюминия.

Экспериментальная часть

В качестве экстрагента использовали *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0, $M=337.51$ г/моль) и *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2, $M=309.51$ г/моль). Реагенты НБЭА-0 и НБЭА-2 – это основные компоненты смеси аминофенолов ВМС-40, выпускаемых НИИ завода «Синтетический каучук». Структурные формулы экстрагентов приведены ниже:



где R: C_2H_4OH – для НБЭА-0 и CH_3 – для НБЭА-2.

Концентрации обоих экстрагентов составляли 0.1 моль/л в случаях, когда другие условия экспериментов не оговорены особо. Рабочий алюминийсодержащий раствор готовили растворением металлического алюминия в NaOH (1–2 М) при нагревании. Для приготовления щелочных растворов использовали дистиллированную воду, прокипяченную для удаления CO_2 . Исходные растворы имели состав: $C_{Al} = 0.5$ М, $C_{кауст} = 0.8$ М, $C_{K_2CO_3} = 2.19$ М.

Реагенты, использовавшиеся в работе, соответствовали квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Экстракцию проводили в делительных воронках с притертыми пробками; перемешивание фаз осуществляли на механическом вибрационном аппарате Promax 1020 при соотношении фаз и температуре $20 \pm 2^\circ C$. Соотношение объемов органической (О) V_O и водной (В) V_B фаз О:В=1:1, кроме случаев, оговоренных особо. Изменения объемов фаз (ΔV) в ходе экспериментов не наблюдали. Расслаивание фаз в системе происходило обычно за 1–2 мин. После разделения фаз водный раствор анализировали на содержание алюминия методом прямого титрования раствором комплексона-3 в присутствии Cu^{+2} -ТА-комплексона и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) в качестве индикатора [11]. Содержание алюминия

в органической фазе рассчитывали по разности его концентраций в исходном и равновесном водных растворах. Концентрацию каустической и карбонатной щелочи определяли методами кислотно-основного потенциометрического титрования (индикаторы – фенолфталеин и метиловый красный) с помощью рН-метра марки «Анион 4100» фирмы ООО НПП «Инфраспек-Аналит» со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Точность определения рН составляла ± 0.04 единицы. Титрантом служил раствор 0.1 М HCl, приготовленный с использованием фиксанала.

Результаты и их обсуждение

Нами изучены зависимости коэффициентов распределения алюминия (далее – D_{Al}) и степени его извлечения (далее – E_{Al}) от продолжительности контактирования фаз.

Установлено, что равновесие достигается за 15 мин для обоих экстрагентов. Последующие эксперименты проводили при времени контакта фаз, равном 15 мин.

При выборе разбавителя учитывали, что для увеличения растворимости аминов, коими являются наши реагенты, в органическую фазу к несольватирующему разбавителю требуется вводить модификаторы (обычно высшие спирты). Согласно литературным данным [12], для экстракции галлия и алюминия из щелочных растворов могут быть использованы растворы НБЭА в *n*-октанол. Однако *n*-октанол относится к дорогостоящим реагентам, поэтому для технологических целей в качестве разбавителя выбрана смесь *n*-октана с 25% об. добавкой *n*-октанола. Дальнейшие исследования проводили именно при таком составе разбавителя, за исключением отдельно оговоренных случаев.

Показано, что D_{Al} и, соответственно, степень извлечения (E_{Al}) увеличивается по мере роста концентрации экстрагента и для НБЭА-0 и для НБЭА-2. Такой вывод следует из данных табл. 1. Обращают на себя внимание более высокие значения D_{Al} (E_{Al}) для НБЭА-0 по сравнению с НБЭА-2.

Таблица 1. Зависимость извлечения алюминия от концентрации НБЭА-0 и НБЭА-2

№	[НБЭА-0], М	D_{Al}	E_{Al} %	[НБЭА-2], М	D_{Al}	E_{Al} %
1	0.04	0.11	9.91	0.05	0.02	1.92
2	0.065	0.11	9.91	0.1	0.04	3.85
3	0.13	0.18	15.2	0.2	0.06	5.77
4	0.2	0.43	30.1	0.3	0.08	7.69
5	0.27	0.43	30.1	0.4	0.13	11.5
6	0.34	0.54	35.1	0.5	0.20	16.9

Чтобы объяснить наблюдаемый факт, следует сравнить строение выбранных экстрагентов. Оба экстрагента являются хелатообразующими: в комплексообразовании, как правило, принимает уча-

стие гидроксильная группа фенола, а также атом азота, обеспечивающий дополнительную координацию [12]. Было бы логичным предсказать взаимное влияние ароматического ядра и аминогруппы друг

на друга, а именно проявление положительного мезомерного эффекта (^+M) атома азота, уменьшающего кислотные свойства гидроксила за счет повышения электронной плотности бензольного кольца. Однако данный эффект нивелируется стоящей между ними метиленовой группой [11]. Таким образом, гидроксильные группы фенола в обоих экстрагентах скорее всего обладают одинаковой электронной плотностью. В свою очередь, электронная плотность на атоме азота обуславливается влиянием двух гидроксоэтильных групп в молекуле НБЭА-0. В случае же НБЭА-2 влияют как гидроксоэтильная, так и метильная группы, но последняя, в свою очередь, оказывает положительный индуктивный эффект (^+I) на атом азота, повышая его электроотрицательность. По всей видимости, атом азота в молекуле НБЭА-2 будет обладать большей электроотрицательностью, чем в молекуле НБЭА-0. Поскольку, согласно [3], алюминий в поташных маточных растворах присутствует в виде аниона $[Al(OH)_4]^-$, то атом азота в молекуле НБЭА-0 будет сильнее притягивать алюминат-ион, чем азот реагента НБЭА-2. Отсюда реагент НБЭА-0 должен проявлять несколько лучшую экстракционную способность, что мы и наблюдаем в эксперименте.

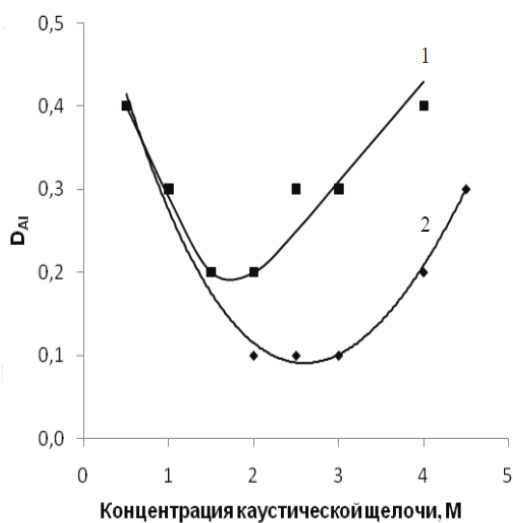
Важным фактором, влияющим на процесс экстракции, является состав водной фазы. Нами изуче-

ны зависимости степени извлечения алюминия при его экстракции НБЭА-0 и НБЭА-2 от содержания каустической и карбонатной щелочи в водной фазе (рис. 1а и 1б). Концентрацию каустической щелочи изменяли от 0.5 М до 4.5 М при концентрации карбонатной щелочи 2.19 М. Как видно из рис. 1а, на зависимостях D_{Al} от концентрации щелочи наблюдаются минимумы в областях концентраций NaOH 2–3 М для НБЭА-0 и 1.5–2 М для НБЭА-2. Принимая во внимание, что при понижении щелочности раствора до pH 9 происходит гидролиз комплекса алюминия по уравнению [3]:

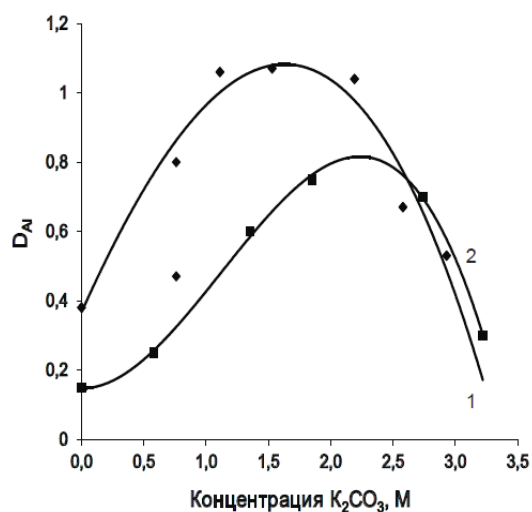


с образованием в результате вязкого осадка гидроксида алюминия, процесс экстракции становится невозможным.

Следовательно, экстракцию алюминия необходимо проводить при концентрации каустической щелочи 4–4.5 М. Максимальные значения D_{Al} (рис. 1б) соответствуют концентрациям карбонатной щелочи, равным 1.5 М и 2.5 М. Максимальное значение коэффициента распределения алюминия в зависимости от концентрации карбоната калия достигается при концентрации карбоната калия, равной 300–350 г/л, что соответствует его среднему содержанию в маточных растворах.



а



б

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения алюминия от концентрации каустической щелочи (а) и карбоната калия (б) в исходном водном растворе. 1 – НБЭА-0, 2 – НБЭА-2.

Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшее извлечение алюминия наблюдается при концентрации каустической щелочи 4–4.5 М и содержании карбоната калия 300–350 г/л. Данный факт можно успешно использовать при отделении галлия от алюминия, так как для первого металла оптимальные значения концентрации каустической и карбонатной щелочи ниже, чем для алюминия [13, 14].

Для определения соотношения металл:экстрагент

(далее – М:Э) в экстрагируемом комплексе мы применяли два метода: изомолярных серий и сдвига равновесия.

Полученные методом сдвига равновесия зависимости носят прямолинейный характер, их тангенс угла наклона составляет 0.97 ± 0.26 и 0.95 ± 0.02 для НБЭА-0 и НБЭА-2, соответственно, т.е. соотношение Al : НБЭА в экстрагируемом комплексе равно 1:1. Метод изомолярных серий, в свою очередь, показывает, что соотношение М:Э в экстрагиру-

емых комплексах с реагентами как НБЭА-0, так и НБЭА-2 составляет 1:1 (рис. 2).

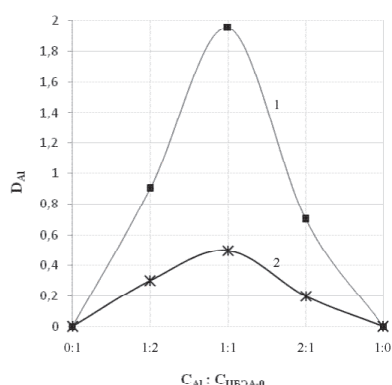


Рис. 2. Определение соотношения металл : реагент в экстрагируемом комплексе методом изомольных серий: 1 – НБЭА-0, 2 – НБЭА-2.

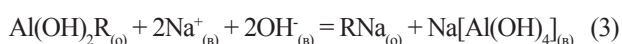
Это соотношение было подтверждено и методом насыщения. Насыщение экстрагентов проводили последовательным контактированием 0.098 М растворов НБЭА-0 и 0.093 М – НБЭА-2 с щелочно-карбонатными растворами алюминия. Насыщение экстрагента в крайней точке было подтверждено трехкратным последовательным контактированием НБЭА-0 и НБЭА-2 с исходным раствором алюминия.

Таким образом, опираясь на экспериментальные и литературные данные, можно заключить, что экстракция алюминия из щелочно-карбонатных растворов протекает за счет отщепления протона фенольной группы НБЭА по уравнению:



где HR – НБЭА.

Реэкстракцию алюминия проводили водой и растворами NaOH. При реэкстракции водой расслаивания фаз не произошло, так как между органической и водной фазой образуется $Al(OH)_3$. В случае реэкстракции алюминия растворами NaOH с концентрациями от 0.5 до 6 М (процесс вели в одну стадию, время контакта фаз 45 мин для обоих экстрагентов) лучшее извлечение алюминия достигается при концентрации щелочи 2.5 М. В то же время для галлия оптимальной является концентрация 3.5 М. По нашему мнению, процесс реэкстракции может быть описан следующим уравнением:



где R – депротонированная форма НБЭА.

Выводы

В экспериментах по извлечению алюминия из щелочно-карбонатных растворов использованы экстрагенты фенольного типа НБЭА-0 и НБЭА-2 в *n*-октане с добавкой 25% об. *n*-октанола. Установлено, что при оптимальных параметрах экстракции

(время контакта фаз 15 мин, концентрация каустической щелочи 4.5 М, концентрация карбоната калия в растворе 2.55 М), D_{Al} для НБЭА-0 в качестве экстрагента несколько выше, чем для НБЭА-2. Полученные результаты и их сопоставление с литературными данными по экстракции галлия позволяет сделать вывод, что для разделения галлия и алюминия целесообразно использовать экстрагент НБЭА-0, состав водного раствора может колебаться в интервале концентраций каустической щелочи от 1 до 3 М и содержании карбоната калия от 0.73 до 2.19 М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (Государственное задание №2014/114 на 2014/2016).

Список литературы:

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология: учебник для вузов. В 3-х кн. / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 2003. Книга 3. 440 с.
2. Dumortier R., Weber M.E., Vera J.H. // Hydrometallurgy. 2005. V. 76. P. 207–215.
3. Бочкарев Э.П., Букин В.И., Голованов В.Ф. [и др.] Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века: В 4-х т. Металлургия редких и рассеянных элементов. М. 1999. Т. 3. 392 с.
4. Sato T., Sato K., Noguchi Y., Ishikawa I. // Shigen to Sozai. 1997. V. 113. P. 185–192.
5. Carvalho M.S., Neto K.C.M., Norbega A.W., Medeiros J.A. // Separation Sci. and Technol. 2000. V. 35. № 1. P. 57–67.
6. Ahmed I.M., El-Nadi Y.A., El-Hefny N.E. // Hydrometallurgy. 2013. V. 131-132. P. 24–28.
7. Bina Gupta, Niti Mudhar, Zareena Begum I., Indu Singh. // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. P. 18–26.
8. Puvvada, G.V.K. // Hydrometallurgy. 1999. V.52. №1. P. 9–19.
9. Zhuo Zhao, Yongxiang Yang, Yanping Xiao, Youqi Fan // Hydrometallurgy. 2012. V. 125-126. P. 115–124.
10. Bhattacharya B., Mandal D.K., Mukherjee S. // Separation Sci. and Technol. 2003. V. 38. № 6. P. 1417–1427.
11. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. М.: Изд-во МГУ, 2000. 208 с.
12. Хатин Г.Д. Экстракционное и сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламино: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2003. 23 с.
13. Ершова Я.Ю., Пермяков В.А., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И., Букин В.И. // Тез. докл. XIV Междунар. научно-техн. конф. "Научные химические технологии - 2012." Тула, 21-25 мая 2012. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. С. 298.
14. Ершова Я.Ю., Семидельская Н.А., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В. // Тез. докл. X Междунар. научно-практ. конф. «Новости научной мысли – 2014». Прага, 27 октября 2014 – 05 ноября 2014. С. 58–60.