

О СОСТОЯНИИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ АМИНАМИ

М. А. Петров, В. В. Доливо-Добровольский

Молибден и вольфрам можно экстрагировать алкиламинами из кислых растворов, полученных при химической доводке шеелитового концентрата Тырныаузской обогатительной фабрики [1]. Эти растворы содержат 5—8 г/л молибдена и вольфрама. Каждый присутствует как в окисленной, так и в восстановленной форме. Раствор содержит также значительное количество фосфора и кремния. По-видимому, молибден и вольфрам находятся в этих растворах в виде фосфорных и кремниевых гетерополикислот, поскольку указанные металлы превосходно экстрагируются растворами аминов в неполярных разбавителях. Для определения состояния молибдена и вольфрама в данных растворах изучалось поведение металлов при экстракции их аминами из солянокислых растворов в присутствии фосфора и кремния в широком диапазоне концентраций соляной кислоты.*

В качестве экстрагента использована растворенная в толуоле техническая фракция третичных алифатических аминов C_7 — C_9 , состава R_3N 83,3%; R_2NH 16,3%; RNH_2 0,4%. Амины применяли в солянокислой форме. В солевую форму их переводили обработкой полученного органического раствора 1 н. раствором соляной кислоты при отношении фаз $O : B = 1 : 1$. Концентрация аминов в толуоле 50 г/л.

Опыты экстракции проводили в обычных делительных воронках при отношении фаз $O : B = 1 : 1$. Предварительно установлено, что для достижения равновесия в процессе экстрак-

* В выполнении опытов принимала участие А. Д. Давыдова.

ции достаточно перемешивания в течение 1 мин. Попутно контролировали поведение при экстракции фосфора и кремния. Исходный раствор содержал, г/л; 5,0 Мо; 4,12 W; 0,36 Р; 0,19 Si.

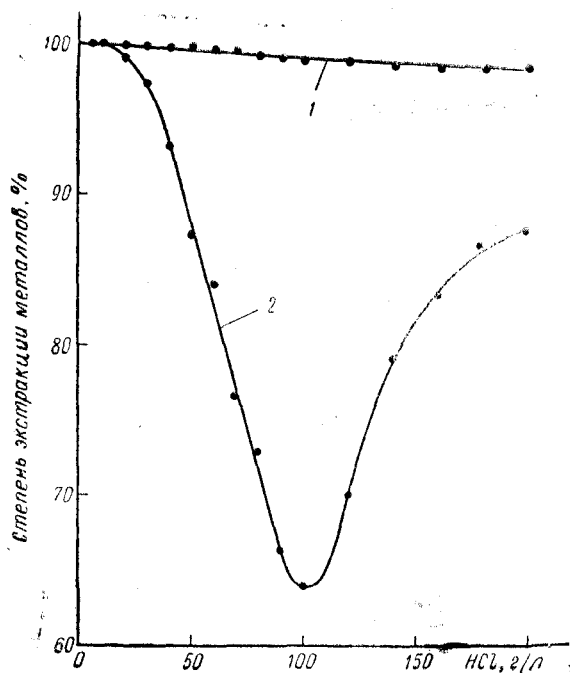


Рис. 1. Влияние равновесной концентрации соляной кислоты на экстракцию вольфрама 1 и молибдена 2 из раствора гидрометаллургического передела

Как показали опыты (рис. 1), в области низких концентраций соляной кислоты (5—10 г/л) в органическую фазу при заданных параметрах практически целиком извлекаются оба металла. С увеличением концентрации кислоты степень экстракции вольфрама уменьшается весьма незначительно, степень же экстракции молибдена сначала резко понижается, достигая минимума при кислотности 100 г/л, а затем снова увеличивается. Экстракция фосфора непрерывно уменьшается и при кислотности 120 г/л и выше прекращается. Степень экстракции

кремния остается постоянной при всех испытанных концентрациях соляной кислоты. Аналогичная картина наблюдалась и после предварительного полного окисления металлов в исходном растворе.

В отсутствие металлов фосфор и кремний аминами не извлекаются. Следовательно, они переходят в органическую фазу в составе молибденовых и вольфрамовых гетерополисоединений. Судя по экстрагируемости металлов и примесей, молибден связан с фосфором, а вольфрам — с кремнием.

Так как на экстракцию восстановленной фосфорномолибденовой кислоты аминами при чистых полярных или неполярных разбавителях кислотность водной фазы почти не влияет [2], уменьшение извлечения молибдена и фосфора с ростом концентрации соляной кислоты следует отнести, очевидно, за счет нарушения устойчивости невосстановленной фосфорномолибденовой кислоты. При этом образуется свободная фосфорная кислота, а молибден переходит в неэкстрагируемую аминами катионную форму. Последующее повышение извлечения металла в сильноокислой среде объясняется образованием анионных хлоридных комплексов молибдена.

Для проверки высказанных предположений о формах нахождения молибдена и вольфрама в кислом растворе, полученном при химической доводке шеелитового концентрата, проведены опыты на синтетических растворах по изучению влияния равновесной концентрации соляной кислоты на экстракцию каждого из указанных металлов в отсутствие и в присутствии фосфора и кремния. Содержание металлов и примесей практически то же, что и в предыдущих опытах. На рис. 2, где представлены результаты этих опытов, видно резкое понижение степени экстракции молибдена с увеличением концентрации соляной кислоты в отсутствие примесей. Минимум экстракции соответствует кислотности 70—80 г/л, затем извлечение в органическую фазу увеличивается.

Полученные закономерности можно объяснить, исходя из современных представлений о формах нахождения молибдена в водных растворах. Известно, что ионы молибдата в растворах легко дают агрегаты, образуя различные полиионы вследствие реакции полимеризации — конденсации, определяемой рН и концентрацией молибдена [3—5]. Процесс полимеризации достигает максимального значения при $\text{pH}=1,5$. Дальнейшее повышение кислотности раствора приводит к деполимеризации анионных комплексов и образованию катионных форм молибдена (MoO_2^{2+} , $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$, $\text{Mo}_3\text{O}_8^{2+}$), причем положение изоэлек-

трической точки определяется концентрацией металла: по мере увеличения концентрации молибдена изоэлектрическая точка сдвигается в более кислую область [6, 7].

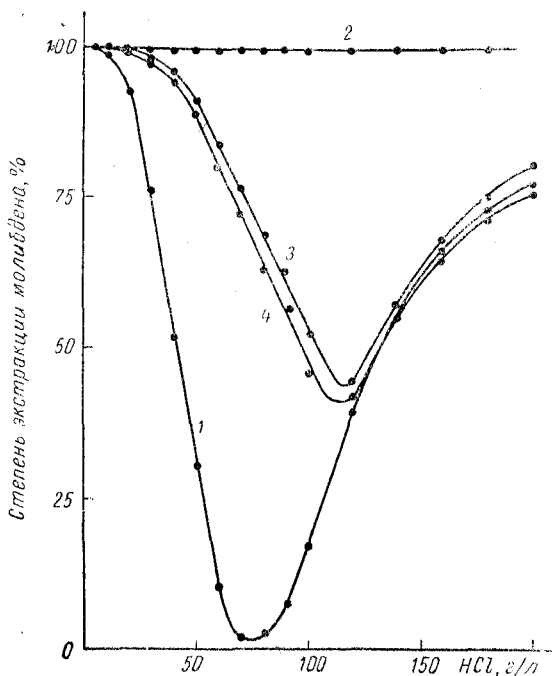


Рис. 2. Влияние равновесной концентрации соляной кислоты на экстракцию молибдена из синтетического раствора:

1 — в отсутствие примесей; 2 — в присутствии кремния; 3 — в присутствии фосфора; 4 — в присутствии кремния и фосфора

Форма существования молибдена в сильноокислых средах ($\text{pH} < 1$), по данным А. К. Бабко и Б. И. Набиванца [8, 9], определяется природой кислоты. В серноокислых и солянокислых растворах образуются анионные сульфатные и хлоридные комплексы вида $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n^{-(2n-2)}$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_n^{-(n-2)}$. В азотнокислых растворах молибден не образует анионных комплексов и присутствует в основном в виде катионов.

Ход кривой 1 свидетельствует об отсутствии комплексообразования вплоть до кислотности 2 н. Дальнейшее увеличение

концентрации соляной кислоты приводит к образованию экстрагируемых аминами анионных хлорокомплексов молибдена. Ион хлора в данном случае играет двойную роль: с одной стороны, сдвигая равновесие реакции экстрагирования, снижает переход металла в органическую фазу, с другой, — увеличивая концентрацию анионных комплексов молибдена, способствует экстракции. Борьба между этими двумя процессами и приводит, очевидно, к относительному ухудшению экстракции молибдена при значительных концентрациях соляной кислоты.

Степень экстракции молибдена в присутствии кремния в испытанном интервале концентраций соляной кислоты не зависит от кислотности водной фазы. Исходные растворы во всех опытах были окрашены в желтый цвет, что подтверждает образование гетерополисоединений. Стехиометрический состав кремнемолибдатов в органической фазе выражается постоянным отношением $\text{Mo} : \text{Si} = 12 : 1$.

Совершенно иная картина наблюдается при экстракции молибдена в присутствии фосфора: с ростом концентрации соляной кислоты извлечение молибдена в органическую фазу сначала уменьшается, достигая минимума при кислотности 120 г/л, а затем увеличивается. Несмотря на то, что исходные растворы имеют характерную для молибденовых гетерополисоединений желтую окраску лишь при кислотности не более 60 г/л, переход фосфора в органическую фазу наблюдается вплоть до кислотности 100 г/л, причем стехиометрический состав фосформолибдатов в экстрактах, как правило, характеризуется постоянным отношением $\text{Mo} : \text{P} = 12 : 1$. При концентрации соляной кислоты 120 г/л экстракция фосфора прекращается. Следовательно, в данном случае оптимальная область кислотности для экстракции гетерополикомплекса представляется более широкой, чем оптимальная кислотная область его устойчивости.

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что понижение степени экстракции молибдена и фосфора вызвано нарушением устойчивости фосформолибденовой кислоты, а дальнейший рост извлечения молибдена в органическую фазу — образованием анионных хлоридных комплексов металла.

Различие в поведении молибдена при экстракции его из солянокислотных растворов в присутствии кремния и фосфора объясняется тем, что граница оптимальной области кислотности экстракции для кремнемолибденовой кислоты (а значит, и оптимальной кислотной области устойчивости гетерополи-

комплекса) лежит значительно выше, чем для фосфорномолибденовой кислоты [10].

При одновременном присутствии в растворе кремния и фосфора экстракция молибдена во всем диапазоне концентраций соляной кислоты проходит так же, как и при наличии только одного фосфора. Содержание кремния в водной фазе во всех пробах равно исходному. Следовательно, в растворах, полученных при химической доводке шеелитового концентрата, молибден находится в виде фосфорномолибденовой кислоты.

Опыты по экстракции показали, что вольфрам в испытанном интервале концентраций соляной кислоты (5—200 г/л) как в присутствии фосфора, так и в присутствии кремния практически целиком переходит в органическую фазу. В отсутствие примесей при подкислении раствора вольфрамовая кислота выпадает в осадок.

Поскольку в реальном растворе молибден образует комплексное соединение с фосфором, а молярное отношение $W : Si$ в экстрактах соответствует 12 : 1, вольфрам присутствует в реальном растворе в виде кремневольфрамовой кислоты.

Выводы

1. Установлены границы кислотности, определяющие области устойчивости гетерополикомплексных соединений и экстракции алифатическими аминами для молибдена и вольфрама.

2. В присутствии фосфора молибден экстрагируется в виде молибденофосфорных гетерополикислот. Экстракция прекращается при превышении концентрации соляной кислоты 70—80 г/л. При дальнейшем повышении кислотности молибден вновь начинает экстрагироваться в форме образующихся в этих условиях анионных хлоридомолибденовых комплексов, с фосфором не связанных. В отличие от фосфорномолибденовых гетерополикислот, кремнемолибденовые гетерополисоединения сохраняют устойчивость и экстрагируются аминами в широком диапазоне испытанной кислотности растворов.

3. Вольфрам в испытанном интервале концентраций соляной кислоты 5—200 г/л в присутствии как фосфора, так и кремния практически полностью переходит в органическую фазу. В отсутствие примесей при повышении кислотности выпадает осадок вольфрамовой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров М. А., Масленицкий Н. Н., Давыдова А. Д. Экстракционное выделение молибдена и вольфрама из кислых растворов. Цветные металлы, № 3, 1967.

2. Клитина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. Н. Экстракция восстановленной фосфорно-молибденовой кислоты высокомолекулярными аминами. Ж. аналитич. химии, т. XXI, вып. 3, 1966.

3. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Изучение спектров поглощения и определение констант диссоциации молибденовой кислоты. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология, т. I, вып. 1, 1958.

4. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. О состоянии молибденовой кислоты в слабых растворах. Ж. неорганич. химии, т. IV, вып. 4, 1959.

5. Алексеева И. И. Изучение полимеризации молибденовой кислоты кинетическим методом. Ж. неорганич. химии, т. XII, вып. 7, 1967.

6. Бабко А. К., Гридина Г. И. Полионы молибдена в кислых растворах. Ж. неорганич. химии, т. XIII, вып. 1, 1968.

7. Набиванец Б. И. К вопросу об изоэлектрической точке молибденовой кислоты. Ж. неорганич. химии, т. XIII, вып. 3, 1968.

8. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Изучение состояния молибдатов в растворе. I. Движение ионов при электролизе. Растворимость молибденового ангидрида. Ж. неорганич. химии, т. II, вып. 9, 1957.

9. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Изучение состояния молибдатов в растворе. II. Поглощение молибдена ионитами. Ж. неорганич. химии, т. II, вып. 9, 1957.

10. Алимарин И. П., Судаков Ф. П., Клитина В. И. Экстракция гетерополисоединений и ее применение в неорганическом анализе. Успехи химии, т. XXXIV, вып. 8, 1965.
