

ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НЕЙТРАЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЗ СМЕШАННЫХ НИТРАТНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕД

*Г.В. Костикова, старший научный сотрудник, О.А. Кутепова, аспирант,

А.М. Резник, профессор, *А.Ю. Цивадзе, директор,

*Ю.С. Крылов, старший научный сотрудник,

*Е.В. Сальникова, научный сотрудник

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Москва, 119991 Россия

e-mail: qtepova@mail.ru

Представлены данные по систематическому изучению экстракции азотной и соляной кислот из смешанных нитратно-хлоридных сред нейтральными кислородсодержащими соединениями – триизоамилфосфатом и изоамилдиалкил (C_7-C_9) фосфиноксидом (ФОР). Определен состав экстрагируемых соединений, получены изотермы экстракции кислот для растворов различного солевого состава. Показано, что из смешанных нитратно-хлоридных растворов различного состава при использовании в качестве экстрагентов нейтральных кислородсодержащих соединений в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота.

Ключевые слова: экстракция, триизоамилфосфат, изоамилдиалкил (C_7-C_9) фосфиноксид (ФОР), минеральные кислоты, смешанные нитратно-хлоридные растворы.

Введение

В настоящее время сбросные растворы, полученные в результате реализации многочисленных технологических схем, могут иметь самый различный солевой состав. В частности, это могут быть и смешанные, содержащие нитрат- и хлорид-ионы, несмотря на то, что в технологической практике использования смешанных сред стараются избегать. В то же время в ряде случаев именно при использовании смешанных сред могут быть найдены условия очистки редких элементов от различных примесей путем селективной экстракции. Так, нами найдены условия селективной экстракционной очистки скандия от примесей тория, циркония и железа из нитратно-хлоридных растворов с использованием нейтральных кислородсодержащих соединений [1], причем все эти примеси экстрагируются лучше, чем скандий, чего невозможно достичь при использовании чисто хлоридных или чисто нитратных растворов [2, 3].

Цель настоящей работы – установление закономерностей экстракции минеральных кислот из смешанных нитратно-хлоридных растворов нейтральными кислородсодержащими соединениями.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали минеральные кислоты и соли марки «х.ч.» и «ч.».

Экстрагентами служили:

- изоамилдиалкил (C_7-C_9) фосфиноксид (ФОР), плотность 0.8819 г/см^3 , молекулярная масса 345 г/моль, молярность 2.56 М;

- триизоамилфосфат технический (ТиАФ), который соответствовал требованиям ТУ 6–02–

13–20–83, с содержанием $>98\%$ основного компонента, 0.06% изоамилового спирта и менее 0.002% изоамилфосфорных кислот; плотность 0.952 г/см^3 .

Перед проведением экспериментов экстрагенты подвергали трехкратной промывке 5% раствором Na_2CO_3 с последующей промывкой дистиллированной водой до ее нейтральной реакции.

В качестве разбавителя использовали додекан и ди-2-этилгексильный спирт, оба реагента квалификации «ч.».

Концентрацию минеральных кислот в водной и органической фазах определяли титрованием щелочью (0.098 М) с индикатором бромтимоловым синим. Концентрацию хлорид-иона в водных растворах и реэкстрактах определяли методом обратного титрования [4].

Лабораторные эксперименты по распределению минеральных кислот проводили в делительных воронках с перемешиванием фаз вручную при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Соотношение объемов фаз $\text{В:О}=1:1$. Время перемешивания фаз, установленное на основании предварительных опытов, 3 мин.

Результаты и их обсуждение

Выполнено систематическое исследование закономерностей экстракции азотной и соляной кислот ТиАФ и ФОР из смешанных нитратно-хлоридных растворов.

Установлено, что при экстракции минеральных кислот фосфиноксидами возможно образование второй жидкой органической фазы. В целях предотвращения этого явления необходимо использовать полярные разбавители.

Поскольку в литературе отсутствуют данные по экстракции минеральных кислот ФОР, нами получены зависимости коэффициентов распределения минеральных кислот от концентрации этого экстрагента в органической фазе при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 М HCl и 1.5 М HNO₃, соответственно (рис. 1). Из рис. 1 очевидно, что коэффициенты распределения минеральных кислот увеличи-

ваются по мере увеличения концентрации ФОР в органической фазе. Соляная кислота экстрагируется существенно хуже азотной, что не противоречит литературным данным [2, 5–8]. Для всех растворов ФОР наблюдалось образование второй жидкой органической фазы, которая исчезала после добавления 5–10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

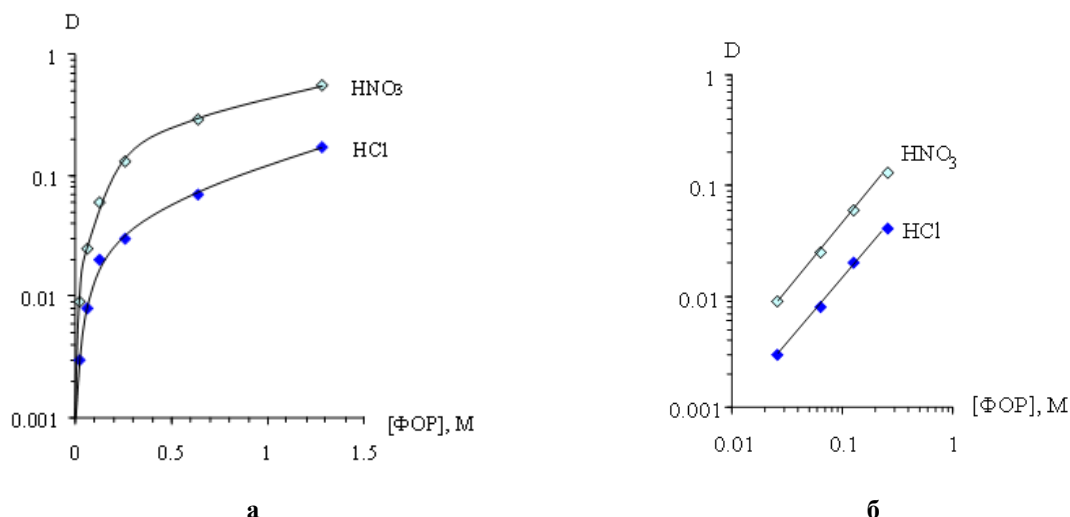


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения (D) HNO₃, HCl от концентрации ФОР в додекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 М HNO₃ и 1.5 М HCl (а); начальный участок зависимости (в логарифмических координатах) (б).

При представлении начального участка полученных зависимостей в логарифмических координатах (рис. 1 б), тангенс угла наклона прямых HCl и HNO₃ близок к 1, что свидетельствует об образовании экстрагируемого соединения HAn · ФОР, где An – Cl[–] или NO₃[–].

Дальнейшие исследования проводили при концентрации ФОР 5–10% об. (0.128–0.256 М). Установлено, показали, что D_{HNO₃} и D_{HCl} не изменяются с увеличением содержания спирта в органической фазе. Таким образом, для предотвращения выделения второй органической фазы в раствор экстрагента необходимо вводить от 5 до 20% об. спирта.

Получены изотермы экстракции азотной и соляной кислот 10%-ным ФОР в ундекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта. Экстракцию проводили из солянокислых и азотнокислых растворов в присутствии высаливателей в индивидуальных системах (HNO₃ + LiNO₃, HCl + LiCl) и смешанных системах (HNO₃ + LiCl, HCl + LiNO₃) (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, HCl экстрагируется ФОР незначительно. Даже в присутствии 4 М LiCl соляная кислота экстрагируется хуже азотной. Три изотермы экстракции (HNO₃ + 4 М LiNO₃, HNO₃ + 4 М LiCl и

HCl + 4 М LiNO₃), начиная с [H⁺]_{в.ф.} > 1 М практически совпадают. Отсюда следует вывод, что при экстракции HNO₃ высаливающий эффект LiNO₃ и LiCl практически одинаков. Совпадение изотермы экстракции HCl в присутствии LiNO₃ с изотермами экстракции HNO₃ в присутствии LiCl и LiNO₃ позволяет предположить, что в органическую фазу переходит не соляная кислота (изотерма экстракции которой лежит существенно ниже), а азотная.

С целью подтверждения этого предположения нами получены зависимости коэффициентов распределения HCl и HNO₃ от концентрации высаливателя в водном растворе для индивидуальных нитратных и хлоридных и для смешанных систем (рис. 3).

Указанные зависимости, судя по рис. 3, также подтверждают предположение о переходе в органическую фазу HNO₃ из водной фазы, содержащей HCl и LiNO₃. Анализ полученных органических фаз на содержание Cl[–]-иона показал, что содержание HCl в фазе экстрагента не превышает 7%. Следовательно, полученные нами данные (рис. 2, 3) действительно позволяют сделать вывод о том, что при экстракции ФОР из водного раствора, содержащего HCl и LiNO₃, в органическую фазу переходит HNO₃.

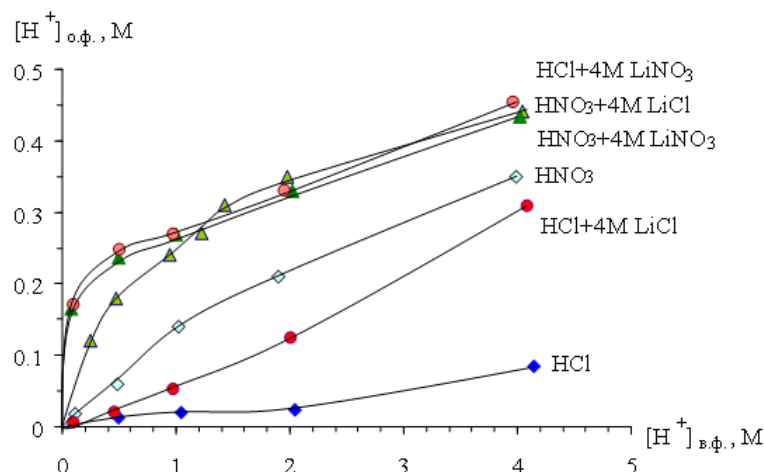


Рис. 2. Изотермы экстракции HNO_3 и HCl в чистых системах и в присутствии высаливателей. Экстрагент – 10% (0.256 М) ФОР в ундекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта.

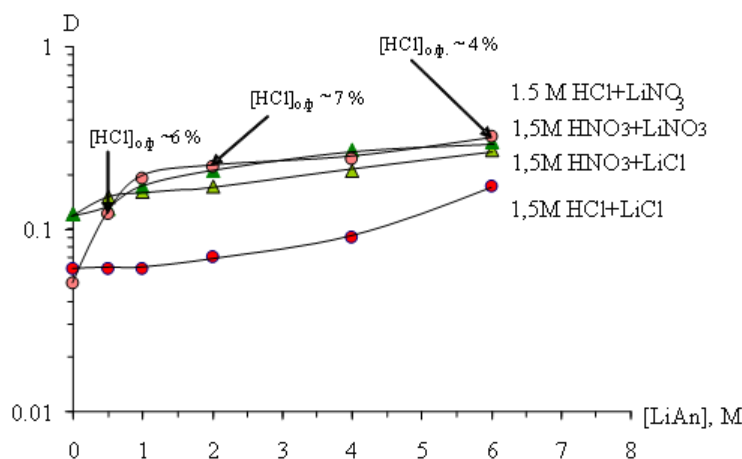


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения (D) HNO_3 , HCl от концентрации высаливателей при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 М HNO_3 или 1.5 М HCl .

Экстрагент – 10% (0.256 М) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Аналогичные данные получены и в случае использования в качестве экстрагента ТиАФ. Преимущественный переход в органическую фазу азотной кислоты, вероятнее всего, обусловлен ее меньшей энергией гидратации в водной фазе по сравнению с соляной кислотой.

Далее представляло интерес изучить взаимное влияние возможных компонентов смешанных нитратно-хлоридных растворов на экстракционное поведение и формы перехода в органическую фазу минеральных кислот.

Нами выбраны смешанные растворы, содержащие $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{LiCl}$ и $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$. Получены зависимости коэффициентов распределения смеси минеральных кислот от относительного содержания $[\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]$ при условии постоянства общей концентрации анионов $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 4 \text{ М} = \text{const}$ в равновесной водной фазе (рис. 4).

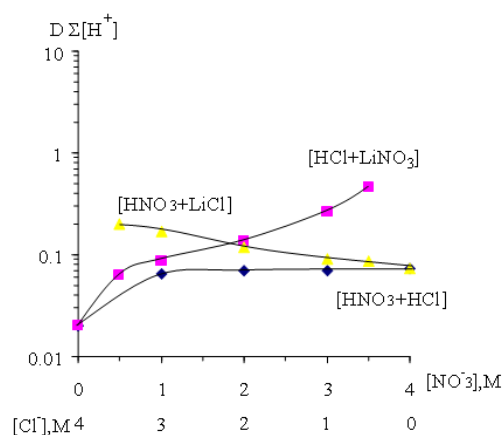


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения D суммы минеральных кислот $\Sigma[\text{H}^+]$ от изменения относительных концентраций $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ в равновесной водной фазе ($\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]) = 4 \text{ М} = \text{const}$). Экстрагент – 10% (0.256 М) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

В системе $\text{HNO}_3 - \text{LiCl}$ $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$ падают с уменьшением относительной концентрации высаливателя LiCl в равновесной водной фазе. В случае $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ при добавлении даже незначительного количества азотной кислоты $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$ резко возрастают и остаются постоянными, видимо, за счет преимущественной экстракции азотной кислоты. В системе $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$ $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$ существенно возрастают с увеличением относительной концентрации LiNO_3 в водной фазе, что связано, во-первых, с переходом в органическую фазу азотной кислоты и, во-вторых, с высаливающим действием LiNO_3 .

Далее проведено более детальное изучение двух выбранных нитратно-хлоридных систем ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ и $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$). Так как при экстракции смесей кислот органическая фаза может содержать как азотную, так и соляную кислоту, то определение концентраций минеральных кислот проводилось следующим образом. В каждом случае определялась общая концентрация $\Sigma[\text{H}^+]$ в органической и водной фазах, органическую фазу анализировали на содержание $[\text{Cl}^-]$, расчетным путем определяли концентрации HCl и HNO_3 в органической фазе.

Для удобства представления полученных результатов нами введен **относительный коэффициент перехода f_R (relative factor of transition) экстрагируемой формы в органическую фазу**, равный отношению концентраций экстрагируемой формы в органической фазе к суммарной концентрации всех форм, присутствующих в водной фазе.

Если учесть, что в водном растворе присутствуют две экстрагируемые минеральные кислоты (HCl и HNO_3), то величина суммарного коэффициента распределения будет равна:

$$D = \frac{\sum [\text{H}^+]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}} = \frac{[\text{HCl} + \text{HNO}_3]_{o.ф.}}{[\text{HCl} + \text{HNO}_3]_{в.ф.}}$$

Относительный коэффициент перехода HCl в органическую фазу:

$$f_R(\text{HCl}) = \frac{[\text{HCl}]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}}$$

Относительный коэффициент перехода HNO_3 в органическую фазу:

$$f_R(\text{HNO}_3) = \frac{[\text{HNO}_3]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}}$$

При этом: $D = f_R(\text{HNO}_3) + f_R(\text{HCl})$, а

$$\frac{f_R(\text{HNO}_3)}{f_R(\text{HCl})} = \frac{\%(\text{HNO}_3)_{o.ф.}}{\%(\text{HCl})_{o.ф.}},$$

то есть отношение величин относительных коэффициентов перехода, равно отношению процентного содержания экстрагируемых форм (HNO_3 и HCl) в органической фазе.

Получены зависимости коэффициентов распределения, а также относительных коэффициентов перехода HCl и HNO_3 в органическую фазу от относительного содержания $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ в равновесной водной фазе при использовании в качестве экстрагентов ТиАФ и ФОР (рис. 5, 6).

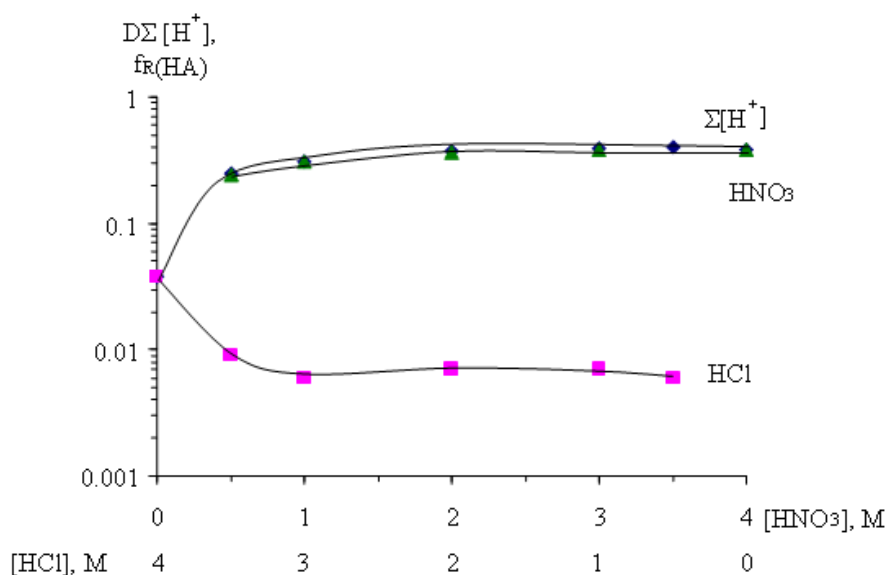


Рис 5. Зависимость коэффициентов распределения (D) $\Sigma[\text{H}^+]$ и относительных коэффициентов перехода (f_R) HNO_3 и HCl от изменения относительных концентраций HNO_3-HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[\text{HNO}_3 + \text{HCl}] = 4 \text{ М} = \text{const}$). Экстрагент – 75% раствор ТиАФ в додекане.

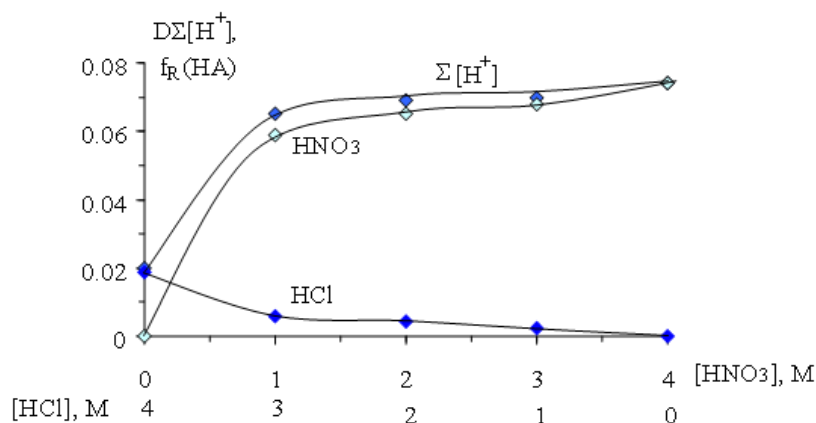


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения (D) $\Sigma[H^+]$ и относительных коэффициентов перехода (f_R) HNO_3 и HCl от изменения относительных концентраций HNO_3 – HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$). Экстрагент – 10% (0.256 M) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Для двух рассмотренных случаев в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота, что связано с худшей экстрагируемостью HCl при экстракции нейтраль-

ными кислородсодержащими соединениями. При использовании ФОР процент перехода азотной кислоты в органическую фазу несколько выше (табл.1).

Таблица 1. Процентное содержание минеральных кислот в органической фазе в зависимости от изменения относительного содержания HNO_3 – HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$)

[HNO ₃], M	[HCl], M	75% ТиАФ в додекане		10% (0.256 M) ФОР в додекане	
		% HCl	% HNO ₃	% HCl	% HNO ₃
4.0	0	–	100	–	100
3.0	1.0	1.82	98.18	3.30	96.70
2.0	2.0	1.90	98.10	6.08	93.92
1.0	3.0	1.94	98.06	9.02	90.98
0	4.0	100	–	100	–

Далее детально рассмотрена представляющая наибольший интерес система $HCl + LiNO_3$ (рис. 7, 8).

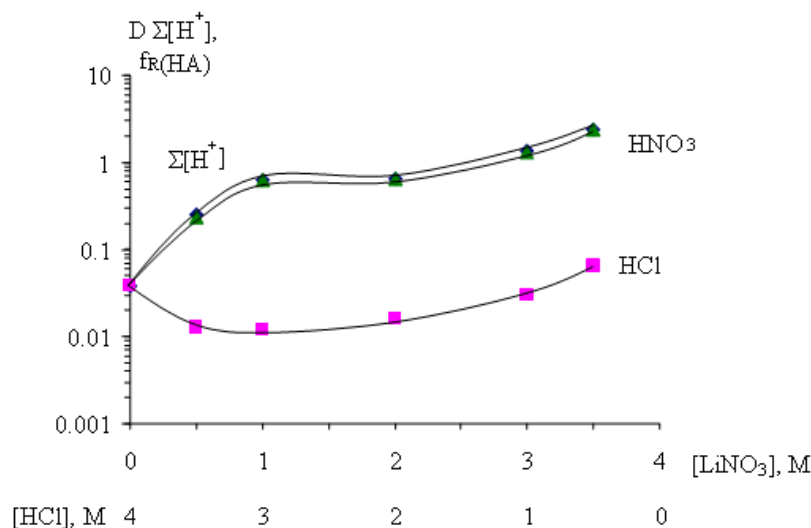


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения (D) $\Sigma[H^+]$ и относительных коэффициентов перехода (f_R) HNO_3 и HCl от изменения относительных концентраций $LiNO_3$ – HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[LiNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$). Экстрагент – 75% ТиАФ в додекане.

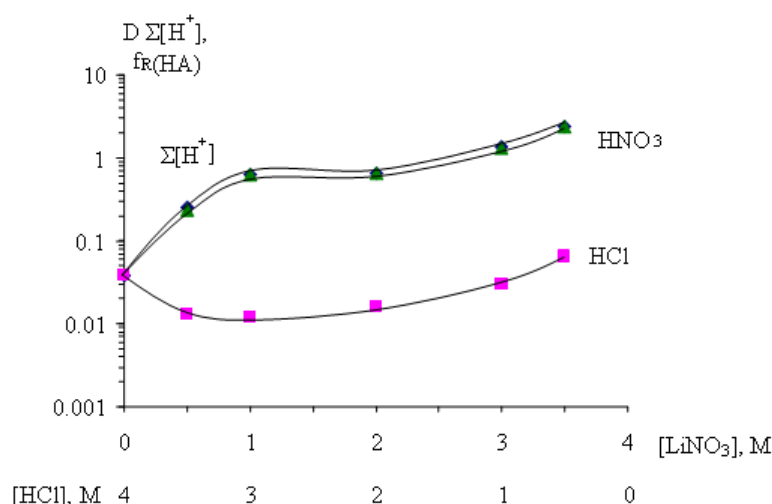


Рис. 8. Зависимость величин коэффициентов распределения (D) $\Sigma[H^+]$ и величин относительных коэффициентов перехода (f_R) HNO_3 и HCl от изменения относительных концентраций $LiNO_3$ – HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$). Экстрагент – 10% (0.256 М) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Очевидно, что несмотря на отсутствие азотной кислоты в исходных водных растворах, в органическую фазу переходит HNO_3 . При соотношении

в водной фазе $HCl : LiNO_3 = 7$ в органической фазе соотношение $HCl : HNO_3 = 0.083$ (% $HCl_{\text{орг.}}$ не превышает 7.7%) (табл. 2).

Таблица 2. Процентное содержание минеральных кислот в органической фазе в зависимости от изменения относительного содержания $LiNO_3$ – HCl в равновесной водной фазе ($\Sigma[LiNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$)

$[LiNO_3], \text{M}$	$[HCl], \text{M}$	75% ТиАФ в додекане		10% (0.256 М) ФОР в додекане	
		% HCl	% HNO_3	% HCl	% HNO_3
3.5	0.5	2.71	97.29	3.29	96.7
3.0	1.0	2.22	97.78	3.96	96.04
2.0	2.0	2.52	97.48	4.92	95.08
1.0	3.0	3.12	96.88	5.74	94.3
0.5	3.5	5.2	94.8	7.69	92.3

При использовании ТиАФ коэффициенты распределения HNO_3 существенно выше, что связано со значительно более высокой концентрацией экстрагента (75%) в органической фазе. Даже в присутствии 0.5 М $LiNO_3$ величина коэффициента разделения азотной и соляной кислот ($\beta_{HNO_3/HCl}$) составляет более 18, что позволяет говорить о возможности использования подобных экстракционных систем в слу-

чаях, когда из водных растворов необходимо удалить нитрат-анион.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что при экстракции минеральных кислот из смешанных нитратно-хлоридных растворов различного состава нейтральными кислородсодержащими экстрагентами в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кутепова О.А. Изучение экстракции скандия, циркония, тория, железа и РЗЭ триизоамилфосфатом из смешанных хлоридно-нитратных сред : магистерская дис. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 2011.
2. Костилова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 1. Экстракция Sc из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 2. С. 162–166.
3. Костилова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 2. Экстракция Sc из солянокислых растворов.// Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 164–167.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1966. 975 с.
5. Hesford E., McKay H. The extraction of mineral acids by tri-*n*-butyl phosphate (TBP) // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1960. V. 13. P. 156–164.

6. Naito K., Suruki T. Extraction of proton acids by tri-*n*-butyl phosphate // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 983–988.
7. Вдовенко В.М., Буляница Л.С., Савозкина Г.П., Светницкий Е.Н. О механизме распределения минеральных кислот между водными растворами и диизоамиловым эфиром метилфосфиновой кислоты (ДАМФ) // Радиохимия. 1970. Т. 12. № 4. С. 650–661.
8. Михайличенко А.И. Экстракция минеральных кислот три-*n*-октилфосфиноксидом // Радиохимия. 1970. Т.12. № 4. С. 594–600.

EXTRACTION OF MINERAL ACIDS WITH NEUTRAL OXYGEN CONTAINING COMPOUNDS FROM MIXED NITRIC-CHLORIDE SOLUTIONS

G.V. Kostikova*, O.A. Kutepova[@], A.M. Reznik, A.Yu. Tsivadze*, Yu.S. Krylov*, E.V. Salnikova*

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

**A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: qtepova@mail.ru

Data on a systematic research of the extraction of nitric and chloride acids from mixed nitric-chloride solutions with neutral oxygen containing compounds – triisoamylphosphate and isoamylalkyl (C₇–C₉) phosphine oxide are presented. The composition of the extracted compounds is determined, the isotherms of the extraction of acids for solutions with different salt composition are obtained. It is shown that from the nitric-chloride mixed solutions of different composition, when used as extractants neutral oxygen containing compounds, in organic phase goes mainly nitric acid.

Key words: *extraction, triisoamylphosphate, isoamylalkyl (C₇–C₉) phosphine oxide, mineral acids, mixed nitric-chloride solutions.*