



УДК 546.881.4 : 542.61

Ирина ХЯРСИНГ, Н. ТИМОФЕЕВА, А. ФИЛИППОВ

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ ВАНАДИЯ(IV) ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

(Представил О. Эйзен)

При кислотном выщелачивании некоторых руд [1] и аргиллитов [2] в присутствии восстановителя (SO₂, Fe-стружка) получаемые растворы содержат ванадий преимущественно в четырехвалентной форме. Известно, что ванадий(IV) экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [3-6] из кислых растворов лучше, чем ванадий(V) [7]. Для перевода ванадия в четырехвалентную форму можно использовать сульфит натрия [8, 9].

Цель настоящей работы — изучение экстракции ванадия(IV) из сернокислых растворов с использованием Д2ЭГФК в *n*-гексане в условиях варьирования концентраций сульфита натрия, Д2ЭГФК и pH растворов.

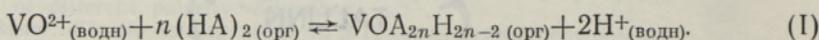
Экспериментальная часть

Растворы ванадия(IV) ($C_{V(IV)}^{исх} = 0,04$ моль/л) в разбавленной серной кислоте «хч» готовили из сульфата ванадила «чда». Необходимый солевой фон в этих растворах создавали добавлением соответствующих навесок сульфита натрия марки «чда». Для предотвращения окисления ванадия(IV) и сульфита натрия кислородом воздуха колбы перед приготовлением растворов продували аргоном. Концентрацию ванадия в водных растворах определяли титрованием солью Мора в присутствии фенолантрапиновой кислоты в качестве индикатора [10], предварительно окислив ванадий(IV) и сульфит натрия перманганатом калия. Концентрацию сульфита в водной фазе определяли иодометрически. Содержание ванадия и сульфита в органической фазе рассчитывали по разности их концентраций в водном растворе до экстракции и после нее. Концентрацию водородных ионов определяли на pH-метре pH-340.

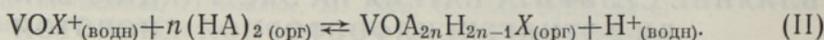
Экстрагент Д2ЭГФК предварительно очищали от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты, обрабатывая его раствором карбоната натрия и затем отмывая разбавленной серной кислотой и водой [11]. В качестве разбавителя использовали *n*-гексан «ч», очищенный концентрированной серной кислотой [12]. Ванадий(IV) экстрагировали растворами Д2ЭГФК (0,1—0,3 моль/л, в пересчете на мономер) в *n*-гексане при соотношении органической и водной фаз $V_{орг}:V_{водн} = 1:1$ в интервале pH исходных растворов (pH_{исх}) от 0,2 до 3,5, используя термостатированные делительные воронки. Температура экстракции $25 \pm 0,5$ °C. Делительные воронки предварительно продували аргоном. Перемешивание фаз осуществляли путем встряхивания делительных воронок на механической качалке в течение 15 мин.

Результаты и обсуждение

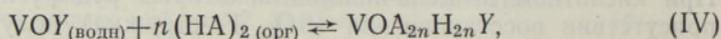
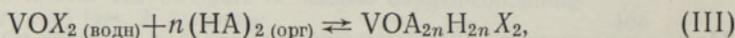
Экстракция ванадия (IV) раствором Д2ЭГФК сопровождается выделением ионов водорода [3, 4, 6, 13]. В связи с тем, что в *n*-гексане Д2ЭГФК существует в виде димера $(\text{HA})_2$, где А — анион Д2ЭГФК — $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_4$ [14], уравнение экстракции можно представить следующим образом:



Известно, что VO^{2+} в водной фазе образует комплексы с анионами [15]. Если из водной в органическую фазу наряду с VO^{2+} переходят катионы VOX^+ ($\text{X} = \text{HSO}_4^-, \text{HSO}_3^-$), тогда



При переходе в органическую фазу нейтральных частиц ионы водорода в водную фазу не переходят:



где $\text{Y} = \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^-$.

При малых концентрациях ванадия в растворе, когда изменением коэффициентов активности в процессе экстракции можно пренебречь, общая константа равновесия экстракции K , выведенная на основе уравнений экстракции I—IV, может быть записана в концентрационной форме:

$$K = C_{\text{V(IV)}}^{\text{орг}} [\text{H}^+]^m / C_{\text{V(IV)}}^{\text{водн}} [(\text{HA})_2]^n, \quad (\text{1})$$

где $C_{\text{V(IV)}}^{\text{орг}}$ и $C_{\text{V(IV)}}^{\text{водн}}$ — общие концентрации ванадия в органической и водной фазах соответственно.

Коэффициент распределения ванадия (IV)

$$\alpha = C_{\text{V(IV)}}^{\text{орг}} / C_{\text{V(IV)}}^{\text{водн}} \quad (\text{2})$$

связан с общей константой равновесия экстракции следующим соотношением:

$$\alpha = K [(\text{HA})_2]^n / [\text{H}^+]^m \quad (\text{3})$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \alpha = \lg K + m \text{pH} + n \lg [(\text{HA})_2]. \quad (\text{4})$$

Концентрацию свободного димера Д2ЭГФК можно рассчитать из выражения

$$[(\text{HA})_2] = [\text{HA}] / 2 = C_{\text{HA}} / 2 - n C_{\text{V(IV)}}^{\text{орг}}, \quad (\text{5})$$

где C_{HA} — исходная концентрация Д2ЭГФК в пересчете на мономер.

Есть данные, что в отсутствии сульфата натрия значение $m=2$, а значение n изменяется от 1 до 2 в зависимости от концентрации экстрагента [16]. Сведения о величинах m и n при экстракции в присутствии сульфата натрия в литературе отсутствуют и, кроме того, возникает вопрос о возможности перехода в органическую фазу сульфата, связанного с VO^{2+} .

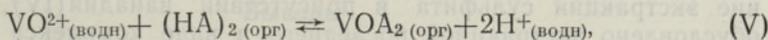
Величину n вычисляли методом итерации по прямолинейной зависимости $\lg \alpha$ от $\lg [(\text{HA})_2]$ при постоянном значении рН равновесных

Значения n в уравнениях экстракции в присутствии и отсутствии сульфита натрия
($C_{\text{исх}}^{\text{V(IV)}} = 0,04$ моль/л)

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$	$C_{\text{орг}}^{\text{V(IV)}}$	C_{HA}	α	$\text{pH}_{\text{равн}}$	n	S_n
моль/л						
0,3	0,0241	0,1	1,6	1,6—1,8	1,0	$3,5 \cdot 10^{-2}$
	0,0248	0,15	2,6			
	0,0315	0,2	4,1			
	0,0342	0,3	6,9			
—	0,0318	0,1	4,1	2,0	1,0	$6,1 \cdot 10^{-2}$
	0,0358	0,15	9,5			
	0,0369	0,20	14,3			
0,3	0,0171	0,1	0,7	1,5	1,1	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	0,0234	0,15	1,5			
	0,0246	0,2	1,7			
	0,0300	0,3	3,3			
—	0,0290	0,1	3,2	1,4—1,5	0,9	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	0,0333	0,15	5,7			
	0,0351	0,2	8,6			
	0,0365	0,3	13,5			

растворов ($\text{pH}_{\text{равн}}$) (4) с учетом расхода Д2ЭГФК на комплексообразование с ванадием(IV) (5). Рассчитанное значение n (тангенс угла наклона зависимости $\lg \alpha$ от $\lg [(HA)_2]$) (табл. 1) в условиях опытов в среднем равно единице при среднеквадратичном отклонении (S_n) порядка 10^{-2} и не зависит существенно от присутствия сульфита натрия.

Значение m определяли по графикам зависимости $\lg \alpha - \lg [(HA)_2]$ от $\text{pH}_{\text{равн}}$. Из рис. 1 видно, что эти зависимости представляют собой прямые с тангенсом угла наклона $m=2$. Следовательно, при малых концентрациях ванадия(IV) в присутствии сульфита натрия в условиях опытов экстракция ванадия(IV) в основном проходит по уравнению



а уравнение, связывающее коэффициент распределения с константой экстракции, имеет вид

$$\lg \alpha = \lg K + 2\text{pH} + \lg [(HA)_2]. \quad (\text{6})$$

Значения K , вычисленные по уравнению (6), приведены в табл. 2. Доверительная вероятность значений K , вычисленная с использованием коэффициентов Стьюдента, была не менее 0,85. Величина K уменьшается в присутствии сульфита, что, очевидно, обусловлено конкурирующим влиянием комплексообразования ванадия(IV) с ионами сульфита в водной фазе.

Присутствие сульфита натрия оказывает влияние на изотермы экстракции ванадия(IV), которые получены путем варьирования соотношения объемов органической и водной фаз (рис. 2). В насыщенной органической фазе соотношение молей Д2ЭГФК (в пересчете на мономер) и ванадия(IV) равно 2:1, что согласуется с рассчитанным значением n (табл. 1).

С повышением $\text{pH}_{\text{равн}}$ степень извлечения ванадия(IV) ($E = \alpha/(\alpha+1)$) значительно растет (рис. 3, а), достигая максимального значения в присутствии сульфита натрия при $\text{pH}_{\text{равн}}$ 2,6, а извлечение

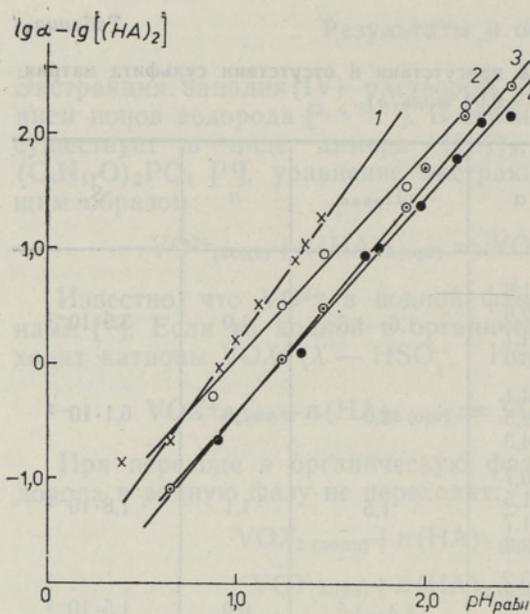


Рис. 1.

Рис. 2. ▶

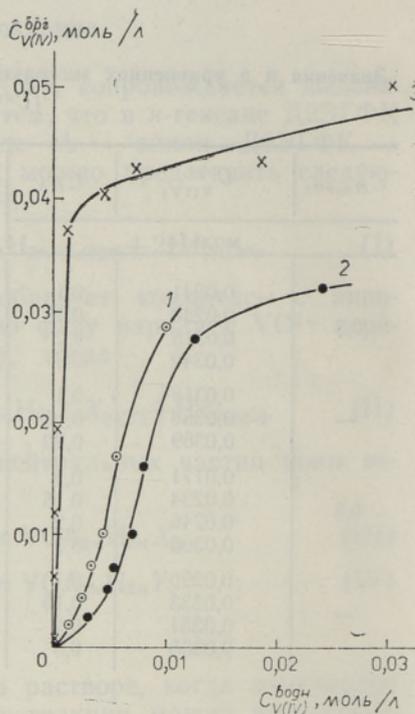


Рис. 1. Зависимость $\lg \alpha - \lg [(HA)_2]$ от $pH_{равн}$. $C_{V(IV)}^{исх} = 0,04$ моль/л; $C_{HA} = 0,1$ моль/л.

1 — без сульфита натрия, $m = 2,2 \pm 0,1$; 2 — $C_{Na_2SO_3} = 0,1$ моль/л, $m = 1,9 \pm 0,1$; 3 — $C_{Na_2SO_3} = 0,3$ моль/л, $m = 2,0 \pm 0,1$; 4 — $C_{Na_2SO_3} = 0,5$ моль/л, $m = 1,9 \pm 0,1$.

Рис. 2. Изотермы экстракции ванадия(IV) раствором Д2ЭГФК в *n*-гексане. $C_{HA} = 0,1$ моль/л. 1 — без сульфита натрия, $pH_{равн} = 1,4-1,5$; 2 — $C_{Na_2SO_3} = 0,3$ моль/л, $pH_{равн} = 1,5-1,7$; 3 — $C_{Na_2SO_3} = 0,3$ моль/л, $pH_{равн} = 2,3-2,6$.

сульфит-иона в органическую фазу уменьшается. Небольшое увеличение экстракции сульфита в присутствии ванадия(IV), по-видимому, обусловлено экстракцией последнего в виде комплекса с сульфитом. Возможно также, что экстрагируемая органической фазой H_2SO_3 (или SO_2) частично ассоциируется с VOA_2 , за счет чего несколько смещается равновесие ее экстракции.

Из рис. 3, б видно, что ванадий(IV) экстрагируется с высокой степенью извлечения при $pH_{исх}$ 2—3,5. При концентрации сульфита нат-

Таблица 2

Константы экстракции ванадия(IV) из сернокислых растворов раствором Д2ЭГФК в *n*-гексане

($C_{V(IV)}^{исх} = 0,04$ моль/л; $C_{HA} = 0,1$ моль/л)

$C_{Na_2SO_3}$, моль/л	$C_{SO_4^{2-}}$, г-ион/л	$pH_{исх}$	$pH_{равн}$	K
0,3	0,17	3,10	2,30	$0,028 \pm 0,006$
0,3	0,24	1,74	1,50	$0,031 \pm 0,004$
—	0,04	2,91	1,40	$0,07 \pm 0,01$

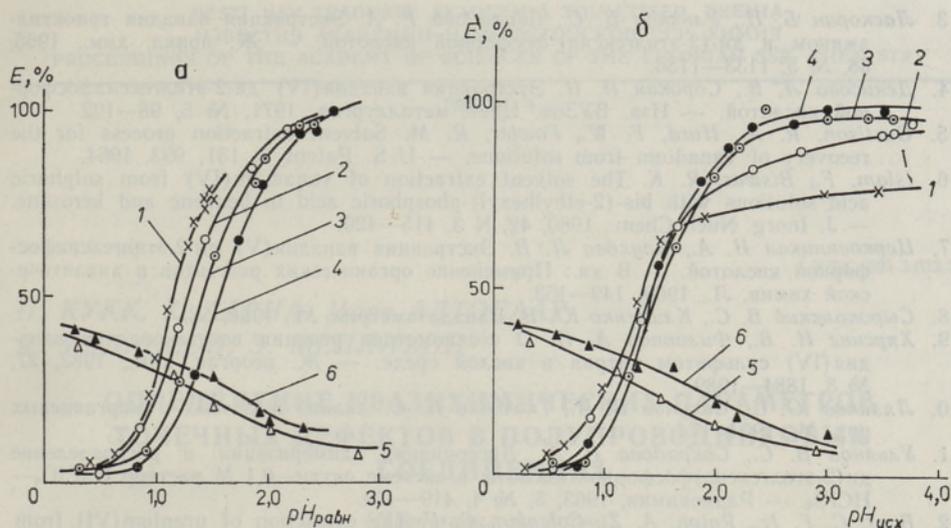


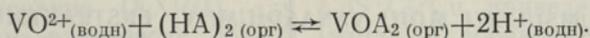
Рис. 3. Зависимость степени извлечения ванадия(IV) ($C_{V(IV)}^{исх} = 0,04$ моль/л) и сульфита ($C_{Na_2SO_3} = 0,3$ моль/л) раствором Д2ЭГФК ($C_{НА} = 0,1$ моль/л) в *n*-гексанае от $pH_{равн}$ (а) и $pH_{исх}$ (б). $C_{Na_2SO_3} = 0$ (1), 0,1 (2), 0,3 (3) и 0,5 моль/л (4); $C_{V(IV)}^{исх} = 0$ (5) и 0,04 моль/л (6).

рия 0,3 и 0,5 моль/л степень извлечения ванадия(IV) за одну ступень экстракции при $pH_{исх} = 3,0$ и $V_{орг}:V_{водн} = 1:1$ достигает 96,0 и 98,5% соответственно.

Известно, что ванадий(IV) окисляется на воздухе при $pH_{исх} > 2$ [17]. Поэтому для проведения экстракции в вышеуказанных условиях необходимо создать инертную или восстановительную среду. Добавление сульфита натрия к раствору ванадия(IV) предотвращает его окисление на воздухе, повышает $pH_{равн}$ раствора, что способствует извлечению ванадия.

Выводы

1. Экстракция ванадия(IV) раствором Д2ЭГФК в *n*-гексанае из сернокислых растворов в присутствии сульфита натрия в основном описывается уравнением



Константа экстракции ванадия(IV) уменьшается в присутствии сульфита натрия, что объясняется комплексообразованием ванадия(IV) с сульфит-ионами в водной фазе.

2. Добавка сульфита натрия к раствору ванадия(IV) способствует экстракции последнего за счет повышения pH водной фазы и предотвращает окисление ванадия(IV).

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Ю. В., Ефимова З. И., Скороваров Д. И., Родин С. С., Иванов Г. Ф., Исаков Ю. Г. Комплексное использование уранового и урансодержащего сырья. — Атом. техн. за рубежом, 1976, № 1, 14—27.
- Палвадере Р., Клэмейер Т. Выщелачиваемость некоторых тяжелых металлов из аргиллитов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, 243—248.

3. Ласкорин Б. Н., Ульянов В. С., Свиридова Р. А. Экстракция ванадия триоктил-амином и ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой. — Ж. прикл. хим., 1965, 38, № 5, 1133—1136.
4. Денисова Л. В., Сорокин И. П. Экстракция ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. — Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия, 1971, № 5, 98—102.
5. Gustison, R. A., Hurd, F. W., Fowler, R. M. Solvent extraction process for the recovery of vanadium from solutions. — U. S. Patent 3, 131, 993, 1964.
6. Islam, F., Biswas, R. K. The solvent extraction of vanadium(IV) from sulphuric acid solutions with bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in benzene and kerosene. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, N 3, 415—420.
7. Церковницкая И. А., Каухова Л. В. Экстракция ванадия(V) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. — В кн.: Применение органических реагентов в аналитической химии. Л., 1969, 149—153.
8. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванадатометрия. М., 1950, 58.
9. Хярсинг И. В., Филиппов А. П. О стехиометрии реакции восстановления ванадия(IV) сульфитом натрия в кислой среде. — Ж. неорган. хим., 1982, 27, № 8, 1884—1889.
10. Ляликов Ю. С., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. М., 1954, 174.
11. Ульянов В. С., Свиридова Р. А. Диссоциация, димеризация и распределение ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в системе октан—0,1 М раствор NaClO_4 — HClO_4 . — Радиохимия, 1963, 5, № 4, 419—424.
12. Baes, C. F. Jr., Ralph, A. Z., Coleman, C. F. The extraction of uranium(VI) from acid perchlorate solutions by di-(2-ethyl-hexyl)-phosphoric acid in *n*-hexane. — J. Phys. Chem., 1958, 62, N 2, 129—136.
13. Sato, T., Takeda, T. The extraction of vanadium(IV) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, N 10, 3387—3396.
14. Ульянов В. С., Свиридова Р. А. Определение величин констант димеризации, распределения, кислотной диссоциации диалкилфосфорных кислот и констант ассоциации с трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом в различных растворителях. — Радиохимия, 1970, 12, № 1, 47—64.
15. Ивакин А. А., Воронова Э. М. Спектрофотометрическое исследование сернокислых комплексов ванадия(IV). — Ж. неорган. хим., 1973, 18, № 7, 1809—1812.
16. Козлов В. А., Кунаев А. М., Батракова Л. Х. Исследование механизма экстракции ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. — Комплексное использование минерального сырья (Алма-Ата), 1980, № 12, 19—23.
17. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М., 1969, 726.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/II 1984

Институт физической химии
Академии наук Украинской ССР

Irina HÄRSING, N. TIMOFEJEVA, A. FILIPPOV

NAATRIUMSULFITI MÕJU VANAADIUM(IV) EKSTRAKTSIOONILE DI-2-ETÜLHEKSÜÜLFOSFORHAPPEGA VÄÄVELHAPPELISTEST LAHUSTEST

Vanaadium(IV) ekstraheerub di-2-etüülheksüülfosforhappega *n*-heksaanis väävelhappelistest lahustest naatriumsulfiti manulusel kõrge ekstraktsioonistmega lähtelahuste pH 2—3,5 juures. On tuletatud vanaadium(IV) ekstraktsiooni võrrand.

Irina HÄRSING, N. TIMOFEYEVA, A. FILIPPOV

THE INFLUENCE OF SODIUM SULPHITE ON THE EXTRACTION OF VANADIUM(IV) WITH DI-(2-ETHYLHEXYL)-PHOSPHORIC ACID FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS

Vanadium(IV) was extracted with a solution of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in *n*-hexane from sulphuric acid solutions in the presence of sodium sulphite (pH 2.0—3.5) with a high distribution coefficient. The extraction equation has been deduced.