

На правах рукописи

Катаев Алексей Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТРЕТ-КАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ VERSATIC**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов ФГБУН Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки РФ  
**Радусhev Александр Васильевич**

Официальные оппоненты: **Дёгтев Михаил Иванович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет», заведующий кафедрой  
аналитической химии

**Первова Инна Геннадьевна,**  
доктор химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный  
лесотехнический университет»,  
заведующий кафедрой физико-химической  
технологии защиты биосферы

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии и технологии  
редких элементов и минерального сырья  
Кольского научного центра Российской  
академии наук, г. Апатиты.

Защита состоится 20 октября 2016 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=259669>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

### **Актуальность и степень разработанности темы**

Рост промышленного производства на предприятиях горно-металлургического комплекса Уральского региона с каждым годом обостряет проблему создания и освоения новых технологий переработки бедных и труднообогатимых руд, а также громадных объемов накопившихся техногенных отходов, оказывающих существенную антропогенную нагрузку на окружающую среду. Одним из перспективных направлений для решения этих задач является гидрометаллургия с использованием методов жидкостной экстракции, позволяющая вовлекать в переработку некондиционные руды, отвалы и улучшать экологическую обстановку. Прогресс в этой области в значительной степени связан с разработкой новых высокоэффективных экстракционных реагентов, ассортимент которых в настоящий момент недостаточен для решения задач, стоящих перед промышленностью.

Цикл работ по изучению ряда органических производных гидразина (гидразиды, диацилгидразины, диалкилгидразиды), выполненный в 1985-2010 гг. в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии УрО РАН, показал, что данные соединения проявляют комплекс ценных свойств как селективные собиратели сульфидов цветных металлов (Cu, Zn, Ni, Mo) из труднообогатимых руд. Гидразиды, благодаря наличию в их структуре функциональной группы  $C(O)NHN$ , селективны к ионам меди и других цветных металлов за счет образования с ними прочных комплексных соединений. Гидразиды алифатических и алициклических кислот предложены для концентрирования и разделения цветных металлов ионной флотацией; для жидкостной экстракции меди и никеля в присутствии других металлов. Однако, недостатком упомянутых соединений как экстрагентов, несмотря на их высокую селективность, является ограниченная растворимость в углеводородных растворителях, склонность к гидролизу и относительно невысокая емкость органической фазы по металлам.

Одним из вариантов улучшения свойств экстрагентов класса гидразидов является использование для их синтеза трет-карбоновых кислот, имеющих

разветвленный радикал в  $\alpha$ -положении к функциональной группе. Разветвленные кислоты в сравнении с н-алифатическими и алициклическими обладают рядом преимуществ: хорошо растворимы в углеводородных растворителях, являются жидкими при обычной температуре, химически устойчивы. Можно было ожидать, что этими же преимуществами будут обладать и производные трет-карбоновых кислот, информации о методах получения, физико-химических, экстракционных и комплексообразующих свойствах которых в литературе не найдено.

Таким образом, получение реагентов с гидразидной группой атомов  $C(O)NHN$  на основе третичных  $\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот, исследование их физико-химических и комплексообразующих свойств, определяющих их пригодность как экстрагентов, а также условий селективного извлечения цветных металлов является актуальной задачей и имеет как теоретическое, так и практическое значение.

### **Цель работы**

Установление влияния разветвления алкильных радикалов трет-карбоновых кислот Versatic на изменение физико-химических, экстракционных и комплексообразующих свойств их производных по сравнению с аналогами на основе кислот нормального строения, а также определение возможности применения данных производных в качестве реагентов в процессах гидрометаллургии.

### **Задачи исследования:**

1. Изучить физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, химическая устойчивость, распределение между фазами) исходных трет-карбоновых кислот Versatic, их гидразидных и амидных производных, что необходимо для оценки их как лигандов и возможности практического применения в гидрометаллургических процессах.

2. Установить оптимальные условия экстракции и комплексообразования функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic с ионами цветных металлов (Ni, Cu).

3. Определить условия селективной экстракции ионов цветных металлов из модельных растворов сернокислотного выщелачивания с наилучшим по свойствам экстрагентом и установить основные технологические показатели процесса.

### **Научная новизна**

Установлены физико-химические свойства девяти фракций кислот, выделенных из Versatic 1019 с средним числом атомов углерода от 10 до 19. Определены значения констант ионизации, растворимости в воде и коэффициентов распределения между водной и органической фазами. Установлено, что, несмотря на рост молекулярной массы, растворимость в воде кислот высших фракций остается довольно высокой, что может быть связано с наличием в них гидроксилсодержащих примесей.

Исследованы физико-химические свойства шести новых производных кислоты Versatic 10: гидразида, N'N'-диметилгидразида, 1,2-диацилгидразина, амида, диэтиламида и дибутиламида. Определены их растворимость, кислотно-основные свойства, коэффициенты межфазного распределения, химическая устойчивость. Показано, что замена неразветвленного кислотного радикала на радикал третичной кислоты приводит к увеличению растворимости соединений в углеводородных растворителях и повышает их устойчивость к гидролизу и окислению.

Изучены гетерофазные равновесия реагентов с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II). Показано, что гидразид и N'N'-диметилгидразид селективны к Cu(II) и Ni(II), а 1,2-диацилгидразин к Cu(II). Установлено, что гидразид извлекает ионы Cu(II) и Ni(II) из растворов с  $pH > 2$  по координационному механизму в виде катионных хелатных комплексов состава  $[M(ГД)_3]SO_4$ . N'N'-диметилгидразид и 1,2-диацилгидразин извлекают ионы Cu(II) из растворов с  $pH > 4-5$  по катионообменному механизму в виде электронейтральных внутрикомплексных соединений состава  $[Cu(II)]:[Реагент] = 1:2$ . Предложены схемы извлечения ионов металлов этими реагентами, рассчитаны константы экстракции.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы заключается в

расширении представлений о взаимосвязи строения органических лигандов с функционально-активной гидразидной группой атомов и их физико-химическими и комплексообразующими свойствами по отношению к ионам металлов, а также поведением в гетерогенных процессах выделения и разделения элементов.

### **Практическая ценность работы**

Показано, что 1,2-диацилгидразин на основе кислоты Versatic 10 может быть использован для глубокой очистки сточных вод от ионов цветных металлов. Амиды кислоты Versatic 10 могут найти применение как реагенты для флотации руд и минералов.

Разработан оптимальный способ предподготовки кубового остатка производства неодекановой кислоты (Versatic 1019) с получением целевой фракции трет-карбоновых кислот  $C_{15}$ - $C_{19}$ , на основе которой получен гидразид, показавший эффективность при экстракции Ni и Co в присутствии других металлов и обладающий преимуществами по сравнению с известным аналогом – импортным экстрагентом Цианекс 301. Предложена принципиальная схема прямой экстракции Ni и Co из реального раствора сернокислого выщелачивания окисленной никелевой руды.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-03-00162, 13-03-00025) и ОХМН РАН (программы № 12-Т-3-1006, 15-6-3-23).

**Методология и методы** диссертационной работы основывались на работах отечественных и зарубежных специалистов в области исследования органических комплексообразующих реагентов для процессов концентрирования и разделения ионов металлов в гидрометаллургии. Использованный в работе комплекс современного оборудования позволил реализовать методическое и приборное обеспечение научно-исследовательской работы с высокой **степенью достоверности** полученных результатов.

### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Оптимальный способ предподготовки трет-карбоновых кислот

Versatic 1019 для расширения сферы их применения с выделением фракции кислот  $C_{15}$ - $C_{19}$ .

2. Результаты изучения физико-химических свойств производных кислоты Versatic 10, определяющие их пригодность в качестве экстрагентов.

3. Закономерности экстракции ионов цветных металлов с функционализированными трет-карбоновыми кислотами Versatic.

4. Результаты исследования комплексообразования цветных металлов с исследуемыми реагентами.

5. Условия использования гидразида трет-карбоновых кислот фракции  $C_{15}$ - $C_{19}$  для прямой экстракции Ni и Co из растворов сульфатного выщелачивания окисленной никелевой руды.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на III и IV международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2012, 2014), VII всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2013» (Санкт-Петербург, 2013), междисциплинарной молодежной конференции «III Информационная школа молодого ученого» (Екатеринбург, 2013), межрегиональной научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2014).

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном проведении исследований, в научно-теоретическом обосновании, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и подготовке научных публикаций.

**Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Материалы диссертации изложены на 141 странице машинописного текста, включают 43 рисунка, 32 таблицы и библиографический список из 118 источников. Основное содержание диссертационной работы представлено в 17 публикациях, из них 6 – в изданиях из списка ВАК.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д. т. н., профессору Радушеву А. В. за постановку задач и постоянное внимание к работе, а также коллективу лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН за поддержку и помощь при проведении экспериментов и написании диссертации.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи диссертационного исследования, показана практическая значимость и научная новизна, а также указана информация об апробации работы и структуре диссертации.

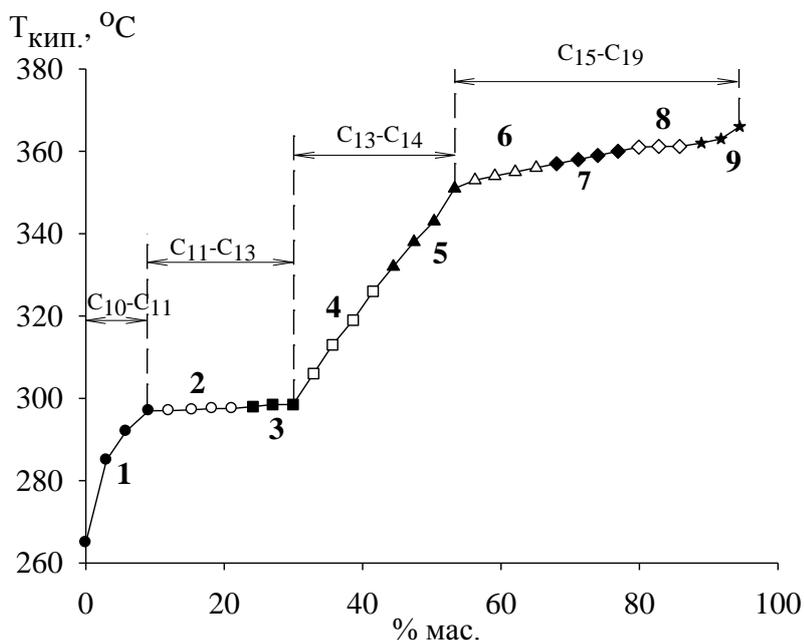
**В первой главе,** посвященной обзору литературы, изложены данные об основных физико-химических свойствах, способах получения и областях применения трет-карбоновых кислот и их производных, а также обоснован выбор направления исследований. Показано, что сочетание разветвленных алкильных радикалов и третичного углеродного атома придает кислотам и производным на их основе уникальные свойства, в частности повышенную химическую и термическую устойчивость, благодаря чему данные соединения нашли широкое применение в различных областях промышленности. Интерес представляет использование нативных трет-карбоновых кислот в качестве экстракционного реагента в гидрометаллургии для извлечения катионов некоторых цветных металлов. Из обзора следует, что описанные в литературе гидрометаллургические методы переработки руд цветных металлов и используемые в них реагенты, в том числе и трет-карбоновые кислоты, имеют ряд недостатков и не обеспечивают решения всех существующих на сегодняшний день проблем данной отрасли. Этот факт стимулирует поиск и разработку новых высокоэффективных реагентов, обладающих преимуществами по сравнению с существующими аналогами. Ими могут стать функционализированные производные гидразина на основе трет-карбоновых кислот, не описанные в литературе.

**Во второй главе** указаны сведения об исходных реактивах, приборах и

методиках исследования, использованных в работе. Объектами исследования служили производные неодакановой кислоты, содержащей 10 углеродных атомов и выпускающейся под торговой маркой «Versatic 10»: ее гидразид (ГД), N',N'-диметилгидразид (ДМГ), 1,2-диацилгидразин (ДАГ), незамещенный амид (АМД), N',N'-диэтиламид (ДЭА), N',N'-дибутиламид (ДБА), а также незамещенный гидразид кислот Versatic фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> (ГД 1519).

**В третьей главе** рассмотрены различные способы подготовки кубового остатка производства неодакановой кислоты – Versatic 1019. Помимо трет-карбоновых кислот с числом углеродных атомов от 10 до 19, Versatic 1019 содержит неидентифицированные примеси (до 20% мас.), что затрудняет использование данного продукта в качестве экстрагента или как исходного реагента для последующей функционализации. Подобран оптимальный способ выделения очищенной от примесей фракции трет-карбоновых кислот (предпочтительно C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>) из кубового остатка Versatic 1019 для последующего получения гидразида на ее основе.

В качестве первого способа выделения целевых компонентов из Versatic 1019 использована глубокая вакуум-ректификация на установке для перегонки сырой нефти Automaxx 9400 (B/R Instruments, США). Данным способом было выделено 9 фракций (рис. 1), состав и выход которых указан в таблице 1.



**Рис. 1.** Кривая равновесия жидкость – пар при вакуум-ректификации Versatic 1019. Число теоретических тарелок = 20, флегмовое число 3, давление 1 мм рт. ст.,  $T_{кип.}$  приведена к атмосферному давлению.

**Таблица 1.** Выход и состав объединенных фракций при вакуум-ректификации Versatic 1019. Число теоретических тарелок = 20, флегмовое число = 3,  $P = 1$  мм рт. ст.

Фракции, в составе объединенной	Среднее число атомов «С <sub>n</sub> » в кислотах фракций	Выход, % мас.
1	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	10
2, 3	C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	20
4, 5	C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	23
6, 7, 8, 9	C <sub>15</sub> -C <sub>19</sub>	42
Кубовый остаток	Нет данных	~5

Хроматографический анализ полученных фракций показал, что даже при глубокой разгонке не удастся достигнуть эффективного разделения фракций на отдельные кислоты по количеству атомов углерода – они представляют собой смеси с довольно широким разбросом молекулярных масс. Однако вакуум-ректификацией возможно отделение кислот фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> (выход 42%) от низкомолекулярных.

Исследованы некоторые физико-химические свойства полученных фракций кислот. Определенные значения констант диссоциации ( $pK_a = 7,4-7,6$ ) свидетельствуют о более слабых кислотных свойствах трет-карбоновых кислот в сравнении с н-алифатическими ( $pK_a \sim 5$ ).

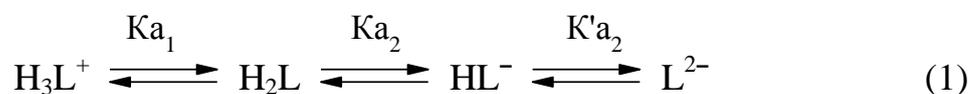
Неожиданные результаты получены при определении значений растворимостей в воде, а также коэффициентов распределения фракций кислот C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> (№ 6-9, таблица 1) в системе вода-гексан. Значения уноса и растворимости этих кислот оказались значительно выше, чем у низкомолекулярных фракций C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> и неодекановой кислоты, что подтверждает наличие в высокомолекулярных фракциях примесей с дополнительными гидрофильными группами.

Таким образом, вакуум-ректификацией удастся разделить смесь кислот на фракции, однако этот метод технологически сложен, энергозатратен, а полученные продукты содержат до 15-20% примесей, заметно растворимых в воде, что препятствует их дальнейшей функционализации.

Приемлемый вариант предподготовки Versatic 1019 – полное щелочное омыление кислот и эфиров NaOH, с последующим выделением кислот 6 моль/л раствором HCl и многократной промывкой водой в присутствии гексана в соотношении (1:1) к трет-карбоновым кислотам. В результате с выходом 70% получают продукт, хроматограмма которого была идентична фракциям 8-9 (таблица 1) вакуум-разгонки, при этом кислоты C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> в нем составляют около 86%. За четыре промывки водой гексанового раствора полученного продукта потери составляли в сумме 6% от исходного количества. Это значительно меньше, чем у кислот аналогичной фракции, полученной вакуум-ректификацией. Недостатком данного метода предподготовки кислот Versatic 1019 является большой объем промывных вод, а также использование пожароопасного гексана. Вместо гексана далее использовали менее пожароопасный керосин. В этом случае растворитель можно не отгонять, а применить для дальнейшего синтеза керосиновые растворы кислот фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>. По данному способу на базе ФГУП РНЦ «Прикладная химия» наработана опытная партия (~18 кг) раствора трет-карбоновых кислот C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> в керосине, использованная для синтеза гидразида (ГД 1519) на их основе.

**Четвертая глава** посвящена исследованию физико-химических свойств, условий экстракции и комплексообразования с цветными металлами 1,2-диацилгидразида кислоты Versatic 10 (ДАГ), формулы R'C(O)NHNHC(O)R' (H<sub>2</sub>L), где R' = tert-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

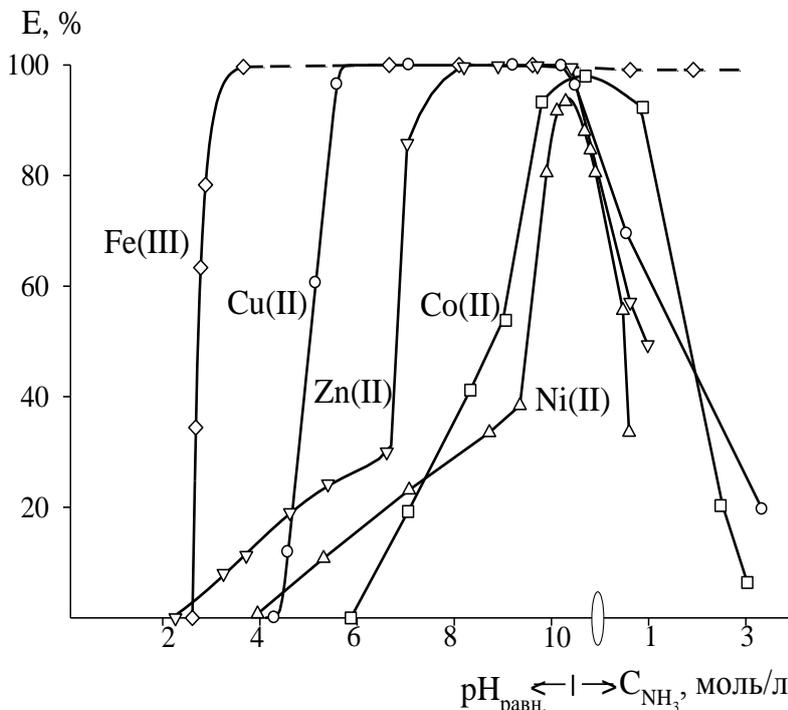
ДАГ в сравнении с ранее полученными аналогами на основе n-карбоновых кислот малорастворим в воде, кислоте, щелочи и аммиаке, но хорошо совместим с углеводородными растворителями. Реагент проявляет себя как слабая двухосновная кислота, характеризующаяся константами кислотной диссоциации K<sub>a2</sub> и K'<sub>a2</sub>; в сильно кислых средах способен к протонизации (ур. 1).



Установленные значения констант для ДАГ:  $pK_{a_1} = (-1,22 \pm 0,02)$ ,  $pK_{a_2} = (12,01 \pm 0,05)$ ,  $pK'_{a_2} = (12,98 \pm 0,10)$  ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ).

Значения  $\lg D$  в системе вода-керосин для аммиачных и серноокислых сред у ДАГ сопоставимы с распределением промышленных экстракционных реагентов – оксиоксимами ( $\lg D = 3,6-4,0$ ). Наличие в молекулах ДАГ разветвленных алкильных радикалов, как и ожидалось, существенно увеличивает устойчивость полученного соединения к гидролизу и окислению в кислых и щелочных средах.

Исследованы оптимальные условия экстракции ионов  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(III)$  с ДАГ в аммиачных и слабокислых средах (рис.2).



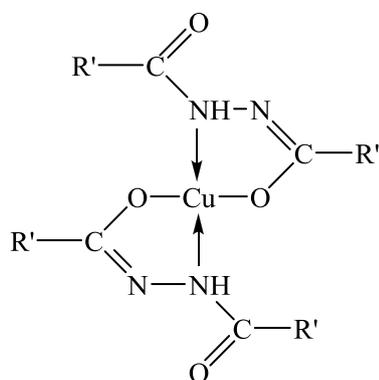
**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения ионов металлов (E %) с ДАГ от значений  $pH_{равн}$  и концентрации  $NH_3$ .  $C_{ДАГ} = 5,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л в керосине;  $V_в : V_о = 5:1$ ;  $C_{M(II, III)} = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л; перемешивание 5 мин, расслаивание 5 мин.

Ионы  $Cu(II)$  извлекаются в виде комплекса с ДАГ в керосин на 96-99 % в области значений  $pH$  5,5-11,0,  $Zn(II)$  – на 98-99 % ( $pH$  8,0-11,0),  $Ni(II)$  – на 90-94 % ( $pH$  10,0-11,0) и  $Co(II)$  – на 94-98% (9,7-11,0). Ионы  $Fe(III)$  экстрагируются в узком интервале значений  $pH$  2,5-3,5. При дальнейшем росте  $pH$  выделяется осадок  $Fe(OH)_3$ , и наблюдается его флотоэкстракция. Для ионов  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  с ДАГ также наблюдается образование третьих фаз при  $pH = 6,5-11,0$ , что связано выделением их гидроксидов, поэтому извлечение этих ионов при высоких значениях  $pH$  достигается в основном за счет флотоэкстракции. С

дальнейшим ростом концентрации аммиака происходит снижение экстрагируемости всех цветных металлов из-за конкурентной реакции образования их аммиакатов. Разветвление и увеличение длины радикала улучшают совместимость с малополярными растворителями и экстракционные свойства 1,2-диацилгидразинов: например, по сравнению с неразветвленным дипентаноилгидразином значение рН экстракции исследуемых катионов с ДАГ смещается в более кислую область

За счет регулирования рН с ДАГ возможно разделение пар элементов Cu-Zn, Cu-Co, Cu-Ni, Zn-Ni (рис 2.) На экстракцию цветных металлов не влияет избыточное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , поэтому ДАГ может быть пригоден для очистки сточных вод от ионов цветных металлов, например меди с помощью флотации или флотоэкстракции.

ДАГ в форме  $\text{HL}^-$  образует с медью(II) экстрагируемый комплекс состава  $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$ , который был выделен из водных растворов. На основании данных элементного анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР-, ИК-спектроскопии структуру комплекса ДАГ-Cu(II) можно представить в виде графической формулы:



Симметричные и несимметричные диацилгидразины с неразветвленными алкильными радикалами, в отличие от ДАГ, участвуют в комплексообразовании с цветными металлами в дважды депротонированной форме  $\text{L}^{2-}$ , при этом из раствора выделяются комплексы преимущественно состава 1:1 полимерного строения.

где  $\text{R}' = \text{tert-C}_9\text{H}_{19}$

Для оценки полноты извлечения Cu(II) пригодны данные по растворимости комплекса. Рассчитано значение ПР образующегося соединения по методу Харковера–Барковского. Получены следующие значения ПР и молярной растворимости (S) для комплекса ДАГ с Cu:

	-lg ПР	S, моль/л
$[\text{Cu}(\text{HL})_2]$	$24,79 \pm 0,12$	$3,58 \cdot 10^{-9}$

Малая величина молярной растворимости (S) осадка комплекса обеспечивает низкое значение остаточной концентрации Cu(II) в растворе, что дает возможность достигать глубокой очистки водных сред от цветных металлов.

Экстракция Cu(II) в аммиачной среде с ДАГ может быть описана уравнением (2).



Исходя из уравнения (2) выражение для расчета константы экстракции  $K_{\text{ex}}$  будет иметь вид (3):

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_2]_{(о)} [\text{NH}_3]^2 [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{(в)} [\text{H}_2\text{L}]_{(о)}^2} \quad (3)$$

С использованием данных, полученных при построении кривой насыщения, рассчитана константа экстракции комплекса  $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$  с ДАГ при pH ~ 10,7;  $K_{\text{ex}} = (0,31 \pm 0,07)$ .

**В пятой главе** приведены результаты исследований физико-химических свойств амида, N',N'-диэтил- и N',N'-дибутиламида кислоты Versatic 10, общей формулы  $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$  (HL), где  $\text{R}' = \text{tert-C}_9\text{H}_{19}$ , R = H (АМД),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (ДЭА),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (ДБА). Изученные соединения имеют умеренную растворимость в водных средах, но хорошо растворяются в углеводородных растворителях. Найденные значения констант ионизации АМД свидетельствует об его амфотерности (ур. 4).



	АМД	ДЭА	ДБА
pKa <sub>1</sub>	1,19±0,04	0,66±0,07	0,23±0,06
pKa <sub>2</sub>	13,89±0,03	-	-

Увеличение длины углеводородных радикалов-заместителей в аминогруппе ведёт к ослаблению основных свойств АМД, что вызвано ростом стерических препятствий. В кислой и щелочной средах унос амидов с водной фазой выше, чем в нейтральной за счет образования более растворимых в водных средах ионизированных форм молекул реагента. Изученные амиды

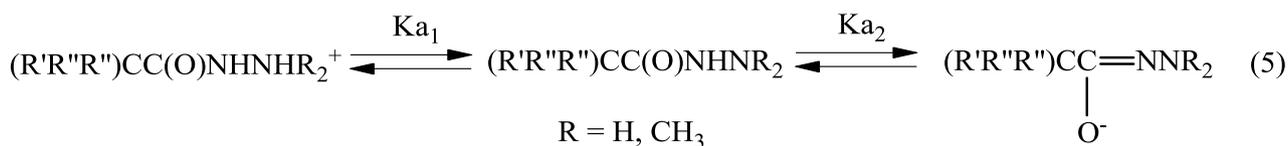
весьма устойчивы к гидролизу и окислению как в кислых, так и в щелочных средах.

Амиды кислот Versatic были исследованы для экстракции ацидокомплексов металлов:  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  из 1-5 моль/л растворов  $\text{HCl}$  и 1-5 моль/л растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Степень экстракции – не более 10%. Амиды кислот Versatic не извлекают хлорокомплексы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  из хлороводородных сред. По всей видимости, третичный алкильный радикал, расположенный в непосредственной близости к карбонильному атому кислорода в амидах, создает стерические затруднения, снижая доступность реакционного центра для координации объемных ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму.

Амиды Versatic 10 оказались непригодными для экстракции металлов, но обладают флотационными свойствами. Они были испытаны в качестве флотореагентов. С АМД поставлены пробные опыты по флотации медно-никелевой руды Кольской ГМК. Реагент АМД в условиях проведения опыта селективности по отношению к никелю не проявил, однако извлекает медь на уровне бутилксантогената калия. Из предварительных опытов следует, что амиды на основе Versatic 10 представляют интерес как реагенты для флотации минералов.

**Шестая глава** посвящена исследованию физико-химических, экстракционных и комплексообразующих свойств гидразида (ГД) и N',N'-диметилгидразида (ДМГ) на основе кислоты Versatic 10 общей формулы  $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{NHN}\text{R}_2$ , где  $\text{R}' = \textit{tert}\text{-C}_9\text{H}_{19}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (ГД),  $\text{CH}_3$  (ДМГ). Растворимость ДМГ и ГД в водных средах оказалась примерно того же порядка, что и у Versatic 10 (~200-300 мг/л). Реагенты весьма устойчивы к гидролизу в кислых и щелочных средах, а также в реакциях окисления и восстановления в интервале потенциалов от -0,8 до +1,4 В.

Исследуемые реагенты амфотерны (ур. 5).

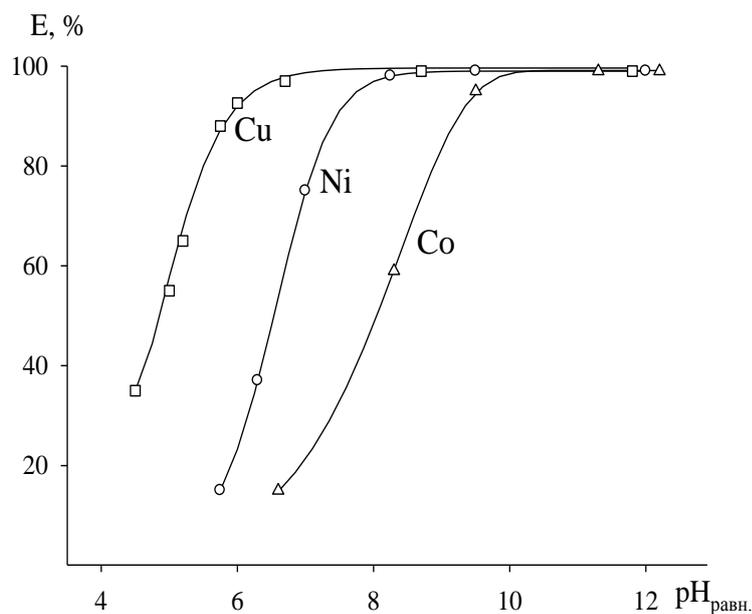


Спектрофотометрически определены значения констант  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  ( $P = 0,95, n = 4$ ).

Реагент	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
ГД	$3,36 \pm 0,06$	$13,71 \pm 0,03$
ДМГ	$3,10 \pm 0,02$	15,04

Значения констант ионизации производных кислот Versatic и их аналогов на основе *n*-алифатических кислот близки. Например, для гидразидов алифатических кислот с радикалами (C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub>)  $pK_{a1} = 3,26-3,36$ , а  $pK_{a2} = 13,86-13,91$ , что мало отличается от значений для ГД.

Изучена экстракция цветных металлов из аммиачно-сульфатных сред с ДМГ (рис. 3) и из сульфатных сред с ГД.



**Рис. 3.** Влияние pH на экстракцию Cu(II), Ni(II) и Co(II) с ДМГ.  $V_o : V_e = 1 : 2$ , Перемешивание 5 мин, расслаивание 15 мин.  $C_{DMG} = 0,2$  моль/л в керосине.  $C_{Cu(II)} = 0,21$  г/л;  $C_{Ni(II)} = 0,66$  г/л;  $C_{Co(II)} = 0,59$  г/л, pH регулировали добавлением  $NH_4OH$ .

Получены следующие значения pH полуэкстракции некоторых ионов металлов (таблица 2).

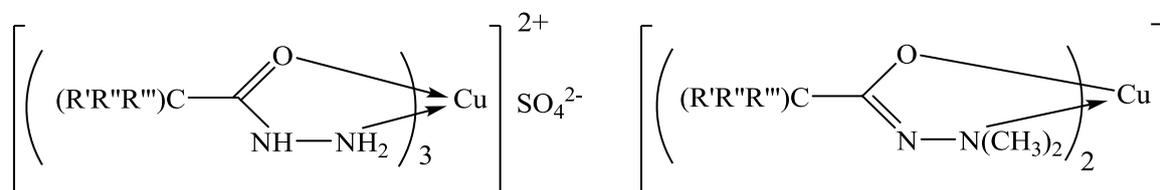
**Таблица 2.** Значения  $pH_{50}$  некоторых катионов металлов с ГД и ДМГ.

Ион металла	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
pH <sub>50</sub> (ГД)	0,8	1,2	1,3	2,6	3,1
pH <sub>50</sub> (ДМГ)	6,5	-	4,8	-	8,0

Условия экстракции ( $pH_{50}$ ) существенно различаются, поэтому ГД можно использовать для селективного извлечения Ni<sup>2+</sup> из железосодержащих

растворов при pH 0,5-1,5, а ДМГ – для экстракции и разделения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из аммиачных растворов. Экстракции ионов металлов с ДМГ не мешают соли аммония (до 200 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), а перенос  $\text{NH}_3$  в органическую фазу маловероятен из-за слабых кислотных свойств ДМГ.

На примере ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  определен состав и тип комплексов с ГД и ДМГ с использованием методов молярных отношений, изомолярных серий, сдвига равновесия и ионного обмена. ГД с медью и никелем образует катионные комплексы состава (1:3), а ДМГ – нейтральные хелатные (1:2). На основании данных элементного анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии предложены их формулы:



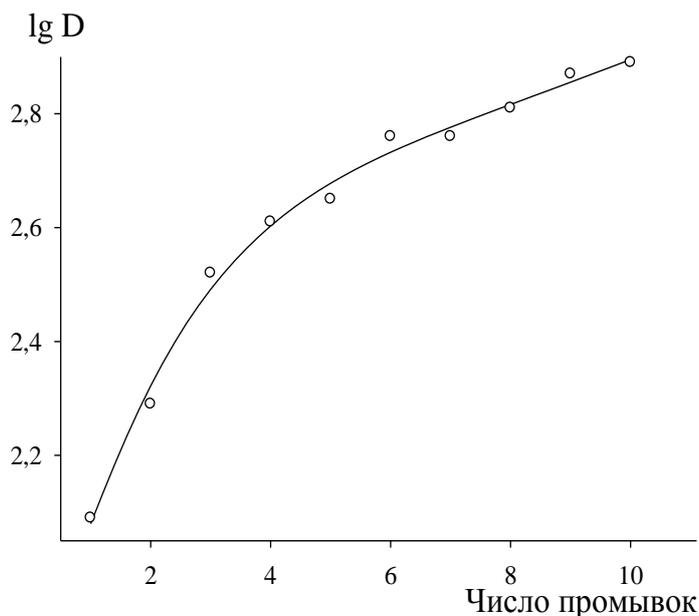
На основании проведенных исследований равновесие экстракции  $\text{Ni}(\text{II})$  с ГД в кислой среде и выражение расчёта  $K_{\text{ex}}$  будут иметь вид (ур. 6-7).



$$K_{\text{ex}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{SO}_4]_{(\text{о})}}{[\text{Ni}^{2+}]_{(\text{в})} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{в})} \cdot [\text{HL}]_{(\text{о})}^3} \quad (7)$$

Для комплекса  $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{SO}_4$  с ГД получено значение  $\lg K_{\text{ex}} = (11,11 \pm 0,1)$ . Уравнение экстракции  $\text{Cu}(\text{II})$  с ДМГ и выражение для расчета  $K_{\text{ex}}$  аналогичны таковым для ДАГ (2-3). Для  $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$  с ДМГ значение  $\lg K_{\text{ex}} = (0,54 \pm 0,12)$ .

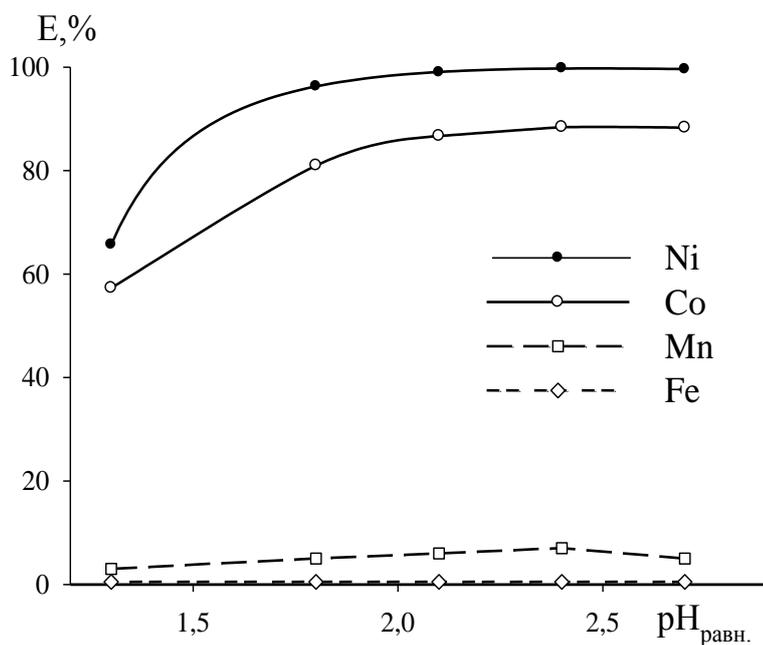
Несмотря на селективность, ГД и ДМГ малопригодны для многократных циклов экстракции-реэкстракции из-за значительных потерь с водной фазой вследствие низкой молекулярной массы реагентов (до 17,5 % потерь за первую степень экстракции). Значительно меньшим уносом обладает гидразид на основе кислоты Versatic фракции  $\text{C}_{15}\text{-C}_{19}$  (ГД 1519, средняя м. м.  $\sim 290$ ), значение  $\lg D$  которого через 10 промывок достигает 2,9 (рис. 4.), а суммарные потери с водной фазой составляют 2,8 % от исходного количества, что превосходит подобные результаты, полученные для гидразидов нафтеновых кислот.



**Рис. 4.** Зависимость значений  $\lg D$  ГД 1519 от числа промывок ( $n$ ).  $V_o:V_e = 1:5$ , водная фаза — 0,02 моль/л  $H_2SO_4$ , время встряхивания 5 мин, расслаивание 30 мин,  $C_{ГД 1519} = 0,27$  моль/л в керосине.

**В седьмой главе** приведены исследования возможности практического применения гидразида кислоты Versatic фракции  $C_{15}-C_{19}$  для прямой экстракции Ni и Co из реального сульфатного раствора перколяционного выщелачивания окисленной никелевой руды Серовского месторождения, следующего состава, мг/л: Ni — 1916, Co — 64,4, Mn — 1896, Fe — 3,3; pH ~ 2,3. Содержание сопутствующих элементов (Al, Ca, Mg и др.) не определялось.

На рис. 5 представлены зависимости степени извлечения целевых металлоионов (Ni, Co), а также мешающих (Mn, Fe) в органическую фазу от pH с ГД 1519.



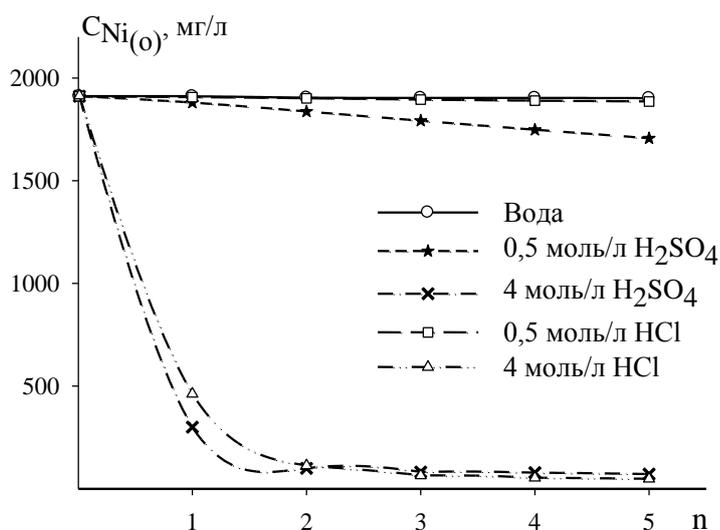
**Рис. 5.** Зависимость степени экстракции ионов металлов от  $pH_{равн.}$  раствором 0,4 моль/л ГД 1519 в керосине с добавкой 30 % 2-этилгексанола.  $V_o:V_e = 1:1$ ; Перемешивание 5 мин. Кислотность регулировалась добавлением  $H_2SO_4$  и NaOH.

Область эффективной экстракции Ni: pH = 1,5-2,5, Co: pH = 2-2,5. Извлечение Mn(II) в этой области pH составляет не более 5-7 %, Fe(III) экстрагируется частично. Несмотря на малое содержание кобальта (соотношение Ni : Co ~ 30:1) в исходном растворе, никель и кобальт извлекаются в одну ступень соответственно на 98 и 86%. Экстракция Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> протекает согласно уравнению (8):



Теоретически емкость 0,4 моль/л органического раствора ГД 1519 составляет 0,13 моль/л по металло-иону, или 7,6 г/л по Ni<sup>2+</sup>. За счет изменения соотношения водной и органической фаз по крайней мере до V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> = 1:5 возможно увеличение степени концентрирования.

Комплекс Ni с гидразидом прочнее, чем с Co, Mn и Fe. Это позволяет повысить селективность процесса на стадии реэкстракции.



**Рис. 6.** Зависимость полноты реэкстракции Ni(II) от количества и промывок (n). V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> = 1:1, перемешивание 5 мин; C<sub>M(o)</sub> рассчитана по сумме 5 промывок.

В качестве реэкстрагирующих сред для Ni<sup>2+</sup> и соэкстрагированных ионов испытаны: вода; 0,5 и 4 моль/л растворы HCl; 0,5 и 4 моль/л растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 6). Наибольшая разница в реэкстракции ионов металлов наблюдается при использовании воды, 0,5 моль/л HCl и 0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В данных средах суммарный переход Ni(II) в водную фазу незначителен даже после пятикратной промывки (рис. 6), тогда как Fe(III) и Mn(II) полностью реэкстрагируются уже за 2-3 цикла. Кобальт занимает промежуточное положение – полностью реэкстрагируется за 2-3 промывки растворами 0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,5 моль/л HCl, примерно на 40% при 3-кратной промывке водой, и на 62% – после 5-

кратной. Различие в условиях реэкстракции позволяет осуществить отделение Ni(II) от Co(II), Mn(II) и Fe(III). Например, при однократной промывке экстракта водой Fe(III), Mn(II) и часть Co(II) (~ 25-27%) перейдут в водную фазу, а основное количество Ni(II) останется в органической фазе. При промывке экстракта 0,5 моль/л HCl будут удалены Fe(III), Mn(II) и Co(II); Ni(II) реэкстрагируется незначительно. Полную реэкстракцию никеля наиболее целесообразно осуществить 4 моль/л раствором HCl. Реэкстракция Ni протекает в соответствии с уравнением (9).



При изменении соотношения  $V_o:V_v$  больше, чем 1:1 на этой стадии возможно добиться дальнейшего повышения степени концентрирования никеля.

В отличие от процесса Goro с использованием для экстракции Ni(II) бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Цианекс 301), переработка растворов выщелачивания Ni-руды с ГД 1519 позволит избежать дополнительных стадий предварительного отделения сопутствующих металлов, применения инертной атмосферы, нагревания растворов до 50-60 °С, периодического восстановления легкоокисляющегося экстрагента.

**В приложении** приведена методика на проведение опытных работ по получению трет-карбоновых кислот фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> из кубового остатка Versatic 1019, реализованная на ФГУП «РНЦ «Прикладная химия».

**В заключении** излагаются основные результаты диссертационной работы:

1. Найден оптимальный метод предподготовки технического отхода Versatic 1019 с выделением фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> трет-карбоновых кислот, включающий в себя полное омыление компонентов с последующей промывкой гексанового раствора выделенных с помощью подкисления карбоновых кислот. Полученная данным способом фракция пригодна для последующей функционализации.

2. Исследованы физико-химические свойства шести новых производных трет-карбоновой кислоты Versatic 10 – гидразида, N',N'-диметилгидразида, 1,2-

диацилгидразина, амида, N',N'-диэтил- и N',N'-дибутиламида, необходимые для оценки их в качестве экстрагентов (растворимость, кислотно-основные свойства, распределение между водной и органической фазами, устойчивость к гидролизу и окислению). По сравнению с аналогами на основе n-алифатических и алициклических кислот, изученные реагенты более устойчивы к гидролизу и окислению, хорошо совместимы с углеводородными растворителями.

3. Определены условия экстракции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) с исследуемыми производными, рассчитаны константы экстракции Cu(II) и Ni(II). Установлено, что амиды трет-карбоновых кислот Versatic обладают слабыми экстракционными и комплексообразующими свойствами, но могут представлять интерес для флотации минералов.

4. Изучено комплексообразование функционализированных кислот Versatic 10 с Cu(II) и Ni(II). Методами кондуктометрического титрования, насыщения и изомолярных серий установлено, что 1,2-диацилгидразин и N',N'-диметилгидразид образуют электронейтральные комплексы состава  $[M(HL)_2]$  и  $[ML_2]$  соответственно, а гидразид – заряженный катионный комплекс типа  $[M(HL)_3]SO_4$ . На основе данных элементного анализа,  $^1H$  ЯМР-, ИК-спектроскопии предложены графические формулы комплексов.

5. На основе проведенных исследований предложена принципиальная схема прямой экстракции Ni(II) из раствора кучного выщелачивания окисленной никелевой руды с использованием гидразида Versatic фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>, превосходящий зарубежный аналог Цианекс 301 по ряду технологических показателей.

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Aleksandr V. Radushev, Tatiana D. Batueva & **Aleksey V. Kataev**. Versatic functional tert-carboxylic acids as metal extractive agents // Separation Science and Technology. 2015. V. 50. № 4. P. 512-519. (0,67 п.л. / 0,22 п.л.)

2. Радушев А. В., Батуева Т. Д., Голышкин А. В., **Катаев А. В.** Физико-химические свойства амидов  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19. № 4. С. 79-82. (0,32 п.л. / 0,08 п.л.)
3. Радушев А. В., Батуева Т. Д., **Катаев А. В.**, Чеканова Л. Г., Горбунов А. А. Физико-химические свойства 1,2-диацилгидразинов на основе  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic // Ж. общей химии. 2013. Т. 83. № 7. С. 1057-1060. (Radushev A. V., Batueva T. D., Kataev A. V. et. al. // Rus. J. of General Chem. 2013. V. 83. № 7, P. 1311-1314). (0,35 п.л. / 0,07 п.л.)
4. Чеканова Л. Г., Батуева Т. Д., Радушев А. В., **Катаев А. В.** Экстракция меди(II) 1,2-диацилгидразинами в присутствии сопутствующих металлов // Ж. неорг. химии. 2013. Т. 58. №11. С. 1549-1553. (Chekanova L. G., Batueva T. D., Radushev A. V., Kataev A. V. // Rus. J. of Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1390-1394). (0,4 п.л. / 0,1 п.л.)
5. Батуева Т. Д., Радушев А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., **Катаев А. В.** Гидразиды и N,N-диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: физико-химические свойства // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 11. С. 657-663. (0,59 п.л. / 0,12 п.л.)
6. Радушев А. В., Ваулина В. Н., Харитонов А. В., Халезов Б. Д., **Катаев А. В.**, Гаврилов А. Г. Экстракция никеля и кобальта из сернокислых растворов выщелачивания с использованием реагента на основе гидразидов высших изомерных кислот // Химическая технология. 2016. № 5. С. 223-227. (0,36 п.л. / 0,06 п.л.)

Другие публикации:

1. Радушев А. В., Батуева Т. Д., Чеканова Л. Г., **Катаев А. В.** 1,2-диацилгидразины на основе карбоновых кислот Versatic 10 как потенциальный реагент для экстракции Cu(II) и других металлов // Сб. статей III международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»: сборник – Пермь, 15-19 октября 2012. Т. 2. С. 80-84.
2. **Катаев А. В.** Физико-химические и экстракционные свойства 1,2-диацилгидразинов  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот // Сб. тез. VI

всероссийской конференции «Менделеев 2012»: сборник – Санкт-Петербург, 3-7 апреля 2012. С. 61.

3. **Катаев А. В.**, Батуева Т. Д., Радушев А. В. Физико-химические свойства амидов  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот // Сб. статей III международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»: сборник – Пермь, 15-19 октября 2012. Т. 2. С. 75-80.

4. Радушев А. В., Батуева Т. Д., Ваулина В. Н., **Катаев А. В.** Новые N,O-содержащие лиганды на основе карбоновых кислот Versatic 10 как реагенты для экстракции меди(II) // Сб. мат V международного интернет-симпозиума по сорбции и экстракции «ISSE-2012»: сборник – 15.07–30.09 2012. С. 118.

5. **Катаев А. В.**, Радушев А. В., Батуева Т. Д. 1,2-диацилгидразины  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот как потенциальные собиратели для флотоэкстракции цветных металлов // Сб. тез. VII всероссийской конференции «Менделеев 2013»: сборник – Санкт-Петербург, 2-6 апреля 2013. С. 24.

6. Радушев А. В., Батуева Т. Д., **Катаев А. В.** Комплексообразование меди(II) с гидразидами и N',N'-диметилгидразидами  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот // Сб тез. всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования»: сборник – Москва, 23-27 апреля 2012. Т. 2. С. 45.

7. Радушев А. В., Батуева Т. Д., **Катаев А. В.** Функционализированные трет-карбоновые кислоты Versatic как экстрагенты металлов // Сб. тез. 2-ой всероссийской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: сборник – Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013. Т. 1. С. 246.

8. Чеканова Л. Г., Радушев А. В., **Катаев А. В.** N,O-содержащие органические реагенты для ионной флотации цветных металлов // Сб. тез. 2-ой российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: сборник – Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013. Т. 1. С. 275.

9. Радушев А. В., Батуева Т. Д., **Катаев А. В.** О возможности использования N,O-функционализованных карбоновых кислот Versatic в гетерогенных процессах разделения цветных металлов // Сб. научн. трудов междисциплинарной молодежной конференции «III Информационная школа молодого ученого»: сборник – Екатеринбург, 26-30 августа 2013. С. 420.
10. **Катаев А. В.**, Батуева Т. Д., Радушев А. В. Свойства амидов кислот Versatic и перспективы их использования в процессах концентрирования // Сб. тез. межрегиональной научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий»: сборник – Апатиты, 16-18 апреля 2014. С. 39.
11. Радушев А. В., Ваулина В. Н., Харитонова А. В., Халезов Б. Д., **Катаев А. В.**, Гаврилов А. С. Гидразид трет-карбоновых кислот ГВИК 59 как экстрагент для Ni и Co из кислых сульфатных сред // Сб. тез. II всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов»: сборник – Апатиты, 25-27 ноября 2015. С. 194.