



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 712025

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 05.10.76 (21) 2410954/23-04

(23) Приоритет - (32) 06.10.75

(31) 441536 (33) Испания

(51) М. Кл.²

С 07 F 9/11

Опубликовано 25.01.80. Бюллетень № 3

(53) УДК 547.26'118.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 25.01.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Эдуардо Диас Ногейра, Анхель Луис Редондо Абад
и Хосе Мануэль Рехифе Вега
(Испания)

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЭКСТРАГЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ ОТ ЖЕЛЕЗА (III)

1

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений, а именно к новому способу очистки экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) от железа (III)⁵

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота применяется в промышленности в качестве катионнообменника при экстракции шестивалентного урана из сульфатных растворов, при разделении урана и ванадия, при отделении и очистке редких земель, при разделении кобальта и никеля, при экстракции бериллия из сульфатных растворов, при разделении цинка, железа, марганца и кобальта, при экстракции цинка.

Во всех этих процессах жидкости, перерабатываемые в качестве водных исходных растворов, обычно содержат разные ионные примеси; наиболее часто встречается железо. Средство ди-2-этилгексилфосфорной кислоты к железу столь велико, что даже при очень низких концентрациях оно количественно экстрагируется образуя комплекс, который полимеризуется в органической фазе, причем молекулярный вес полимера достигает порядка 2000. Это явление, со временем, создает заметное уменьшение мощности

2

катионнообменника, а также значительное увеличение вязкости органической фазы, что затрудняет и мешает ее использованию в качестве экстрагирующего вещества во многих случаях возможного применения.

Известен способ очистки Д2ЭГФК от железа путем экстракции последнего концентрированной соляной кислотой.

Ближайшим по технической сущности и достигаемым результатам является способ очистки ди-2-этилгексилфосфорной кислоты от железа путем экстракции его 3-4 н. соляной кислотой [1]. Однако 3-4 н. соляная кислота экстрагирует железо (III) только на 30-50%. Следовательно в известном способе не достигается количественная регенерация ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Целью изобретения является повышение степени очистки экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты от железа (III).

Это достигается предлагаемым способом очистки экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты от железа (III), заключающимся в том, что экстракцию железа (III) проводят водным раствором серной кисло-

10

15

20

25

30

ты в концентрации от 5 до 50 об. % хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 м/л до насыщения, или водным раствором соляной кислоты в концентрации от 3 до 30 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения или водным раствором соляной кислоты в концентрации от 3 до 25 об. % серной кислоты в концентрации от 5 до 40 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 м/л до насыщения и процесс ведут при соотношении экстрагента и водного раствора 5-30:1 и температуре 10-50°C, полученный экстракт подвергают обработке жидким анионообменником с последующей регенерацией анионообменника водой.

В качестве жидкого анионообменника желателен использовать органический раствор, содержащий первичный, вторичный, или третичный амин, алифатический спирт с 8-14 атомами углерода и смесь углеводов.

Отличительным признаком способа является то, что в качестве водного раствора используют водный раствор серной кислоты в концентрации от 5 до 50 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения, или водный раствор соляной кислоты в концентрации от 3 до 30 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения, или водный раствор серной кислоты в концентрации от 5 до 40 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 м/л до насыщения, и процесс ведут при соотношении экстрагентов и водного раствора 5-30:1 и температуре 10-50°C, полученный экстракт подвергают обработке жидким анионообменником с последующей регенерацией анионообменника водой.

Описываемый способ позволяет повысить степени очистки до 90%.

Способ состоит из трех стадий. В первой стадии органическую фазу, содержащую ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, "отравленную" железом, по линии 1 подают в смеситель-осадитель 2, где ее обрабатывают водным раствором минеральной кислоты, содержащим хлорид-ионы, и по линии 3 выводят очищенную органическую фазу. Этим процессом достигается очистка от железа органической фазы и возможность ее нового использования.

Далее водный раствор, содержащий железо, по линии 4 подают в смеситель-осадитель 5, где его обрабатывают анионообменником. Этой второй стадией достигается регенерация раствора кислоты, содержащего хлорид-ионы, что дает возможность

использовать этот раствор снова в первой стадии. Очищенный водный раствор по линии 6 возвращают в смеситель-осадитель 2. Далее анионообменник, содержащий железо, по линии 7 подают в смеситель-осадитель 8, где его обрабатывают водой, поступающей по линии 9. Этой третьей стадией достигается очистка от железа анионообменника, который по линии 10 подают в смеситель-осадитель 5, где его снова используют. По линии 11 отводят водный раствор, содержащий железо.

Анионообменник состоит из трех компонентов: экстрагирующего вещества, в качестве которого можно использовать первичные, вторичные или третичные амины или четвертичное аммониевое основание с длинной алкильной цепью, слабо растворимое в воде, с молекулярным весом выше 200; модификатора, предназначенного для облегчения разделения фаз при экстрагировании, в качестве которого используют спирты с 8-14 атомами углерода; и разбавителя, который играет роль носителя для первых двух компонентов и снижает вязкость среды. В качестве разбавителя используют углеводород или смесь углеводородов, получаемые, например, при перегонке нефти.

Пример 1. В органической фазе содержатся следующие вещества: 10 об. % ДЭГФК, 90 об. % нефтепродукта.

Нефтепродукт имеет следующие технические характеристики: плотность при 15°C 0,780; дистилляция - исходная точка не лимитирована, 50% отбор 220°C, 90% отбор 250°C, конечная точка 275°C, точка воспламенения 38°C.

В эту органическую фазу загружают железо до концентрации 0,338 г/л и однократно смешивают с раствором 5,9 М соляной кислоты. Отношение потоков, органической фазы к водной составляет 10. Получают концентрацию железа в органической фазе 0,110 г/л, концентрацию железа в водной фазе 2,19 г/л; экстракцию 67,45%.

В табл. 1 приведены концентрации соляной кислоты в водном растворе, используемом для очистки ДЭГФК от железа.

При одноразовом контакте обеих фаз получают результаты, приведенные в табл. 2.

Пример 2. Состав органической фазы такой же, как в предыдущих примерах. В табл. 3 приведены концентрации железа в органической фазе, состав экстрагирующего раствора и отношение потоков органической и водной фазы.

При одноразовом контакте обеих фаз получают следующие результаты, приведенные в табл. 4.

Пример 3. Процесс удаления железа из водного раствора кислоты. Состав анионообменника: 15% амберлит А-2 (промышленный вторичный амин), 6% изодеканола, 79% смесь углеводов.

Анионообменник смешивают с водным раствором кислоты, содержащим железо. Затем анионообменник, загрязненный железом, обрабатывают однократно водой.

В табл. 5 приведены исходные концентрации и соотношения.

Полученные результаты приведены в табл. 6.

Пример 4. Непрерывное проведение процесса на опытной установке.

В качестве водного раствора, содержащего хлорид-ионы используют соляную кислоту с концентрацией 4,9 моль/л.

В табл. 7 приведена концентрация Fe, Zn и HCl в различных потоках схемы.

Экстракция органической фазы, содержащей ДЭГФК проходит на 72,41%. Удаление железа из водного кислотного раствора анионообменником составляет 99,30%.

Пример 5. Органическую фазу, содержащую железо и имеющую состав: 10 об.% ДЭГФК, 90 об.% нефтепродукта, 0,3 г/л железа, приводят в контакт с растворами состава: 2 моль/л соляной кислоты, 4 моль/л хлористого кальция; 2 моль/л соляной кислоты, 2 моль/л хлористого натрия и 2 моль/л хлористого кальция; 2 моль/л серной кислоты и 4 моль/л хлористого натрия.

Соотношение органической и водной фаз равно 10:1. После перемешивания органическую и водную фазы разделяют и определяют содержание железа. В табл. 8 приведены полученные результаты.

Пример 6. Использование в качестве анионообменника четырех типов аминов.

Используют четыре органические фазы состава, об.%: 20 первич. амина + 8 изодецилового спирта + 32 керосина; 15 вторич. амина + 6 изодецилового спирта + 79 керосина; 10 трет. амина + 4 изодецилового спирта + 86 керосина; 6 четвертич. аммониевого основания + 4 изодецилового спирта + 90 керосина.

Органические фазы контактируют с водным кислотным раствором, содержащим железо, при отношении органи-

ческой к водной фазам 2:1. Водная фаза имеет следующий состав: 5,5 моль/л соляной кислоты; 0,5 моль/л хлористого кальция; 3,2 г/л железа.

После перемешивания анализируют обе фазы. В табл. 9 приведены полученные результаты.

Железо, экстрагированное анионообменником, может быть вновь экстрагировано водой.

Органическую фазу обрабатывают водой при соотношении органической и водной фазы 3:1. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Пример 7. В качестве водного кислотного раствора используют смесь от 5 до 50 об.% серной кислоты и от 0,1 моль/л до насыщения хлорида металла.

Исходная органическая фаза состоит из 10 об.% ДЭГФК, 90 об.% нефтепродукта.

В табл. 11 приведены исходные концентрации и соотношения.

Обе фазы контактируют 3 мин.

Полученные результаты приведены в табл. 12.

Пример 8. В качестве водного кислотного раствора используют смесь от 3 до 30 об.% соляной кислоты и хлорида металла в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения. Состав исходной

В табл. 13 приведены исходные концентрации и соотношения.

Обе фазы контактируют в течение 5 мин.

Пример 9. В качестве водного кислотного раствора используют смесь от 3 до 18 об.% соляной кислоты, от 5 до 30 об.% серной кислоты и хлорида металла от 1 моль/л до насыщения.

В табл. 14 приведены исходные концентрации и соотношения.

Обе фазы контактируют в течение 5 мин.

Полученные результаты приведены в табл. 15.

Пример 10. Очистку органической фазы, содержащей ДЭГФК, проводят при температуре 10-50°C.

Состав органической фазы такой же, как в предыдущих примерах. Водный раствор представляет собой насыщенный раствор NaCl, содержащий 19 об.% HCl.

Обе фазы органической и водной при соотношении 10:1 контактируют 5 мин в один этап при различных температурах. Полученные результаты приведены в табл. 16.

Т а б л и ц а 1

Опыт, номер	Органическая фаза	Экстрагирующий раствор	Отношение потоков органической фазы/водная фаза
	концентрация, Fe, г/л	концентрация HCl, моль/л	
1	0,240	5,0	30
2	0,240	5,0	20
3	0,338	5,0	10
4	0,338	5,0	5
5	0,240	4,0	5
6	0,338	3,9	5
7	0,338	3,0	10

Т а б л и ц а 2

Опыт, номер	Органическая фаза	Водная фаза	Экстракция, %
	концентрация Fe, г/л	концентрация Fe, г/л	
1	0,110	3,57	54,17
2	0,090	2,60	62,50
3	0,055	2,45	71,89
4	0,068	1,37	79,88
5	0,120	2,23	50,00
6	0,063	1,34	81,36
7	0,190	1,48	43,79

Т а б л и ц а 3

Опыт, номер	Органическая фаза	Экстрагирующий раствор			Отношение потоков органической фазы/водная фаза	
		концентрация Fe, г/л	концентрация			
			HCl моль/л	MCl г/л		H ₂ SO ₄ моль/л
1	0,338	5,0	1,0	-	10	
2	0,338	4,0	1,1	-	15	
3	0,240	4,0	1,1	-	20	
4	0,338	2,9	2,2	-	10	
5	0,338	2,0	3,3	-	10	
6	0,338	2,0	2,0	2,0	10	

* М - металл I или II группы

Т а б л и ц а 4

Опыт, номер	Органическая фаза	Водная фаза	Экстракция, %
	концентрация, Fe, г/л	концентрация, Fe, г/л	
1	0,098	2,34	71,00
2	0,115	3,40	65,98
3	0,095	2,70	60,42
4	0,115	2,24	65,98
5	0,165	1,69	51,18
6	0,123	2,13	63,61

Т а б л и ц а 5

Опыт, номер	Водный раствор кислоты, содержащий железо	Отношение потоков органический анионообменник/водный (кислотный)	Отношение потоков органический (анионообменник)/водный
	концентрация, Fe, г/л		
1	3,24	1,80	7,20
2	3,04	0,67	3,23
3	3,20	1,25	5,59
4	3,48	2,54	10,06
5	2,69	1,98	10,23
6	2,97	2,50	17,12

т а б л и ц а 6

Опыт, номер	Концентрация Fe, г/л				Экстракция, %
	Водный раствор кислоты	Анионообменник	Водный раствор		
1	0,20	1,81	12,20	0,12	93,83
2	0,63	3,77	11,60	0,88	79,28
3	0,43	2,79	12,40	0,58	86,57
4	0,20	1,47	13,00	0,18	94,25
5	0,08	2,54	13,50	1,22	97,03

Т а б л и ц а 7

Поток на схеме, номер	Название потока	Расход, мл/мин	Концентрация		
			Fe, г/л	Zn, г/л	HCl, моль/л
1.	Органическая фаза, содержащая ДЭЭГФК и загрязненная железом	1119	0,29	0,26	0,5
3.	Очищенная от железа органическая фаза	1119	0,08	0,013	0,5

Продолжение табл.7

Поток на схеме, номер	Название потока	Расход мл/мин	Концентрация		
			Fe, г/л	Zn, г/л	HCl, моль/л
6.	Очищенный от железа анионообменником водный кислотный раствор	114	0,014	1,70	161,0
4.	Водный кислотный раствор, содержащий экстрагированное железо	115	2,00	3,40	161,0
10.	Анионообменник, очищенный от железа	224	0,040	1,20	-
7.	Анионообменник, содержащий железо	224	1,10	1,20	-
9.	Вода, вводимая для очистки от железа анионообменника	46	-	-	-
10.	Вода, содержащая железо	46	5,50	4,20	4,00

Т а б л и ц а 8

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л	Концентрация Fe в водной фазе г/л
1	0,12	1,8
2	0,11	1,9
3	0,22	0,8

Т а б л и ц а 9

Опыт, номер	Концентрация Fe, г/л		Экстракция, %
	Органическая фаза анионообменника	водная фаза	
1	0,90	1,3	58
2	1,6	0,002	99
3	1,6	0,001	99
4	1,6	0,001	99

Т а б л и ц а 10

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л		Концентрация Fe в водной фазе, г/л
	до экстрагирования	после экстрагирования	
1	0,9	0,01	2,7
2	1,6	0,01	4,8
3	1,6	0,69	2,8
4	1,6	0,20	4,2

Т а б л и ц а 11

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л	Концентрация в водном растворе		Соотношение потоков органическая фаза / водная фаза
		H ₂ SO ₄ , об. %	NaCl, моль/л	
1	0,33	5	0,1	10
2	0,33	16	3	10
3	0,33	32	Насыщение	10
4	0,33	50	Насыщение	10

Т а б л и ц а 12

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л	Концентрация Fe в водной фазе, г/л
1	0,34	0,01
2	0,21	1,25
3	0,15	1,75
4	0,19	1,45

Т а б л и ц а 13

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л	Концентрация в водном растворе		Соотношение органическая фаза / водная фаза
		HCl, об. %	NaCl, моль/л	
1	0,33	3	1	10
2	0,33	9	2	10
3	0,33	19	Насыщение	10
4	0,33	28	Насыщение	10

Т а б л и ц а 14

Опыт, номер	Концентрация Fe в органической фазе, г/л	Концентрация в водном растворе			Соотношение потоков органическая фаза / водная фаза
		HCl, об. %	H ₂ SO ₄ , об. %	NaCl, моль/л	
1	0,33	3	5	1	10
2	0,33	6	10	2	10
3	0,33	9	15	3	10
4	0,33	18	30	Насыщение	10

Т а б л и ц а 15

Опыт, номер	Концентрация Fe, г/л	
	Органическая фаза, г/л	Водная фаза, г/л
1	0,30	0,30
2	0,14	1,95
3	0,10	2,30
4	0,20	1,25

Т а б л и ц а 16

Температура, °С	Концентрация Fe, г/л		Экстракция, %
	Органическая фаза	Водная фаза	
10	0,06	2,70	81,82
20	0,05	2,75	84,85
30	0,03	2,95	90,91
40	0,02	3,05	93,94
50	0,02	3,10	93,94

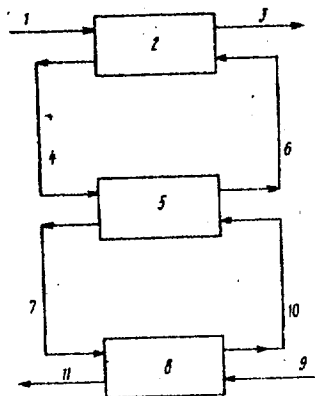
Формула изобретения

1. Способ очистки экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты от железа (III) путем экстракции его водным раствором кислоты, содержащим хлорид-ионы, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, в качестве водного раствора, используют водный раствор серной кислоты в концентрации от 5 до 50 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения, или водный раствор соляной кислоты в концентрации от 3 до 30 об. % хлорида металла I или II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения, или водный раствор соляной кислоты в концентрации от 3 до 25 об. %, серной кислоты в кон-

центрации от 5 до 40 об. % и хлорида металла I и II группы в концентрации от 0,1 моль/л до насыщения, и процесс ведут при соотношении экстрагента и водного раствора 5-30:1 и температуре 10-50°С, полученный экстракт подвергают обработке жидким анионообменником с последующей регенерацией анионообменника водой.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве жидкого анионообменника используют органический раствор, содержащий первич., вторич., или трет. амин, алифатический спирт с 8-14 атомами углерода и смесь углеводородов.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 483121, кл. В 01 d 11/04, 1972.



ЦНИИПИ Заказ 9044/44
Тираж 495 Подписное

Филиал ППП "Патент",
г. Ужгород, ул. Проектная, 4