

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ БРОМИДНЫХ РАСТВОРОВ

© Д. В. Кузьмин, В. И. Кузьмин, Н. В. Гудкова, М. Н. Лескив

Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/24
E-mail: kuzmin-dv@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2019 г.
После доработки 24 сентября 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Исследовано экстракционное извлечение железа(III) трибутилфосфатом из бромидных водных растворов в процессе электрохимической переработки природных вод и рассолов. Установлено, что железо(III) извлекается из растворов бромидов щелочных металлов в виде комплексной соли $MFeBr_4$ при концентрации солей более $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Извлечение возрастает в ряду $KFeBr_4 < NaFeBr_4 < LiFeBr_4$. Продукты экстракции в значительной степени подвержены электролитической диссоциации в органической фазе. Определены оптимальные условия извлечения бромида железа(III) и возвращения его в технологический процесс.

Ключевые слова: бромиды; железо(III); экстракция; трибутилфосфат; переработка природных вод и рассолов

DOI: 10.31857/S0044461820020127

Основными промышленными источниками брома являются морская вода, озерные и подземные рассолы. Традиционные методы его выделения из этого сырья основаны на окислении бромид-иона до молекулярного брома, обычно хлором и выделении полученного брома из основной водной массы. Первые промышленные способы выделения брома, которые широко применяются и до настоящего времени, были основаны на отгонке брома из рассола при продувке через раствор воздуха или пара [1]. Эти процессы совершенствуются в основном для снижения энергозатрат при выделении окисленного брома [2]. С этой целью предлагается использовать различные сорбционные и экстракционные методы извлечения [3–5], а также мембранные процессы [6]. Сравнительный анализ этих технологических процессов представлен в обзоре [7]. Следует отметить, что значительное число исследований в этом направлении выполняется в Китае, который в настоящее время вышел на третье место в мире после США и Израиля по получению бромидной продукции.

Нами предложен несколько иной — электрохимический вариант извлечения брома [8] с получением

бромидного солевого концентрата. Этот способ основан на анодном окислении бромид-иона в электролизере, переносе элементного брома из анодного в катодное пространство, которые разделены между собой катионообменной мембранной, и последующем катодном восстановлении брома с получением солевого бромидного концентрата. Бром транспортируют из анодного в катодное пространство, используя жидкостную экстракцию. Для повышения эффективности процесса в катодит добавляют небольшие количества бромида железа ($0.05\text{--}0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) [8].

В дальнейшем процесс был усовершенствован [9]. Вместо природного рассола в анодную камеру подают раствор чистого хлорида металла (лития, натрия, калия и др.), а образующийся молекулярный хлор смешивают с бромсодержащим рассолом. Это позволяет получать в анодной камере электролизера вместо концентрата, содержащего смесь бромидов различных металлов, востребованные бромиды индивидуальных металлов (лития, натрия, калия и др.).

Оба предложенных электрохимических процесса [8, 9] позволяют получать достаточно концентрированные растворы бромидов ($3\text{--}4.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с низким

содержанием хлора. Основной примесью в полученных продуктах является бромид железа(III), добавляемый для улучшения технологических показателей процесса. Железо(III) может быть удалено из полученных растворов различными гидрометаллургическими способами. Перспективным процессом для этого является жидкостная экстракция, использование которой может обеспечить не только очистку продуктивного раствора от железа, но и возвращение этой добавки в технологический процесс.

Извлечение железа(III) из хлоридных растворов органическими соединениями изучено достаточно хорошо [10–12]. Для этого могут быть использованы нейтральные экстрагенты — диэтиловый эфир, метилизобутилкетон и трибутилфосфат. Установлено, что железо(III) также достаточно эффективно экстрагируется из растворов бромистоводородной кислоты. В этом случае катионы железа(III) извлекаются в виде сольватированной комплексной кислоты HFeBr_4 [13].

Целью настоящей работы являлась оценка возможности извлечения железа(III) из растворов бромидов щелочных металлов доступным и дешевым промышленным экстрагентом — трибутилфосфатом.

Экспериментальная часть

В работе использовали минеральные кислоты (соляную и бромистоводородную), щелочи (гидроксид натрия), соли [бромиды железа(III), лития, натрия и калия], элементный бром квалификации х.ч. и ч.д.а. и органические растворители — толуол и гептан квалификации х.ч., трибутилфосфат — «техн».

Трибутилфосфат и гептан предварительно обрабатывали молекулярным бромом с целью разрушения возможных примесей органических восстановителей. Для этого к органическим реагентам добавляли бром до концентрации $0.1\text{--}0.2$ моль·л⁻¹. Растворы выдерживали 1–2 ч, затем обрабатывали раствором 1 М гидроксида натрия. Далее трибутилфосфат и гептан перегоняли (трибутилфосфат в вакууме при давлении 5–7 мм рт. ст.).

Экстракцию в статических условиях проводили в делительных воронках при температуре 20–22°C и времени перемешивания водной и органической фаз 3–5 мин. Предварительно показано, что этого времени достаточно для установления межфазного равновесия. Извлечение проводили при равном отношении объемов водной (в) и органической (о) фаз (о:в = 1:1).

Концентрацию катионов металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Analist 400 (Perkin Elmer). Бромид-ион в водных растворах анализирова-

ли титрованием растворами азотнокислого серебра в присутствии хромата калия. Для устранения мешающего влияния железа(III) к анализируемому раствору добавляли 0.2–0.3 г фторида калия. При определении состава экстрактов аликвоту органической фазы объемом 1 мл разбавляли толуолом в 10 раз для снижения активности экстрагента, далее реэкстрагировали соли 10 мл воды и анализировали водную фазу. Полнота перехода солей в водный раствор установлена отсутствием солей в реэкстрактах при повторном контакте органической фазы с водой и сохранением материального баланса в системе.

Электропроводность органической фазы определяли с использованием кондуктометра Анион 4100. Перед измерениями органические экстракты, содержащие комплексные галогенидные соли железа(III) с трибутилфосфатом, фильтровали через бумажный фильтр для удаления микроэмульсий водной фазы.

Обсуждение результатов

При решении проблемы очистки бромидов щелочных металлов от железа важно, чтобы сами соли экстрагировались незначительно. В связи с этим была исследована экстракция бромидов лития, натрия, калия, а также бромистоводородной кислоты без добавок железа(III) (рис. 1). Бромиды извлекаются в органическую фазу незначительно. Для 4 М растворов солей величина их коэффициентов распределения не превышает 0.01–0.02 (извлечение 1–2%).

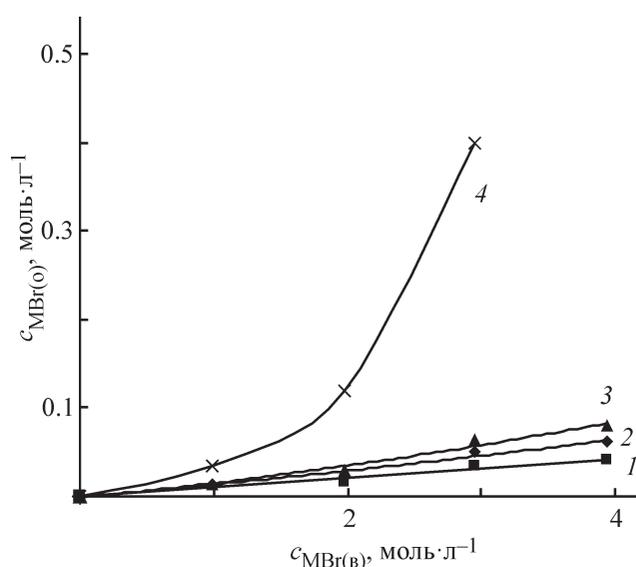


Рис. 1. Изотермы экстракции бромидов щелочных металлов 80%-ным раствором трибутилфосфата в гептане.

1 — KBr, 2 — NaBr, 3 — LiBr, 4 — HBr.

Экстрагируемость бромидов однозарядных катионов возрастает в ряду $KBr < NaBr < LiBr \ll HBr$ в соответствии с уменьшением радиуса катионов и ростом их энергии пересольватации.

При контактировании разбавленных растворов (< 0.1 моль·л⁻¹) бромида железа(III) с трибутилфосфатом экстракция соли не наблюдается в пределах ошибки анализа (рис. 2). В области концентраций бромидов менее 3 моль·л⁻¹ коэффициенты распределения железа также невелики, и процесс не представляет интереса для извлечения железа. При дальнейшем повышении концентраций коэффициенты распределения железа резко возрастают, достигая 150 для 4 М раствора бромида лития и 40 для 4 М раствора бромида натрия. Извлечение железа из растворов бромида калия остается относительно небольшим, коэффициент распределения составляет около 2. Тем не менее для противоточного процесса это не является большой проблемой, и хорошее извлечение бромида железа может быть достигнуто за 5–7 ступеней экстракции. При равном отношении объемов органической и водной фаз этот режим обеспечит извлечение бромида железа(III) в органическую фазу на 97–99%. В то же время последующая после экстракции обработка органической фазы водой позволит реэкстрагировать железо практически нацело за одну ступень и вернуть его обратно в производственный цикл.

Экстракция в органическую фазу бромида железа(III) сопровождается повышением извлечения бромидов щелочных металлов по отношению к растворам этих солей без железа(III) (рис. 3). Оценка дополнительно соэкстрагируемых с железом количеств катионов щелочных металлов и бромид-ионов соот-

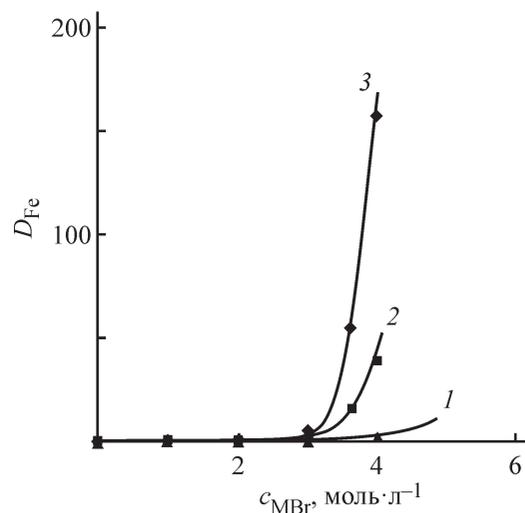
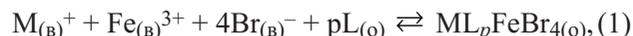


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения железа от концентрации бромидов калия (1), натрия (2) и лития (3) при экстракции 80%-ным раствором трибутилфосфата в гептане.

Концентрация бромида железа(III) в исходных растворах 0.05 моль·л⁻¹.

ветствует образованию экстрагируемого комплекса $MFeBr_4$:



где $M_{(B)}^+$ — катионы Li^+ , Na^+ , K^+ ; $L_{(O)}$ — молекулы трибутилфосфата; ML_pFeBr_4 — образующееся при экстракции комплексное соединение; символы (в) и (о) обозначают принадлежность компонента к водной или органической фазе соответственно.

Таким образом, извлечение в органическую фазу наряду с железом(III) также катионов щелочных

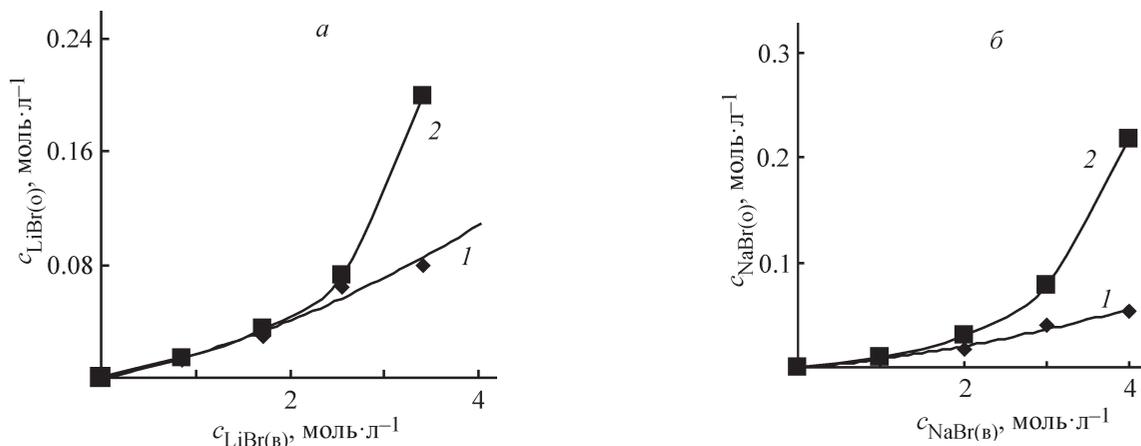
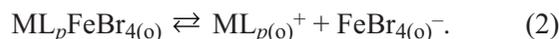


Рис. 3. Изотермы экстракции бромида лития (а), бромида натрия (б) 80%-ным раствором трибутилфосфата в гептане. 1 — без $FeBr_3$, 2 — в присутствии 0.1 М $FeBr_3$.

металлов в виде комплексных солей по реакции (1) объясняет значительные различия в экстрагируемости бромида железа из растворов бромидов различных щелочных металлов. Полученный ряд экстрагируемости бромида железа $KFeBr_4 < NaFeBr_4 < LiFeBr_4$ соответствует экстрагируемости исходных бромидов щелочных металлов, что также обусловлено ростом энергии пересольватации катионов в этом ряду.

По данным измерений электропроводности органической фазы было установлено, что соль ML_pFeBr_4 практически нацело диссоциирована в экстрактах на ионы по реакции



Об этом свидетельствует высокая величина удельной электропроводности органических растворов и линейность ее зависимости в широком диапазоне концентрации солей в экстрактах (рис. 4). Лишь в области концентраций солей выше $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается небольшое снижение электропроводности, что связано с ростом доли недиссоциированных комплексов. При этом степень диссоциации литиевой соли несколько выше, чем калиевой, что может быть обусловлено ее более значительной сольватацией молекулами трибутилфосфата.

Аналогичные свойства обнаружены нами для систем с трибутилфосфатом при экстракции комплексных соединений галогенидов скандия и галогенводородных кислот с молекулярным иодом [14], а также систем с тетрафенилборатами щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено, что галогениды скандия и галогенводородные кислоты в растворах трибутилфосфата диссоциированы слабо. Однако при

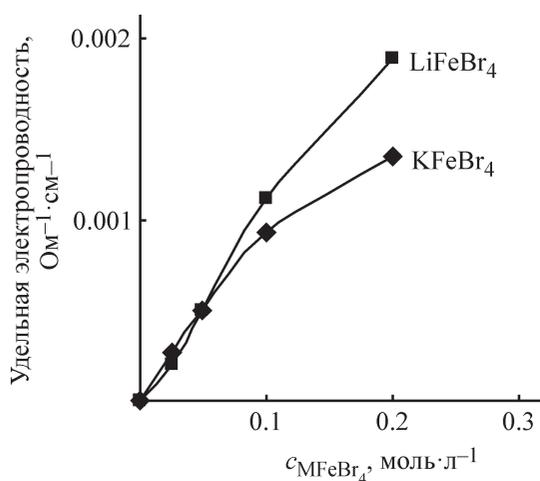


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности экстрактов от концентрации $LiFeBr_4$ и $KFeBr_4$ в 80%-ном растворе трибутилфосфата (разбавитель — гептан).

добавлении в органическую фазу молекулярного иода электропроводность растворов резко возрастает из-за замены галогенид-ионов в соединениях на крупные комплексные анионы типа $[X(I_2)]^-$ или $[X(I_2)_2]^-$, что приводит к значительной электролитической диссоциации соединений в органической фазе.

Большое значение, с практической точки зрения, имеет подбор оптимальной концентрации трибутилфосфата. Это обусловлено не только высокой вязкостью 100%-ного трибутилфосфата, но и его плотностью, близкой к плотности воды, что при извлечении солей нередко приводит к затруднению разделения фаз в экстракторах. Эти проблемы устраняются путем разбавления экстрагента легкими углеводородами. Однако любое снижение концентрации экстрагента ухудшает экстракцию солей. Это также имеет место для исследуемой системы. Для всех исследованных солей снижение концентрации трибутилфосфата с 80 до 60% приводит к почти 5-кратному снижению коэффициентов распределения железа (рис. 5). Степенной характер зависимости влияния содержания трибутилфосфата свидетельствует о сольватации комплексов несколькими молекулами трибутилфосфата.

Оценка среднего сольватного числа для экстрагируемых солей осложнена необходимостью учета степени диссоциации солей в органической фазе. Это обусловлено изменением диэлектрической проницаемости растворов и возможным участием трибутилфосфата в самой реакции диссоциации, например, по уравнениям (3), (4), когда молекулы трибутилфосфата

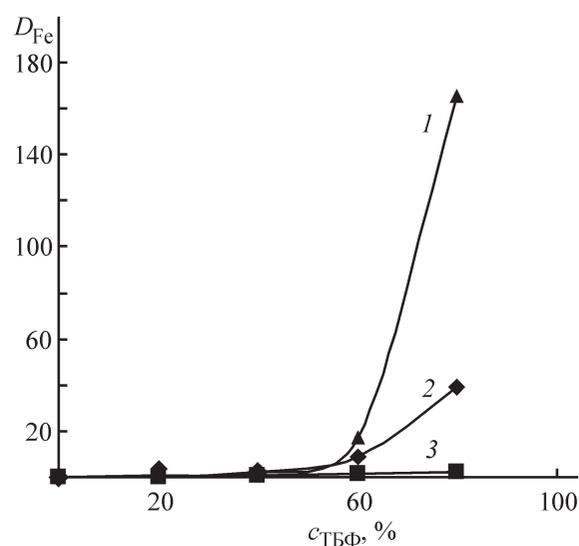


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения $Fe(III)$ от концентрации трибутилфосфата в гептане ($c_{MBr(исх)} = 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). 1 — LiBr, 2 — KBr, 3 — NaBr.

вытесняют комплексный анион $[\text{FeBr}_4]^-$ из внутренней координационной сферы во внешнюю с образованием сольваторазделенной пары, диссоциирующей далее на ионы:



Тем не менее из полученных данных ясно, что концентрация трибутилфосфата в органической фазе должна находиться в пределах 75–85%, что обеспечит высокие показатели извлечения железа(III) и хорошее расслаивание фаз.

Выводы

Проведенные исследования показывают возможность эффективной очистки бромидных растворов от железа(III) экстракцией трибутилфосфатом с глубокой реэкстракцией бромида железа водой, что может быть использовано в процессе электрохимического мембранного способа извлечения брома из природных вод и рассолов. Установлено, что железо(III) извлекается в органическую фазу в виде комплексной соли MFeBr_4 , а величина его коэффициентов распределения зависит от природы соэкстрагируемого бромида металла (лития, натрия или калия).

Принципиальная технологическая схема процесса очистки бромидов лития и натрия может включать двух-трехступенчатую противоточную экстракцию бромида железа 80%-ным раствором трибутилфосфата из 4 М растворов бромидов лития или натрия при равном соотношении потоков водной и органической фаз. На этой стадии содержание железа в бромиде снижается более чем в 1000 раз и не превышает требуемый допустимый уровень ($5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$). Для очистки растворов бромида калия потребуется 5–7 ступеней противоточной экстракции или повышение концентрации бромида калия упаркой до 5–6 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Водный бромидный раствор после очистки упаривают с целью получения кристаллических солей брома. Из органического раствора FeBr_3 реэкстрагируют водой также при равных соотношениях водной и органической фаз. Степенной характер зависимости извлечения железа от концентрации бромидов обеспечивает практически количественную реэкстракцию и регенерацию экстрагента за 1 ступень. Далее водный реэкстракт, содержащий бромиды железа и некоторое количество соэкстрагирующихся щелочных солей, направляют в технологический процесс на получение бромидов, а органический раствор — на головную стадию экстракции железа.

Финансирование работы

Работа выполнена по госбюджетному проекту V.46.1.1 фундаментальных исследований Сибирского отделения Российской академии наук «Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологических материалов».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кузьмин Дмитрий Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2195-384X>

Кузьмин Владимир Иванович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6473-3615>

Гудкова Наталья Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4423-7774>

Лескив Марина Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0782-2317>

Список литературы

- [1] Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия, 1995. С. 162–280.
- [2] Pat. WO 2016054874 (publ. 2016). Method for extracting bromine from seawater by vacuum distillation.
- [3] Liu W., Cai R., Zhang H., Ma L., Wu D., Lu S., Zhang Yu-shan. Extracting bromine from brine by using a new type macro-porous resin // J. Salt Chem. Ind. 2012. N 5. P. 20–24.
- [4] Pat. CN 103754823 A (publ. 2014). Reaction-extraction coupling method for extracting molecular bromine or iodine.
- [5] Pat. CN 103613072 A (publ. 2014). Method for recovering bromine from bromine-containing wastewater by solvent extraction.
- [6] Hao F., Wu C., Lv X., Wang G., Zhang H. Novel membrane absorption process for extracting bromine from Seawater // J. Salt Chem. Ind. 2008. N 6. P. 1–4.
- [7] Fei G., Yuting L., Xiushen Y., Haining L. Progress on the extraction techniques of bromine // Int. Symp. on Energy Science and Chemical Engineering. 2010. P. 23–27. <https://doi.org/10.2991/isesce-15.2015.5>
- [8] Пат. РФ 2360039 (опубл. 2009). Способ извлечения брома из природных хлоридных вод с получением бромидного концентрата.

- [9] Пат. РФ 2398734 (опубл. 2010). Способ извлечения брома из природных вод с получением бромидов металлов.
- [10] *Meyers D. A., McDonald R. L.* Solvation of extracted complex metal acids III. The HFeCl_4 -diethyl ether system // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. N 3. P. 486–489. <https://doi.org/10.1021/ja00979a003>
- [11] *Seung L., Gwang-Seop L., Keun Yong S.* Solvent extraction equilibria of FeCl_3 with TBP // *Japan Inst. Metals.* 2004. V. 45. N 6. P. 1859–1863. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1859>
- [12] *Erickson R. L., McDonald R. L.* Solvation of extracted complex metal acids. I. The HFeCl_4^- , HFeBr_4^- , and HInBr_4^- nitrobenzene systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. N 10. P. 2099–2104. <https://doi.org/10.1021/ja00962a003>
- [13] *Gerald G. S., Herbert M. C.* The extraction of ferric bromide by diethyl ether // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1932–1935. <https://doi.org/10.1021/j100828a004>
- [14] *Кузьмин В. И., Кузьмина А. А., Гудкова Н. В.* Оценка возможности получения бромида калия при экстракции из хлоридно-кальциевых природных рассолов смесью трибутилфосфата и молекулярного иода // *Хим. технология.* 2018. № 10. Т. 19. С. 468–473. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-10-468-473>
-