

Научная статья
УДК 66.061.3:546.74
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ БОРА

Людмила Владимировна Дьякова¹, Александр Георгиевич Касиков²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹l.diakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6240-1983>

²a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Проведены исследования по извлечению примесей бора из никелевых растворов одноатомными алифатическими спиртами. Для 2-этилгексанола изучено влияние кислотности водной фазы и концентрации спирта на степень извлечения бора. Определен состав экстрагируемого комплексного соединения борной кислоты и спирта. Получены никелевые растворы с остаточным содержанием бора $\leq 0,010$ г·дм⁻³.

Ключевые слова:

экстракция, степень извлечения, алифатические спирты, сульфатно-хлоридный раствор

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Дьякова Л. В., Касиков А. Г. Экстракционная очистка никелевых растворов от бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 74–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

Original article

EXTRACTION PURIFICATION OF NICKEL SOLUTIONS FROM BORON

Lyudmila V. Dyakova¹, Alexander G. Kasikov²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹l.diakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6240-1983>

²a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Abstract

Studies have been carried out on the extraction of boron impurities from nickel solutions by monohydric aliphatic alcohols. The influence of the acidity of the aqueous phase, the concentration of alcohol on the degree of extraction of boron was established. Using the logarithmic dependence of the boron distribution coefficients on the concentration of the extractant, the composition of the extractable complex compound was determined, i. e. $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{ROH}$ ratio. As a result of the experiments carried out, nickel solutions with a residual content of $\text{B(III)} \leq 0,010$ g·dm⁻³ were obtained.

Keywords:

extraction, degree of recovery, aliphatic alcohols, sulfate-chloride solution

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Dyakova L. V., Kasikov A. G. Extraction purification of nickel solutions from boron // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 74–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

Введение

Соединения бора являются проблемными примесями технологических растворов и сточных вод предприятий цветной металлургии и других отраслей промышленности, где содержание бора составляет 80–400 мг·дм⁻³. Сульфатно-хлоридные никелевые растворы (Ni-католиз) Кольской ГМК после предварительной очистки от железа, меди и кобальта, наряду с примесями кальция и магния, содержат примеси бора в виде борной кислоты. Кроме этого, при получении NiCO_3 , используемого при железо- и кобальтоочистке, бор остается в растворе, часть которого поступает в стоки. Извлечение из сточных вод бора, относящегося ко 2-му классу опасности, необходимо обеспечивать до требуемых норм ПДК $< 0,5$ мг·дм⁻³ [1]. Трудность извлечения бора обусловлена его низкими концентрациями при значительном содержании других веществ, мешающих его выделению.

Основными промышленными процессами очистки растворов от примеси бора являются осаждение, сорбция и экстракция [2–7]. Однако более перспективным является экстракционный метод, отличающийся высокой селективностью, быстрой кинетикой, большей производительностью. В работах [8–12] показано,

что в качестве экстрагентов бора из растворов, содержащих значительные концентрации магния и лития, могут использоваться одноатомные, двухатомные и смешанные алифатические спирты, которые способны ассоциироваться с борной кислотой по реакции:



В работе [12] для извлечения бора из солевых растворов, содержащих значительные количества магния и лития, был использован экстрагент 2-этилгексанол. Целью данной работы являлось определение оптимальных условий экстракции бора 2-этилгексанолом из никелевых растворов.

Результаты

Использовали католит Кольской ГМК состава, г·дм⁻³: Ni(II) — 78,6, В(III) — 0,475 и растворы с переменной концентрацией никеля, которую корректировали упариванием католита и введением соли NiCl₂ квалификации ХЧ. Содержание металлов в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Analyst 400 (США), содержание бора — атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE 9000 (Shimadzu, Япония).

Из рисунка 1 следует, что 2-этилгексанол среди доступных алифатических спиртов обладает наибольшей экстракционной способностью и поэтому выбран для определения оптимальных условий извлечения бора из никелевых растворов.

Состояние бора в растворах зависит от его концентрации, состава растворов и в основном от величины pH. В водных растворах борная кислота гидролизует по уравнению:



Общая концентрация бора в растворе определяется суммой концентраций борной кислоты H₃BO₃ и ионов B(OH)₄⁻, а соотношение между ними зависит от водородного показателя pH. Чем выше pH, тем больше равновесная концентрация борат-ионов и тем меньше содержание свободной недиссоциированной борной кислоты в растворе.

Для определения влияния равновесного pH на эффективность экстракции бора 2-этилгексанолом проведена серия экспериментов при различных значениях pH водного раствора от 1,0 до 5. Корректировка значений pH осуществлялась при использовании растворов HCl или NH₄OH, при этом разбавление не учитывали, так как оно было незначительным.

Как видно из рис. 2, максимальное извлечение бора (~ 40 %) наблюдалось в диапазоне значений pH от 1,0 до 3,5. При возрастании pH > 3,5 степень извлечения бора снизилась достаточно резко, достигнув 18 %. Снижение степени извлечения, очевидно, связано с существованием различных форм бора в растворе: при pH < 3 преобладает бор в виде недиссоциированной борной кислоты (B(OH)₃), которая хорошо экстрагируется спиртами согласно уравнению (1), по мере увеличения значений pH основным видом в растворе становится борат-ион B(OH)₄⁻, экстракция которого затруднена.

Взаимодействие спиртов с борной кислотой, реакция этерификации, сопровождается образованием сложных эфиров с выделением воды, которая образуется из гидроксильной группы кислоты и водорода спирта.

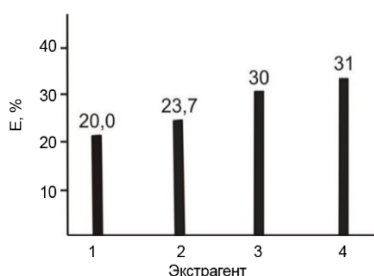


Рис. 1. Экстракция В(III) из никелевого раствора различными экстрагентами: 1 — 2-октанол; 2 — деканол; 3 — 1-октанол; 4 — 2-этилгексанол. В_{исх.} — 0,47 г·дм⁻³, Ni — 78,6 г·дм⁻³, О : В = 1 : 1

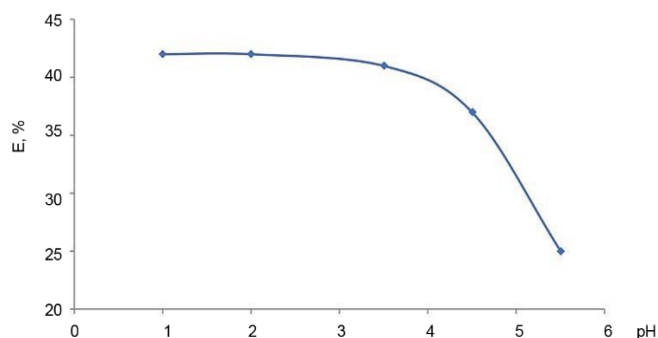
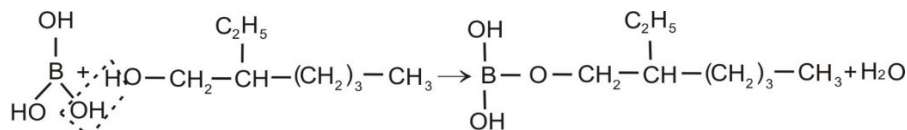


Рис. 2. Зависимость степени извлечения бора от pH. В_{исх.} — 0,47 г·дм⁻³

Вероятный механизм этерификации 2-этилгексанола борной кислотой можно представить следующим образом:



Для уточнения механизма процесса экстракции бора построена логарифмическая зависимость коэффициентов распределения бора от концентрации экстрагента и установлен состав экстрагируемого комплексного соединения, то есть соотношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$.

Билогарифмическая зависимость, представленная на рис. 3, прямолинейна, что свидетельствует о формировании экстрагируемого комплекса постоянного состава. В исследованной области концентраций тангенс угла наклона зависимости $\lg D_B - \lg C_{\text{RON}}$ близок к 1, следовательно, приблизительное соотношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$ равно 1, то есть с одной молекулой борной кислоты реагирует одна молекула спирта с образованием сложного эфира.

Исследовано влияние концентрации никеля, являющегося основным макрокомпонентом, на фоне которого осуществляется экстракция бора. Результаты экспериментов показывают, что степень извлечения бора линейно возрастает с увеличением концентрации никеля в растворе, достигая 70 % (рис. 4).

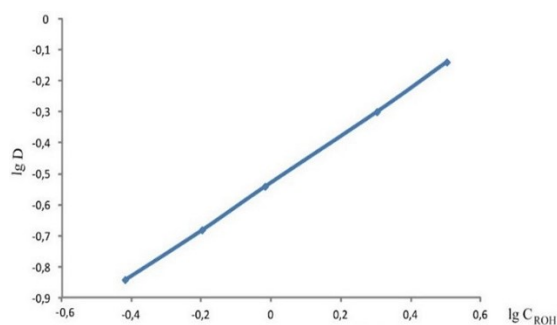


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициентов распределения бора от логарифма концентрации 2-этилгексанола в органической смеси

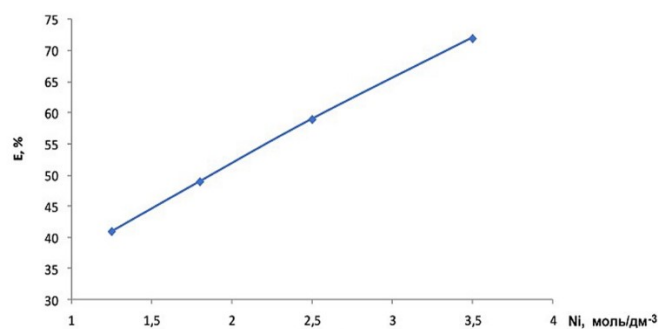


Рис. 4. Зависимость степени извлечения бора от концентрации никеля. $V_{\text{исх.}} = 0,47 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Положительное влияние концентрации катионов на экстракцию борной кислоты можно объяснить в соответствии с теорией эффекта высаливания следующим образом. Катионы могут обладать сильным сродством связывания с молекулами воды в растворе. Это связывание приводит к образованию гидратационного слоя, в результате чего доля воды, способной сольватировать экстрагирующееся соединение, сильно изменяется. С увеличением концентрации катионов в растворе связывается больше молекул воды, то есть увеличение степени гидратации катионов высаливателя приводит к уменьшению количества свободной воды в растворе и увеличению эффективной концентрации борной кислоты.

В результате проведенных экспериментов с использованием 2-этилгексанола в качестве экстрагента бора из никелевых растворов на 2 ступенях экстракции при соотношении водной и органической фаз $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ были получены никелевые растворы с остаточным содержанием бора, не превышающим $0,01 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, пригодные для дальнейшей переработки, например, с целью получения чистых солей никеля. Более глубокое извлечение бора до норм ПДК может быть достигнуто при увеличении числа экстракционных ступеней и доли органической фазы при экстракции.

Выводы

Исследовано экстракционное извлечение примеси бора из никелевых растворов 2-этилгексанолом отечественного производства. Установлено, что при этерификации 2-этилгексанола борной кислотой образовавшийся комплекс имеет состав $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$. Показано, что экстракционная очистка от бора наиболее эффективна в области повышенных концентраций никеля при $\text{pH} \leq 3,5$. В этих условиях получены никелевые растворы с содержанием бора $\leq 0,01 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Список источников

1. Гончарук В. В., Бабак Ю. В., Мельник Л. А., Трачевский В. В. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения // Химия и технология воды. 2011. Т. 33, № 5. С. 518–529.
2. Aydin N. Boron Removal by Means of Precipitation Process with Magnesium Hydroxide // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 699. P. 262–267.
3. Rioyo J., Aravinthan V., Bundschuh J., Lynch M. 'High-pH softening pretreatment' for boron removal in inland desalination systems // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 205. P. 308–316.
4. Wang L. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent // *Reactive and Functional Polymers*. 2007. V. 67. P. 202–209.
5. Tural B. Separation and preconcentration of boron with Glucamin modified Novel magnetic sorbent // *Clean-Soil. Air. Water*. 2010. V. 38, № 4. P. 321–327.
6. Miyazaki Y. Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents // *Polyhedron*. 2008. V. 27. P. 2785–2790.
7. Demey H. Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 244. P. 576–586.
8. Виноградов Е. Е., Кулиев А. А., Лепешков И. Н., Лыжина Л. Д. Экстракция борной кислоты смесью алифатических спиртов C7-C9 из хлормagneйных водных растворов // ЖНХ. 1978. Т. 23, № 10. С. 2774–2778.
9. Morita K., Hirayama N., Morita K., Imura H. Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extractions of boric acid with salicyl alcohol // *Solvent extraction and development, Japan*. 2011. V. 18. P. 199–203.
10. Lv J., Liu J., Sun Y., Li C. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2-ethyl-1,3-hexanediol in toluene using single drop technique // *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. V. 22. P. 496–502.
11. Tural B., Tural S., Hosëgören H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2, 2, 6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant // *Turk. J. Chem.* 2007. V. 31. P. 163–170.
12. Ran Z., Yingming X., Jianfeng S., Lixin X., Dingfeng K. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 160. P. 129–136.

References

1. Goncharuk V. V., Babak Yu. V., Mel'nik L. A., Trachevskij V. V. Udalenie soedinenij bora v processe baromembrannogo opresneniya [Removal of boron compounds in the process of baromembrane desalination]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water], 2011, V. 33, no. 5, pp. 518–529. (In Russ.).
2. Aydin N. Boron Removal by Means of Precipitation Process with Magnesium Hydroxide. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 699, pp. 262–267.
3. Rioyo J., Aravinthan V., Bundschuh J., Lynch M. 'High-pH softening pretreatment' for boron removal in inland desalination systems. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, vol. 205, pp. 308–316.
4. Wang L. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, vol. 67, pp. 202–209.
5. Tural B. Separation and preconcentration of boron with Glucamin modified Novel magnetic sorbent. *Clean-Soil. Air. Water*, 2010, vol. 38, No. 4, pp. 321–327.
6. Miyazaki Y. Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents. *Polyhedron*, 2008, vol. 27, pp. 2785–2790.
7. Demey H. Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 244, pp. 576–586.
8. Vinogradov E. E., Kuliev A. A., Lepeshkov I. N., Lyzhina L. D. Ekstrakciya bornoj kisloty smes'yu alifaticheskikh spirtov C7-C9 iz khloromagneyevykh vodnykh rastvorov [Extraction of boric acid with a mixture of aliphatic alcohols C7-C9 from chlorine-magnesium aqueous solutions]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1978, V. 23, no. 10, pp. 2774–2778. (In Russ.).
9. Morita K., Hirayama N., Morita K., Imura H. Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extractions of boric acid with salicyl alcohol. *Solvent extraction and development, Japan*, 2011, vol. 18, pp. 199–203.
10. Lv J., Liu J., Sun Y., Li C. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2-ethyl-1,3-hexanediol in toluene using single drop technique. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2014, vol. 22, pp. 496–502.
11. Tural B., Tural S., Hosëgören H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant. *Turk. J. Chem.*, 2007, vol. 31, pp. 163–170.
12. Ran Z., Yingming X., Jianfeng S., Lixin X., Dingfeng K. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 160, pp. 129–136.

Информация об авторах

Л. В. Дьякова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

L. V. Dyakova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.