

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ (VII) И МОЛИБДЕНА (VI) НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Антонов А.В., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М.
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Рассмотрена проблема экстракции, разделения и концентрирования рения и молибдена из растворов кислот нейтральными фосфорорганическими реагентами, такими как триалкилфосфиноксид (ТАФО) и гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА).

В настоящее время процесс экстракции имеет широкое применение в технологии извлечения, концентрирования и разделения рения и молибдена из растворов сложного солевого состава.

В реальных технологических растворах, содержащих зачастую довольно высокую концентрацию серной кислоты, рений присутствует в форме перренат-иона ReO_4^- , устойчивого в этой среде. Что касается молибдена, то он, как известно, является частым спутником рения. В растворах с высоким содержанием кислоты молибден (VI) образует смешанные анионные и нейтральные комплексы, содержащие группировку MoO_2^{2+} . Поэтому для экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) целесообразно использовать либо анионообменные экстрагенты (алифатические амины и их соли), либо нейтральные реагенты. Среди последних, как показали исследования, особенно эффективно использование нейтральных фосфорорганических экстрагентов.

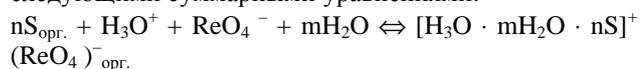
В настоящем исследовании рассмотрено влияние различных технологических параметров (концентрация и характер минеральной кислоты, время контактирования, температура, при которой проводилась экстракция, концентрация экстрагента в органической фазе и др.) на процесс экстракционного извлечения и разделения рения и молибдена. В качестве экстрагентов использовали растворы гексабутилтриамида фосфорной кислоты (ГБТА) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_3\text{PO}$ и триалкилфосфиноксида (ТАФО) состава $\text{R}^2\text{R}^1\text{PO}$, где R^1 – это заместители C_8H_{17} , а R^2 – $i\text{-C}_3\text{H}_7$. В качестве разбавителя применялся «осветительный» керосин с температурой вспышки более 60°C .

Полученные экспериментальные данные по экстракции рения и молибдена из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов показывают, что рений наиболее эффективно экстрагируется ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов. Было отмечено наличие максимума в значениях коэффициентов распределения при экстракции рения и молибдена из растворов кислот, связанное с гидратно-солеватным механизмом экстракции. В случае экстракции рения и молибдена из сульфатных растворов максимальные значения коэффициента распределения рения достигаются при концентрации серной кислоты $\sim 1,5\text{ M}$; максимум значений коэффициента распределения молибдена сдвинут в область низкой кислотности водной фазы, когда начинает экстрагироваться анионная форма молибдена. В случае экстракции рения и

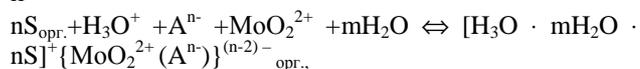
молибдена из солянокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются при концентрации соляной кислоты $< 1\text{ M}$. Когда экстракция рения и молибдена проводится из азотнокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются в области низкой кислотности водной фазы. Это связано с тем, что с ростом кислотности водной фазы начинает конкурентно экстрагироваться сама азотная кислота, в следствие чего падает извлечение рения и молибдена в органическую фазу. Было показано, что экстракцией с ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов наиболее удобно разделять рений и молибден ввиду их различного состояния в водной и органической фазах при разной концентрации серной кислоты. Установлены закономерности влияния на экстракцию времени контакта фаз. Для достижения экстракционного равновесия для обоих металлов фазы необходимо контактировать не менее пяти минут. С ростом температуры происходит уменьшение извлечения рения и молибдена. Рассмотрено влияние на процесс экстракции концентрации экстрагента в органической фазе и природы разбавителя.

На основании полученных экспериментальных данных определены концентрационные константы, энтальпия и энтропия процесса экстракции рения и молибдена с ТАФО и ГБТА. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ТАФО равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 425$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 28,8$. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ГБТА равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 156$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 29,0$. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ТАФО следующие: для рения $\Delta H_0 = -51,52\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 13,98\text{ Дж}$, для молибдена $\Delta H_0 = -32,32\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 9,097\text{ Дж}$. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ГБТА следующие: для рения $\Delta H_0 = -40,44\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 11,47\text{ Дж}$, для молибдена $\Delta H_0 = -10,64\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 1,690\text{ Дж}$.

Установлено, что экстракция рения и молибдена с ТАФО и ГБТА может быть описана в общем виде следующими суммарными уравнениями:



и



где S – молекула экстрагента, а A^{n-} – анион кислоты (т.е. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-).

Предложена принципиальная технологическая схема разделения рения и молибдена.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими