

Т.Д. Батуева, Д.А. Пашкина, С.В. Темерев

Экстракция вольфрама (VI) и молибдена (VI) гидразидами (N', N'-диметилгидразидами) трет-карбоновых кислот Versatic из кислых растворов и их разделение*

T.D. Batueva, D.A. Pashkina, S.V. Temerev

Extraction of Tungsten (VI) and Molybdenum (VI) by Hydrazides (N', N'-Dimethyl Hydrazides) of Tret-Carboxylic Versatic Acids from Acidic Solutions and their Further Separation

Исследована экстракция вольфрама (VI) и молибдена (VI) из кислых растворов гидразидами (N', N'-диметилгидразидами) разветвленных высших карбоновых кислот фракций Versatic 10 и Versatic 1019 с различным числом атомов углерода. Экстракционные реагенты синтезированы ацилированием 1,1-диметилгидразина и фракций хлорангидридами кислот фракций Versatic в гексане. Реагенты идентифицированы инструментальными методами. Растворы экстракционных реагентов в нейтральной и протонированной формах приготовлены в авиационном керосине. Определены оптимальные условия извлечения вольфрама (VI) в зависимости от pH систем, концентраций и форм экстракционных реагентов. Предложены методика эффективного экстракционного разделения вольфрама (VI) и молибдена (VI) из кислых растворов при их совместном присутствии и механизм экстракции.

Ключевые слова: экстракция, вольфрам (VI), молибден (VI), органические реагенты, экстракционное разделение.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-30

Отделение вольфрама (VI) от молибдена (VI) представляет серьезную проблему, особенно в слабокислых растворах (pH 2–3), в которых происходит образование смешанных вольфрамомолибденовых полианионов [1–4]. Эффективное разделение форм вольфрама и молибдена возможно только путем разрушения смешанных полианионов комплексообразующими реагентами, например N',N'-диалкилгидразидами [5]. Большой селективностью в отношении ацидокомплексов вольфрама (VI) и молибдена (VI) обладают N,N'-диалкилгидразиды *n*-алифатических кислот, практическое использование которых ограничивается низкой растворимостью данных реагентов и их соединений с ацидокомплексами форм стратегических металлов в углеводород-

Extraction of tungsten (VI) and molybdenum (VI) from acidic solutions by hydrazides (N', N'-dimethyl hydrazides) of branched higher carboxylic acids of fractions Versatic 10 and Versatic 1019 with different number of carbon atoms has been studied. Extraction reagents have been synthesised in hexane by acylation of 1,1-dimethyl hydrazine and fractions by acid chlorides of Versatic acids fractions. Reagents have been identified by means of instrumental methods. Solutions of extraction reagents in neutral and protonated forms have been prepared in aviation kerosene. Optimum conditions for tungsten (VI) extraction have been specified depending on pH systems, concentrations and forms of extraction reagents. The technique for efficient extractional separation of tungsten (VI) and molybdenum (VI) from acidic solutions at their copresence and the mechanism of extraction have been offered.

Key words: extraction, tungsten (VI), molybdenum (VI), organic reagents, extraction separation.

ных растворителях. Замена *n*-алифатических радикалов в гидразидах на разветвленные, например, третичных карбоновых кислот фракций Versatic, целесообразна для совместимости неполярных растворителей с экстракционными реагентами и их комплексами с целевыми компонентами раствора.

Цель работы — изучить экстракционные свойства гидразидов (N',N'-диметилгидразидов) высших карбоновых кислот Versatic 10 (1019) в отношении вольфрама (VI) и молибдена (VI), а также условия разделения форм металлов при их совместном присутствии в анализируемом растворе.

Методика эксперимента. Гидразиды (ГД) RCONHNH₂ высших карбоновых кислот синтезировали взаимодействием ангидридов кислот типа

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 13-03-00025а).

Versatic в избытке гидразин гидрата при охлаждении с последующей отмывкой выделившихся в реакции карбоновых кислот раствором 2 моль/л KOH и водой. Реагенты $\text{RCONHN}(\text{CH}_3)_2$ — N,N-диалкилгидразиды (ДМГД) синтезировали ацилированием 1,1-диметилгидразина (в гексане) хлорангидридом кислоты Versatic. В качестве акцептора HCl использовали избытки 1,1-диметилгидразина. $\text{RCONHN}(\text{CH}_3)_2$ после отгонки гексана очищали аналогично гидразидам.

Индивидуальность ГД и ДМГД подтверждена данными элементного анализа углерода, водорода, азота с помощью анализатора CHNS-932 (LECO Corporation, США), методом хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка HP-5 ms, 30 м · 0,25 мм, 0,25 мкм, газ-носитель — гелий, ионизация 70 эВ электронным ударом, полученными ИК-спектрами Фурье, IFS 66/S Bruker, Германия), спектрами ЯМР 1H (спектрометр «MERCURY plus 300») и кондуктометрическим титрованием основного вещества [6], содержание которого в реагентах ГД и ДМГД определено от 92 до 96%.

В экстракционных экспериментах использовали реактивы марок «ч» и «чда». В качестве органического растворителя применяли авиационный керосин марки РТ без дополнительной очистки.

Для приготовления протонированных форм экстракционного реагента раствор соответствующего гидразида в керосине помещали в делительную воронку, приливали равный объем 0,5 М HCl (H_2SO_4), встряхивали 10 мин и после расслаивания фаз (15 мин) отделяли водный слой.

Для изучения экстракционных равновесий в делительную воронку помещали 1 мл раствора соли металла, соответствующее количество H_2SO_4 (HCl) для создания необходимой кислотности, доводили дистиллированной водой до объема 10 мл и добавляли 5 мл реагента в керосине в нейтральной или протонированной формах. Встряхивали воронку (3 мин) и ждали 5 мин до полного расслоения фаз. Водную фазу отфильтровывали и измеряли потенциометрически величину pH. Остаточное содержание вольфрама (VI) в водной фазе находили фотометрическим методом с раствором тиоцианата калия [7].

Для разделения вольфрама (VI) и молибдена (VI) в делительную воронку помещали по 1 мл стандартных растворов этих металлов, расчетное количество серной или хлороводородной кислоты и дистиллированной воды до объема 10–50 мл, 5 мл растворов реагентов в керосине (протонированная (H_2L^+) форма). Содержимое воронки встряхивали (3 мин) и выдерживали до полного расслоения фаз (10 мин). Нижний слой отделяли и вели определение остаточного содержания молибдена (VI) фотометрически с тиоцианатом аммония. Верхний слой и осадок, содержащий воль-

фрам (VI), переносили в другую делительную воронку и реэкстрагировали вольфрам (VI) 0,4 моль/л раствором аммиака в течение 10 мин. Нижний слой отделяли, брали аликвоту и определяли остаточное содержание вольфрама (VI) фотометрически при $\lambda = 400$ нм с тиоцианатом калия.

Для изучения условий реэкстракции встряхивали 5 мл экстракта органической фазы с ДМГД в протонированной форме, содержащей 0,1 моль/л вольфрама (VI), с 10 мл водного раствора, содержащего различные количества аммиака. После 3 мин встряхивания и разделения фаз определяли содержание вольфрама (VI) в водном слое фотометрическим методом при $\lambda = 400$ нм.

ИК-спектры Фурье регистрировали на спектрометре IFS 66 (Bruker, Германия), с разрешением 1 см⁻¹, 100 сканов. Образец — суспензия комплекса и соли W (VI) в вазелиновом масле, давленная капля экстрагента между линз KBr.

Результаты и их обсуждение. Влияние концентрации протонов водорода на извлечение вольфрама (VI) исследовали как для нейтральных (HL), так и протонированных (H_2L^+) форм реагентов.

Исследования по влиянию времени контактирования фаз показали, что максимальная степень извлечения W (VI) нейтральными и протонированными формами гидразидов α -разветвленных высших карбоновых кислот Versatic с общей суммой атомов углерода, равной 10 (ГД10), N,N-диметилгидразидов α -разветвленных высших карбоновых кислот Versatic с общей суммой атомов углерода, равной 10 (ДМГД10), и N,N-диметилгидразидов α -разветвленных высших карбоновых кислот Versatic с общей суммой атомов углерода, равной 10–19 (ДМГД1019), достигалась в течение 5 мин.

Исследовано влияние значений pH на извлечение вольфрама (VI) растворами реагентов ГД10, ДМГД10 и ДМГД1019 в керосине с добавлением модификатора — 5 об. % 2-этилгексанола. Результаты экстракции вольфрама (VI) нейтральной (HL) формой реагентов из сернокислотных растворов представлены на рисунке 1.

Видно, что вольфрам извлекается замещенными гидразидами кислот Versatic 10 лучше, чем незамещенными. Однако увеличение числа углеродных атомов в радикалах замещенных гидразидов ухудшает извлечение вольфрама (VI). Степень извлечения вольфрама (VI) (97,0–99,5%) нейтральной формой ДМГД10 определена в области pH 1–5, в отличие от ранее изученных N',N'-диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты [8], где максимальное извлечение вольфрама (VI) (95,0–99,9%) нейтральной формой замещенных гидразидов достигалось в узком интервале кислотности среды (при pH 1 или pH 2–3 — в зависимости от реагента) и сопровождалось образованием третьей фазы. В нашем случае извлечение проис-

ходило без образования фазы осадков. Именно в этом преимуществе экстракции нейтральной (HL) формой

N',N' -диметилгидразидов α -разветвленных высших карбоновых кислот Versatic.

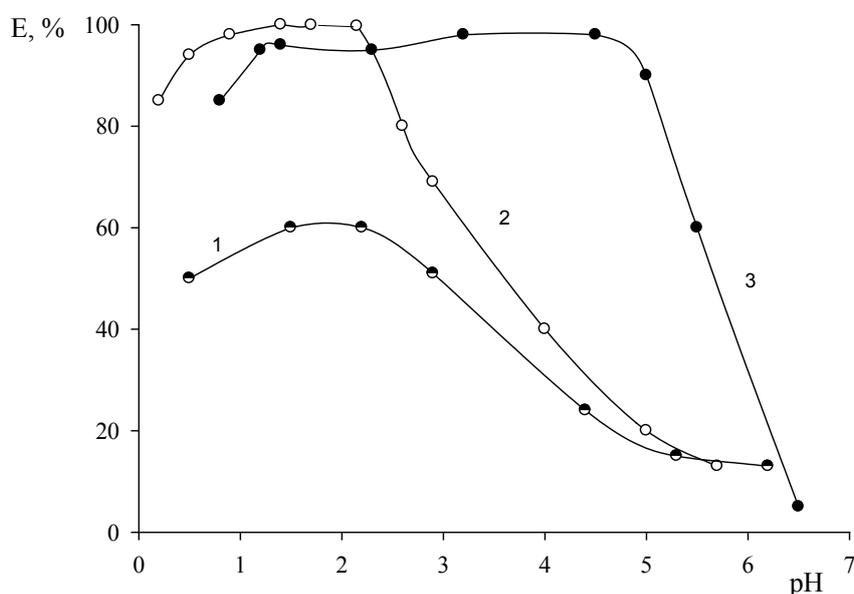
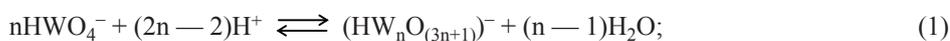


Рис. 1. Влияние кислотности на экстракцию ионов W (VI) растворами ГД10 (1), ДМГД1019 (2) и ДМГД10 (3) в керосине, с добавлением 5 об. % модификатора — 2-этилгексанола:
 $C_{HL} = 20$ ммоль/л; $C_{W(VI)} = 2$ ммоль/л; $V_o : V_B = 1 : 2$; $\tau = 5$ мин

Экстракцию вольфрама (VI) протонированными формами ДМГД10 и ДМГД1019 исследовали из сернокислых и хлороводородных растворов. Из сернокислых растворов в интервале H_2SO_4 от 0,5 до 3 моль/л экстракция W (VI) происходила лишь на 50% и сопровождалась образованием третьей фазы осадков. Из хлороводородных растворов в интервале HCl от 0,5 до 2 моль/л извлечение W (VI) происходило на 90% и без образования третьей фазы. Из экстрактов протонированных форм реагента W (VI) реэкстрагировали 0,4 молярным раствором аммиака. Полная реэкстракция W (VI) из органической фазы нейтральных форм ДМГД достигалась 0,1 молярным раствором аммиака. Реэкстракция не усложнялась выделением осад-

ка пара-вольфрамата аммония, затрудняющего получение концентрированных аммиачных реэкстрактов W (VI), например, из экстрактов первичных и третичных аминов.

Состав извлекаемых комплексов при pH = 2,0 установлен методами изомолярных серий и молярных отношений с последующим билогарифмированием, как представлено на рисунках 2 и 3. По вышеизложенным причинам в качестве реагента использованы раствор нейтральной формы ДМГД10 в керосине и растворы хлороводородной кислоты. Получены соотношения $[WO_4^{2-}] : [H_2L^+] — 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4$ и $1 : 5$. Это свидетельствует о том, что по мере увеличения содержания W (VI), вероятно, образуется ионный ассоциат типа:



с поливольфрагат-ионами (максимально $n = 5$; tg α см. на рис. 2).

Различие в условиях экстракции протонированной и нейтральной формами ДМГД можно объяснить различными механизмами экстракции: с нейтральной формой экстрагента, видимо, образуется не ионный ассоциат, а комплекс внедрения или присоединения, например, $HL \cdot H_2W_nO_{3n+1}$. Такого типа механизмы экстракции ацидокомплексов известны для алкиламинов [9].

Дополнительно исследованы ИК-спектры нейтральной формы ДМГД10 и его выделенного комплекса с вольфрамом (VI). В ИК-спектрах нейтральной формы ДМГД10 выделены интенсивные полосы поглощения амидных групп: валентные колебания свободной группы NH — 3282 см^{-1} , амида I — 1686 см^{-1} , амида II — 1530 см^{-1} . В ИК-спектре выделенного комплекса выявлены полосы области поглощения солей третичных гидразидов — «крыло» в области

2700–2400 см^{-1} , что свидетельствует об образовании протонированной формы лиганда в составе комплекса. Интенсивность полос поглощения валентных связей свободных NH уменьшается, максимум

амида I значимо сдвигается в длинноволновую область с появлением дополнительных пиков поглощения в области 900–750 см^{-1} , относящихся к сигналам поглощения оксида вольфрама (VI).

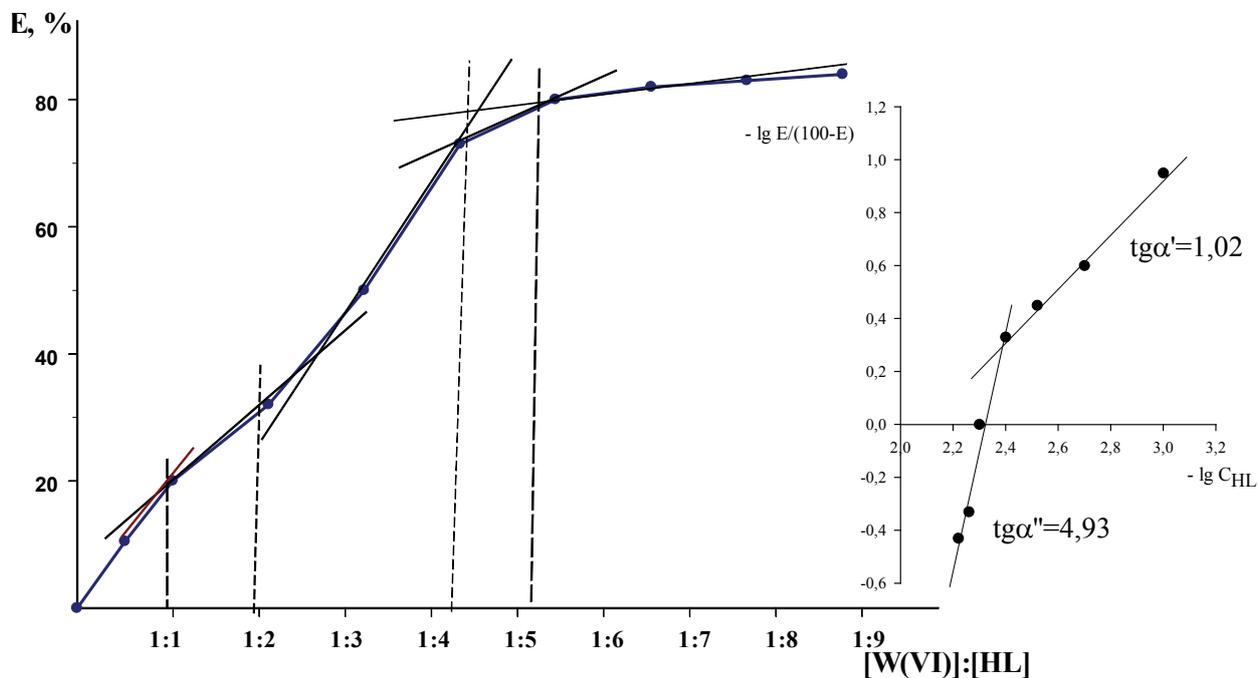


Рис. 2. Кривая насыщения экстракции W (VI) ДМГД10 (HL) из растворов 20 ммоль/л HCl (pH ~ 2) с билогарифмированием данных: $C_{W(VI)} = 4$ ммоль/л; $V_0 : V_B = 1 : 1$

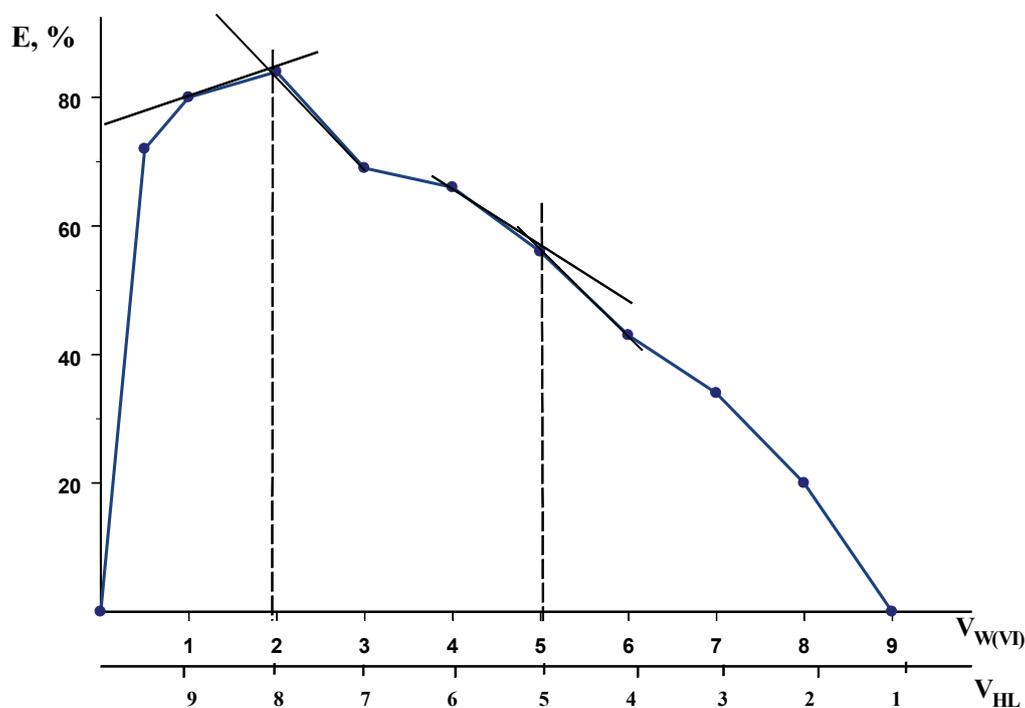


Рис. 3. Метод изомолярных серий при извлечении W (VI) ДМГД (HL) из растворов 20 ммоль/л HCl (pH ~ 2): $C_W = C_{HL} = 10$ ммоль/л; $\lambda = 400$ нм; $\ell = 1$ см, $V_0 : V_B = 1 : 1$

Молибден обычно сопутствует вольфраму в рудах и в металлургических отходах, поступающих на переработку. Причем его содержание может достигнуть 10% и менее от содержания вольфрама. Современная гидрометаллургическая технология должна обеспечивать отделение молибдена от вольфрама в конечном продукте и попутное получение молибденового концентрата.

На практике обычно используют способ очистки растворов вольфрамата натрия от молибдена осаждением сульфида молибдена [10]. Разделение металлов неудовлетворительное и сопровождается выделением сероводорода.

Константы ионизации pK_1 кислотных форм вольфрама (VI) и молибдена (VI) отличаются: $pK_1(H_2WO_4) = 2,20$ и $pK_1(H_2MoO_4) = 2,54$ [11]. Соответственно различны и их коэффициенты распределения при экстракции в одинаковых условиях.

Ранее [8] показано, что молибден (VI) извлекался N',N' -диалкилгидразидами только в об-

ласти $pH \sim 3$, а вольфрам (VI) — количественно из растворов H_2SO_4 от pH 2 и до 6 моль $H_2SO_4/л$. Наиболее эффективно разделяются вольфрам (VI) и молибден (VI) при использовании солей реагентов $[C_4H_9CH(C_2H_5)CONHNR_2]_2 \cdot SO_4$, где $R = C_5H_{11}$, C_7H_{15} и $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$ отмечено в растворах 4–6 молярной H_2SO_4 . При pH 1,8 и до концентрации кислоты 0,5 моль $H_2SO_4/л$ вольфрам (VI) и молибден (VI) извлекались совместно [12].

В настоящем исследовании изучено влияние кислотности среды на экстракционное разделение ионов W (VI) и Mo (VI) из хлористоводородных сред растворами ДМГД10 и ДМГД1019 в керосине с добавлением 5 об. % модификатора — 2-этилгексанола. Из рисунка 4 следует, что разделение преобладающих количеств вольфрама (VI) и молибдена (VI) нейтральной формой ДМГД10 и протонированной формой ДМГД1019 при их совместном присутствии достижимо без образования третьей фазы.

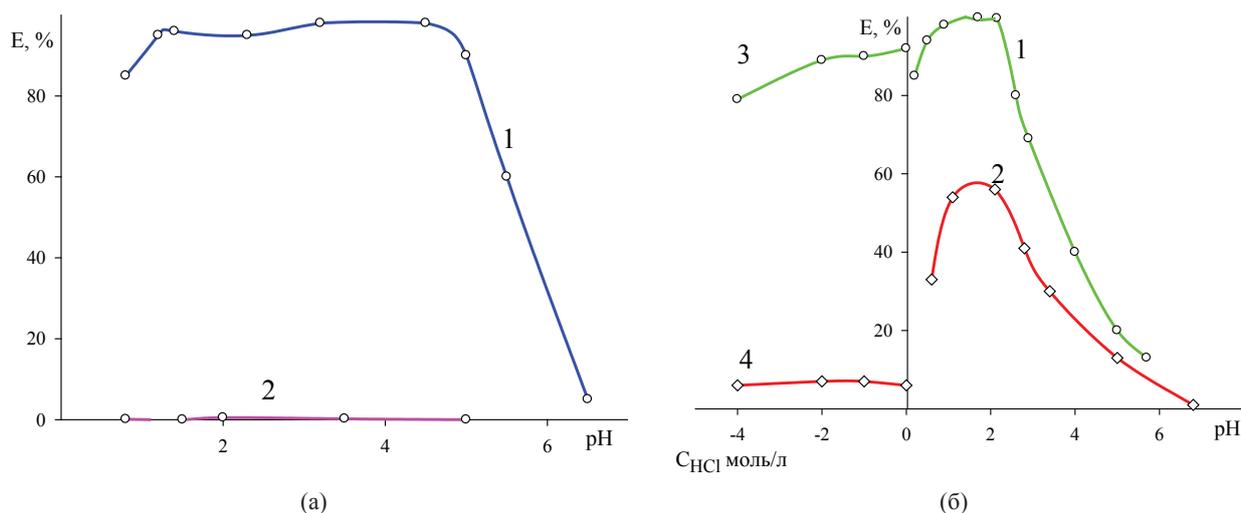


Рис. 4. Влияние кислотности среды на разделение ионов W (VI) и Mo (VI) раствором ДМГД10 (а) и ДМГД1019 (б) с добавлением 5 об. % модификатора — 2-этилгексанола:

- (а) 1 — извлечение W (VI) *нейтральной* формой ДМГД10; 2 — извлечение Mo (VI) *нейтральной* формой ДМГД10;
 (б) 1 — извлечение W (VI) *нейтральной* формой ДМГД1019; 2 — извлечение Mo (VI) *нейтральной* формой ДМГД1019;
 3 — извлечение W (VI) *протонированной* формой ДМГД1019;
 4 — извлечение Mo (VI) *протонированной* формой ДМГД1019

Выводы

1. Вольфрам (VI) экстрагируется из растворов серной и хлороводородной кислот растворами гидразидов (N',N' -диалкилгидразидов) высших трет-карбоновых кислот Versatic в керосине. Протонированные формы реагентов количественно извлекают W (VI) в интервале содержаний 0,5–4 М H_2SO_4 .

2. Экстракция вольфрама (VI) и молибдена (VI) в области pH 1–3 указывает на эффективность

извлечения кислотных форм металлов нейтральными формами ДМГД10 и протонированными формами ДМГД1019 реагентов.

3. Разделение преобладающих количеств вольфрама (VI) в присутствии молибдена (VI) реализуется экстракцией нейтральной формой ДМГД10 и протонированной формой ДМГД1019 без образования третьей фазы.

Библиографический список

1. Вольдман Г.М., Миронова Е.А. Состав соединений, образующихся при экстракции пероксомолибдатов и пероксовольфрамов солями четвертичных аммониевых оснований // Журнал неорганической химии. — 1990. — Т. 35, вып. 4.
2. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Экстракционные процессы извлечения вольфрама и разделения молибдена и вольфрама // Журнал неорганической химии. — 1993. — Т. 38, № 7.
3. Медков М.А., Смольков А.А., Чернышов Б.Н., Коньшин В.В., Лапташ Н.М. Экстракция вольфрама длинноцепочечными алифатическими аминами из фторидных растворов // Журнал неорганической химии. — 1990. — Т. 35, вып. 9.
4. Зайцев В.П., Холькин А.И., Макровицкая Н.В. Исследование поведения вольфрама и молибдена в экстракционных системах с бинарными экстрагентами // 13 Российская конференция по экстракции и симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ», Москва. 19–24 сент., 2004 : тезисы докладов. — Ч. 1. — М., 2004.
5. Способ извлечения из водных сульфатных растворов ионов вольфрама (VI) и/или молибдена (VI). Патент №2405049, выдан 27.10.2010 / Батуева Т.Д., Байгачева Е.В. и др.
6. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л., 1986.
7. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. — М., 1966.
8. Батуева Т.Д., Радусhev А.В., Дегтев М.И. и др. N',N'-диалкилгидразиды 2-этилгексановой кислоты как экстрагенты для извлечения рения (VII) // Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 8–12 сентября 2008 г. Т. 2. — Пермь, 2008.
9. Шмидт В.С. Экстракция аминами. — М., 1980.
10. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III / под ред. К.А. Большакова. — М., 1978.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М., 1979.
12. Батуева Т.Д., Туктарева Т.А., Байгачева Е.В., Карманов В.И. Извлечение вольфрама (VI) и молибдена (VI) N,N'-диалкилгидразидами алифатических карбоновых кислот из кислых растворов // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83, вып. 8.