

УДК: 546.61:546.881.5

## ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ N-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)- $\beta,\beta$ -ДИГИДРОКСИЭТИЛАМИНОМ

М.В. Цыганкова, аспирант, В.И. Букин, профессор, Е.И. Лысакова, доцент,

А.Г. Смирнова, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: tender-mitht@mail.ru

Показано, что N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА) является эффективным экстрагентом для извлечения ванадия из слабокислых растворов. Выявлены основные закономерности экстракции ванадия указанным реагентом. Установлено, что из органической фазы ванадий реэкстрагируется растворами щелочи и аммиака.

N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- $\beta,\beta$ -dihydroxyethylamin is shown to appear the efficient extractant for the extraction of vanadium from the weak acidic solutions. Basic regularities the extraction of vanadium has been investigated. The re-extraction of vanadium from the organic phase by alkali and ammonia solutions has been carried out.

**Ключевые слова:** ванадий, жидкостная экстракция, экстрагент, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин, емкость экстрагента, реэкстракция, метаванадат-ион, декаванадат-ион.

**Key words:** vanadium, liquid extraction, extractant, N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- $\beta,\beta$ -dihydroxyethylamin, extractant capacity, reextraction, metavanadat ion, dekavanadat ion

Основная область применения ванадия (90%) – черная металлургия, производство сталей. Ванадий используют в цветной металлургии для производства сплавов; ванадиевые катализаторы – при контактном способе производства серной кислоты и в органическом синтезе [1].

В последние годы наблюдается устойчивый рост потребления ванадия, что, в свою очередь, требует расширения его сырьевой базы. В настоящее время главным источником ванадия являются руды других металлов, из которых ванадий извлекают попутно. Ванадий в мире производят из ванадийсодержащего конверторного шлака черной металлургии, титановых шлаков, ванадиевых шламов глиноземного производства, из ванадиевых руд, нефтяных отходов и других вторичных материалов. По нашему мнению, одним из источников ванадия могут стать золы от сжигания мазута. В России к настоящему времени накоплено более 100 тыс. тонн продуктов сжигания мазута, которые содержат от 1 до 20%  $V_2O_5$  [2]. При переработке таких зол образуются кислые растворы, содержащие от 5 до 25 г/л ванадия(V), которые необходимо перерабатывать как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Для извлечения ванадия из подобных растворов может быть применен высокопроизводительный процесс жидкостной экстракции. В растворах в зависимости от концентрации ванадий может находиться в виде  $VO^{2+}$ ,  $VO_3^-$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ . Поэтому для экстракционного извлечения указанных

химических форм ванадия можно использовать все типы экстрагентов. Например, наиболее распространенный нейтральный экстрагент трибутилфосфат (ТБФ) [3, 4] или катионообменный экстрагент ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Однако ТБФ и Д2ЭГФК загрязняют ванадий фосфором, что недопустимо. Кроме того, Д2ЭГФК извлекает из раствора ванадий(IV), следовательно, в случае экстракции ванадия(V) указанным экстрагентом необходимо вводить в водную фазу восстановитель.

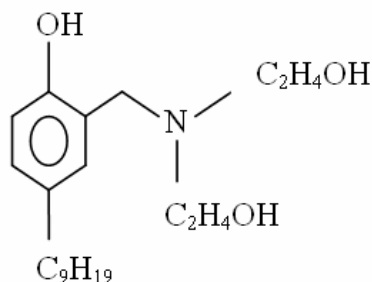
Широко известными эффективными экстрагентами для извлечения ванадия из кислых растворов являются первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания: примин 81R [5, 6]; диизододециламин (ДИДА) [7], амберлит LA-2 [6]; три-н-октиламин, аламин 304 [6], аламин 336 [5, 6]; аликват 336 [6]. Однако амины довольно дороги.

Весьма эффективными экстрагентами для извлечения ванадия из кислых растворов также служат хелатообразующие реагенты – фенолформальдегидные олигомеры, такие, как Яррезин Б (ЯРБ) [8]. ЯРБ – относительно дешевый отечественный экстрагент, однако он обладает небольшой емкостью по  $V_2O_5$ . Поэтому нами для экстракции ванадия предложен новый азотсодержащий экстрагент фенольного типа, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА).

В настоящей работе исследованы основные закономерности экстракции ванадия НБЭА из сернокислых растворов.

### Исходные вещества и методика проведения эксперимента

В качестве экстрагента использовали N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА,  $M=337.51$  г/моль):



В качестве растворителя использовали раствор октана и *n*-октанола (25 об. %) квалификации «Ч» и «ХЧ», соответственно.

Для очистки НБЭА от примеси триэтаноламина раствор экстрагента в октане с октанолом (25 об. %) трехкратно промывали 1М раствором NaCl при соотношении О:В=1:1 [7]. Полноту отмывки контролировали потенциометрическим титрованием водной фазы раствором HCl на рН-метре/иономере «Анион 4100» с комбинированными стеклянными электродами ЭСК-10601/7 [8].

Остальные реагенты, использовавшиеся в работе, соответствовали квалификации «ХЧ» и «ЧДА». Рабочий раствор ванадия(V) готовили растворением мета-ванадата натрия в дистиллированной воде при нагревании. Экстракцию проводили в стаканах, перемешивание осуществляли с помощью

магнитной мешалки, при соотношении фаз О:В=1:1, время контакта 10 минут и температуре  $20\pm 2$  °С, если это не оговаривалось особо. Резэкстракцию проводили в делительных воронках при соотношении фаз О:В=1:1, время контакта 5 минут и температуре  $20\pm 2$  °С.

Концентрацию ванадия определяли фотометрическим методом по образованию окрашенного соединения с пероксидом водорода [9]. Так как объемы фаз при экстракции и резэкстракции практически не изменялись, концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разнице между исходным и конечным содержанием в водной фазе. Концентрацию  $H_2SO_4$ , NaOH и  $NH_3 \cdot H_2O$  определяли методом кислотно-основного титрования.

ИК-спектры раствора НБЭА в толуоле и экстрактов ванадия записывали на спектрометре Specord M-80 в области 400-4000  $cm^{-1}$ , использовали пластинки из КРС-5 (42.3% TlBr, 57.6% TlI).

**Результаты и обсуждение.** Проведенные предварительные эксперименты по экстракции ванадия показали, что НБЭА извлекает ванадий из слабокислых сред более чем на 90%. Кроме этого было отмечено, что в процессе экстракции ванадия происходит значительное повышение рН равновесной водной фазы. Поэтому была изучена изотерма экстракции серной кислоты (рис. 1).

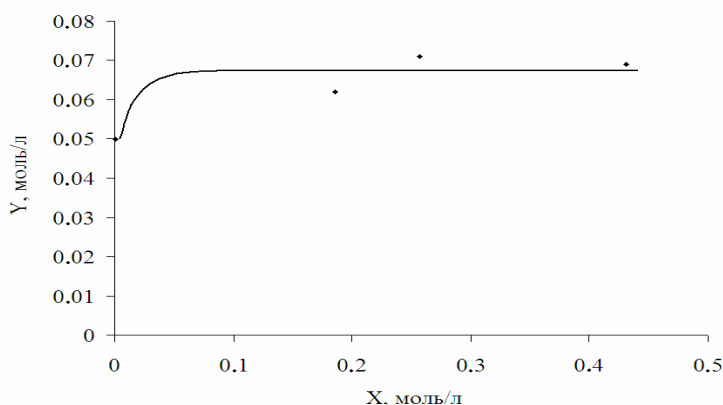


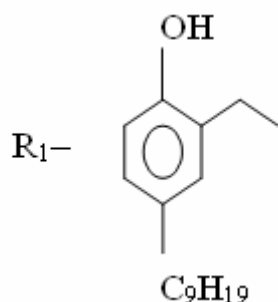
Рис. 1. Изотерма экстракции серной кислоты. Экстрагент 0.1М НБЭА в октане с добавкой октанола 25% об.

Экстракцию проводили 0.1М НБЭА в октане с 25% октанола из растворов содержащих 0.05 – 0.5 моль/л  $H_2SO_4$ . Концентрация  $H_2SO_4$  в органической фазе составила 0.065 моль/л, т.е. молярное отношение концентрации  $H_2SO_4$  в органической фазе равно 0.65. Исходя из

экспериментальных и литературных данных [10], можно предположить, что экстракция серной кислоты протекает по ур. 1. НБЭА экстрагирует  $H_2SO_4$ , что и приводит к повышению рН равновесной водной фазы.

$$R_1N(R_2)_2 + H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow (R_1N(R_2)_2H)HSO_4 \quad (1)$$

где



$R_2 - C_2H_4OH$ .

Значительное влияние на экстракцию ванадия оказывает pH водной фазы, так как в зависимости от pH происходит изменение форм нахождения ванадия в растворе. Поэтому нами исследовано влияние pH на извлечение ванадия 0.1 М раствором НБЭА в октане с октанолом (25% об.). Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

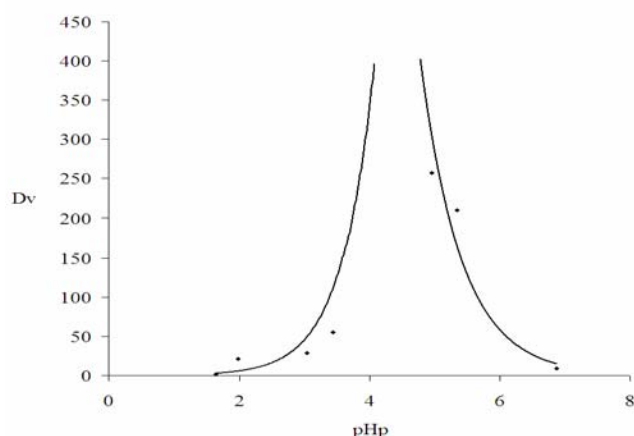


Рис. 2. Зависимость  $D$  от pH равновесной водной фазы. Экстрагент – 0.1 М раствор НБЭА в октане с добавкой 25% об. октанола.  $C_v=0.0196$  моль/л,  $O:B=1:1$ .

Как видно из полученных данных, НБЭА эффективно извлекает ванадий в области pH 3.4-5.8, при этом коэффициент распределения

ванадия составляет  $>220$ , что соответствует степени извлечения 99%.

Для установления состава экстрагируемого соединения ванадия с НБЭА методом сдвига равновесия [4] определено соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении. В основе метода лежит билогарифмическая зависимость  $D_v$  от концентрации экстрагента при постоянстве прочих параметров:  $\lg D = \lg K' + \lg [C_{\text{экстр}}]$ , где  $K'$  – концентрационная константа равновесия,  $C_{\text{экстр}}$  – равновесная концентрация экстрагента.

Поскольку ионное состояние ванадия в растворе зависит не только от pH раствора, но и от его собственной концентрации, состав экстрагируемого соединения ванадия, а соответственно, и уравнение экстракции могут изменяться в зависимости от концентрации ванадия в исходном водном растворе. Методом сдвига равновесия найдено, что при низкой концентрации ванадия (0.50 г/л) в исходном водном растворе и  $pH_p \sim 2.1$  тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_v$  от  $\lg [C(\text{НБЭА})]$  (рис. 3), равен 1. Таким образом, соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении равно 1:1. Отсюда можно предположить, что ванадий экстрагируется в виде ванадат-иона.

При высокой концентрации ванадия (5.01 г/л) в исходном водном растворе и  $pH_p \sim 1.8$  тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_v$  от  $\lg [C(\text{НБЭА})]$  составляет 0.4, следовательно, соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении, равно 2.5:1, т.е. в данном случае ванадий, вероятнее всего, экстрагируется в виде декаванадат-иона.

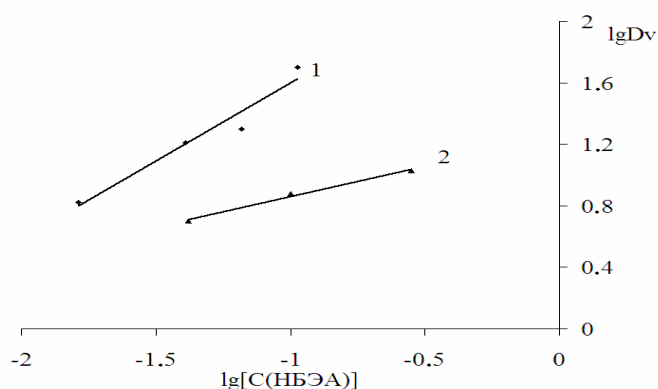


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения ванадия от концентрации НБЭА: 1 –  $C_{v\text{исх}} = 0.5$  г/л; 2 –  $C_{v\text{исх}} = 5.0$  г/л. Экстрагент 0.025 – 0.15 М НБЭА в октане с октанолом 25% об.

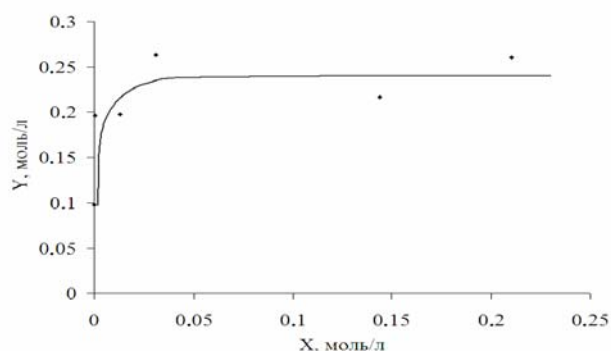


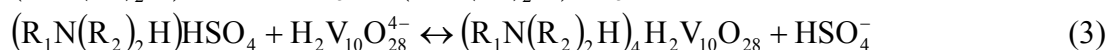
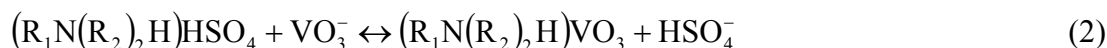
Рис. 4. Изотерма экстракции. Экстрагент 0.1 М НБЭА в октане с добавкой октанола 25% об, O:B=1:1, pH  $2.37 \pm 0.04$ .

Полученное соотношение было подтверждено изотермой экстракции ванадия (рис. 4). Насыщение проводили контактированием 0.1 М НБЭА в октане с октанолом (25% об.) с растворами, содержащими от 0.098 моль/л до 0.470 моль/л ванадия. Концентрация ванадия в насыщенной органической

фазе составила 0.268 моль/л, т.е. молярное отношение концентрации ванадия в насыщенной органической фазе к исходной концентрации НБЭА равно 2.68, таким образом, соотношение V:НБЭА в экстрагируемом соединении, определенное методом насыщения, практически совпадает с найденным методом сдвига равновесия.

Сопоставление изотерм экстракции ванадия НБЭА с известным экстрагентом ЯРБ показывает, что емкость 0.1 М НБЭА составляет 22.74 г/л по  $V_2O_5$ , а ЯРБ всего 8.4 г/л по  $V_2O_5$ . Таким образом, емкость НБЭА по  $V_2O_5$  выше, что свидетельствует о более высокой эффективности экстрагента НБЭА.

Учитывая, что ванадий в кислых растворах присутствует в виде анионов  $VO_3^-$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  [1, 12], можно предположить, что извлечение ванадия НБЭА протекает с образованием в органической фазе соединений по следующим уравнениям:



Для подтверждения наших предположений о химии экстракции ванадия НБЭА раствор НБЭА в толуоле и экстракты ванадия, полученные при насыщении экстрактов, были исследованы методом ИК спектроскопии (рис. 5, 6). Полоса при  $960\text{ см}^{-1}$  в спектре экстракта с соотношением V:НБЭА, равном 1:1, соответствует валентному колебанию H–N соли четвертичного аммониевого основания. В спектре экстракта с соотношением V:НБЭА, равном 2.5:1, можно наблюдать полосы при  $970\text{ см}^{-1}$ ,  $1404\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1540\text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям H–N, и полосу в области  $2730\text{ см}^{-1}$ , соответствующую валентному колебанию H–N аммониевой соли  $R_3NH^+$  [13].

Наличие подобных полос в спектрах экстрактов, содержащих оба экстрагируемых соединения, подтверждает предположение о анионообменном механизме экстракции ванадия НБЭА. Полоса в области  $740\text{ см}^{-1}$  в спектре экстракта для экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА, равным 1:1, обусловлена антисимметричными колебаниями мостиковых V–O–V групп

метаванадат-иона, образованного цепями тетраэдров  $VO_4$ , связанных через кислород. Декаванадат-ион образован десятью связанными по ребрам октаэдрами  $VO_6$ , каждый из которых значительно искажен. Поэтому наблюдаемая в спектре экстракта плохо разрешенная система полос в области  $1080 - 1000\text{ см}^{-1}$ , для экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА, равным 2.5:1, может быть отнесена к валентным колебаниям по кратным изолированным связям  $V=O$  [14, 15]. Появление новой широкой полосы в области  $600 - 500\text{ см}^{-1}$  в спектре этого же экстракта, по нашему мнению, отвечает антисимметричному колебанию протонированной мостиковой группировки  $V-O^H-V$ , а дополнительная полоса при  $420\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах обоих экстрактов – деформационным колебаниям  $V-O^-$  [12, 15].

Чтобы оценить возможность использования НБЭА для извлечения ванадия из сернокислых растворов, мы изучили реэкстракцию ванадия. Ее проводили растворами NaOH из экстрактов, содержащих 0.9 г/л ванадия, полученных при pH~3. Ванадий практически полностью реэкстрагируется из

экстракта при концентрации NaOH 0.25 М, степень реэкстракции ванадия составляет 98%. Кроме раствора NaOH, для реэкстрак-

ции ванадия был опробован 0.96 М раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Степень реэкстракции ванадия при этом составила 97.7%.

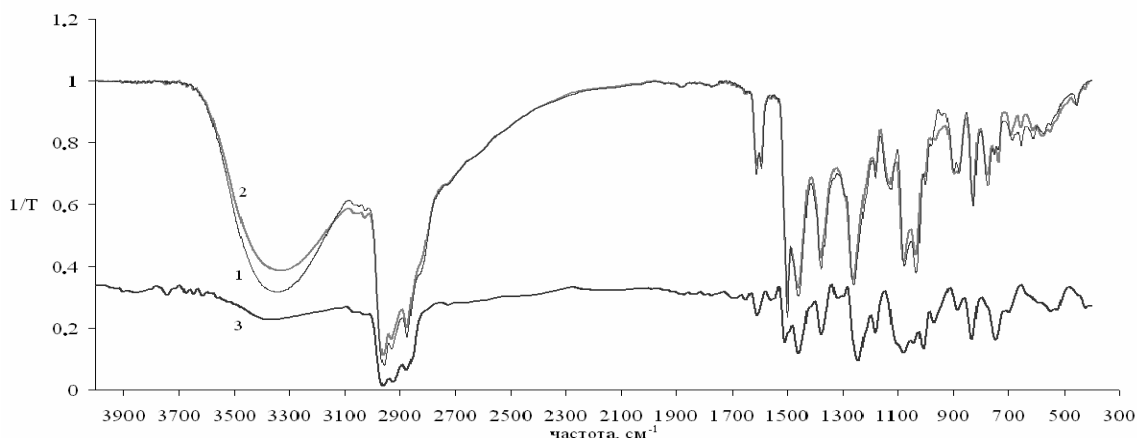


Рис. 5. ИК спектры растворов НБЭА (1) и экстрактов: экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 1:1 (2) и экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 2.5:1 (3).

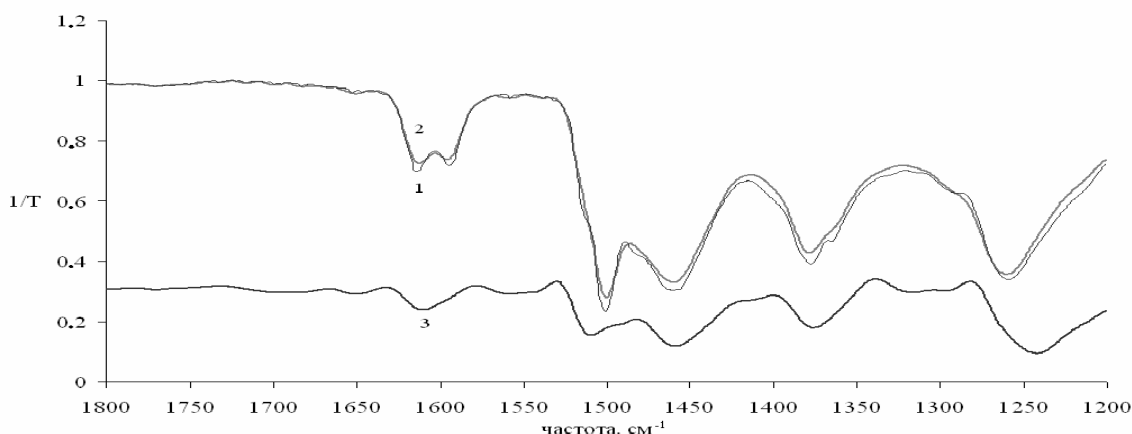


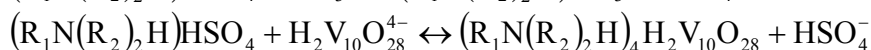
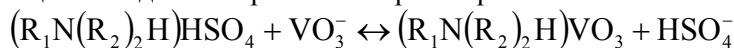
Рис. 6. ИК спектры растворов НБЭА (1) и экстрактов: экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 1:1 (2) и экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 2.5:1 (3).

### Выводы.

1. Исследована зависимость экстракции ванадия из сернокислых растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламина (НБЭА) от pH раствора. Показано, что в области pH 3.4 – 5.8 коэффициент распределения ванадия составляет >220, что соответствует степени извлечения ванадия 99%.

2. Построена зависимость  $\lg D - \lg C_{\text{экстр}}$  и установлено, что при низких концентрациях (0.5 г/л) ванадий экстрагируется в виде метаванадат-иона, а при высокой (5.0 г/л – в виде декаванадат-иона. Полученные по составу экстрагируемых соединений данные подтверждены характером изотермы экстракции и ИК спектрами.

3. На основании проведенных исследований предложены следующие уравнения экстракции ванадия из сернокислых растворов НБЭА



4. Показано, что емкость 0.1 М НБЭА составляет 22.74 г/л по  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а известного экстрагента ЯРБ – всего 8.4 г/л по  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что подтверждает эффективность предложенного нами экстрагента.

5. Найдено, что ванадий из экстрактов реэкстрагируется растворами щелочей и аммиака: степень реэкстракции составляет 98% при использовании 0.25 М раствора NaOH и 97.7% – 0.96 М раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Коровин, С. С. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Фёдоров. Под ред. С.С. Коровина – М. : МИСиС, 1999. – 460 с.
2. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович [и др.] // Национальная металлургия. – 2003. – №1. – С. 71 - 75.
3. Lozano, L. J. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solution by primene 81R and alamine 336 / L. J. Lozano, C. Godiner // Minerals Engineering. – 2003. – V. 16. – P. 291 - 294.
4. Vanadium recovery from oil fly by leaching precipitation and solvent extraction processes / R. Navarro [et. al.] // Waste Management. - 2007. – V. 27. — P. 425 - 438.
5. Палант, А. А. Экстракционное получение чистого пентаоксида ванадия с использованием диизододециламина / А. А. Палант, В. А. Брюквин, В. А. Петрова // Металлы. – 2006. – №4. – С. 30 - 32.
6. Букин, В. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья / В. Букин, Е. Лысакова, А. Резник // Национальная металлургия. – 2003. – №1. — С. 61 - 65.
7. Хатин, Г. Д. Экстракция галлия из щелочных растворов N-(-2-гидрокси-5-нонилбензил)-ββ-дигидроксиэтиламино / Г.Д. Хатин, В. И. Букин, Ю. С. Ситдикова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – №6. С. – 29 – 36.
8. Шанти, Р. Неводное титрование / Шанти Р. Палит, Мерх Натх Дас, Г.Р. Сомаяджулу. – М. : Госхимиздат, 1958. – 192 с.
9. Музгин, В. Н. Аналитическая химия элементов. Ванадий. / В. Н. Музгин, [и др.] – М. : Наука, 1981. – 215 с.
10. Межов, Э. А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Справочник / Э. А. Межов. – М. : Энергоатомиздат, 1999 – 372 с.
11. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1968. – 295 с.
12. Ивакин, А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Ивакин, А. А., Фотиев А. А. // Труды института химии УНЦ АН ССР – Свердловск, 1971. – Вып. 24. – 191 с.
13. Сильверстейн, Р. Спектроскопическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т – М. : Мир, 1977. – 586 с.
14. Накомото, К. Инфракрасные спектры неорганических соединений / Накомото К. – М. : Мир. 1966. – 411 с.
15. Заболотских, А. В. ИК спектроскопическое изучение дипротонированного декаванадата цезия  $\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / Заболотских А. В., Татьяна И. В., Торченкова Е. А. // Координационная химия. – 1987. – Т.13, вып. 10. – С. 1362-1368.