

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕРИЯ (IV) ТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

О. Ф. Стоянова, И. В. Шкутина, В. Ф. Селеменев, Х. С. Шихалиев, А. Ю. Потапов

ФГБОУ «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Поступила в редакцию 21.11.12 г.

Аннотация. Предложено использовать в качестве экстрагента для выделения ионов церия (IV) из сульфатных растворов 2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло-[1,5- α]хиназолин-6(7H)-он. Исследована зависимость степени извлечения ионов Ce (IV) от концентрации серной кислоты, времени контакта фаз, соотношения водной и органической фаз, концентрации экстрагента. Установлено, что при использовании триазолохиназолина степень экстракции церия (IV) достигает 70,35 %.

Ключевые слова: триазолохиназолин, экстракция, экстрагент, степень извлечения

Abstract. It was proposed to use 2-methyl-8,9dihydro[1,2,4] triazolo[1,5- α]quinazolin -6(7H)-one as an extragent for cerium (IV) ions isolation from sulphate solutions. The dependence of extraction degree of cerium (IV) ions on the concentration of sulphuric acid, on the time of phase contact, on the correlation of water and organic phases, on the extragent concentration was investigated. It was determined that on using triazoloquinazolin, the degree of cerium (IV) extraction reaches 70,35%.

Keywords: triazoloquinazolin, extraction, extragent, degree of extraction

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интерес к выделению церия из измельченных руд постоянно растет. Это связано с увеличением спроса на цериевые полирующая пасты, легированием конструкционных сталей церием, производством чрезвычайно стойких огнеупорных материалов и специальных сортов стекла для оборонной промышленности. В химической и нефтяной промышленности диоксид церия используют как катализатор. Церийсодержащие оксидные системы востребованы в таких экологически важных процессах, как нейтрализация и окисление органических примесей промышленных выбросов сточных вод [1,2].

Основная сложность при получении церия заключается в трудности его отделения от других редкоземельных металлов, присутствующих в руде. В качестве экстрагентов для выделения церия используются диэтиловый эфир, этилацетат, бутилацетат, нитрометан, ароматические кетоны, теноилтрифторацетон, N-нитрозофенилгидроксиламин, алкиламины, нафтеновые кислоты [3-5]. В промышленности наибольшее применение

находят фосфорорганические соединения, в частности трибутилфосфат. Однако экстракцию в данном случае приходится проводить в несколько стадий с использованием дорогостоящего экстракционного реагента [6].

Поэтому актуальным является поиск новых экстракционных систем для разработки экспрессных, доступных и экологичных методов концентрирования церия (IV) из отходов, руд, растворов сложного солевого состава.

Целью настоящей работы является исследование возможности экстракции ионов Ce (IV) из сульфатных растворов с помощью триазолохиназолина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагента использовали 2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5- α]хиназолин-6(7H)-он. Способ получения состоял в следующем. К 1,44 г диметилацетата прибавили 1,4 г димедона, нагревали при 60°C до полного растворения последнего, далее добавляли 0,84 г аминотриазола и кипятили 30 мин. После охлаждения застывшую реакционную массу разбавляли пропан-2-олом. Осадок отфильтровали, перекристаллизовали

из ДМФА. Трехкомпонентный метод синтеза 2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5- α]хиназолин-6(7H)-она не предусматривает процесс выделения и очистки промежуточных веществ и позволяет получить данное соединение в одну стадию с 75%-м выходом [7].

Исходные растворы, содержащие 6 мг/мл церия (IV), моделировали по концентрации гидрометаллургические растворы. Опыты проводились при различных значениях концентрации H_2SO_4 (0,50 М, 1,00 М, 2,00 М), время контакта фаз составляло от 1 до 30 минут (интервал 5 минут), соотношение органической и водной фаз варьировалось от 2/1 до 1/4, концентрация экстрагента – от 0,01% до 0,40%.

Содержание церия (IV) в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda=310$ нм, в качестве растворителя использовался 0,50 М раствор H_2SO_4 . Стандартное отклонение полученных результатов экстракционных опытов не превышало 0,01.

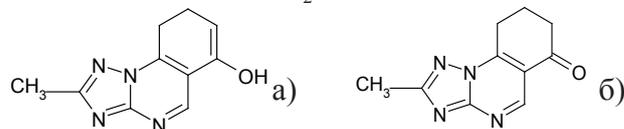
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К одному из основных факторов, оказывающих влияние на экстракцию, относится прежде всего природа экстрагента. Выявлено, что хорошей экстракционной способностью обладают азотсодержащие гетероциклические соединения. Эффективность действия которых связана прежде всего с их высокой, иногда уникальной избирательностью. Разнообразие этих соединений позволяет варьировать их свойства и создавать специфические реагенты [8].

2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло

[1,5- α]хиназолин-6(7H)-он при разных значениях pH среды может существовать в двух ионных формах. С помощью компьютер-

ной программы ACD/ChemSketch Freeware, version 4.01/11 Mag1999 были рассчитаны рК донорных групп. Так, при pH 3–5 преобладает енольная форма, рК₁ 4,98 (а), а при pH 6–9 – кетонная форма, рК₂ 7,01 (б).



Поскольку экстракцию церия (IV) осуществляли из сульфатных растворов, первоначально были проведены исследования по влиянию концентрации H_2SO_4 на степень извлечения ионов Се (IV) с помощью 2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5- α]хиназолин-6(7H)-она (табл. 1).

В данных опытах использовались равные объемы водной и органической фаз, время экстракции составляло 15 минут. Наибольшая степень экстракции наблюдалась при применении 0,50 М раствора серной кислоты и составляла 55,76%. Однако, при дальнейшем повышении концентрации H_2SO_4 степень извлечения понижалась. Вероятно, это связано с изменением комплексобразующих свойств экстрагента. Избыточные сульфат-ионы препятствовали взаимодействию ионов церия с триазолохиназолином через атом азота в третьем положении, который проявляет себя лучше в качестве атомного донора благодаря меньшему стерическому сопротивлению, чем кислородные атомы.

Для изучения влияния времени контакта фаз на процесс экстракции равные объемы рабочего сульфатного раствора (0,50 М) и 0,01%-ые растворы триазолохиназолина в метилхлориде встряхивали в течение разных промежутков времени от 1 до 30 минут. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1.

Влияние концентрации H_2SO_4 на степень извлечения ионов Се (IV)

Исходная концентрация церия в растворе, С, мг/мл	Концентрация H_2SO_4 , М	Концентрация церия в водной фазе после экстракции, С, мг/мл	Степень экстракции, R, %
6,00	2,00	2,98	50,30
6,00	1,00	2,61	55,70
6,00	0,50	2,65	55,76

Таблица 2.

Влияние времени контакта фаз на процесс экстракции

Время контакта фаз, мин.	Концентрация церия в водной фазе после экстракции, С, мг/мл	Степень экстракции, R, %
1	3,37	43,83
5	3,26	45,66
10	3,06	49,00
15	2,66	55,75
20	2,65	55,78
30	2,65	55,76

Было обнаружено, что извлечение Се (IV) происходило в течение нескольких минут. Результат экстракции постепенно возрастал при увеличении времени контакта фаз и достигал постоянной величины 55,7% после 15 минут экстрагирования.

Далее было рассмотрено соотношение органическая фаза – водная фаза в пределах от 2/1 до 1/4 частей (табл.3).

Таблица 3.

Влияние соотношения органической и водной фаз на результат экстракции

Соотношение органической и водной фаз	Концентрация церия в водной фазе после экстракции, С, мг/мл	Степень экстракции, R, %
2/1	4,14	47,3
1/1	3,02	50,5
1/2	2,48	41,5
1/3	2,07	38,7
1/4	1,90	35,0

При контакте равных объемов органического и водного растворов в течение 15 минут степень экстракции ионов Се (IV) составляла 50,53%. Увеличение водного объема по сравнению с органическим понижало степень извлечения ионов Се (IV), что, вероятно, происходило из-за конкуренции молекул воды с молекулами 2–метил–8,9–дигидро[1,2,4] триазоло[1,5– α]хиназолин–6(7H)–она, выступающих в качестве лигандов во внутренней сфере образующегося комплекса.

В следующей серии опытов варьировали концентрацию органического растворителя в

метилхлориде от 0,01 до 0,40%, в то время как другие условия экстракции были постоянными (0,50 М раствор, соотношение водной и органической фаз 1/1, время встряхивания 15 минут). Из полученных данных следует, что с возрастанием концентрации экстрагента степень выделения металла увеличивалась. Выход 70,35% Се (IV) был получен при использовании 0,32%-го экстрагента в метилхлориде (табл. 4).

Таблица 4.

Влияние концентрации растворителя на процесс экстракции

Концентрация экстрагента, С, %	Концентрация церия в водной фазе после экстракции, С, мг/мл	Степень экстракции, R, %
0,01	3,02	49,72
0,03	2,98	50,33
0,06	2,87	52,25
0,09	2,75	54,15
0,12	2,65	55,84
0,16	2,56	57,42
0,20	2,47	58,91
0,24	2,23	62,86
0,28	1,96	67,33
0,32	1,78	70,35
0,40	1,79	70,30

При дальнейшей увеличении концентрации степень экстракции понижалась. Высокая степень извлечения церия (IV) связана, вероятно, с образованием циклических комплексов между ионом металла и енольной группой, и атомом азота в третьем положении, способным образовывать донорно-акцепторную связь.

Таким образом, в ходе работы экспериментально подтверждена принципиальная возможность использования в качестве экстракционного реагента 2–метил–8,9–дигидро[1,2,4]триазоло[1,5– α]хиназолин–6(7H)–она.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия выделения церия (IV) из сульфатных растворов с помощью триазолохиназолина: 0,50 М раствор H_2SO_4 , время экстракции – 15 минут, равное соотношение водной и органической фаз, концентрация экстрагента в метилхлориде – 0,32%
2. Степень извлечения церия (IV) 2-метил-8,9-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5- α]хиназолин-6(7H)-оном составляет 70,35%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цегельник Э. Элемент с неба. Церий / Э. Цегельник // Атомная стратегия, 2006. — Т.21, №3. — С. 19-21.
2. Редкоземельные элементы. Технология и применение : пер. с англ. / под ред. Ф. М. Виллами. — М. : Металлургия, 1985. — 375 с.
3. Пилипенко А.Т. Органические реагенты в неорганическом анализе / А.Т. Пилипенко, Л.А. Пилипенко, А.И. Зубенко. — Киев : Нау-

кова Думка, 1994. — 336 с.

4. Девяткин П.М. Экстракция церия нафтеновыми кислотами / П.М. Девяткин // Вестник МГТУ, 2007. — Т.10, №4. — С. 617-620.
5. Пат. 2070595 РФ (1996), С22В59/00, С22В3/26. Способ извлечения церия. — 4 с.
6. Скорик Н.А. Об экстракции четырехвалентного церия из азотнокислых растворов трибутилфосфатом / Н.А. Скорик, А.Г. Сакович, И.В. Котлярова // Журн. неорг. химии, 1980. — Т.25, №10. — С. 2775-2778.
7. Синтез 8,8-R, R – 8,9 -дигидро[1,2,4]триазоло[1,5- α]хиназолин-6(7H)-онон / Х.С. Шихалиев [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая, 2005. — №12. — С. 2805-2806.
8. Separation of rare earth elements from sulfate leach liquor by heterocyclic nitrogen compound / Ghada M Mahmoud [et al.] // Journal of rare earths, 2008. — Vol. 26, №4. — P. 544-551.

Стоянова Ольга Федоровна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: irn55@mail.ru

Stoyanova Olga F. – Assistant Professor, Candidate of Chemistry, Department of Analytic chemistry, Voronezh State University ; e-mail: irn55@mail.ru

Шкутина Ирина Викторовна – к.б.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: irn55@mail.ru

Shkutina Irina V. – Assistant Professor, Candidate of Biology, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University

Селеменев Владимир Федорович – Заслуженный деятель науки РФ, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: common@chem.vsu.ru

Selemenev Vladimir F. – Professor, Doctor of Chemistry, Head of the Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: common@chem.vsu.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Shikhaliev Khidmet S. – Professor, Doctor of Chemistry, Head of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Потапов Андрей Юрьевич – к.х.н., ст. научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Potapov Andrey Y. – Research Assistant, Candidate of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru