

ОТДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОТ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ЭКСТРАКЦИЕЙ АЦЕТОНОМ

А. Т. ПИЛИПЕНКО и М. А. МУБАЯДЖЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 11 XII 1969

Изучена экстракция рения, молибдена и вольфрама из щелочной среды ацетоном. Степень извлечения рения зависит от концентрации щелочи (NaOH) и достигает максимального значения при 20—25%-ной концентрации последней. В соответствии с этим полнота отделения рения от молибдена, вольфрама и ряда других мешающих определению элементов достигается однократной промывкой ацетонового экстракта 20—25%-ным раствором NaOH.

На основе проведенного исследования разработана методика определения рения в молибденитах, молибденовых концентратах и продуктах их обжига.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Для выделения рения изучена экстракция его соединений кетонами [1, 2] и разработаны методики отделения рения экстракцией метилэтилкетонам [3, 4].

Нами установлено, что более полно экстракция рения происходит ацетоном из щелочной среды*. В настоящем сообщении изложены результаты изучения экстракции рения ацетоном с последующим определением его по роданидной реакции. Исследование экстракции рения ацетоном из щелочных растворов показало, что коэффициент распределения зависит от концентрации щелочи и имеет максимум в области концентраций NaOH 20—25% (см. рис).

Среднее значение коэффициента распределения для 20%-ного раствора щелочи составляет 132.

Для разработки методики определения рения необходимо было выяснить степень извлечения ацетоном молибдена и вольфрама, которые мешают определению рения в виде роданида. Полученные для молибдена данные приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены данные по определению коэффициента распределения молибдена в зависимости от исходной его концентрации при 20° (60 мл раствора NaOH с концентрацией 270 г/л, 20 мл ацетона).

Как видно из таблицы, молибден переходит в экстракт в незначительных количествах. Опыты показали, что однократная промывка экстракта 20%-ным раствором NaOH обеспечивает полноту отделения рения от молибдена.

* В щелочных растворах ацетон не смешивается с водной фазой.

Поведение вольфрама в аналогичных условиях подобно поведению молибдена; поэтому приведенные для молибдена данные могут рассматриваться как данные и для вольфрама.

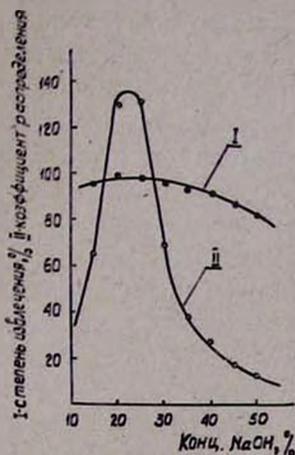


Рис. Зависимость степени извлечения и коэффициента распределения при экстракции рения ацетоном от концентрации NaOH (водная фаза—50 мл щелочного раствора, органическая фаза—20 мл ацетона).

Таблица 1

Степень извлечения молибдена ацетоном в зависимости от концентрации щелочи

Концентрация едкого натра, г/л	Извлечено молибдена, мг	Примечание
191	0,0102	Экстракция проводилась 20 мл ацетона из 50 мл щелочного раствора. В исходных растворах содержалось по 100 мг молибдена.
287	0,0108	
382	0,0104	
478	0,0154	
573	0,0104	

Выделение рения из ацетонового экстракта для дальнейшего его определения можно проводить двояко: либо выпариванием экстракта досуха на водяной бане и растворением сухого остатка в воде, либо реэкстракцией с применением двойного объема четыреххлористого углерода (или хлороформа) и воды в объеме, равном объему экстракта.

Таблица 2

Зависимость коэффициента распределения для молибдена от его исходной концентрации

Исходное содержание Mo в водной фазе, мг	Найдено молибдена в экстракте, мг	Концентрация молибдена, моль/л		Коэффициент распределения, K
		в водной фазе	в органической фазе	
5,0	0,0010	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$
10,0	0,0012	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
50,0	0,0080	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
100,0	0,0140	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
200,0	0,0410	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
1000,0	0,1260	$1,74 \cdot 10^{-1}$	$6,56 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

В случае выпаривания экстракта досуха определению иногда мешают флотационное масло и другие флотореагенты, могущие попадать в экстракт, а также продукты окисления и полимеризации ацетона, дающие тонкодисперсную муть; в случае же применения реэкстракции все указанные мешающие продукты переходят вместе с основной массой

ацетона в органическую фазу и таким образом не мешают дальнейшему определению. Процесс рекстракции проходит количественно за одну операцию.

Для дальнейшего определения рения были применены условия проведения рений-роданидной реакции, предложенные Тараян и Мушегян [5]. Надо отметить, что они наиболее приемлемы, по сравнению со всеми до этого известными из литературы условиями; при этом окраска рений-роданидного комплекса оказывается в два с лишним раза интенсивнее, обладает хорошей устойчивостью и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера до содержания Re 0,15 мг в 50 мл водного раствора.

На основе полученных данных разработана методика определения рения по роданидной реакции с экстракционным отделением рения от молибдена из сильнощелочных (20—25% по NaOH) раствора ацетонном. После отделения рений может быть определен не только по роданидной реакции, но и с применением любых других известных цветных реакций на рений. Проверка показала, что воспроизводимость результатов определений лежит в пределах $\pm 2-3\%$.

Методика определения рения в молибденидах, молибденовых концентратах и продуктах обжига молибденовых концентратов. Необходимы реактивы 1. 40%-ный раствор роданида натрия. 2. Раствор хлористого олова. Растворяют 360 г соли ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 250 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют 250 мл воды, доводят до литра соляной кислотой, разбавленной 1:1. В случае необходимости фильтруют. В раствор бросают несколько гранул металлического олова. Из этого раствора берут 25 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, доводят до метки в 250 мл мерной колбе и бросают в раствор несколько гранул металлического олова. 3. Едкий натр, свободный от карбоната. 4. 20%-ный раствор гидроокиси натрия. 5. Ацетон—«ч. д. а.». 6. Углерод четыреххлористый «ч. д. а.». 7. Стандартный раствор рения. 0,1570 г перрената калия (чистота 99%) переносят в 1 л мерную колбу, растворяют в 200—300 мл воды и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,1 мг/мл рения. Для приготовления рабочего раствора рения приготовленный раствор разбавляют в 10 раз и из полученного раствора для построения калибровочного графика берут от 1 до 10—12 мл с интервалом в 1 мл.

Ход анализа. Навеску молибденита, молибденового концентрата (0,2—0,3 г) или обожженного молибденового концентрата (1 г) разлагают 10—15 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают азотную кислоту до влажных солей. Затем прибавляют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и ведут разложение до полного растворения молибденовой кислоты и прекращения бурного выделения окислов азота, после чего упаривают солянокислый раствор до влажных солей. К охлажденному раствору прибавляют 50 мл 20—25% раствора гидроокиси натрия и нагревают до кипения*, переносят в делительную воронку

* В случае большого содержания железа и меди раствор фильтруется через стеклянный фильтр № 3 с применением отсоса.

ку на 250—300 мл, охлаждают водой, экстрагируют 20 мл ацетона, ацетоновый слой переносят в другую делительную воронку, промывают 40—50 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия, прибавляют к нему двойной объем четыреххлористого углерода и такой же, как объем экстракта, объем воды. Органический слой отбрасывают, водный переносят в 100—200 мл стакан и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 20—25 мл горячей воды, ставят на 5—10 минут на водяную баню, фильтруют через плотный фильтр в 50 мл мерную колбу, промывают стакан и фильтр с таким расчетом, чтобы в мерной колбе осталось ~15 мл свободного объема. К раствору в мерной колбе прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и охлаждают раствор до комнатной температуры. Прибавляют 2 мл 40% NaSCN, 0,5 мл 3,5% SnCl₂, доводят до метки водой, встряхивают содержимое колбы и оставляют на 45—50 минут. По истечении указанного времени измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 со светофильтром № 4 или ФЭК—М с синим светофильтром или на другом фотометре с соответствующим светофильтром. Содержание рения в навеске вычисляют по заранее построенному калибровочному графику.

Таблица 3

Результаты проверки методики методом добавок

Оптическая плотность, D	Найдено R_e , мг	Погрешность, мг		Примечания
		$(X - \bar{X}) \cdot 10^{-4}$	$(X - \bar{X})^2 \cdot 10^{-8}$	
0,521	0,0496	-24	576	\bar{X} — истинное содержание рения в мг, $\bar{X} = 0,052$ мг; S — среднее квадратичное расхождение, $S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}}$; n — число повторных анализов; V — относительное квадратичное расхождение или коэффициент вариации, $V = \frac{S}{C_{cp}} \cdot 100$; C_{cp} — среднее арифметическое содержание — 0,052 мг $S = \sqrt{\frac{5398 \cdot 10^{-8}}{19}} = 16,85 \cdot 10^{-4}$ $V = \frac{16,85 \cdot 10^{-4}}{520 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = \pm 3,25\%$
0,560	0,0534	+14	196	
0,534	0,0508	-12	144	
0,572	0,0545	+25	625	
0,565	0,0538	+18	324	
0,538	0,0513	+7	49	
0,519	0,0494	-26	676	
0,553	0,0526	+6	36	
0,571	0,0544	+24	575	
0,562	0,0535	+15	225	
0,550	0,0524	+4	16	
0,563	0,0536	+16	248	
0,541	0,0515	-5	25	
0,555	0,0528	+8	64	
0,568	0,0542	+22	484	
0,546	0,0520	0	0	
0,520	0,0495	-25	625	
0,542	0,0516	-4	16	
0,523	0,0507	-13	169	
0,565	0,0538	+18	324	

Методика проверялась методом добавок. В 200 мл стакан вводилось 3 мл стандартного раствора рения ($0,03 \text{ мг}$ рения), к ним прибавлялось 3—4 капли 20% NaOH и полученный раствор выпаривался до суха. Затем в стакан вводилась навеска молибденового концентрата (100 мг), содержащая $0,022\%$ рения, и проводился по описанной методике анализ. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Содержание рения в исходном концентрате определялось также путем анализа двадцати параллельных проб. При этом значение коэффициента вариации также было в пределах $\pm 3\%$.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԶԱՏՈՒՄԸ ՄՈՆԻՏԻՆԵՑ և ՎՈՒՅՐԱՄԻՑ՝ ԱՅՏՏՈՆՈՎ ԷՔՍՏՐԱԿՏԵԼՈՎ

Ա. Տ. ՊԻԼԻՊԵՆԿՈ և Մ. Ա. ՄՈՒՐԱՅԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ ի մ

Վերջին ժամանակներս ուսումնասիրված է ռենիումի միացությունների էքստրակցիան կետոններով և մշակված է նրա որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ, կիրառելով մեթիլէթիլկետոնը որպես էքստրագենտ:

Մենք ուսումնասիրել ենք ալկալիական լուծույթներից ռենիումի, մոլիբդենի և վոլֆրամի էքստրակցիան, որպես էքստրագենտ գործադրելով ացետոնը, հաշվի առնելով նրա ցածր եռման ջերմաստիճանը և մեթիլէթիլկետոնի համեմատությամբ բաշխման մեծ գործակիցը:

Փորձերով հաստատել ենք, որ մոլիբդենից և վոլֆրամից ռենիումի քանակական անջատումը կարելի է իրականացնել ացետոնային էքստրակտի միանվագ լվացմամբ NaOH-ի 20 տոկոսանոց լուծույթով:

Առաջարկված է ռենիումի որոշման ռոզանիդային էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս ռենիումը որոշել մոլիբդենիտում, մոլիբդենային կոնցենտրատում և նրանց բովման պրոդուկտներում ± 3 տոկոս ճշտությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Б. Герлит. Исследования в области геологии, химии и металлургии (доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии), Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 202.
2. Д. И. Рябчиков, Ю. Б. Герлит, А. В. Карякин, А. В. Заринский, М. Е. Зубилина ДАН СССР, 144, 585 (1962).
3. И. А. Столярова, Г. В. Николаева, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, Москва, 1961, стр. 646.
4. И. А. Столярова, Г. В. Николаева, Информ. сб. ВСЕГЕИ, № 30, Ленинград, 39 (1960).
5. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 467 (1965).