

УДК 661.877+661.878:66.061.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА И ИОНЫ ФТОРА

Г. М. ВОЛЬДМАН, А. Н. ЗЕЛИКМАН и С. В. ШАХБАЗЯН

Московский институт стали и сплавов

Поступило 10 IX 1976

Изучены закономерности экстракции трибутилфосфатом молибдена из аммиачных растворов, содержащих перекись водорода в отсутствие и в присутствии фтор-ионов, а также молибдена и вольфрама из смешанных растворов, содержащих перекись водорода и фтор-ионы.

Показано, что в присутствии фтор-ионов коэффициент распределения молибдена снижается из-за образования пероксофторокомплексов. Установлена возможность селективного извлечения молибдена в широком интервале концентраций фтора.

Рис. 6, библиограф. ссылок 8.

В технологии получения чистых соединений вольфрама (H_2WO_4 , паравольфрамат аммония) одной из наиболее трудных задач является отделение молибдена от вольфрама. Использование ионного обмена или экстракции малоэффективно вследствие образования в слабых кислотах совместных полианионов, например $(W \times Mo_{12-x})O_{41}^{10-}$ и др. [1—4].

В работах [5, 6] впервые установлена возможность разделения молибдена и вольфрама экстракцией из растворов Na_2WO_4 , содержащих перекись водорода. Было показано, что в перекисных средах вольфрама и молибден не образуют совместных полианионов в широком интервале кислотности. Кроме того, перекисные соединения вольфрама устойчивы в кислых средах (не осаждаются вольфрамовая кислота), что позволяет проводить экстракцию при pH ниже 2 без выделения осадка вольфрамовой кислоты.

Настоящая работа посвящена изучению условий отделения молибдена от вольфрама экстракцией из аммиачных перекисных растворов, содержащих фтор-ионы.

Методика исследования

В работе были использованы молибдат, вольфрамат, фторид аммония и перекись водорода марки «ч.д.а.», конц. азотная кислота марки «х.ч.» и неразбавленный трибутилфосфат (ТБФ) марки «ч».

Порядок приготовления растворов для экстракции был следующим. К раствору молибдата или вольфрамата аммония добавляли перекись водорода и азотную кислоту до заданного значения pH, затем раствор фторида аммония с тем же значением pH.

Для экстракции брали по 25 мл исходного раствора и ТБФ. Время контактирования при экстракции составляло 15 мин, температура $20 \pm 2^\circ$.

Реэкстракцию проводили раствором, содержащим 10% аммиака и 5% NH_4NO_3 .

Молибден и вольфрам определяли в рафинатах и реэкстрактах колориметрически после удаления фтор-ионов и разрушения перекисных соединений.

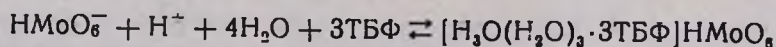
Фтор определяли колориметрически с помощью цирконий-ксиленолового оранжевого реагента или потенциометрически с помощью фтор-лантанового мембранного электрода после предварительной перегонки в аппарате Рихтера.

Результаты и обсуждение

При разделении вольфрама и молибдена экстракцией из перекисных сред в органическую фазу селективно извлекается молибден. В связи с этим первоначально были изучены закономерности экстракции молибдена из аммиачных перекисных растворов.

На рис. 1 показана зависимость коэффициента распределения молибдена (D_{Mo}) от активности водородных ионов в растворах. Как видно, максимум D_{Mo} находится в области pH 0,5. Присутствие в растворах фтор-ионов (5,16 г/л) не влияет на характер зависимости, однако значения D_{Mo} снижаются.

При изучении химизма экстракции с использованием методов разбавления и изомольной серии было установлено, что зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации экстрагента в логарифмических координатах описывается прямой с тангенсом угла наклона, равным 3 (рис. 2); в изомольной серии на 1 г-ат молибдена приходится 3 г-мол ТБФ (рис. 3). Эти результаты аналогичны данным, полученным в [7] при экстракции из растворов молибдата натрия. Авторы [7] показали, что экстракция протекает по гидратно-сolvатному механизму, и предположили, что экстрагируемое соединение имеет состав $[\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_2\text{MoO}_{11}$. Однако предложенное уравнение экстракции не согласуется с экспериментальными данными, т. к. в соответствии с ним тангенс угла наклона в координатах $\lg D_{\text{Mo}} = f\{\lg [\text{ТБФ}]\}$ должен быть равен 6. По-видимому, более правильно уравнение



Уменьшение коэффициента распределения молибдена в присутствии ионов фтора, очевидно, объясняется образованием в растворах хуже

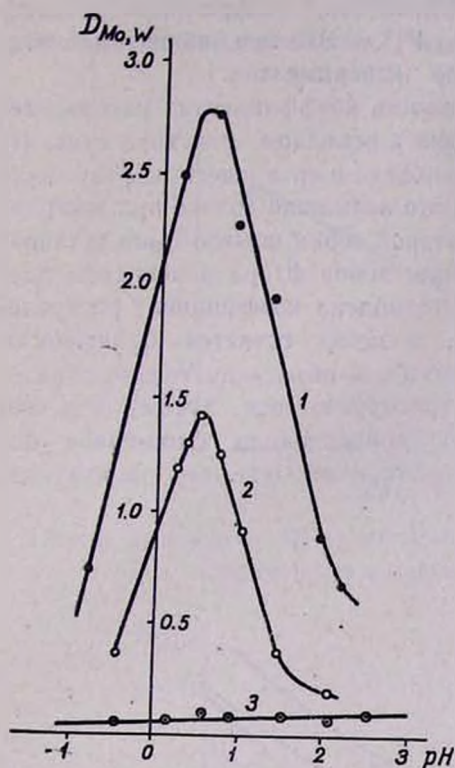


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения молибдена от pH при экстракции ТБФ из аммиачных перекисных растворов, содержащих (г/л): 1 — 5,5 Мо, 2 — 4,72 Мо и 5,16 F⁻, 3 — 52,3 W. Мольное отношение Me : H₂O₂ = 1 : 2.

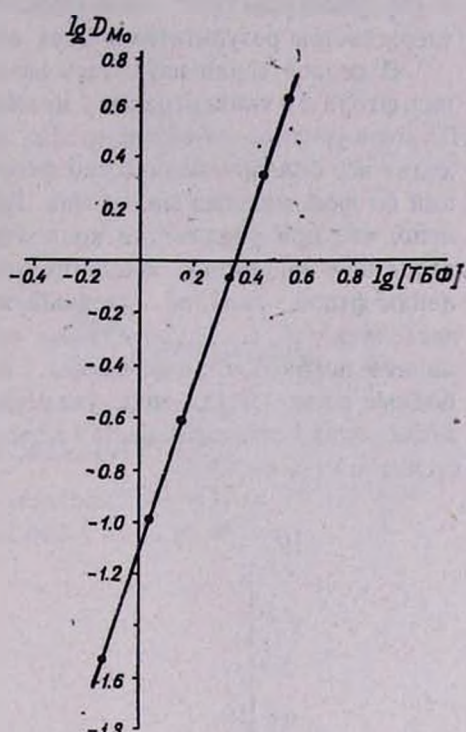


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации ТБФ при экстракции из аммиачных перекисных растворов (pH 0,57). Исходные растворы: Мо — 0,03 г/л, Мо : H₂O₂ = 1 : 2.

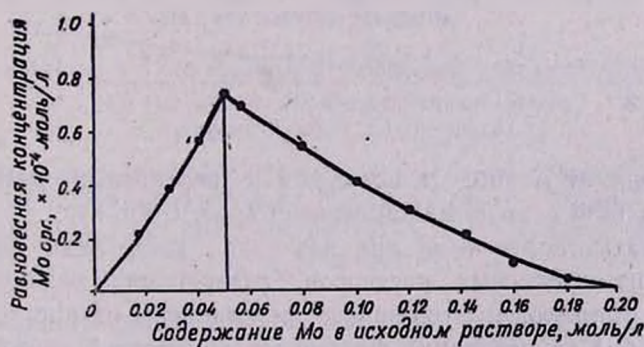


Рис. 3. Зависимость концентрации молибдена в органической фазе от содержания его в исходной (изомольная серия с ТБФ). Сумма исходных концентраций Мо + ТБФ = 0,2 моль/л, мольное отношение Мо : H₂O₂ = 1 : 2; pH 0,55; V_{орг.} : V_{вод.} = 1 : 1.

экстрагируемых пероксофторидных комплексов, например, описанных в [8] $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$ или $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{F}]^{2-}$. Это предположение подтверждается результатами двух серий экспериментов.

В первой серии изучалась зависимость коэффициента распределения фтора от концентрации молибдена в исходном растворе (рис. 4). По мере увеличения концентрации молибдена в органическую фазу переходит все большее количество фтора, что возможно только при экстракции фторокомплекса молибдена. Во второй серии опытов было установлено, что при увеличении концентрации ионов фтора в исходном растворе при постоянной концентрации молибдена коэффициент распределения фтора вначале уменьшается, а затем остается практически постоянным (рис. 5). Это также может быть объяснено только образованием пероксофторокомплекса, экстрагирующегося лучше, чем свободные ионы фтора: при увеличении концентрации фтор-ионов все меньшая их часть связывается в пероксофторокомплекс, что сопровождается снижением D_F .



Рис. 4. Зависимость D_F от мольного отношения Mo/F в исходном растворе (концентрация фтора 0.234 г-ион/л, pH 0.5).

В отличие от молибдена вольфрам из перекисных растворов экстрагируется ТБФ в очень малой степени (рис. 1, кр. 3).

Результаты, полученные при изучении экстракции молибдена и вольфрама из перекисных растворов, содержащих различные количества этих металлов и фтор-ионов, представлены на рис. 6.

Увеличение концентрации фтор-ионов приводит к снижению коэффициентов распределения молибдена и вольфрама вследствие связывания в пероксофторокомплексы (в случае вольфрама, по-видимому, образуется соединение $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$ [8]). При этом увеличение концентрации вольфрама приводит к росту коэффициента распределения молибдена, т. к. большая часть фтор-ионов оказывается связанной с воль-

фрамом, благодаря чему уменьшается степень образования пероксо-фторокомплексов молибдена.

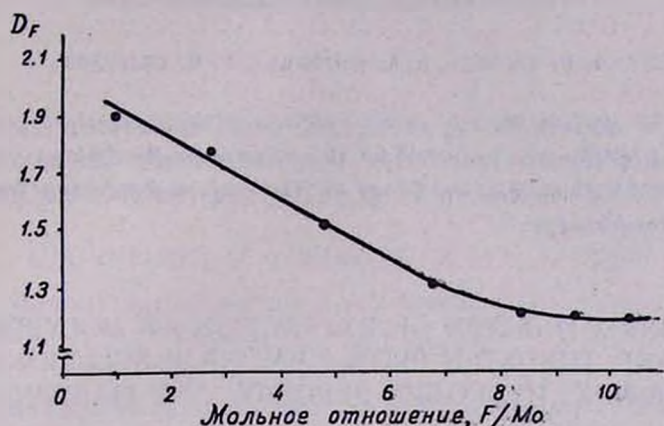


Рис. 5. Зависимость D_F от мольного отношения F/Mo в исходном растворе (концентрация молибдена 0,0455 г-ат/л, pH 0,5).

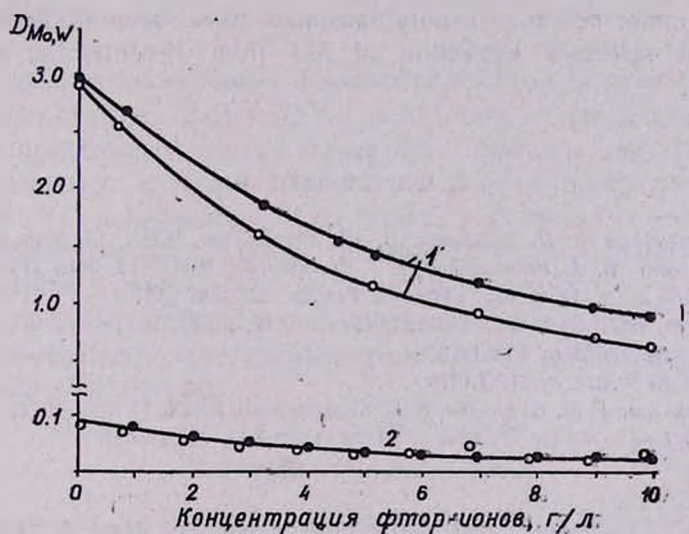


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения молибдена (1) и вольфрама (2) от концентрации ионов фтора при экстракции ТБФ из аммиачных перекисных растворов. Исходные растворы: ● — 5 г/л Мо + 49,2 г/л W, ○ — 5 г/л Мо + 9,8 г/л W.

Коэффициенты распределения молибдена и разделения молибдена и вольфрама остаются достаточно большими (соответственно не менее 0,5 и 20) вплоть до концентрации ионов фтора 10 г/л.

Таким образом, возможно глубокое разделение Мо и W как из чистых аммиачных перекисных растворов, так и растворов, содержащих до 10 г/л фтор-ионов.

**ՋՐԱՄԵԼԻ ԳԵՐՈՔԹՅՈՒՂ ԵՎ ՖՏՈՐԻ ԻՈՆՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄՆԻԱԿԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՄՈՆԻՐԴԵՆԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՏՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Գ. Մ. ՎՈԼԴՄԱՆ, Ա. Ն. ԶԵԼԻԿՄԱՆ և Ս. Վ. ՇԱԽԲԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված են թրիբուտիլֆոսֆատով ամոնիակային լուծույթներից մոլիբդենի և վոլֆրամի էքստրակտման օրինաչափությունները: Ցույց է տրված մոլիբդենի ընտրողաբար կորզման հնարավորությունները ֆտոր պարունակող լուծույթներից:

**THE INVESTIGATION OF EXTRACTION OF MOLYBDENUM
AND TUNGSTEN FROM AMMONIUM SOLUTIONS,
CONTAINING HYDROGEN PEROXIDE AND FLUORINE IONS**

G. M. VOLDMAN, A. N. ZELIKMAN and S. V. SHAHBAZIAN

The basic rules governing Mo and W extraction from ammonium solutions under action of tributylphosphate have been studied. The possibility of selective extraction of Mo from F-containing solutions is confirmed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Вольдман, А. Н. Зеликман, Н. Ш. Хуторецкая, ЖНХ, 18, 3046 (1973).
2. А. А. Палант, В. А. Резниченко, Л. Г. Панфилова, ЖНХ, 19, 2415 (1974).
3. P. Courtin, Bull. de la soc. chim. de France, 12, 2747 (1974).
4. P. Courtin, Bull. de la soc. chim. de France, 12, 2751 (1974).
5. Авт. свид. № 273972, от 3.IV.1970.
6. Авт. свид. № 507074, от 21.XI.1975.
7. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, В. С. Кагерманын, ЖНХ, 17, 783 (1972).
8. W. P. Griffith, T. D. Wilkins, J. Chem. Soc., (A), 397 (1968).