

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА В СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Валерий Павлович Зайцев

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, доктор химических наук, профессор кафедры экологии и природопользования, тел. (383)361-08-86, e-mail: kaf.ecolog@ssga.ru

Наталья Владимировна Мокровицкая

Сибирский государственный университет водного транспорта, 630099, Россия, г. Новосибирск, ул. Щетинкина, 33, старший преподаватель кафедры физики, химии и инженерной графики, тел. (383)222-19-11, e-mail: kphch@nsawt.ru

Ирина Ивановна Бочкарева

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и природопользования, тел. (383)361-08-86, e-mail: family_i@mail.ru

Исследовано поведение вольфрама и молибдена в экстракционных системах с бинарными экстрагентами. Отмечена роль получения вольфрамового ангидрида путем очистки сточных вод экстракционного передела. Подчеркнуто значение бинарных экстрагентов для экстракции вольфрама и молибдена. Представлены графики, иллюстрирующие количественную зависимость экстрагируемых веществ. В качестве экстрагентов использовались соли 4-трет.бутилфенолят-, н.-каприлат-, ди(2-этилгексил)фосфат- и ди(2-этилгексил)дитиофосфат-триалкилбензиламмония. Установлено, что бинарные экстрагенты обеспечивают эффективную экстракцию и реэкстракцию вольфрама и молибдена. Максимум экстракции металлов наблюдается при $\text{pH} = 1-4$. При $\text{pH} > 8$ металлы присутствуют в водной фазе в виде мономерных анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , а в органической фазе образуются бинарные экстрагенты. По сравнению с аминами и их солями, уменьшается растворимость бинарного экстрагента в водных стоках экстракционного передела.

Ключевые слова: бинарные экстрагенты, вольфрам, молибден, стоки.

STUDY ON EXTRACTION OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM IN SYSTEMS WITH BINARY EXTRACTANTS

Valerij P. Zaicev

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, D. Sc., Professor of the Department of Ecology and Environmental Management, phone: (383)361-08-86, e-mail: kaf.ecolog@ssga.ru

Natalia V. Mokrovickaja

Siberian State University of water transport, 33, Schetinkina St., Novosibirsk, 630099, Russia, Senior Lecturer, Department of Physics, Chemistry and Engineering graphics, phone: (383)222-19-11, e-mail: kphch@nsawt.ru

Irina I. Bochkareva

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor, Head of the Department of Ecology and Environmental Management, phone: (383)361-08-86, e-mail: family_i@mail.ru

The behavior of tungsten and molybdenum in extraction systems with binary extractants is investigated. The role of obtaining tungsten anhydride by purifying waste water from the redistribution is noted. The significance of binary extractants for the extraction of tungsten and molybdenum is underlined. Charts are presented to illustrate the quantitative dependence of the extracted substances. Salts of 4-tert.butylphenolate-, n.-caprylate-, di(2-ethylhexyl) phosphate- and di(2-ethylhexyl) dithiophosphate trialkylbenzylammonium were used as extractants. Binary extractants have been found to provide efficient extraction and reextraction of tungsten and molybdenum. The maximum extraction of metals is observed at $\text{pH} = 1-4$. At $\text{pH} > 8$, the metals are present in the aqueous phase as mononuclear anions MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} , and binary extractants are formed in the organic phase. Compared to amines and their salts, the solubility of the binary extractant in aqueous effluent redistribution decreases.

Key words: binary extractants, tungsten, molybdenum, drains.

Введение

В современной промышленной практике вольфрам из растворов вольфрамата натрия экстрагируют солями аминов при $\text{pH} 2 - 4$ [1– 8]. Одной из серьезных проблем гидрометаллургической технологии получения вольфрамового ангидрида является очистка сточных вод экстракционного передела. Содержание аминов в сточных водах составляет $80 - 100$ мг/л [1], что значительно превышает предельно допустимую концентрацию в воде водоемов санитарно-бытового пользования (1 мг/л). Четвертичные аммониевые соли, хотя и обеспечивают высокие коэффициенты распределения вольфрама, не используются, так как в этом случае сложнее провести реэкстрацию.

Использование бинарного экстрагента уменьшает растворимость экстрагента в водных растворах вследствие взаимодействия между органической кислотой и солью четвертичного аммониевого основания. В связи с этим представляет особый интерес исследование экстракции вольфрама и молибдена бинарными экстрагентами.

Материалы и методы

Экстракционные системы с бинарными экстрагентами – солями органических кислот и органических оснований, характеризуются возможностью использования специфических свойств катионо- и анионообменных экстрагентов и новыми путями управления экстракционным процессом.

Исследована экстракция вольфрама и молибдена в широком диапазоне pH равновесной водной фазы в системах с 4-трет.бутилфенолятом, н.-каприлатом, ди(2-этилгексил)фосфатом и ди(2-этилгексил)дитиофосфатом триалкилбензиламмония. Как показано на рис. 1, характер зависимости степени извлечения металлов (E) от pH определяется преобладающими формами существования вольфрама и молибдена в водной фазе и особенностями взаимодействий компонентов в органической фазе.

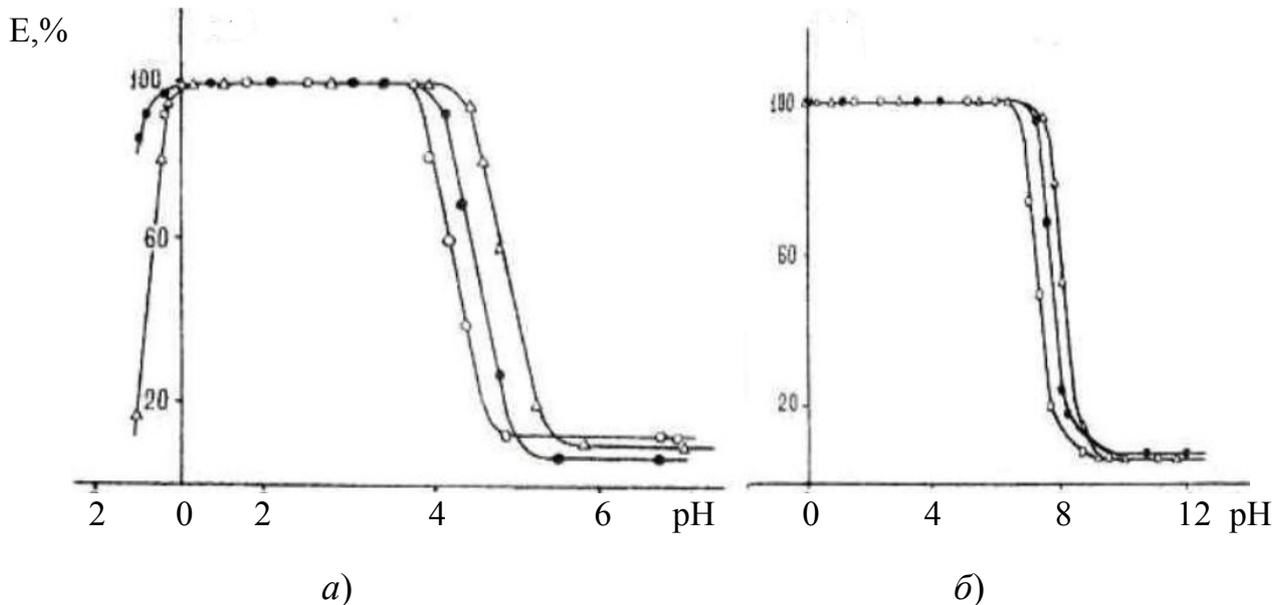


Рис. 1. Зависимость степени извлечения молибдена (а) и вольфрама (б) 0,4 М раствором соли ди(2-этилгексил)дитиофосфата (о), ди(2-этил-гексил)фосфата (●), н.-каприлата (Δ) триалкилбензиламмония в толуоле от рН равновесной водной фазы. $C(\text{Me})_{\text{исх}} = 0,1 \text{ М}$

Результаты и обсуждение

Максимум экстракции вольфрама и молибдена ($D > 3000$) наблюдается при $\text{pH} = 1 - 4$, что соответствует присутствию в водном растворе изополикислот вольфрама и молибдена [1–2, 10–13]. В случае молибдена при $\text{pH} < 1$ имеет место снижение экстракции металла, что связано с образованием катионов MoO_2^{2+} и $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ в водной фазе. В области $\text{pH} = 4 - 8$ экстрагируемость металлов возрастает в ряду солей триалкилбензиламмония: ди(2-этилгексил)дитиофосфат < ди(2-этилгексил)фосфат < н.-каприлат. Этот ряд соответствует уменьшению константы кислотной диссоциации органических кислот и находится в соответствии с уравнением, связывающим константу бинарной экстракции кислоты с физико-химическими константами более простых процессов [14–20]. При $\text{pH} > 8$ коэффициенты распределения металлов малы ($D > 0,1$). В этих условиях молибден и вольфрам в водной фазе существуют в виде анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , а в органической фазе образуется бинарный экстрагент.

В дальнейшем возможности экстракции и реэкстракции вольфрама и молибдена исследовали на примере вольфрама, у которого многообразие различных полимерных форм определяется полианионами с полимерным числом 6 и 12 [1, 5, 9]. В соответствии с этим в интервале $\text{pH} = 4 - 6$ в разбавленных растворах вольфрама (меньше $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) преимущественно присутствуют ионы HWO_4^- , в концентрированных растворах – ионы $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ (гексавольфрамат) и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$, а при $\text{pH} < 4$ образуются метавольфрамат-ионы $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$.

При последовательном насыщении экстрагента 0,2 М раствора ди(2-этилгексил)фосфата триалкилбензиламмония в толуоле раствором вольфрама с $pH_{исх} = 2,45$ и содержанием 32 г/л металла на изотерме экстракции, представленной на рис. 2, наблюдается перегиб, что указывает на экстракцию различных форм вольфрама.

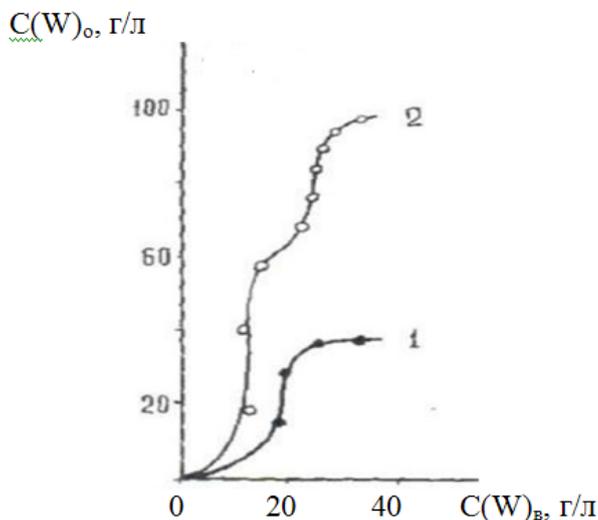
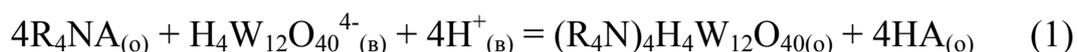


Рис. 2. Изотерма экстракции вольфрама 0,2 М раствором соли ди(2-этилгексил)фосфата триалкилбензиламмония в толуоле из растворов, содержащих 32 г/л вольфрама с $pH_{исх} = 4$ (1) и $pH_{исх} = 2,45$

Насыщение экстрагента наблюдается при соотношении $[R_4NA] : [W] = 1 : 3$, поэтому можно предположить образование соединения $(R_4N)_4H_4W_{12}O_{40}$:



При экстракции вольфрама из раствора с $pH_{исх} = 4,0$ насыщение экстрагента происходит примерно при соотношении $[R_4NA] : [W] \approx 1 : 1$. В этом случае экстракцию вольфрама можно описать уравнением



С целью получения паравольфрамата аммония реэкстракцию вольфрама проводили путем последовательной промывки органической фазы концентрированным или разбавленным раствором аммиака при соотношении фаз $V_o : V_v + 1 : 1$. На рис. 3 представлены данные по реэкстракции вольфрама в системах с экстрагентом ди(2-этилгексил)фосфата триалкилбензиламмония. За четыре ступени реэкстракции удается достичь извлечения более чем на 95%. Добавление в органическую фазу ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты приводит к сдвигу равновесий (1) и (2) в сторону образования бинарного экстрагента, при этом реэкстракция вольфрама улучшается (рис. 3, кривая 1).

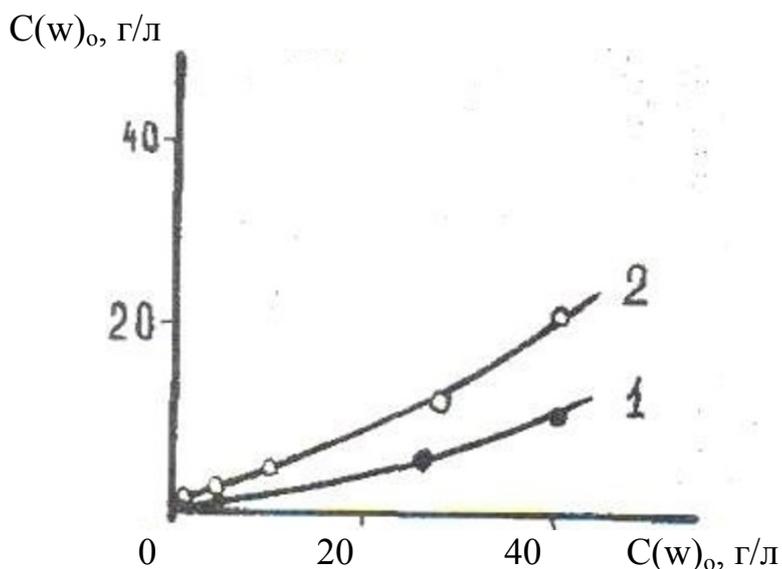


Рис. 3. Реэкстракция вольфрама 8% раствором аммиака в системах с 0,2 М ди(2-этилгексил)фосфата триалкилбензиламмония в толуоле (2) и в присутствии 0,6 М избытка ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (1)

Заключение

Бинарные экстрагенты обеспечивают возможность проведения как эффективной экстракции, так и реэкстракции вольфрама и молибдена, что выгодно отличает их от минеральных солей четвертичных аммониевых оснований, использование которых в технологии экстракции вольфрама и молибдена затруднительно из-за невозможности проведения реэкстракции металлов, несмотря на высокие коэффициенты распределения, реализуемые при $\text{pH} = 2 - 4$ [14–15, 17].

Системы с бинарными экстрагентами имеют ряд технологических преимуществ по сравнению с аминами и их минеральными солями. В частности, уменьшается растворимость экстрагента в водных растворах, что позволяет избежать использования модификаторов, которые увеличивают растворимость экстрагентов в органической фазе.

Важным достоинством бинарных экстрагентов применительно к технологии получения WO_3 является то, что при использовании их вместо третичных аминов не требуется серьезной перестройки существующего производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зеликман А.Н., Никитин А.С. Вольфрам. М.: Металлургия. –1978. – 272 с.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов : Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия. – 1991. – 432 с.
3. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких металлов. М.: Металлургия. – 1986. – 440 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Металлургия. –1970. – 272 с.
5. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Экстракционные процессы извлечения вольфрама и разделения молибдена и вольфрама // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38. – № 7. – С. 1234–1246.

6. Гиганов Г.П., Церикова Ф.М., Агноков Т.Ш., Пенчалов В.А., Левич В.Б. Экстракционная технология получения вольфрамового ангидрида // Цветные металлы. – 1988. – № 5. – С. 6–71.
7. Скобеев И.К., Синакевич А.С., Бавдик С.А. Экстракция молибдена техническим триоктиламином из растворов содового выщелачивания // Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. М.: Цветметинформация. – 1971. – С. 42–47.
8. Масленицкий Н.Н., Петров М.А., Попрукайло В.М. Применение экстракции аминами для извлечения вольфрама из растворов гидрометаллургического передела // Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. М.: Цветметинформация. – 1971. – С. 25–36.
9. Иванов И.М., Зайцев В.П. Безотходная экстракционная технология переработки вольфрамовых руд и концентратов // Цветные металлы. – 1995. – № 7. – С. 47.
10. House T.E. Solvent Extaction Chemistry. North-Hilland, Amsterdam. –1967. – 641 p.
11. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжн. изд. – 1977. – 168 с.
12. Kepert D.L. Some Important Aspects of the Chemistry of Iso- and Heteropolyanions // Prog. Inorg. Chtm. – 1962. – V. 4. – P.199–204.
13. Sasaki Y., Sillen L.G. On Equilibria in Polymolybdate Solutions // Acta Chem. Scand. – 1964. – V. 18. – P. 1014–1026.
14. Холькин А.И., Кузьмин В.И., Пашков Г.Л. Бинарная экстракция и перспективы ее применения // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 5. – С. 3-17.
15. 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.– М., 2004. – Ч. 1. – С. 131.
16. Зайцев В. П., Мокровицкая Н. В. Исследование тиокомплексов молибдена с целью экологизации процесса разделения вольфрама и молибдена // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – Изд-во СГУВТ. – 2015. – № 1. – С. 233-236.
17. Zaitsev V.P., Us T.V., Mironov Yu.V., Kalish N.K. Behavior of molibdenium thio complexes in extraction systems containing quaternary ammonium salts // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1996. – Т. 41. – № 3. – PP. 505–509.
18. Холькин А.И. Кузьмин В.И. Бинарная экстракция // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – Вып. 8. – С. 2070–2074.
19. Kholkin A.I., Kuzmin V.I., Protasova N.V., Logutenko O.A., Pashkov G.L., Belova V.V., Major Regularities of Binary Extraction // Inter. Solv. Extraction Conf. (ISEC-88). – Moscow, USSR, July 18–24, 1988. – V. 1. – P. 170–175.
20. Чичагова Г.Н. Иванов И.М., Гиндин Л.М. Механизм экстракции молибдена и вольфрама солями четвертичных аммониевых оснований // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. – № 4. – Вып. 9. – С. 65–71.

© В. П. Зайцев, Н. В. Мокровицкая, И. И. Бочкарева, 2019