

Место и роль алифатических спиртов среди экстрагентов тантала и ниобия

Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Коваль Е.В.

Трудно представить современное производство и науку без применения ниобия и тантала. Высокая тугоплавкость и устойчивость к агрессивным средам, ряд специфических особенностей физических свойств, высокая легирующая способность определяют широкое использование этих металлов.

Нейтральные кислородсодержащие соединения позволяют решить многие вопросы, связанные с извлечением, разделением и очисткой ниобия и тантала. К этой группе относятся как типичные кислородсодержащие реагенты (эфиры, кетоны, спирты), так и некоторые полифункциональные реагенты (антипирин и его производные).

К наиболее широко применяемым и изученным представителям этой группы относятся фосфорсодержащие соединения, представляющие собой различной степени замещенности эфиры и амиды фосфорной кислоты. Типичным и наиболее известным их примером является ТБФ. Его широко используют как в чистом, так и разбавленном виде для извлечения и разделения тантала и ниобия из фторидных и фторидно-сульфатных растворов после вскрытия минералов и рудных концентратов, при очистке от примесей и т.д. Однако ТБФ обладает и существенными недостатками, он токсичен, имеет высокую плотность, ухудшающую расслаивание фаз. Кроме того, ТБФ подвергается гидролизу при контакте с технологическими растворами, что ведет к загрязнению готовой продукции фосфором(V).

Кетоны также находят применение для выделения, разделения и очистки ниобия и тантала. На практике обычно для этих целей используют МИБК и циклогексанон. Общим недостатком указанных экстрагентов является их высокая растворимость в водной фазе, довольно большая летучесть, пожароопасность. МИБК производится в нашей стране в ограниченных количествах, что делает его малодоступным.

Большой интерес для практического применения представляют длинноцепочные алифатические спирты, являющиеся продуктами основного органического синтеза. Проведенные нами исследования показали, что для спиртов нормального строения с увеличением длины алкилрадикала от C_5 до C_{10} экстракционная способность, как правило, уменьшается. Наибольшее извлечение тантала и ниобия наблюдается для н-пентанола, однако этот спирт обладает большой растворимостью в воде и потому его применение нецелесообразно. Наиболее перспективны для широкого практического

применения октанолы. Из них наибольшей селективностью обладает октанол-2, а наибольшей экстракционной способностью - 2-метилоктанол-2. Для всех октанолов характерна невысокая растворимость в воде, устойчивость при длительном контакте со фторидно-сульфатными растворами. По своим экстракционным свойствам октанолы не уступают как МИБК, так ТБФ.

Проведенные нами исследования показали, что почти полное извлечение тантала октанолами достигается из значительно менее кислых ($< 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) фторидно-сульфатных растворов по сравнению с ниобием. Последний начинает извлекаться при концентрации H_2SO_4 более 6 М. В тоже время такие металлы-примеси, как титан, железо, марганец в таких условиях не извлекаются. Указанные обстоятельства дают возможность разделять металлы и отделять их от сопутствующих примесей путем поддержания определенной кислотности в водном растворе. Октанол-2 обладает большей экстракционной способностью, чем октанол-1, что обусловлено, по-видимому, более высокой основностью его активной функциональной группы. Введение в систему фтороводородной кислоты сверх того, что необходимо для образования комплексов состава HMeF_6 , приводит к снижению извлечения металлов. Одной из причин этого явления может быть образование менее экстрагируемых полифункциональных фторметаллатных кислот, а также конкурентной экстракции самой фтороводородной кислоты. Емкость октанола-2 по металлам составляет приблизительно 340 г/л.

Использование смесей нейтральных экстрагентов иногда приводит к изменению распределения и разделения металлов за счет образования смешаннолигандных соединений. Была изучена экстракция смесями н-октанола с ТБФ, некоторыми фосфонатами с фосфиноксидами. Установлено, что природа экстрагента, добавленного к спирту, в значительной мере определяет условия и характер оптимального извлечения, разделения и очистки от примесей тантала и ниобия.

Наличие у октанолов благоприятного набора физико-химических свойств, сочетающегося с высокой экстракционной эффективностью и селективностью, выделяет их из ряда известных нейтральных кислородсодержащих реагентов и делает целесообразным для практического применения в индивидуальном виде или в смесях определенного состава с другими экстрагентами.