

М. В. Дарбинян и А. А. Даниелян

Ионообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения

1. Ионообменное разделение молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам очень часто присутствуют вместе как в вольфрамовых и молибденовых рудах и минералах, так и в продуктах промышленной переработки этих руд. Поэтому вопрос разделения молибдена и вольфрама весьма актуален как для аналитической, так и для препаративной химии и химической технологии.

В последнее время наряду с другими методами разделения этих элементов с успехом применяется и хроматографический метод. Известна работа Крауса, Нельсона и Мура [1] по разделению молибдена и вольфрама на колонке, наполненной дауэкс-1 в хлоридной форме. Шишков [2] изучил возможность разделения этих элементов на катионитах КУ-2 и сульфоугле, а также на анионитах ЭДЭ-10П, АН-1 и АН-2Ф. Блазиус [3] использовал адсорбент PS в NO_3 -форме. В этих, а также в ряде других работ [4] разделение молибдена и вольфрама осуществлено только в кислой среде, а исследования в основном проведены на катионитах и слабоосновных анионитах.

Разделение этих элементов в щелочной среде не разрабатывалось, но представляет большой интерес, так как часто их извлечение из руды и концентратов в аналитических целях, а также технологическая их переработка проводятся в щелочной среде.

Для ионообменного разделения молибдена и вольфрама мы испытывали вновь синтезированные и ранее никем не исследованные сильноосновные аниониты АВ-16, АВ-17 и АВ-27. Была изучена величина сорбции молибдена и вольфрама на указанных ионитах в среде едкого натра и соляной кислоты в статических и динамических условиях.

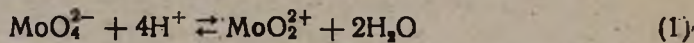
Методика статического исследования: 0,5 г воздушносухой смолы помещали в колбу с водой и оставляли для набухания на 24 часа. Воду декантировали и в колбу к смоле приливали 25 мл раствора щелочи или кислоты определенной концентрации, содержащего 1000 мкг молибдена или вольфрама. Для установления равновесия смесь встряхивали в течение часа. В аликвотной части раствора определяли элементы по известному методу [5]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что минимальное количество молибдена поглощается при кислотности 1—2 н. HCl . Это объясняется состоянием молибдена в растворе, которое выражается уравнением:

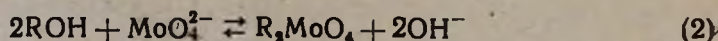
Таблица 1

Сорбция молибдена и вольфрама на сильноосновных анионитах в среде
едкого натра и соляной кислоты разных концентраций в статических условиях

Концентрация соляной кис- лоты и едкого натра в г.экв./л	рН раствора	Сорбция в % на анионитах					
		AB-16		AB-17		AB-27	
		молибден	вольфрам	молибден	вольфрам	молибден	вольфрам
12 HCl		42,0	47,5	67,3	21,0	87,0	30,0
10 "		39,0	54,0	65,0	46,5	77,5	37,5
8 "		12,5	55,0	62,5	53,5	74,4	50,0
6 "		10,7	56,0	61,0	57,0	70,0	52,6
3 "		8,7	65,5	28,0	87,5	68,5	57,0
2 "		6,8	69,5	18,0	98,5	95,0	90,5
1 "		4,5	80,0	16,0	99,0	10,0	99,0
0,5 "		20,0	92,5	34,0	99,0	30,5	99,0
	1,20	42,0	97,5	97,5	99,5	89,0	99,5
	2,30	51,5	98,5	97,0	99,5	92,5	99,5
	3,15	85,0	97,0	96,8	99,0	98,0	99,8
	6,80	87,0	75,5	96,5	98,5	99,5	99,8
	9,20	89,5	52,5	96,5	98,5	99,5	99,2
	10,70	92,5	33,0	96,0	99,0	99,0	99,2
	12,40	14,5	10,0	85,2	98,5	92,0	98,5
1 NaOH		4,6	6,5	52,0	87,0	74,5	96,5
2 "		3,8	2,0	41,0	78,5	52,5	95,0
3 "		2,5	1,5	32,0	67,5	35,0	94,0
4 "		1,8	0,5	28,0	60,0	30,0	92,5
5 "		1,5	0,5	22,0	46,0	20,0	90,0

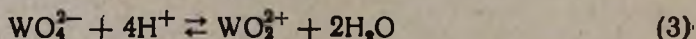


Взаимодействие со смолой происходит по уравнению:

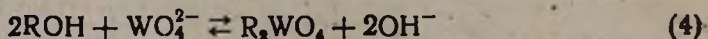


Увеличение количества соляной кислоты действует на процесс поглощения двояко. С одной стороны, равновесие сдвигается в сторону образования катионов MoO_2^{2+} и тем самым уменьшается поглощение; с другой стороны, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты в результате образования анионных комплексных ионов молибдена степень поглощения последнего увеличивается (табл. 1). В слабощелочной среде молибден находится в форме анионов MoO_4^{2-} и очень хорошо сорбируется, но с увеличением концентрации щелочи сорбция молибдена падает в результате сдвига равновесия (2) влево. Так, например, молибден очень плохо сорбируется в среде 4—5 н. едкого натра.

Состояние вольфрама в растворе выражается уравнением:



Вольфрам поглощается смолой по схеме:



В слабокислой и в слабощелочной средах вольфрам хорошо сорбируется, так как находится в форме аниона WO_4^{2-} . Выше 2 н. концентрации соляной кислоты сорбция падает, так как равновесие (3)

сдвигается в сторону образования катионов WO_2^{2+} . С увеличением концентрации щелочи сорбция падает, так как равновесие (4) сдвигается влево. Из таблицы 1 видно, что в среде 1 н. HCl разделение можно проводить на анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27. Так, например, в случае анионита АВ-16 разница в сорбции молибдена и вольфрама составляет 75,5%, АВ-17—73% и АВ-27—89%.

Наибольшей разницей в сорбции обладает АВ-27 и потому динамические опыты по разделению молибдена и вольфрама мы поставили на этом анионите. Как видно из данных таблицы 1, в щелочной среде возможно разделение молибдена и вольфрама только на анионите АВ-27 в среде 3—5 н. едкого натра. Результаты исследования поведения каждого из исследуемых ионов в отдельности, проведенного в динамических условиях, приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Сорбция молибдена и вольфрама на анионите АВ-27 в Cl -форме в среде соляной кислоты в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 50 мл, скорость пропускания 6 мл/мин, количество молибдена и вольфрама по 10 мг)

Концентрация соляной кислоты в г. экв/л	Сорбция в %	
	молибден	вольфрам
0,5	30,2	100
1,0	0,0	100
1,5	0,0	100
2,0	9,8	100

Таблица 3

Сорбция молибдена и вольфрама на анионите АВ-27 в Cl -форме в среде едкого натра в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 50 мл, скорость пропускания 3 мл/мин, количество молибдена и вольфрама по 10 мг)

Концентрация едкого натра г. экв/л	Сорбция в %	
	молибден	вольфрам
3	10,5	100
4	0,0	100
5	0,0	100

Данные таблицы 2 показывают, что полное разделение вольфрама и молибдена возможно в среде 1—1,5 н. соляной кислоты.

Данные таблицы 3 показывают, что полное разделение вольфрама и молибдена достигается в среде 4—5 н. едкого натра.

С целью вымывания сорбированного вольфрама мы исследовали возможность применения соляной и фосфорной кислот.

На основании полученных данных (см. рис. 1) рекомендуем в качестве десорбента вольфрама применять 10 н. соляную кислоту.

Опыты по разделению вольфрама и молибдена были проведены при их различном соотношении в среде 1 н. соляной кислоты и 5 н. едкого натра (табл. 4 и 5).

При больших количествах вольфрама происходит выпадение его в осадок в виде вольфрамовой кислоты; следовательно в среде 1 н. соляной кислоты возможно отделение умеренных количеств вольфрама ($\approx 0,10$ мг/мл).

Разработанный метод анализа был проверен на руде и концентрате.

Одновременно те же образцы были анализированы известным методом [6]. Ход анализа молибденовой руды и концентрата:

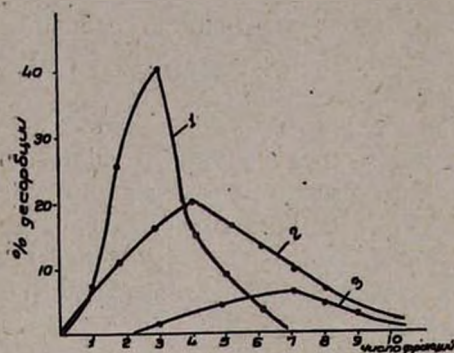


Рис. 1. Кривые вымывания вольфрама соляной и фосфорной кислотами.

1. Вымывание 10 н. HCl; 2. вымывание 8 н. HCl; 3. вымывание 8 н. H_3PO_4 .

1 г концентрата или руды сплавляли в железном тигле с 8 г NaOH при 500—550° в течение 30 минут. Сплав выщелачивали горячим раствором 3 н. NaOH, раствор фильтровали и объем раствора в медной колбе доводили до 100 мл $\approx$ 3 н. NaOH. Вследствие такой обработки концентрация едкого натра в растворе доходила примерно до 5 н. Раствор пропускали через колонку с анионитом АВ-27. Колонку промывали 5 н. раствором едкого натра до отрицательной реакции на молибден, затем промывали дистиллированной водой (100 мл). Вольфрам

десорбировали из колонки 10 н. соляной кислотой. Предварительно концентрат анализировался разделением молибдена и вольфрама сульфидным методом.

Таблица 4

Разделение вольфрама и молибдена в среде 1 н. соляной кислоты в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 6 мл/мин)

Взято в мг		Н а й д е н о			
молибдена	вольфрама	молибдена		вольфрама	
		в мг	отн. ошиб. в %	в мг	отн. ошиб. в %
50,00	10,00	49,18	-1,64	10,16	+1,6
50,00	0,10	48,90	-6,20	0,095	-5,0
0,10	10,00	0,106	+6,00	10,24	+2,4

Таблица 5

Разделение вольфрама и молибдена в среде 5 н. едкого натра в динамических условиях (длина колонки 20 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

Взято в мг		Н а й д е н о			
молибдена	вольфрама	молибдена		вольфрама	
		в мг	отн. ошиб. в %	в мг	отн. ошиб. в %
50,00	25,00	49,06	-1,88	25,60	+1,40
50,00	0,10	49,51	-0,98	0,104	+4,00
0,10	25,102	0,102	+2,00	24,10	-3,60

Полученные результаты приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Результаты анализа молибденовой руды (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

Взят молибденовой руды в г	Добавлено вольфрама в мкг	Обнаружено вольфрама в мкг		Относительная ошибка в %	Добавлено молибдена в мкг	Обнаружено молибдена в мкг		Относительная ошибка в %
		роданид-ным классическим методом	после отделения молибдена хроматографическим методом			роданид-ным классическим методом	после отделения вольфрама хроматографическим методом	
1	—	360	350	-2,7	—	1115	1132	+1,5
1	—	354	360	+1,6	—	1110	1100	-0,9
1	—	358	362	+1,1	—	1110	1130	+1,7
1	20	380	375	-1,3	50	1180	1186	+0,5
1	50	404	408	-0,9	100	1230	1210	-1,6

Таблица 7

Результаты анализа молибденового концентрата (длина колонки 20 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

После разделения сероводородным методом		После разделения хроматографическим методом	
молибден в мг	вольфрам в мг	молибден в мг	вольфрам в мг
479,88	24,16	481,16	24,82
481,21	24,60	482,02	23,96
478,98	23,98	478,19	24,25

Разработанный метод разделения молибдена и вольфрама проще сероводородного, т. к. дает возможность избежать применения сероводорода, а также некоторых трудоемких процессов (выпаривания с азотной и серной кислотами для разрушения винной кислоты и др.).

В ы в о д ы

Изучена сорбция молибдена и вольфрама на отечественных сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27 в среде соляной кислоты и едкого натра разных концентраций.

Наибольшая разница в сорбции молибдена и вольфрама наблюдается в среде 1—1,5 н. HCl на анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27. В щелочной среде разница в сорбции наблюдается только на анионите АВ-27 в среде 4—5 н. NaOH.

На основании оптимальных данных, полученных в статических условиях, проведены исследования по разделению молибдена и вольфрама в динамических условиях на анионите АВ-27.

Разработанный ионообменный метод разделения молибдена и вольфрама успешно применен для анализа молибденовых руд и концентратов после их обработки методом сплавления со щелочью.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 II 1964

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Ա. Դանիելյան

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ՎՈԼՖՐԱՄԻ, ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

1. Մոլիբդենի և վոլֆրամի իոնափոխանակային բաժանումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մոլիբդենը և վոլֆրամը տարբեր կոռային հարաբերությամբ հանդիպում են հաճախ համատեղ. նրանց բաժանումը գործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Գրականության մեջ հայտնի են այդ էլեմենտները իոնափոխանակային մեթոդով իրարից բաժանելու վերաբերյալ մի շարք աշխատանքներ: Բայց նշված աշխատանքներում բաժանումը կատարված է թթվային լուծույթներից, իսկ հիմնային լուծույթներից այդ էլեմենտների բաժանումը չի ուսումնասիրված:

Ներկա աշխատանքի նպատակն էր հայրենական անիոնիտների սֆնու-թյամբ բաժանել մոլիբդենը վոլֆրամից հիմնային միջավայրում:

Կատարված աշխատանքների արդյունքներն ամփոփված են 1—7 աղ-յուսակներում և կորագծում: Մոլիբդենի և վոլֆրամի սորբցիայի ուսումնա-սիրությունը ուժեղ հիմնային անիոնիտների (AB-16, AB-17 և AB-27) վրա աղաթթվի և հիմքի (NaOH) կոնցենտրացիայի լայն ինտերվալում, ցույց տվեց, որ բաժանումը հնարավոր է 1—1,5 ն. HCl միջավայրում նշված անիոնիտների վրա և հիմնային միջավայրում AB-27 անիոնիտի վրա 4—5 ն. NaOH-ում: Ուսումնասիրված է թթվային և հիմնային միջավայրից AB-27 անիոնիտի վրա դինամիկ պայմաններում բաժանման հնարավորությունը: Մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է մոլիբդենային հանքի և կոնցենտրատի անալիզում՝ նրանց հիմքով մշակելուց հետո:

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. K. Kraus, F. Nelson, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. 77, 3972 (1955).
2. Д. А. Шишков, Год. на Мин.-геолог. институт София 5, 2 (1959).
3. E. J. Blasius, J. Am. Chem. Soc. 69, 348 (1947).
4. W. R. Bandl, E. G. Buyok, L. L. Lewis, L. M. Melnick, Analyt. Chem. 9, 33 (1961); Т. А. Давришева, Сообщения АН ГрузССР 19, 4 (1957); Ю. Коркиш, А. Фараз, Microchem. Acta 1958, 646 [РЖХ 7, 22911 (1959)].
5. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Труды комиссии по аналитической химии 7, 10 (1956).
6. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951; Ю. Н. Крипович, Ю. В. Морачевский, Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1959.