

# Экстракция рения (VII) и молибдена (VI) нейтральными фосфорорганическими реагентами из водных растворов минеральных кислот

А.В. Антонов, В.Ф. Травкин, Ю.М. Глубоков

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Рассмотрена проблема экстракции, разделения и концентрирования рения и молибдена из растворов кислот нейтральными фосфорорганическими реагентами, такими как триалкилфосфиноксид (ТАФО) и гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА).

В настоящее время процесс экстракции имеет широкое применение в технологии извлечения, концентрирования и разделения рения и молибдена из растворов сложного солевого состава.

В реальных технологических растворах, содержащих зачастую довольно высокую концентрацию серной кислоты, рений присутствует в форме перренат-иона  $\text{ReO}_4^-$ , устойчивого в этой среде. Что касается молибдена, то он, как известно, является частым спутником рения. В растворах с высоким содержанием кислоты молибден (VI) образует смешанные анионные и нейтральные комплексы, содержащие группировку  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Поэтому для экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) целесообразно использовать либо анионообменные экстрагенты (алифатические амины и их соли), либо нейтральные реагенты. Среди последних, как показали исследования, особенно эффективно использование нейтральных фосфорорганических экстрагентов.

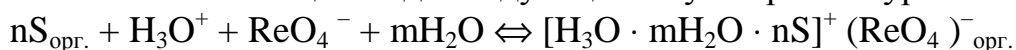
В настоящем исследовании рассмотрено влияние различных технологических параметров (концентрация и характер минеральной кислоты, время контактирования, температура, при которой проводилась экстракция, концентрация экстрагента в органической фазе и др.) на процесс экстракционного извлечения и разделения рения и молибдена. В качестве экстрагентов использовали растворы гексабутилтриамида фосфорной кислоты (ГБТА)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_3\text{PO}$  и триалкилфосфиноксида (ТАФО) состава  $\text{R}'_2\text{R}''\text{PO}$ , где  $\text{R}'$  – это заместители  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , а  $\text{R}''$  –  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ . В качестве разбавителя применялся «осветительный» керосин с температурой вспышки более  $60^\circ\text{C}$ .

Полученные экспериментальные данные по экстракции рения и молибдена из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов показывают, что рений наиболее эффективно экстрагируется ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов. Было отмечено наличие максимума в значениях коэффициентов распределения при экстракции рения и молибдена из растворов кислот, связанное с гидратно-сольватным механизмом экстракции. В случае экстракции рения и молибдена из сульфатных растворов

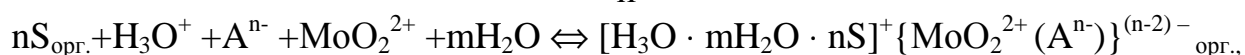
максимальные значения коэффициента распределения рения достигаются при концентрации серной кислоты  $\sim 1,5$  М; максимум значений коэффициента распределения молибдена сдвинут в область низкой кислотности водной фазы, когда начинает экстрагироваться анионная форма молибдена. В случае экстракции рения и молибдена из солянокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются при концентрации соляной кислоты  $< 1$  М. Когда экстракция рения и молибдена проводится из азотнокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются в области низкой кислотности водной фазы. Это связано с тем, что с ростом кислотности водной фазы начинает конкурентно экстрагироваться сама азотная кислота, в следствие чего падает извлечение рения и молибдена в органическую фазу. Было показано, что экстракцией с ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов наиболее удобно разделять рений и молибден ввиду их различного состояния в водной и органической фазах при разной концентрации серной кислоты. Установлены закономерности влияния на экстракцию времени контакта фаз. Для достижения экстракционного равновесия для обоих металлов фазы необходимо контактировать не менее пяти минут. С ростом температуры происходит уменьшение извлечения рения и молибдена. Рассмотрено влияние на процесс экстракции концентрации экстрагента в органической фазе и природы разбавителя.

На основании полученных экспериментальных данных определены концентрационные константы, энтальпия и энтропия процесса экстракции рения и молибдена с ТАФО и ГБТА. Величины концентрационных констант экстракции рения(VII) и молибдена(VI) с ТАФО равны:  $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 425$  и  $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 28,8$ . Величины концентрационных констант экстракции рения(VII) и молибдена(VI) с ГБТА равны:  $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 156$  и  $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 29,0$ . Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ТАФО следующие: для рения  $\Delta H_0 = - 51,52$  кДж и  $\Delta S_0 = 13,98$  Дж, для молибдена  $\Delta H_0 = - 32,32$  кДж и  $\Delta S_0 = 9,097$  Дж. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ГБТА следующие: для рения  $\Delta H_0 = - 40,44$  кДж и  $\Delta S_0 = 11,47$  Дж, для молибдена  $\Delta H_0 = - 10,64$  кДж и  $\Delta S_0 = 1,690$  Дж.

Установлено, что экстракция рения и молибдена с ТАФО и ГБТА может быть описана в общем виде следующими суммарными уравнениями:



и



где S – молекула экстрагента, а  $\text{A}^{n-}$  – анион кислоты (т.е.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

Предложена принципиальная технологическая схема разделения рения и молибдена.