

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КАТАЕВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Радусhev Александр Васильевич

Пермь – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ТРЕТ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (НЕОКИСЛОТЫ) И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	14
1.1 ТРЕТ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. НОМЕНКЛАТУРА, СВОЙСТВА.....	14
1.2 ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	18
1.3 ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕТ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	23
1.4 ТРЕТ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ	25
1.5 ЭКСТРАКЦИЯ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	28
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1 ПРИБОРЫ	34
2.2 РЕАКТИВЫ	35
2.3 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПЕРДПОДГОТОВКИ КИСЛОТ VERSATIC 1019.....	52
3.1 ВАКУУМ-РЕКТИФИКАЦИЯ VERSATIC 1019.....	52
3.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРАКЦИЙ VERSATIC 1019.....	55
3.3 ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПРЕДПОДГОТОВКИ VERSATIC 1019.....	58
3.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	61
ГЛАВА 4. 1,2-ДИАЦИЛГИДРАЗИНЫ КИСЛОТЫ VERSATIC.....	62
4.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	62
4.1.1 Растворимость	62
4.1.2 Кислотно-основные свойства	62
4.1.3 Распределение между водной и органической фазами.....	66
4.1.4 Устойчивость к гидролизу	67
4.1.5 Устойчивость к окислению	68

4.2	ЭКСТРАКЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	69
4.3	КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	72
4.4	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	78
ГЛАВА 5. АМИДЫ КИСЛОТЫ VERSATIC 10.....		80
5.1	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	80
5.1.1	Растворимость	80
5.1.2	Кислотно-основные свойства	80
5.1.3	Распределение между водной и органической фазами.....	83
5.1.4	Устойчивость к гидролизу и окислению	83
5.2	ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ	86
5.3	ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА.....	87
5.4	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	89
ГЛАВА 6. ГИДРАЗИДЫ И ДИМЕТИЛГИДРАЗИДЫ КИСЛОТЫ VERSATIC 10.....		90
6.1	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	90
6.1.1	Растворимость	90
6.1.2	Кислотно-основные свойства	90
6.1.3	Распределение между водной и органической фазами.....	94
6.1.4	Устойчивость к гидролизу и окислению	96
6.2	ЭКСТРАКЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	98
6.3	КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	99
6.3.1	Комплексообразование с Cu(II).....	101
6.3.2	Комплексообразование с Ni(II)	104
6.3.3	Расчет констант экстракции.....	106
6.4	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	107
ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ		109
7.1	ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ С РЕАГЕНТОМ ГД 1519.....	109
7.2	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 7.....	115

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ	134

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГД – гидразид кислоты Versatic 10

ГД 1519 – гидразид кислоты Versatic 1519

ДМГ – N',N'-диметилгидразид кислоты Versatic 10

ДАГ – 1,2-диацилгидразин кислоты Versatic 10

АМД – амид кислоты Versatic 10

ДЭА – N',N'-диэтиламид кислоты Versatic 10

ДБА – N',N'-дибутиламид кислоты Versatic 10

R – радикал в органическом соединении

Alk – алкильный радикал C_nH_{2n+1}

Et – этил

Bu – бутил

M – катион металла

NL – нейтральная молекула реагента

H_2L^+ – протонированная форма реагента

L^- – депротонированная форма реагента

EtOH – этиловый спирт

i-PrOH – изопропиловый спирт

pK_{a1} – отрицательный логарифм константы кислотной диссоциации

протонированной формы реагента

pK_{a2} – отрицательный логарифм константы кислотной диссоциации

нейтральной формы реагента

D – коэффициент распределения соединения между органической и водной фазами

S – растворимость, г/л

E – степень извлечения элемента, %

K_{ex} – константа экстракции

β_{M_1/M_2} – коэффициент разделения пары элементов M_1 и M_2

M . m . – молекулярная масса

A – оптическая плотность

C – концентрация раствора, моль/л

l – толщина поглощающего слоя, см

λ – длина волны, нм

h – степень гидролиза, %

P – доверительный уровень

К. ч. – кислотное число, мг КОН / г

Э. ч. – эфирное число, мг КОН / г

ОНР – окисленные никелевые руды

ГНК – гидразиды нафтеновых кислот

ДМАБА – п-диметиламинобензальдегид

БКК – бутилксантогенат калия

2-ЭГ – 2-этилгексанол

ТОВА – триоктиламин

ЦВА – циклические вольтамперные кривые

ГМК – горно-металлургическая компания

$T_{пл.}$ – температура плавления, °С

$T_{кип.}$ – температура кипения, °С

V – объем раствора, мл

m – масса вещества, г

W – электропроводность, мкСм

N_0, N_1 – функция Гаммета

ПР – произведение растворимости осадка

ВВЕДЕНИЕ

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 α -положении к функциональной группе. Разветвленные кислоты в сравнении с *n*-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 α -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 $\text{pH} > 2$ по координационному механизму в виде катионных хелатных комплексов состава $[\text{M}(\text{ГД})_3]\text{SO}_4$. N'N'-диметилгидразид и 1,2-диацилгидразин извлекают ионы Cu(II) из растворов с $\text{pH} > 4-5$ по

катионообменному механизму в виде электронейтральных внутрикомплексных соединений состава $[\text{Cu(II)}]:[\text{Реагент}] = 1:2$. 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 подготовки кубового остатка производства неодекановой кислоты (Versatic 1019) с получением целевой фракции трет-карбоновых кислот $\text{C}_{15}\text{-C}_{19}$, 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 C₁₅-C₁₉.
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 C₁₅-C₁₉ 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 Радусеву А. В. за постановку задач и постоянное внимание к работе, а также коллективу лаборатории органических комплексобразующих реагентов ИТХ УрО РАН за поддержку и помощь при проведении экспериментов и написании диссертации.

ГЛАВА 1. ТРЕТ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (НЕОКИСЛОТЫ) И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 ТРЕТ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. НОМЕНКЛАТУРА, СВОЙСТВА

Третичные карбоновые (или неокрбонковые) кислоты имеют следующую общую формулу:



в которой радикалы R, R' и R'' равны $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$, причем $x \geq 1$. Первым членом ряда (R = R' = R'' = CH_3) является триметилуксусная или 2,2-диметилпропановая кислота (иначе неопентановая или пивалиновая).

В промышленных объемах трет-карбонковые кислоты начали производиться с начала 1960-х годов в США компанией Exxon Mobil под маркой неокислоты (Neo acids) и компанией DuPont. В Европе производство осуществлялось компанией Shell под маркой Versatic Acids и Kuhlemann под маркой SeKanoic Acids [1]. Трет-карбонковые кислоты, производимые китайской компанией Tianjin Shield, выпускаются под маркой ShiNA.

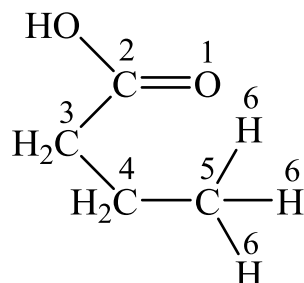
Кислота фракции C_5 или неопентановая (CAS 75-98-9) при комнатной температуре является твердым веществом с резким запахом, характерным для многих более низкомолекулярных карбонковых кислот. Неопентановая кислота имеет один изомер с высокой степенью симметрии и имеет относительно высокую температуру плавления (+ 34 °C, по сравнению с -34,5 °C для н-пентановой кислоты). Физические свойства типичного коммерческого образца (чистота 99,5 %) приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Физические свойства неопентановой кислоты.

Т _{пл.} , °С	34,4
Т _{кип.} , °С	163-165
Кислотное число, мг КОН/г	550
Плотность, г/см ³	0,91
Вязкость, мм ² /с	1,7
Температура вспышки, °С	63
Содержание воды, мас. %	0,05
Давление насыщенных паров при 60 °С, кПа	1,33
Растворимость в воде при 60 °С, г/100 мл Н ₂ О	2,1
рК _а при 25 °С	9,3

Неопентановая кислота вступает в реакции, характерные для карбоновых кислот [2] Реакции часто проходят труднее, чем у кислот с прямой цепью. Например, этерификация неопентановой кислоты происходит в 15 раз медленнее, чем н-пентановой [3]. При этом образующиеся производные обладают повышенной химической и термической устойчивостью. Так, сложные эфиры неопентановой кислоты более устойчивы к гидролизу, чем соответствующие сложные эфиры кислот нормального строения. Например, щелочной гидролиз гексил неопентаноата протекает примерно в 20 раз медленнее, чем гексил пентаноата. В кислых условиях разветвленный эфир гидролизуеться в 160 раз медленнее неразветвленного [2]. Эти необычные свойства трет-карбоновых кислот и их производных можно объяснить с помощью эмпирического правила, сформулированного Ньюманом [4]. Смысл правила сводится к тому, что наибольшее замедляющее влияние на скорость реакции оказывают атомы, находящиеся в шестом положении по отношению к карбонильному атому кислорода; чем больше таких «шестых» атомов, тем меньше скорость этерификации. При условии спиральной конформации углеводородной цепи кислот шестые атомы подходят к функциональной группе

наиболее близко, при этом карбоксильная группа, окруженная объемными α -заместителями, обладает низкой активностью. Заместители создают стерические затруднения и мешают атакующим реагентам приблизиться к реакционному центру.



В. А. Рыбаков с соавт. [5] показали, что помимо «шестых» атомов, на реакционную способность кислот в равной мере влияют также и «пятые» атомы, а «седьмые» же оказывают влияния на скорость реакций. При этом оказывают влияние не только стерические затруднения у функциональной группы, создаваемые атомами водорода, но и их взаимодействие со свободной парой электронов карбонильного атома кислорода. Из-за этого взаимодействия происходит стабилизация свернутой конформации кислот, в результате чего связь C=O становится практически неактивной, так как находится внутри стабилизированного шестичленного цикла. Этот суммарный эффект и обуславливает «необычные» физико-химические свойства разветвленных кислот, а также их производных.

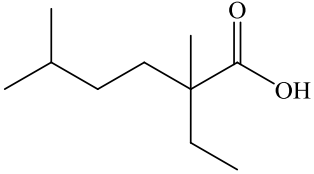
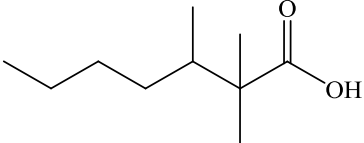
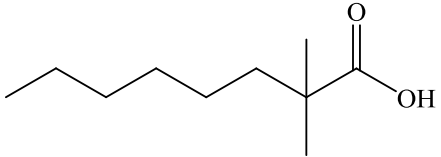
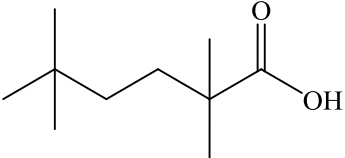
Трет-карбоновая кислота C₁₀, называемая неodeкановой (CAS 26896-20-8) или Versatic 10 (CAS 52627-73-3), при комнатной температуре представляет собой жидкость со специфическим запахом. Типичные физические свойства коммерческого образца приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Физические свойства неодакановой кислоты.

$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	< -40
$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	250-257
Кислотное число, мг КОН/г	325
Плотность, г/см ³	0,915
Вязкость, мм ² /с	35,7
Температура вспышки, $^\circ\text{C}$	105
Содержание воды, мас. %	0,05
Давление насыщенных паров при 60 $^\circ\text{C}$, кПа	0,012
Растворимость в воде при 60 $^\circ\text{C}$, г/100 мл Н ₂ О	0,017
pK_a при 25 $^\circ\text{C}$	4,2

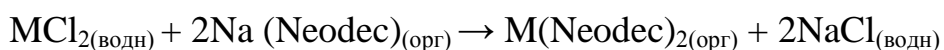
Неодакановая кислота представляет собой сложную смесь изомеров, основной состав которой представлен четырьмя основными (табл. 1.3) [6].

Таблица 1.3. Типичный изомерный состав неодакановой кислоты.

Изомер	%, мас.
	51-53
	31-33
	14-16
	1-3

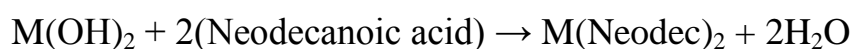
Анализ кислоты с помощью газо-жидкостной хроматографии показал наличие в смеси еще как минимум шести изомеров [6].

Подобно неопентановой кислоте, неодекановая кислота вступает в реакции, характерные для карбоновых кислот. Например, образует хлорангидриды, амиды, сложные эфиры, а также многочисленные соли металлов [2], имеющие широкое практическое применение. При этом возможно использование нескольких способов получения солей. Для получения неодеcanoата циркония используется реакция двойного обмена [7]:



где Neodec – анион неодекановой кислоты

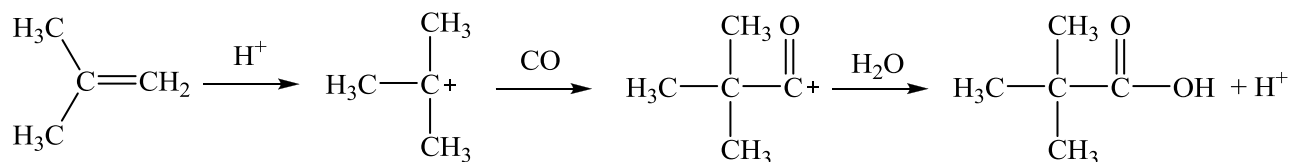
Для приготовления неодеcanoата серебра [8] и ванадия [9] оксид или гидроксид металла суспендируют в органическом растворителе, затем добавляют неодекановую кислоту и нагревают смесь с обратным холодильником.



Для получения неодеcanoата кобальта [10], олова [11] и сурьмы [12] вместо гидроксидов используется тонкодисперсный металл.

1.2 Получение трет-карбоновых кислот

В настоящее время трет-карбоновые кислоты производятся компаниями Hexion (до 2015 г имела название Momentive Speciality Chemicals), ExxonMobil и Tianjin Shield в объеме 150 тысяч тонн в год (данные за 2012 г) [13]. Основным способом получения трет-карбоновых кислот в промышленности является реакция Коха [14]. На первой стадии процесса взаимодействие олефина с кислотным катализатором дает карбоний-ион, к которому затем присоединяется CO с образованием ацилий катиона [15]. На втором этапе ацилий катион подвергается гидролизу с получением карбоновой кислоты и регенерацией катализатора.



В качестве катализаторов обычно используются кислоты Бренстеда, в том числе H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , а также кислоты Льюиса, такие как BF_3 . Температура процесса зависит от используемого катализатора и варьируются в интервале от 20 до 80°C. Давление, как правило, составляет 10 МПа.

Процесс производства неопентановой кислоты компанией Exxon [16] включает в себя стадию образования ацилий катиона при взаимодействии в реакторе катализатора, олефина (изобутилен) и CO. После дегазации происходит его гидролиз. Далее кислоту отделяют от катализатора, очищают и отгоняют в ректификационной секции. Описаны различные условия осуществления данного процесса, например температура 40-70°C и давление 7-10 МПа с катализатором $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ в соотношении 1: 1: 1 [17]. Для синтеза неопентановой кислоты из изобутилена описаны способы с использованием цеолитных катализаторов [18] и медного катализатора в серной кислоте, работающего при низком давлении [19].

Неодекановую кислоту получают по аналогичной методике. Схема процесса, реализованного компанией Shell, (рис. 1.1) содержит несколько дополнительных стадий очистки перед дистилляцией неодекановой кислоты.

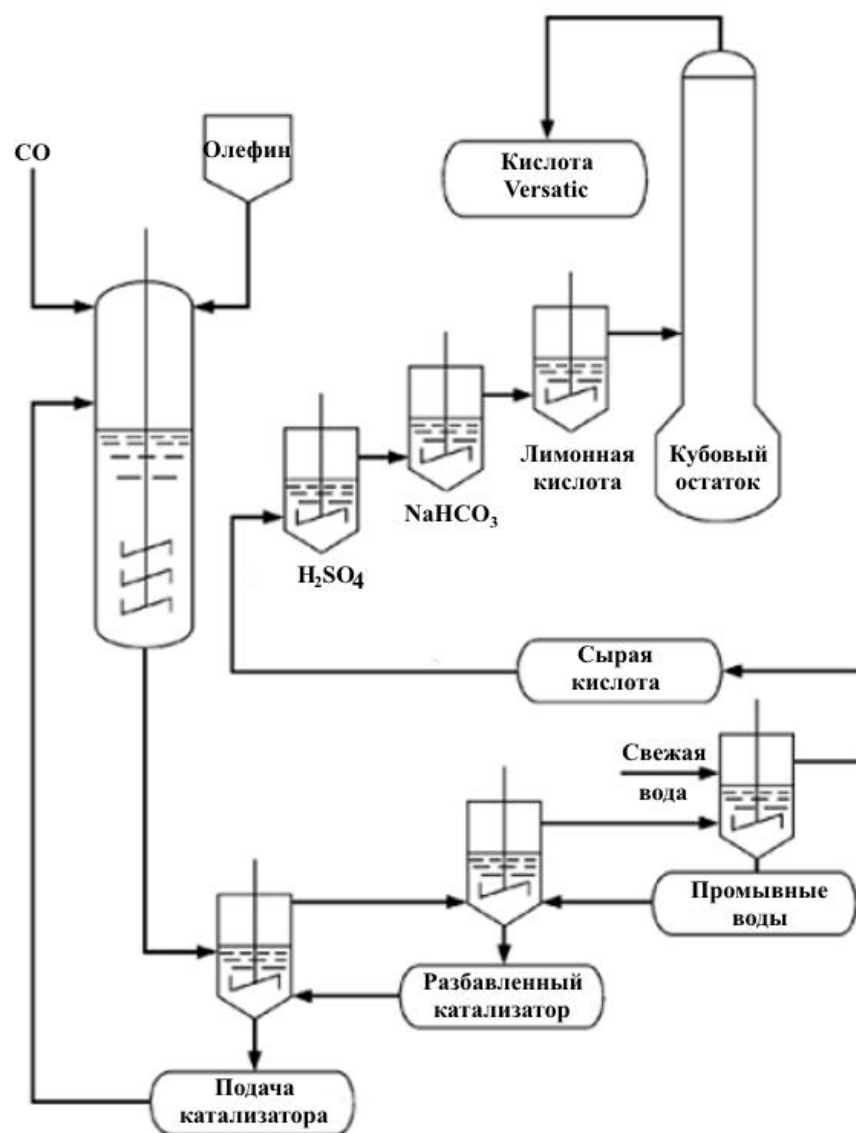


Рис. 1.1. Технологическая схема получения кислот Versatic компанией Shell [17].

Сырьем для получения кислот C₁₀, является разветвленный олефин C₉. Поскольку реакция протекает через механизм образования иона карбения, происходит перегруппировка олефина, в результате чего конечная кислота C₁₀ состоит из большого числа изомеров, доля каждого в смеси может варьироваться в зависимости от конкретных условий реакции и катализатора. Исследовано влияние условий проведения реакции на конечный изомерный состав неодекановой кислоты [6] (табл 1.4, 1.5).

Таблица 1.4. Условия процесса синтеза неодакановой кислоты.

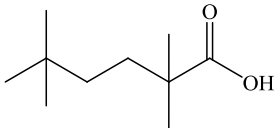
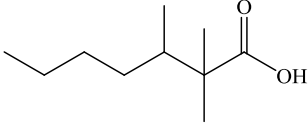
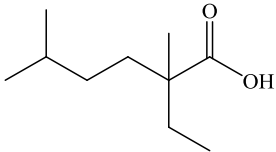
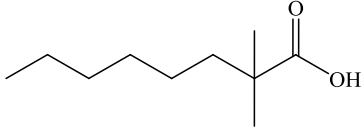
Условия	A	B	C	D	E	F	G	H
Катализатор, мас. %	4,4(b)	3,9(a)	4,1(a)	4,2(a)	6,6(b)	6,5(a)	4,4(a)	3,9(c)
Температура, ° C	90-93	80-84	80-82	80-83	80-83	60	90-94	40
Давление, атм	80	80	80	80	80	80	80	80
Содержание воды, мас. %	10,1	9,6	10,1	10,6	8,3	5,5	9,9	20
Время, мин.	90	120	180	120	120	120	90	70 ч

(a) – $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 1,5:1:1

(b) – $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

(c) – $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 1,5:1,16:3

Таблица 1.5. Изомерный состав трет-карбоновых кислот в зависимости от условий синтеза.

Тип изомера	Содержание в смеси, мас. %							
	A	B	C	D	E	F	G	H
	6	8	7	6	8	6	5	4
	4	4	4	4	4	4	4	33
	67	65	66	68	68	76	76	48
	23	23	23	21	20	14	15	15

Помимо карбонилирования олефинов, в реакционной смеси также протекают реакции димеризации, олигомеризации и диспропорционирования, в результате чего образуются более низко- и высокомолекулярные кислоты.

После отгонки низших кислот и целевой фракции Versatic 10, в ректификационной колонне остается кубовый остаток – смесь, содержащая высокомолекулярные кислоты с числом атомов углерода от 10 до 19, а также различные примеси и нейтральные соединения (до 20%). Данная смесь также является коммерческим продуктом и поставляется под торговой маркой Versatic 1019 [20].

Помимо реакции Коха, для получения трет-карбоновых кислот был предложен [5] метод синтеза, включающий три стадии:

1. Гидроформилирование изоолефинов с получением β -метил-разветвленных альдегидов.
2. Альдольная конденсация β -метил-разветвленных альдегидов в высшие α,β -ненасыщенные альдегиды.
3. Окисление высших α,β -ненасыщенных альдегидов в соответствующие кислоты.

Процесс получения неокислоты по данному методу в течение ряда лет отработывался на непрерывной опытно-промышленной установке ОКБСП (г. Северодонецк). Был разработан проект промышленной установки мощностью 10 тыс. т. кислоты в год. Полученная описанным способом α -изопропил- β -изобутилакриловая кислота характеризуется высоким качеством, не уступающим импортным аналогам. Данная кислота была испытана фирмой Shell в производстве поверхностных покрытий. Эмали, полученные на основе глицидиловых эфиров α -изопропил- β -изобутилакриловой кислоты обладают сопоставимыми характеристиками с эмалями на основе эфиров кислоты Versatic 10 [5].

1.3 Применение трет-карбоновых кислот и их производных

Трет-карбоновые кислоты и их производные широко применяются в фармацевтике, при производстве полимеров, агрохимикатов, косметики, присадок к топливу, составов для металлообработки и других областях.

Неопентановая кислота

Производные неопентановой кислоты широко используются в приготовлении фармацевтических препаратов, например, в качестве средства введения трет-бутильной группы в молекулу с целью повышения гидролитической стабильности. Например, когда лососевый кальцитонин обрабатывают N-гидроксисукцинимид пивалатом, полученное производное сохраняет биологическую активность предшественника, но обладает более продолжительным действием [21]. Пивалоилоксиметиловый эфир 2-пропилпентановой кислоты показывает сравнимую с кислотой противоэпилептическую и противосудорожную активность, но более быстро и равномерно впитывается в желудочно-кишечном тракте [22]. Пивалоилоксиметил салицилат имеет все полезные свойства аспирина без нежелательного раздражения желудка [23].

Трет-бутил пероксинеопентаноат и другие пероксиэфиры неопентановой кислоты могут быть использованы в качестве инициаторов свободно радикальной полимеризации винилхлорида [24] или этилена. Виниловый неопентаноат используется в приготовлении клеев и связующих [25], оптических материалов для пластиковых линз [26] газопроницаемых мембран для обогащения кислородом [27], при нанесения покрытий [28].

Неопентановая кислота или ее производные используются для получения ряда коммерческих гербицидов, таких как тебутиурон, метрибузин и др. [29, 30]. Как и в случае фармацевтических средств, получение пивалата гербицида необходимо для повышения устойчивости к гидролизу, что позволяет приготовить его водные дисперсии.

В парфюмерии неопентановая кислота используется для получения мыл [31], а ее эфиры применяются в качестве отдушек [32], жидких связующих [33] и добавляются в смягчающие и увлажняющие составы [34].

Сложные эфиры полиолов неопентановой кислоты, стабильные в химически агрессивных средах, используются при перекачивании жидкостей под высоким вакуумом [35]. Сложные эфиры, такие как 6-(п-анилинофеноксигексил)пивалат, используются в качестве антиоксидантов для синтетических смазочных материалов [36]. Пиваловый ангидрид применяется в качестве антидетонационной добавки к бензину [37].

Неодекановая кислота

Пероксиэфиры неодекановой кислоты, такие как трет-бутилпероксинеодеканат и α -кумилпероксинеодеканат, являются одним из наиболее важных применений неодекановой кислоты. Эти материалы используются в качестве свободно-радикальных инициаторов при полимеризации винилхлорида [38], акрилатов [39], этилена, стирола [40] и др. Соли металлов неодекановой кислоты используются в качестве катализаторов при получении полимеров [41, 42], при изготовлении печатных плат [43] и керамических сверхпроводников [44], в качестве сиккативов для красок [45], добавок для дизельных топлив, снижающих отложение частиц и смол в двигателе внутреннего сгорания [46], а также в качестве консервантов для древесины [47]. Платиновые комплексы на основе неодекановой кислоты обладают противоопухолевой активностью [48]. Неодекановую кислоту и ее сложные эфиры используют в косметике в качестве смягчающих агентов, эмульгаторов, солюбилизаторов [49].

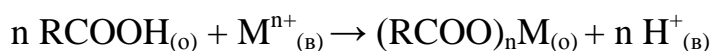
Неодекановая кислота входит в состав жидкостей для металлообработки и гидравлики в качестве ингибитора коррозии и для улучшения вязкости [51] [52]. Полиамиды, полученные из полиаминов и неодекановой кислоты, используют в качестве антистатических добавок в процессе стирки [53].

Важнейшими производными неodeкановой кислоты являются ее эфиры – глицидил неodeканоат и винил неodeканоат. Первый поставляется на рынок под торговыми марками GLYDEXX N-10 (Exxon) и Cardura E10 (Shell) и образуется в результате реакции неodeкановой кислоты и эпихлоргидрина в щелочных условиях с последующей очисткой. Производится в объеме 7-10 тысяч тонн в год. Используется в основном для получения лакокрасочных покрытий.

Винилнеodeканоат или VeoVa 10 (Shell) получают по реакции неodeкановой кислоты и ацетилена в присутствии катализатора, такого как неodeканоат цинка. Объем производства составляет несколько десятков тысяч тонн в год. Используется в строительстве, для получения покрытий, клеев, косметики и других областях.

1.4 Трет-карбоновые кислоты в процессах экстракции металлов

Трет-карбоновые кислоты способны извлекать катионы металлов из водных растворов [54] по реакции катионного обмена:



Для этих целей предпочтительно использовать высокомолекулярные (C_{10} и более) кислоты, вследствие меньшей растворимости в воде, и, следовательно, меньшими потерями с водной фазой при экстракции. Престон [55] показал возможность экстракции многих двух и трехвалентных катионов металлов раствором кислоты Versatic 10 (рис. 1.2-1.3).

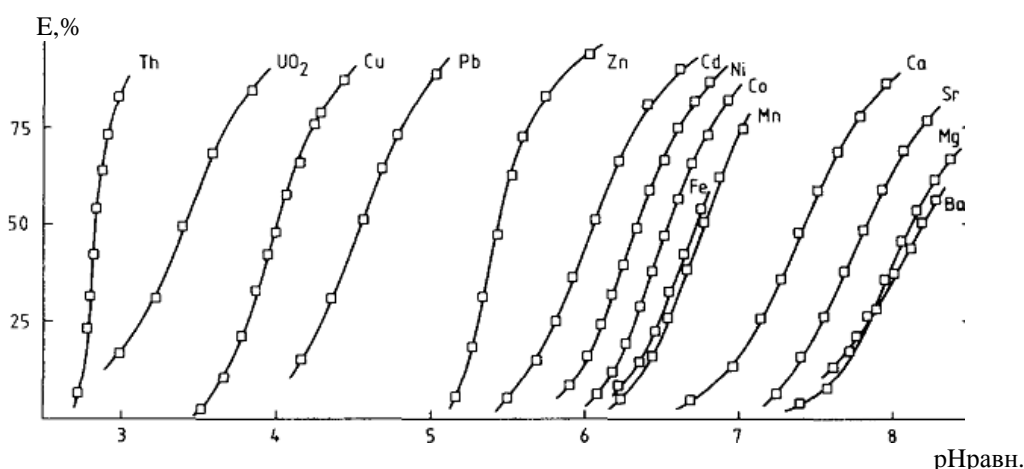


Рисунок 1.2. Экстракция двухвалентных металлов и Th^{4+} 0,5 моль/л раствором кислоты Versatic 10 в ксилоле при 20°C. [55].

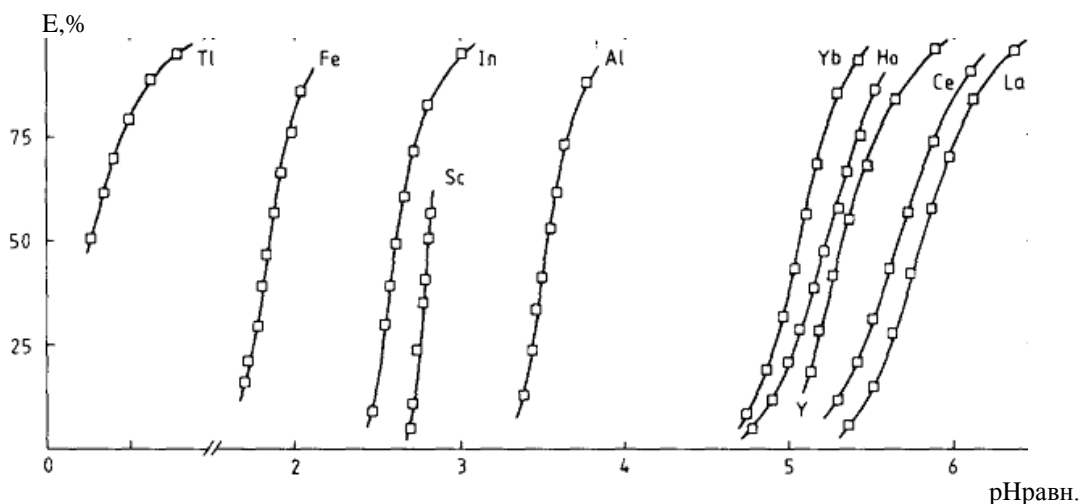


Рисунок 1.3. Экстракция трехвалентных металлов 0,5 моль/л раствором кислоты Versatic 10 в ксилоле при 20°C. [55].

При этом порядок экстрагируемости металлов соответствует константе гидролиза металлов, т. е. извлечение будет более полным, если равновесное значение pH экстракции соответствует pH гидролиза катиона металла. Порядок извлечения металлов зависит также от относительной устойчивости металлорганических комплексов.

В литературе имеются сведения об использовании Versatic 10 для экстракции кобальта [56], никеля [57] и меди [58] из аммиачных растворов выщелачивания, в процессе разделения кобальта и никеля [59], меди и железа [60], кадмия и цинка [61], редкоземельных элементов из хлоридных и нитратных систем [62]. Компания «Thorium Ltd» использует Versatic 10 для экстракции иттрия и отделения его от других элементов [62]. Для этого используется двухстадийный экстракционный процесс. На первой стадии концентрат, содержащий 47 % Y_2O_3 , экстрагируется кислотой Versatic 10. На второй стадии используется трибутилфосфат. В результате получают Y_2O_3 со степенью чистоты 99,99%.

Показана принципиальная возможность использования кислоты Versatic 10 в смеси с другими экстрагентами для извлечения некоторых металлов. Например, для разделения смеси меди, никеля, кобальта и цинка была разработана схема с применением синергетической смеси из трибутилфосфата,

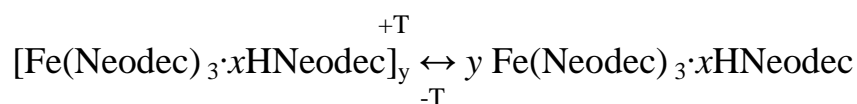
LIX63 и Versatic 10 [63]. Эта же смесь использовалась при экстракции кобальта и никеля [64]. При этом удалось добиться значительного улучшения разделения металлов и скорости процесса, чем при использовании индивидуальных экстрагентов. Добавление трет-карбоновой кислоты подавляет тенденцию кобальта, частично экстрагированного с никелем, оставаться в насыщенном органическом растворе. Смесь Kelex 100 и Versatic 10 эффективна для экстракции кобальта [65]. Синергетический эффект при этом проявляется в образовании менее устойчивого смешанного комплекса реагентов с кобальтом, который может быть легко реэкстрагирован из органической фазы, в отличие от устойчивого комплекса Kelex 100 с кобальтом.

Однако следует отметить, что использование трет-карбоновых кислот как экстрагента для извлечения металлов из кислых сред весьма ограничено. В первую очередь это связано с экономической неэффективностью процесса, вследствие значительных потерь экстрагента с водной фазой при экстракции. Так, при экстракции кобальта унос Versatic 10 с водной фазой составляет 240 мг/л, а стоимость потерь будет равна 25,2 % от суммарных затрат на производство кобальта, что делает Versatic 10 неконкурентоспособным по сравнению с более дорогим экстрагентом ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, унос которого менее 30 мг/л [66]. Второй проблемой является низкая селективность и сильная зависимость степени извлечения от равновесных значений pH, так как большинство металлов экстрагируется в довольно узких областях pH. В связи с этим промышленное использование трет-карбоновых кислот Versatic 10 для экстракции не дает никаких преимуществ по сравнению с другими экстрагентами.

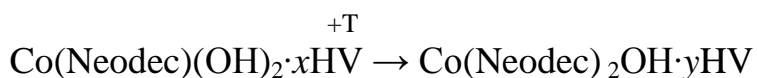
В работе [67] опубликованы результаты по изучению составов комплексов, образующихся в органической фазе при экстракции водных растворов различных катионов металлов с помощью кислоты Versatic 10. Показано, что Ni и Co образуют с Versatic 10 димерные комплексы. Количество ковалентно связанных карбоксильных групп зависит от концентрации

экстрагента и может изменяться от 2 до 1,5 на 1 моль катиона металла. Количество дополнительно сольватированных молекул кислоты на один ион металла равняется двум в случае никеля и 0, 1 или 2 для кобальта. Для Fe(III) установлено образование нескольких видов димерных и тримерных комплексов.

Изменение температуры по-разному влияет на экстракцию некоторых катионов металлов кислотой Versatic 10 [68]. Это влияние определяется постоянством состава комплекса металла с кислотой при росте температуры. Например, для Fe(III) наблюдается обратимое увеличение повышения коэффициента распределения с ростом температуры, что может быть связано с обратимой реакцией полимеризации / деполимеризации комплекса:



Коэффициент распределения Co(III) также возрастает с температурой, но это увеличение является необратимым, так как при комнатной температуре трехвалентный кобальт реагирует с одной карбоксильной группой, а при 80 °C с двумя.



Коэффициенты распределения Cu, Zn, Ni и Co(II) при повышении температуры экстракции с 20 до 80°C изменяются незначительно.

1.5 Экстракция в гидрометаллургии цветных металлов. Обоснование направления исследований

Качество руд в России непрерывно ухудшается. Например, содержание цветных металлов в рудах за последние 20 лет снизилось в 1,3 – 1,5 раза [69]. Обостряется проблема переработки накопленных за многие годы техногенных отходов цветной металлургии, в которых содержание целевых металлов зачастую сопоставимо с их содержанием в перерабатываемых рудах.

Для переработки таких объектов пригодны гидрометаллургические методы. Однако традиционные способы переработки растворов, полученных

при выщелачивании бедных руд и отходов цветной металлургии, основанные на осадительных методах, характеризуется многостадийностью, трудоемкостью, малой селективностью и большим количеством оборотных растворов. Экстракционные процессы во многом свободны от этих недостатков и уже нашли промышленное применение при извлечении и разделении ряда цветных металлов из растворов [66].

Одним из наиболее удачных примеров использования гидromеталлургических процессов является второй (после получения урана) процесс получения катодной меди по способу экстракция-электролиз, на основе которого за рубежом производится около 15% меди [70]. Первый завод гидromеталлургического получения меди в России мощностью 5000 т Cu в год, запущенный в 2005 г. (ОАО «Уралгидромедь», г. Полевской, Свердловская обл.), перерабатывает растворы подземного выщелачивания окисленных медных руд Гумешевского месторождения [71].

Используемые в экстракции Cu(II) из кислых и аммиачных сред салицилальдоксимы и оксиоксимы [66], обладают относительно невысокой емкостью органической фазы и переносят аммиак, что ограничивает их применение для извлечения Cu(II) из таких сред. Промышленные экстрагенты – β-дикетоны обладают высокой емкостью и незначительным переносом аммиака, но из-за малой прочности комплекса с медью очень чувствительны к изменению pH и присутствию солей аммония [72].

Около 70% мировых запасов Ni и Co находится в окисленных никелевых рудах (ОНР), не поддающихся традиционным методам обогащения [73]. Для увеличения производства Ni и Co необходимо вовлечение в переработку ОНР гидromеталлургических технологий. Основными методами перевода в раствор Ni и Co из окисленных руд являются аммиачное выщелачивание (процесс Caron) и, более перспективное, сернокислотное автоклавное (HPAL) [73]. В ряде работ отечественных авторов, например [74], показана перспективность перколяционного и кучного выщелачивания, причем основное количество Fe,

Cr, и Al могут быть удалены гидролитически. Разработанные и реализованные за рубежом комбинированные схемы гидрометаллургической переработки продукционных Ni, Co – содержащих растворов: Murrin Murrin, CSIRO DSX, Bulong, Sawse и др. сложны и затратны [75]. Например, известен способ разделения никеля и кобальта смесями монокарбоновых кислот и нехелатирующих оксимов [76]. Извлечению никеля из растворов предшествует отделение железа и алюминия, так как эффективное извлечение никеля и кобальта реализуется при $\text{pH} > 4,5$. По другому способу очистку кобальтовых растворов от никеля из кислых растворов осуществляют экстракцией никеля диалкилдитиофосфорной кислотой в смесях с азот- и кислородсодержащими электронодонорными соединениями, например, алкиламинами, высшими спиртами, окисями аминов и так далее. Недостатками способа являются медленная экстракция никеля (от 30 мин до 1 ч), а также склонность диалкилдитиофосфорной кислоты к реакциям гидролиза и окисления [77].

Нерешенной проблемой остается прямое экстракционное концентрирование никеля и кобальта из сульфатных растворов выщелачивания ОНР, содержащих примеси железа, кобальта или цинка. Для этих целей предложен экстрагент – бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (Цианекс 301), испытанный в процессе Goro, а также смеси-синергетики на его основе [75, 76]. Однако Цианекс 301 имеет существенные недостатки, например, обладает низкой химической устойчивостью, вследствие которой экстракционные процессы необходимо проводить в инертной атмосфере. Перечисленные проблемы стимулируют поиск новых реагентов с улучшенными свойствами.

В лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии УрО РАН в 1985-2010 гг. выполнен цикл исследований по синтезу хелатообразующих органических производных гидразина (гидразидов, диацилгидразинов, оксиэтиленгидразидов, диалкилгидразидов) [78]. Показано, что многие из исследуемых реагентов обладают выраженными собирательными

свойствами по отношению как к рудным, так и нерудным минералам, например, могут быть альтернативными собирателями сульфидов цветных металлов из труднообогатимых руд.

Симметричные 1,2-диацилгидразины нафтеновых и алифатических карбоновых кислот нормального строения фракции $C_7 - C_{10}$ были предложены как экстрагенты ионов меди из кислых и щелочных растворов, вольфрама и молибдена из кислых растворов [79]. 1,2-Диацилгидразины на основе технической фракции кислот C_5, C_6 , а также с неразветвленными алкильными радикалами $C_3H_7 - C_5H_{11}$ были предложены в качестве осадителя меди (II) из аммиачных растворов [80]. Однако несмотря на это, исследованные ранее диацилгидразины нормального строения не лишены недостатков, например, имеют низкую совместимость с углеводородными растворителями, а также подвержены значительному гидролизу в щелочной среде уже при $60^\circ C$ [78], что затрудняет их практическое использование.

К азот, кислород-содержащим экстрагентам относятся также амиды, которые широко используются для извлечения f-элементов [81, 82] и драгоценных металлов [83]. Также в литературе имеются сведения о использовании амидов нафтеновых кислот и амидов высших изомерных кислот фракции $C_{20}-C_{37}$ в качестве экстрагентов для цветных металлов (Cu, Co, Zn) [84] из аммиачных сред. Однако эти данные вызывают некоторые сомнения, так как нет сведений о чистоте исследуемых соединений.

Гидразиды и диалкилгидразиды алифатических карбоновых кислот, а также гидразиды нафтеновых кислот (ГНК) способны эффективно извлекать цветные металлы, в частности, медь из кислых растворов кучного выщелачивания в присутствии железа (III); никель из кислых растворов; вольфрам, молибден, ванадий и другие металлы. [85, 86]. В сравнении с известными экстрагентами оксиоксимами [72], широко используемыми для извлечения меди, ГНК имеют ряд преимуществ: более селективны к меди в

присутствии железа, дешевле и т.д. Возможно извлечение никеля из кислых растворов в присутствии железа (III) при pH 1,5-2,0.

Однако, ГНК как экстрагенты имеют ряд недостатков:

- плохо совместимы с органическими растворителями, образуют эмульсии с водной фазой, что ведет к большим потерям реагента;
- необходимо использование высоких концентраций модификатора (до 25 – 40 % об.);
- относительно низкая устойчивость к гидролизу;
- невысокая степень извлечения никеля(II) в области pH 1 – 2.

Поэтому необходимо улучшение технологических характеристик гидразидов.

Принципы и подходы к конструированию реагентов известны и разработаны в 60-70-х годах прошлого века, прежде всего благодаря работам отечественных ученых – Ю. А. Золотова, А. М. Розена, А. В. Николаева и многих других. Наиболее эффективным оказался полуэмпирический метод, в основе которого лежит выбор типа реагента RФАГА, где ФАГА – функционально-активная группа атомов, в основном определяющая селективность и R – органическая матрица или радикал, влияющий на растворимость в органической фазе, потери с рафинатом и другие важные свойства [72]. При разработке потенциальных экстрагентов важнейшим фактором, определяющим направление синтеза, является наличие у полученных соединений компромиссной совокупности свойств, которая бы удовлетворяла основным требованиям к экстрагентам [87].

Одним из возможных вариантов модификации реагентов на основе производных гидразина является замена углеводородного радикала нормального строения в RФАГА на разветвленный неокарбоновой кислоты. Можно ожидать, что ценными свойствами, которыми обладают эти кислоты, будут обладать и функционализированные производные, полученные на их основе.

Задачей настоящей работы было получение реагентов на основе третичных α -разветвленных карбоновых кислот с гидразидной группой атомов $C(O)NHN$, а также амидов, исследование физико-химических свойств исходных кислот и их упомянутых производных, определяющих пригодность как экстрагентов, а также условий селективного извлечения цветных металлов в процессах экстракции. Выполнение этих исследований позволит выявить влияние α -разветвления в алкильных радикалах производных гидразина на изменение комплекса их свойств, и, в конечном итоге, расширить ассортимент отечественных реагентов для гидрометаллургии цветных металлов, в первую очередь для никеля.

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

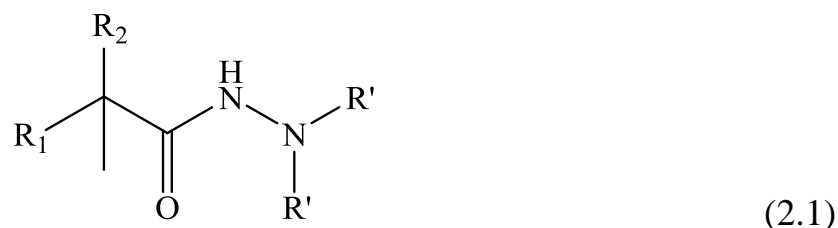
2.1 ПРИБОРЫ

Вакуум-ректификация осуществлялась на полуавтоматической установке по разгонке сырой нефти Automaxx 9400 (B/R Instruments, США). Инфракрасные спектры получали на Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «MERCURY plus 300» (Varian, США) в CDCl_3 . Хромато-масс-спектры снимали на приборе Agilent Technologies 6890N / 5975B, колонка: HP-5ms, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, ионизация электронным ударом (70 эВ). Для получения УФ спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Россия) и фотоколориметр КФК-3. Определение значений рН и потенциометрическое титрование проводили на иономере И-160М (АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре ОК-102/1 (Radelkis, Венгрия) с колоколообразным электродом ОК-0902Р. Перемешивание растворов при титровании осуществляли на магнитной мешалке ПЭ-6110 (ПромЭкоЛаб, Россия) Элементный анализ проводили на анализаторе углерода, водорода, азота и серы CHNS-932 (LECO Corporation, США). Содержание металлов в водных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Fisher Scientific, США). Температуру плавления определяли на приборе типа ПТП в стандартном капилляре. В работе использовали термостат VEB Elektro Bad Frankenhause и аналитические весы ACCULAB ATILON ATL-220d4-1. Измерения электрохимических параметров проводили с использованием автоматизированного комплекса Solartron-1280С. Флотацию руды осуществляли на лабораторной флотомашине 237ФЛ (объем камеры 0,5 л; скорость вращения импеллера – 2760 об/мин). Разложение проб осуществляли в микроволновой печи MARS 6 (CEM Corporation, США).

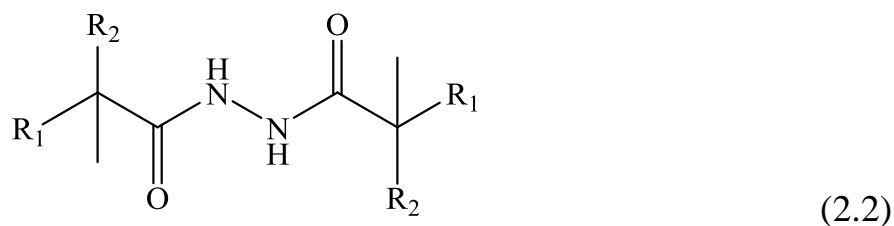
2.2 РЕАКТИВЫ

В работе использовались хлориды и сульфаты Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II, III) марок «чда» или «хч», а также NaOH «чда», KOH «чда», (NH₄)₂SO₄ «хч», NH₄Cl «ч», KCl «хч», NaReO₄ «хч», K₂Cr₂O₇ «хч», Na₂MoO₄ «хч», аммиак водный (ГОСТ 3760-79 «2»); кислоты: серная (98 %), соляная, уксусная (ледяная) (ГОСТ 61-75 изм 1-3) марок «ч» и «хч»; растворители: BuOH, i-PrOH, п-ксилол, ацетон, хлороформ, гексан, октан, этилацетат, уксусный ангидрид марок «ч», «чда» и «хч», керосин авиационный (марка РТ), EtOH – ректификат (ГОСТ Р51652-2000), воду дистиллированную. Для синтеза реагентов использовались хлористый тионил (импортный, 99,5 %), гидразин-гидрат (импортный, технический, 98 %), несимметричный диметилгидразин «ч», диэтиламин (импортный, 99,5 %), дибутиламин (импортный, 98 %), кислоты Versatic 10 партии EBPY002 и Versatic 1019 партии PH9H0193, поставленные Momentive Specialty Chemicals (Нидерланды).

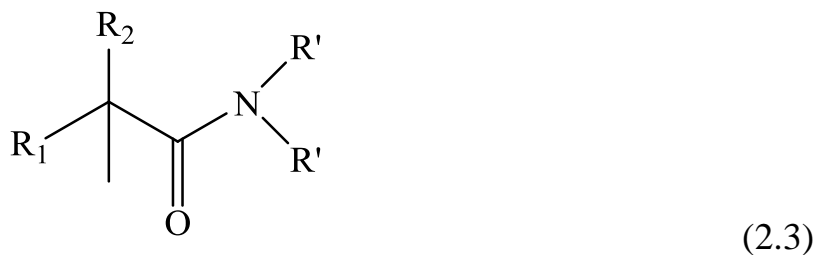
Исследуемые реагенты представляли собой производные кислоты Versatic 10: гидразид (ГД), N',N'-диметилгидразид (ДМГ), 1,2-диацилгидразин (ДАГ), незамещенный амид (АМД), N',N'-диэтиламин (ДЭА), N',N'-дибутиламин (ДБА), а также гидразид кислоты Versatic фракции C₁₅-C₁₉ (ГД 1519). Изученные соединения можно представить общими формулами (2.1-2.3):



- 1) ГД. R₁, R₂ = Alk (суммарное число атомов C = 7), R' = H.
- 2) ДМГ. R₁, R₂ = Alk (суммарное число атомов C = 7), R' = CH₃.
- 3) ГД 1519. R₁, R₂ = Alk (суммарное число атомов C = 12-16), R' = H.



4) ДАГ. $R_1, R_2 = \text{Alk}$ (суммарное число атомов $C = 7$).



5) АМД. $R_1, R_2 = \text{Alk}$ (суммарное число атомов $C = 7$), $R' = \text{H}$.

6) ДЭА. $R_1, R_2 = \text{Alk}$ (суммарное число атомов $C = 7$), $R' = \text{C}_2\text{H}_5$.

7) ДБА. $R_1, R_2 = \text{Alk}$ (суммарное число атомов $C = 7$), $R' = \text{C}_4\text{H}_9$.

Все соединения, кроме АМД (CAS 103906-92-9), были получены впервые в лаборатории №4 ИТХ УрО РАН. Соединения 1-3, 5-6 представляют собой прозрачные вязкие жидкости (ГД 1519 – коричневого цвета); ДАГ – белое кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 75-80^\circ \text{C}$. Индивидуальность и чистота исследуемых соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии. Содержание основного вещества, определённое кондуктометрическим титрованием растворами HCl в $i\text{-PrOH}$ (для ГД, ГД 1519 и ДМГ) и KOH в $i\text{-PrOH}$ (для ДАГ) [88], составило 98-99 %. Содержание основного вещества в образцах амидов определялось потенциометрическим титрованием раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте в среде уксусного ангидрида и составило 98-99% [89].

2.3 Методики исследований

Синтез реагентов

Получение функционализированных кислот Versatic 10 осуществлялось согласно следующей схеме (рис. 2.1):

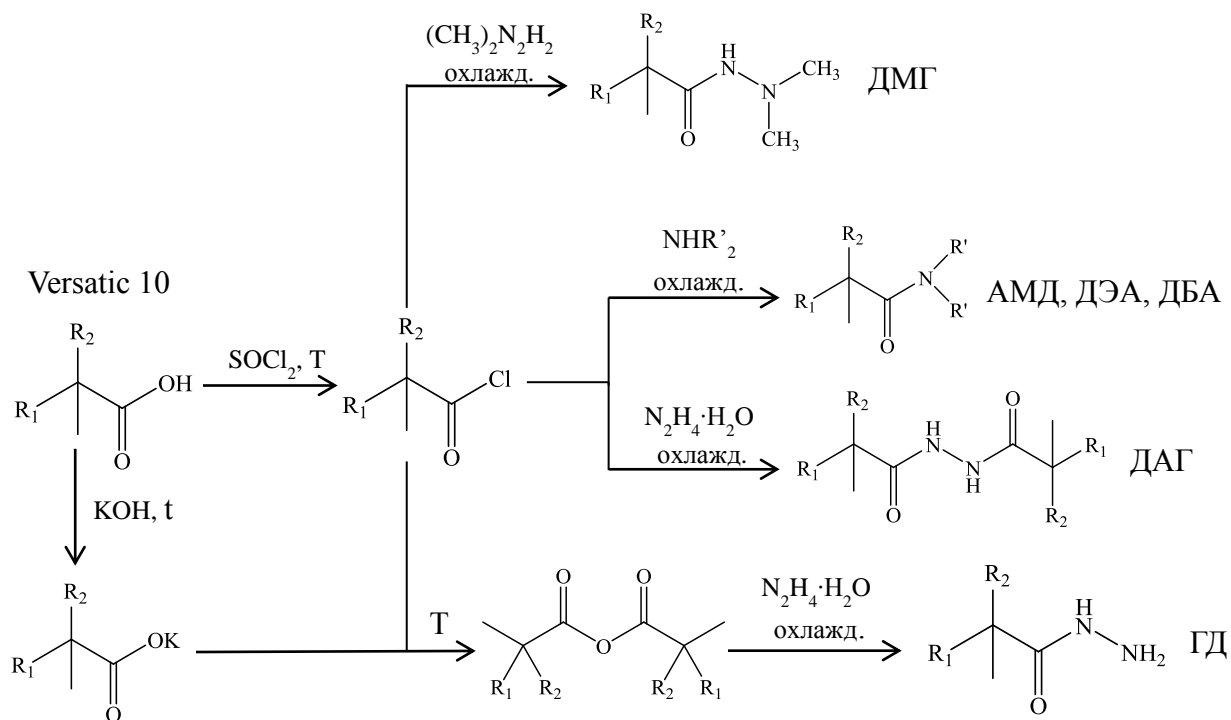


Рисунок 2.1. Схема синтеза производных кислоты Versatic 10.

Синтез реагентов осуществлялся через стадию получения хлорангирида Versatic 10 при взаимодействии исходной кислоты и небольшого избытка хлористого тионила при нагревании. После проведения реакции хлорангидрид отгонялся из реакционной смеси под вакуумом.

Калиевую соль Versatic 10 получали взаимодействием небольшого избытка исходной кислоты с КОН при нагревании и перемешивании. После проведения реакции смесь выдерживали два дня в сушильном шкафу при 100° С.

Ангидрид кислоты Versatic 10 получали по реакции калиевой соли и хлорангирида Versatic 10, взятых в эквимольных соотношениях. Реакция проводилась при интенсивном перемешивании и нагревании. Образовавшийся по реакции КСl отделяли фильтрованием. Фильтрат перегоняли под вакуумом (10 мм рт. ст.). Целевую фракцию (99,7% ангидрида) отбирали при 165-172° С.

Реагент ГД получали при взаимодействии ангидрида кислоты Versatic 10 с пятикратным избытком водного раствора N₂H₄·H₂O в среде i-PrOH при перемешивании и охлаждении льдом. Смесь кислоты и гидразида Versatic 10

после отгонки избытка гидразингидрата и изопропанола разбавляли хлороформом и промывали однократно раствором КОН, после чего двукратно водой до pH водной фазы около 8. Промытый раствор гидразида в хлороформе осушали безводным $MgSO_4$, затем отгоняли хлороформ. Полученный гидразид сушили на воздухе для испарения остатков хлороформа до постоянной массы.

N',N' -Диметилгидразид кислоты Versatic 10 получали ацилированием двукратного избытка 1,1-диметилгидразина хлорангидридом кислоты Versatic 10 при охлаждении и перемешивании. Очистку осуществляли как при синтезе гидразида.

1,2-Диацилгидразин кислоты Versatic 10 получали взаимодействием хлорангидрида Versatic 10 с 5 кратным избытком гидразингидрата при охлаждении [90], а затем очищали перекристаллизацией из смеси $EtOH$: вода = 2 : 1.

Амид и N',N' -диалкиламиды Versatic 10 получали взаимодействием хлорангидрида данной кислоты с избытком концентрированного раствора аммиака или соответствующим диалкиламином в мольном соотношении 1 : 9 при охлаждении льдом. После проведения реакции отгоняли аммиак или диалкиламин, а остаток (смесь амида, хлористого аммония или хлорида диалкиламина) кипятили 10 мин с этилацетатом. После этого отфильтровывали хлористый аммоний или хлорид диалкиламина, из фильтрата отгоняли этилацетат. Получившийся амид сушили на воздухе для удаления остатков эфира.

Реагент ГД 1519 был получен при взаимодействии гексанового раствора хлорангидридов кислот фракции $C_{15}-C_{19}$, выделенных из Versatic 1019, с избытком раствора гидразин-гидрата в изопропаноле, добавляемого при охлаждении льдом [91]. После удаления осадка солей фильтрованием и отгонки растворителей на роторном испарителе, вязкий остаток растворяли в керосине в соотношении (1:1) и промывали 1 моль/л раствором КОН, а затем многократно водой.

**Определение содержания основного вещества в реагентах
кондуктометрическим титрованием [88]**

Навеску вещества, содержащую 1-2 ммоль реагента, помещали в химический стакан и растворяли в смеси п-ксилол : бутанол = 1:1 (для ГД, ГД 1519 и ДМГ), изопропанол : вода = 1:1 (для ДАГ). Титровали растворами 0,2 – 0,4 моль/л HCl в i-PrOH (для ГД, ГД 1519 и ДМГ), 0,2 – 0,4 моль/л KOH в i-PrOH : H₂O = 1:1 (для ДАГ) при перемешивании магнитной мешалкой. После установления постоянного значения электропроводности раствора (~ 2 мин) добавляли следующую порцию титранта. Содержание основного вещества определяли по излому на кривой зависимости изменения электропроводности раствора от объема добавленного титранта.

Расчет содержания реагентов вели по формуле (2.4):

$$C, \% = \frac{V \cdot C_{\text{HCl}} \cdot \text{М.м.}}{m \cdot 10} \quad (2.4)$$

V – объем титранта, пошедший на титрование навески, мл;

C_{HCl} – концентрация раствора HCl, моль/л;

m – масса навески, г;

М. м. – молекулярная масса реагента.

**Определение содержания основного вещества в амидах
потенциометрическим титрованием [89]**

Пробу, содержащую ~ 1 ммоль амида, растворяли в 100 мл уксусного ангидрида и титровали потенциметрически 0,1 моль/л раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Конечную точку титрования находили по дифференциальной кривой титрования $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$. Расчет содержания реагента вели по формуле (2.5).

$$C, \% = \frac{V \cdot C_{\text{HCl}} \cdot \text{М.м.}}{m \cdot 10} \quad (2.5)$$

V – объем титранта, пошедший на титрование навески, мл;

C_{HClO_4} – концентрация раствора HClO_4 , моль/л;

m – масса навески, г;

M – молекулярная масса амида.

Определение кислотного и эфирного числа кислот Versatic

Определение кислотного и эфирного чисел в выделенных фракциях кислот осуществляли по известной методике [92]. Навеску кислоты 0,2-0,3 г растворяли в 40 мл смеси EtOH-толуол (1:1), титровали 0,1 моль/л раствором КОН в EtOH с индикатором фенолфталеином до появления малиновой окраски. Затем добавляли 20 мл этого же раствора щелочи и кипятили полученную смесь с обратным холодильником в течение двух часов. Оттитровывали избыток щелочи 0,1 моль/л раствором HCl с фенолфталеином. Параллельно кипятили холостую пробу: смесь 20 мл EtOH с 20 мл раствора КОН в EtOH, в которой также оттитровывали щелочь 0,1 моль/л раствором HCl . Расчет кислотного и эфирного чисел вели по формулам (2.6, 2.7).

$$\text{К.ч.} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m}, \text{ мг КОН / г} \quad (2.6)$$

$$\text{Э.ч.} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{X}} - V_{\text{П}}) \cdot M_{\text{KOH}}}{m}, \text{ мг КОН / г} \quad (2.7)$$

где, V_{KOH} – объем 0,1 моль/л КОН на титрование пробы (мл).

V_{X} – объем 0,1 моль/л HCl на титрование холостой пробы (мл).

$V_{\text{П}}$ – объем 0,1 моль/л HCl на титрование избытка щелочи (мл).

m – масса навески (г).

Определение растворимости

Для кислот Versatic. В бюкс с притертой крышкой помещали навеску образца кислоты (0,1 г), взятую с точностью до $\pm 0,0001$ г и 10,0 мл дистиллированной воды. Закрытый бюкс выдерживался в течение 5 суток при комнатной температуре для насыщения водной фазы кислотой. Затем из бюкса отбирали аликвоту водной фазы (5,0 мл) и титровали потенциметрически 0,01

моль/л раствором NaOH. По скачку на кривой титрования с учетом средней м. м. рассчитывали растворимость фракции кислоты (мг/л) в водной фазе.

Для производных кислот. Готовили насыщенные растворы реагентов путем их выдерживания при $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в термостате в течение 24 ч, затем 5 мл аликвоты упаривали в сушильном шкафу в бюксе, доведенном до постоянной массы, при температуре на $10-15^\circ\text{C}$ выше температуры кипения растворителя. Доводили бюкс с веществом до постоянной массы и рассчитывали растворимость (S, г/л) по формуле (2.8).

$$S = (m_2 - m_1) \cdot 200 \quad (2.8)$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с веществом, г.

Растворимость в КОН определяли спектрофотометрически. Аликвоту насыщенного реагентом водного раствора КОН смешивали с EtOH в соотношении 1:1 и измеряли оптическую плотность полученного раствора в кварцевых кюветах ($l = 1$ см) на спектрофотометре СФ-2000. Значение растворимости (концентрация реагента в насыщенном растворе) находили по калибровочному графику.

Определение констант кислотной диссоциации

Для кислот Versatic: В стаканчик для титрования емкостью 100 мл помещали навеску кислоты (0,2 г) и растворяли в 50 мл EtOH. Титровали потенциометрически 0,1 моль/л раствором КОН в EtOH. По скачку на кривой титрования рассчитывали значение pK_a кислоты по формуле (2.9) [93].

$$pK_a = \frac{(1 - \alpha)C_{\text{HL}} + [\text{OH}^-]}{\alpha C_{\text{HL}} - [\text{OH}^-]} + p\text{H} \quad (2.9)$$

где α – степень нейтрализации кислоты; C_{HL} – концентрация титруемой кислоты. Известно, что для водных сред возможен пересчет $pK(\text{H}_2\text{O}) = pK(\text{EtOH}) - 2,3$ [94].

Для производных кислот. Для определения констант кислотной диссоциации функционализированных кислот Versatic использовали

спектрофотометрический метод [95]. Расчет величин pK_{a_1} и pK_{a_2} осуществляли по ур. (2.10, 2.11).

$$pK_{a_1} = pH + \lg \frac{A_{HL} - A_X}{A_X - A_{H_2L^+}} \quad (2.10)$$

$$pK_{a_2} = pH + \lg \frac{A_L - A_X}{A_X - A_{HL}} \quad (2.11)$$

где pK_{a_1} и pK_{a_2} – отрицательные логарифмы констант кислотной диссоциации протонированной и нейтральной форм реагентов соответственно;

$A_{H_2L^+}$ – оптическая плотность раствора, содержащего протонированную форму реагента;

A_{HL} – оптическая плотность раствора, содержащего нейтральную форму реагента;

A_L – оптическая плотность раствора, содержащего депротонированную форму реагента;

A_X – оптическая плотность раствора при определенном значении pH, содержащего две формы реагента.

В тех случаях, когда $A_{H_2L^+}$ или A_L было невозможно определить экспериментально (ДМГ в щелочной среде), использовали метод Флексера-Гаммета-Дингуэлла [95]. Если неизвестной оказывалась величина $A_{H_2L^+}$ – использовали формулу (2.12).

$$\frac{[H^+]A_X}{A_{HL} - A_X} = K_a + A_{H_2L^+} \frac{[H^+]}{A_{HL} - A_X} \quad (2.12)$$

если неизвестна A_L формулу (2.13):

$$\frac{A_X}{[H^+](A_{HL} - A_X)} = \frac{1}{K_a} + A_L \frac{1}{[H^+](A_{HL} - A_X)} \quad (2.13)$$

В первом случае зависимость $\frac{[H^+]A_x}{A_{HL} - A_x} = f\left[\frac{[H^+]}{A_{HL} - A_x}\right]$ изображается прямой линией с наклоном A_{HL} и отрезком на оси ординат, равным K_a . Во втором случае прямолинейной является зависимость $\frac{A_x}{[H^+](A_{HL} - A_x)} = f\left[\frac{1}{[H^+](A_{HL} - A_x)}\right]$. Ее наклон равен A_L , а отрезок на оси ординат равен $1/K_a$.

Определение устойчивости к гидролизу

ГД и ДМГ. Навески реагентов (0,001 моль) смешивали с 20 мл 0,2 или 2 моль/л H_2SO_4 и термостатировали в течение 4 ч при $60^\circ C$ или кипятили в течение 1 ч. После охлаждения экстрагировали негидролизовавшиеся реагенты смесью $BuOH$:хлороформ (30:70) (3 раза порциями по 7 мл, 7 мл и 6 мл). К объединенному экстракту добавляли 5 мл 0,5 М $CuSO_4$ и встряхивали в течение 5 мин. Органический слой отделяли, фильтруя через вату, и измеряли оптическую плотность (A_i) при $\lambda = 660$ и 450 нм (для ГД и ДМГ, соответственно). Параллельно готовили холостую пробу в тех же средах, но не подвергли ее термическому воздействию. По значениям оптических плотностей гидролизованного образца и холостой пробы ($A_{хол.}$) находили степень гидролиза (h) ГД и ДМГД [96], которую рассчитывали по формуле (2.14).

$$h = \frac{A_{хол.} - A_i}{A_{хол.}} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

ДАГ, АМД, ДЭА, ДБА. Метод 1. Навеску 0,04 ммоль реагента кипятили в течение 4-х ч в 20 мл 2 моль/л раствора H_2SO_4 или в 20 мл 1 моль/л раствора KOH с обратным холодильником. После охлаждения раствора добавляли 20 мл $EtOH$ и фотометрировали на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете ($l = 1$ см) при $\lambda = 240$ нм (ДАГ в H_2SO_4) и 250 (ДАГ в KOH); 204 нм (АМД, ДЭА, ДБА в H_2SO_4) и 230 нм (АМД, ДЭА, ДБА в KOH). Наличие гидролиза оценивали сравнением изменения характера поглощения и оптической

плотности при оптимальной длине волны исходных образцов реагента с образцами, подвергнутыми гидролизу.

Метод 2. Навеску, содержащую 0,1 г реагента, растворяли в 10 мл октана и кипятили с обратным холодильником в течение 4-х ч с 20 мл 2 моль/л H_2SO_4 или 20 мл 1 моль/л КОН. Через каждый час отбирали аликвоты из органического слоя по 0,5 мл. После охлаждения снимали хроматограммы и сравнивали их характер. Наличие гидролиза устанавливали по появлению на хроматограммах пиков продуктов гидролиза реагентов.

Методика вольтамперометрии

Для изучения электрохимических свойств органических соединений использовали метод циклической вольтамперометрии (полярографии) на вращающемся платиновом электроде. Скорость вращения рабочего платинового электрода была выбрана эмпирически и составляла 750 об/мин, сам электрод представлял торец платиновой проволоки впаянной в стеклянную трубку. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновый электрод в виде пластинки площадью $2,5\text{ см}^2$; электрод сравнения – бром серебряный изготовленный в виде спирали из серебряной проволоки (диаметр 0,6 мм и длиной 5 см). Трех электродная электрохимическая ячейка представляла стеклянный стакан специальной формы, объемом 40 мл. В верхней части ячейки герметично крепили тефлоновую крышку, в которую были впрессованы вспомогательный электрод и электрод сравнения.

Для исследований использовали два типа фоновых электролита: 0,05 моль/л раствор NaOH в $H_2O:EtOH$ (1:1), 0,05 моль/л HCl в $H_2O:EtOH$ (1:1). Для правильной расшифровки экспериментальных результатов последовательно получали воспроизводимые вольтамперограммы для растворов NaOH и HCl в деионизированной воде, затем в смеси $H_2O:EtOH$. После чего определяли влияние реагентов на вид поляризационных зависимостей. Концентрация реагентов в фоновом электролите находилась в интервале от 0,008 до 0,012 моль/л. Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) снимали в диапазоне

потенциалов от -0,8 В до 1,4 В три цикла подряд. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Изучение распределения между фазами

Кислоты Versatic: В делительную воронку емкостью 100 мл помещали 10,0 мл 0,5 моль/л раствора кислоты Versatic определенной фракции в гексане и 50 мл дистиллированной воды. Встряхивали воронку в течение 5 мин. После расслаивания фаз в течение 30 мин отделяли водный слой, аликвоту 25,0 мл титровали потенциометрически 0,1 моль/л раствором NaOH. По скачку на кривой титрования рассчитывали концентрацию кислоты в водной фазе (моль/л) и ее унос (мг/л) с учетом среднего значения м. м. Эксперимент повторяли 4 раза с новыми порциями по 50 мл воды. Затем строили график в координатах унос (мг/л) – номер промывки.

ГД и ДМГ: 5 мл раствора реагента в смеси керосин:2-ЭГ (9:1) встряхивали в течение 5 минут с 30 мл 0,2 моль/л или 2 моль/л раствора H₂SO₄. После 30 минут расслаивания водный слой сливали и нейтрализовали 2 моль/л NaOH до pH = 9-10. Добавляли 5 мл 0,5 моль/л CuSO₄ и 20 мл смеси BuOH:хлороформ (30:70). Встряхивали в течение 5 минут. Отделяли водную фазу, а органический слой фильтровали через вату и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете l=1 см при λ = 450 нм (ГД) и 660 нм (ДМГ). Содержание реагента определяли по калибровочным графикам. Значения коэффициентов распределения (из 2 – 3 параллельных определений) реагентов (D) рассчитывали по формуле (2.15):

$$D = \frac{C_0 - \sum_{n=1}^n C_n \cdot \frac{V_B}{V_0}}{C_n} \quad (2.15)$$

где D – коэффициент распределения после n-ой промывки;

C₀ – начальная концентрация реагента в органической фазе, моль/л;

C_n – концентрация реагента в водной фазе после n-ой промывки, моль/л;

V_o, V_v – объёмы органической и водной фаз соответственно, мл.

ДАГ: 5 мл 0,1 моль/л раствора ДАГ в керосине и 25 мл водного раствора с определенным значением рН помещали в делительную воронку емкостью 50 мл, встряхивали 5 мин. После 30 мин разделения фаз, из органического слоя отбирали аликвоту 0,5 мл, разбавляли керосином в 200 раз и переносили в делительную воронку с 10 мл водной фазы, содержащей 0,5 мл 0,01 моль/л сульфата меди(II) и рассчитанный до рН = 10,7 объем аммиака. Встряхивали 5 мин. Экстракт фильтровали через вату и фотометрировали при $\lambda = 465$ нм в кварцевой кювете $l = 1$ см на спектрофотометре СФ-2000. Содержание реагента определяли по калибровочному графику, построенному в интервале 0,01-0,5 ммоль ДАГ в пробе. Средние значения коэффициентов распределения (из 2-3 определений) ДАГ (D) рассчитывали по формуле (2.15).

Амиды: 10 мл 0,1 моль/л раствор амида в гексане встряхивали в течение 5 мин с водой, 1 моль/л КОН или 0,1 моль/л HCl. После 30 мин расслаивания водную фазу сливали, органическую фазу фильтровали через вату, отбирали аликвоту 1 мл аликвоты, разбавляли гексаном и фотометрировали полученный раствор на спекрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете $l = 1$ см при $\lambda = 204$ нм (HCl) и 230 нм (KOH). По калибровочному графику находили концентрацию амида в органической фазе. Средние значения коэффициентов распределения (из 2-3 определений) амидов (D) рассчитывали по формуле (2.15).

ГД 1519: В качестве органической фазы использовали 0,27 моль/л раствор реагента в керосине и 0,19 моль/л реагента в смеси (керосин : 2-ЭГ) 7:3 (по объёму). В качестве водной фазы применяли растворы 0,05 моль/л H_2SO_4 или 0,005 моль/л H_2SO_4 , содержащие 39 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и 54,4 г/л $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Аликвоту 2 мл органического раствора ГД 1519 встряхивали с 10 мл водной

фазы в течение 5 мин. После расслаивания отделяли водную фазу, отбирали аликвоту и определяли в ней содержание реагента фотометрически с ДМАБА в кварцевых кюветах с $l = 5$ см при $\lambda = 415$ нм [97] по калибровочному графику. Концентрацию реагента в органической фазе рассчитывали из материального баланса. Органическую фазу встряхивали с новой порцией водной фазы (до 6-7 раз).

Изучение экстракционных равновесий

В мерную колбу определенной емкости помещали раствор соли металла, раствор NH_3 или H_2SO_4 для создания необходимого значения рН, доводили объем раствора водой до метки и перемешивали. Переносили полученный раствор в делительную воронку на 50 мл и приливали раствор реагента в органическом растворителе определенного объема для необходимого соотношения фаз. Встряхивали воронку в течение 3-5 мин до достижения равновесия. После расслаивания фаз водный слой отделяли и измеряли значение $\text{pH}_{\text{равн}}$. Остаточное содержание ионов цветных металлов в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом [98]. Содержание ацидокомплексов металлов определяли по известным методикам [99]. Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали из материального баланса.

Определение состава экстрагируемого комплекса никеля с ГД методом изомолярных серий

В серию мерных колб на 10 мл помещали 1-9 мл 0,05 моль/л раствора NiSO_4 , добавляли 1 мл 2 моль/л KCl , доводили объем раствора водой до метки и перемешивали. В другую серию мерных колб помещали 9-1 мл 0,05 моль/л раствора ГД в гексане, доводили объем раствора гексаном до метки и перемешивали. В серию делительных воронок вместимостью 50 мл помещали соответствующие водные и органические растворы и встряхивали содержимое в течение 5 мин, водные слои отделяли, органические фильтровали через бумажный фильтр и фотометрировали при 590 нм в кварцевой кювете ($l = 1$ см)

на фотоколориметре КФК-3. По полученным данным строили зависимость оптической плотности от соотношения объемов металла и реагента.

Определение состава комплекса методом насыщения

В делительной воронке встряхивали 10 мл раствора соли металла постоянной концентрации (C_M) с 10 мл гексанового раствора реагента с переменной концентрацией (C_{HL}) = (0,25-5)·(C_M) в течение 5 мин. После отделения водного слоя определяли в нём остаточное содержание металла атомно-абсорбционным методом и рассчитывали его количество, перешедшее в органическую фазу. По полученным данным строили кривую насыщения в координатах E, % – соотношение (C_M):(C_{HL}). Для ДАГ измеряли оптическую плотность органического экстракта и строили кривую насыщения в координатах A – соотношение (C_M):($C_{ДАГ}$).

Определение состава комплекса Ni(II) с ДАГ методом кондуктометрического титрования

К 5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ДАГ в EtOH в стакане вместимостью 100 мл добавляли 65 мл смеси $H_2O:EtOH$ (1:1). Полученную смесь титровали кондуктометрически 0,01 моль/л раствором аммиаката Ni(II). Перед добавлением следующей порции титранта ожидали установления постоянного значения электропроводности раствора (не менее двух мин). По изломам на кривой зависимости электропроводность – соотношение [M]:[HL] находили состав образующегося комплекса.

Получение комплексов реагентов с ионами металлов

Комплексы реагентов с найденными соотношениями были выделены методом осаждения. В химический стакан объемом 100 мл помещали 40 мл 0,01 моль/л раствора соли металла, добавляли необходимое количество раствора NH_4OH до значения pH, соответствующего максимальной степени извлечения, а затем при перемешивании на магнитной мешалке приливали расчетное количество 0,1 моль/л раствора реагента в EtOH. Выдерживали смесь

в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой и сушили на воздухе.

Изучение влияния солей аммония на экстракцию Cu(II) с ДАГ

К 2,5 мл 0,01 моль/л раствора CuSO_4 прибавляли NH_3 до содержания его в конечном объеме 0,1 моль/л, переменные количества соли аммония и доводили объем водной фазы до 25 мл. Содержимое переносили в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляли 5 мл 0,05 моль/л раствора реагента в п-ксилоле и встряхивали 3 мин. После 5 мин расслаивания водный слой отделяли, определяли $\text{pH}_{\text{равн}}$ и содержание меди(II) на атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR iCE 3500. Содержание меди(II) в органической фазе рассчитывали из материального баланса.

Флотация медно-никелевой руды кольской ГМК

Навеску измельченной с добавлением Na_2CO_3 руды (240 г, крупность образца 0,074 мкм – 80%) помещали во флотационную камеру объемом 500 мл, добавляли вспениватель – аэро (Af) и активатор флотации – CuSO_4 , pH полученной суспензии – 10. Затем вводили расчетное количество собирателя в виде 1 %-ной эмульсии в воде (БКК) или 1 %-ного раствора в EtOH (АМД). Время кондиционирования составляло 3 мин. Включали подачу воздуха и отбирали пену в течение 10 мин основной флотации. Затем добавляли дополнительное расчетное количество собирателя и вспомогательных реагентов, после чего проводили контрольную флотацию в течение 15 мин. Полученные пенный и камерный продукты фильтровали, высушивали до постоянного веса, взвешивали, перемешивали, истирали и методом квартования отбирали пробы. После разложения проб смесью $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) в микроволновой печи, определяли содержание металлов на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500. По полученным данным анализа продуктов флотации осуществляется расчет технологических показателей обогащения медно-никелевой руды.

Способ (1) подготовки кислот Versatic 1019 – вакуум-ректификация

Разгонку кислот Versatic 1019 на узкие фракции осуществляли в соответствии с ГОСТ 11011 на установке Automax 9400 с числом теоретических тарелок, равным 20, при флегмовом числе 3 и вакууме 1 мм рт. ст., с отбором узких (~ 3 %) фракций от массы загрузки в кубе (3,5 кг). Температура орошения варьировалась в интервале 35-45 °С.

Способ (2) подготовки кислот Versatic 1019 – полное щелочное омыление

В круглодонную колбу помещали навеску Versatic 1019 и водный раствор NaOH, исходя из расчета $V_o : V_v = 1 : 3,3$ и количества NaOH, достаточного для нейтрализации кислотного и эфирного чисел Versatic с 10 %-ным избытком. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, охлаждали и добавляли 6 моль/л раствор HCl до pH водной фазы ~ 1. Образовавшийся мутный водный слой отделяли, а к выделившимся кислотам добавляли равный объем гексана. Полученный раствор кислот в гексане многократно (4-6 раз) промывали равными объемами воды до прекращения образования третьей фазы («бороды»). Промытый гексановый раствор кислот сушили над безводным $MgSO_4$ в течение суток, после чего отгоняли гексан на ротаторном испарителе. Полученный продукт выдерживали до постоянного веса в сушильном шкафу при 80 °С (до 3-х суток). Выход конечного продукта составляет около 70 %.

Способ (3) подготовки кислот Versatic 1019 – отгонка низших кислот и щелочное омыление

Навеску Versatic 1019 (65 г) помещали в круглодонную колбу емкостью 250 мл, отгоняли под вакуумом 9-10 мм рт. ст. фракцию, кипящую при $t = 140-165$ °С (около 23 % от массы навески). К остатку в колбе прибавляли 160 мл 1,2 моль/л раствора NaOH (для нейтрализации свободных кислот) и перемешивали 40 мин ($T = 40$ °С). Эмульсию переносили в делительную воронку емкостью 0,5 л, добавляли 90 мл петролейного эфира и встряхивали 3 мин. После 5 мин

расслаивания отделяли ~ 18 мл органической фазы (остальной петролейный эфир удерживается в эмульсии). Экстракцию повторяли еще 3 раза порциями по 20 мл эфира. Экстракты объединяли и отгоняли петролейный эфир. Масса остатка составила 4 г (6 % от загрузки). К водной эмульсии прикапывали при перемешивании 6 моль/л раствор HCl до pH ~ 1. После расслаивания отделяли водный слой и третью фазу («бороду»). Затем дважды порциями по 50 мл H₂O промывали полученные кислоты и сушили в термостате при 80 °С до постоянного веса. Выход 43 г (60 %). Потери с водной фазой составили 3 г (4,6 %).

Исследование условий реэкстракции металлов из органической фазы с ГД
1519

Реэкстракцию металлов из органических экстрактов водой, растворами H₂SO₄ или HCl проводили в пять ступеней (промывок) при соотношении V_о:V_в = 1:1 и перемешивании в течение 5 мин. После 10 мин расслаивания определяли концентрации металлов, перешедших в водный слой. Степень реэкстракции оценивалась как отношение исходной концентрации металла в органической фазе (C_{орг.}) перед каждой промывкой и концентрации металла в водной фазе после каждой ступени реэкстракции.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПЕРЕДПОДГОТОВКИ КИСЛОТ VERSATIC 1019

3.1 Вакуум-ректификация Versatic 1019

Из обзора литературы следует, что свойства и состав кислоты Versatic 10 известны, что нельзя сказать о кубовом остатке производства этих кислот – Versatic 1019. Между тем, этот продукт имеет в своем составе кислоты фракций C_{15} и выше, представляющие интерес, исходя из целей настоящей работы.

Исследования свойств Versatic 1019 показали, что этот продукт представляет собой сложную смесь полифункциональных соединений. Наряду с кислотами, характеризующимися в исследуемом образце кислотным числом (к. ч.) 194 мг КОН/г, имеются соединения, характеризующиеся эфирным числом (э. ч.) 33 мг КОН/г. Даже многократная промывка водой исходных Versatic 1019 или ее растворов в органических растворителях (углеводородах, высших спиртах и др.) приводит к образованию трудно расслаивающихся эмульсий с образованием обильной 3-ей фазы («бороды»). Очевидно, что в качестве экстрагента или сырья для последующей функционализации Versatic 1019 без определенной подготовки непригодны. Казалось очевидным применить для выделения содержащихся компонентов метод вакуум-ректификации. Для определения состава Versatic 1019 было отобрано 9 фракций, обозначенных греческими цифрами 1-9 на кривой равновесия (рис. 3.1), каждая – результат объединения трех-четырех узких фракций.

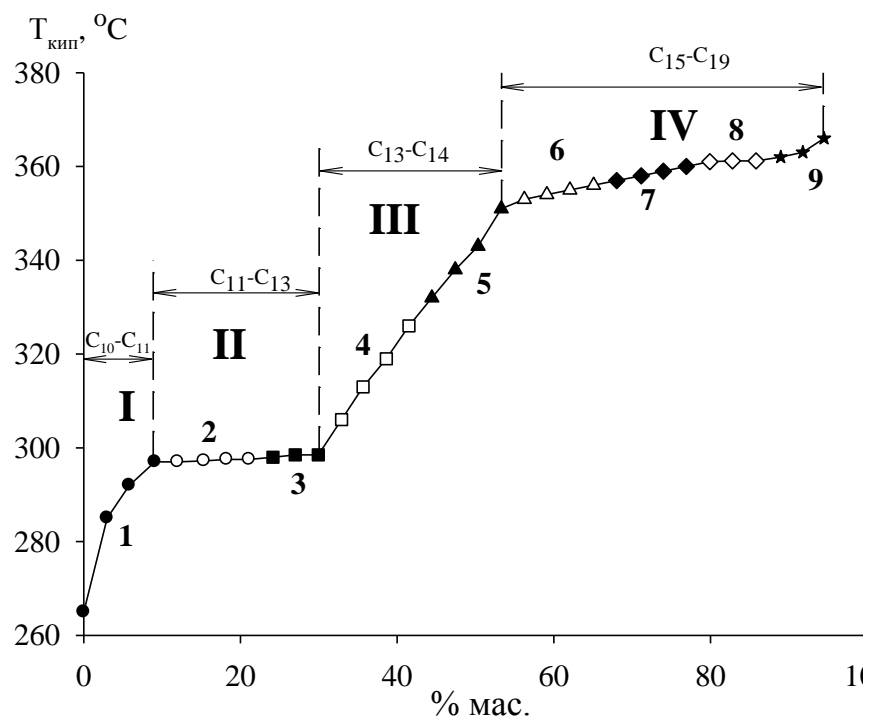
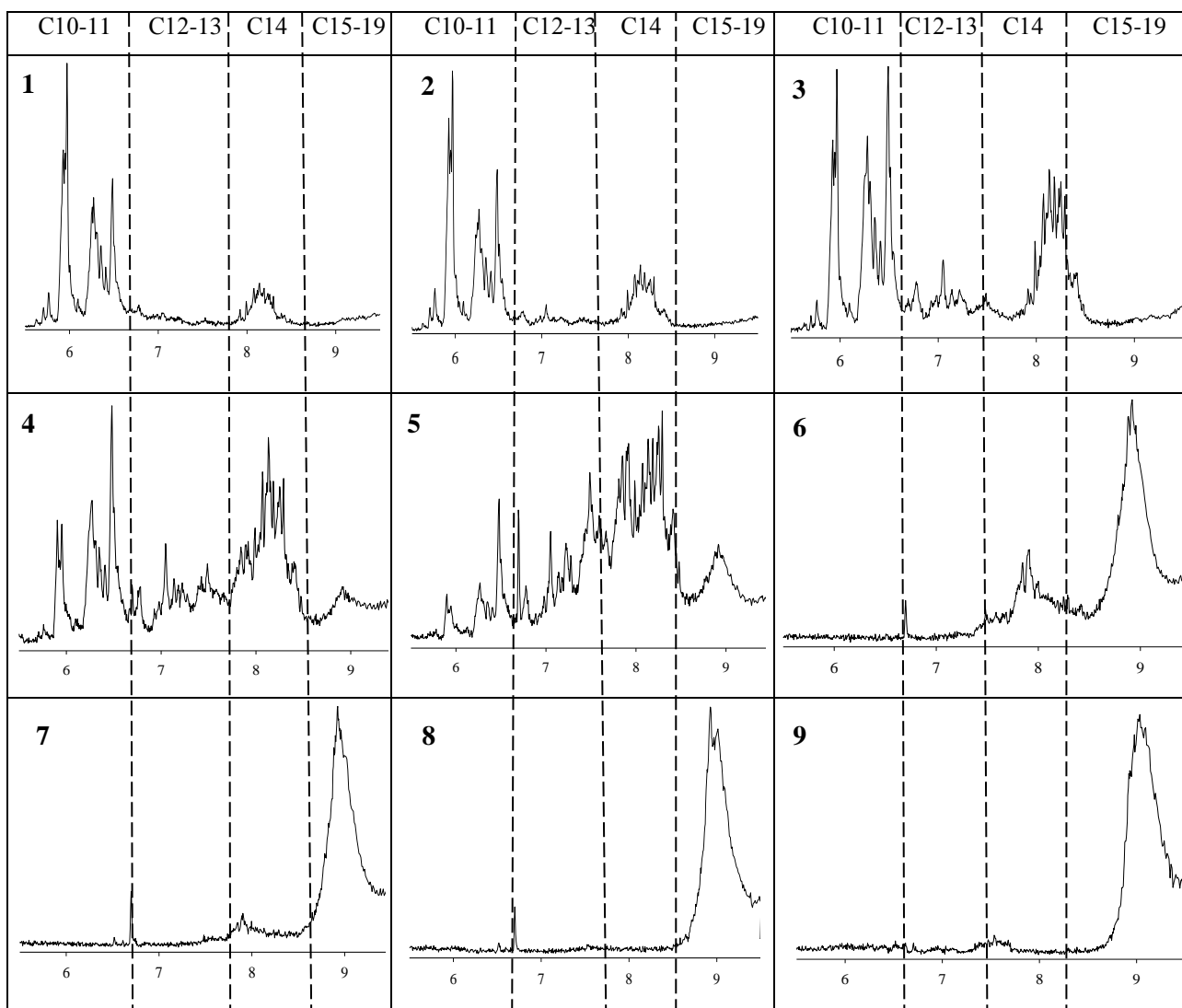


Рис. 3.1. Кривая равновесия жидкость – пар при вакуум-ректификации Versatic 1019. Число теоретических тарелок = 20, флегмовое число 3, давление 1 мм рт. ст., $T_{\text{кип}}$ приведена к атмосферному давлению [100].

Хроматограммы объединенных фракций 1-9 приведены на рис. 3.2.

Рис. 3.2. Хроматограммы фракций Versatic 1019.



Из рисунков видно, что даже при глубокой разгонке не удается достигнуть эффективного разделения фракций на отдельные кислоты по количеству атомов углерода – они представляют собой смеси с довольно широким разбросом молекулярных масс. На основе хроматограмм (рис. 3.2) на кривой равновесия жидкость – пар (рис. 3.1) можно выделить четыре участка распределения фракций в соответствии с молекулярной массой (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Выход и состав объединенных фракций при вакуум-ректификации Versatic 1019.

Объединенная фракция	Узкие фракции, в составе объединенной	Среднее число атомов «С _n » в кислотах фракций	Выход объединенной фракции, % мас.
I	1	C ₁₀ -C ₁₁	10
II	2, 3	C ₁₂ -C ₁₃	20
III	4, 5	C ₁₃ -C ₁₄	23
IV	6, 7, 8, 9	C ₁₅ -C ₁₉	42
Кубовый остаток		Нет данных	~5
Итого			100

Таким образом, вакуум-ректификацией возможно отделение кислот фракции C₁₅-C₁₉ (выход 42%) – на хроматограммах фракций с 6 по 9 (рис. 3.2) пики низкомолекулярных кислот практически отсутствуют.

3.2 Физико-химические свойства фракций Versatic 1019

Согласно сертификата [20], Versatic 1019 содержат до 20% инертных соединений. Однако не вполне понятно, относят ли к «инертным» имеющиеся в продукте соединения со свойствами эфиров: нагревание образцов продукта с обратным холодильником в присутствии избытка NaOH по известной методике [92] показало, что эфирное число Versatic 1019 значительно и меняется при нагревании следующим образом:

Кипячение, мин	0	60	180	240
Э.ч. мг КОН/г	33	22	3	~0

Следовательно, для полного омыления щелочью Versatic 1019 и полученных фракций необходимо 3-4 ч кипячения.

В таблице 3.2 приведены характеристики и физико-химические свойства полученных вакуум-ректификацией фракций кислот и коммерческого продукта Versatic 10.

Таблица 3.2. Свойства фракций кислот, выделенных из Versatic 1019 вакуум-ректификацией.

Фракция	К. ч., мг КОН/г	Э. ч., мг КОН/г	М.м.*	Среднее** число C _n	pK _a (EtOH)	Растворимость в воде, мг/л	Унос с водой, мг/л
Versatic 10 (эталон)	320	8	177	9	9,8	223	74
1	263	14	215	12	9,7	203	128
2	251	21	225	13	9,9	213	141
3	236	23	239	14	9,9	201	170
4	220	33	256	15	9,9	430	487
5	205	28	275	16	9,9	577	675
6	185	27	305	18	9,8	1343	1637
7	193	29	293	18	9,8	1169	1535
8	195	25	289	17	9,8	911	1291
9	184	23	306	19	9,9	289	593

Примечание: *м.м. = $\frac{1000 \cdot (\text{к.ч.})}{56}$, **C_n = $\frac{\text{м.м.} - 44}{14}$

Эфирные числа всех фракций оказались значительными. Очевидно, что эфирные соединения, примеси и сами кислоты имеют незначительные отличия в температурах кипения и во время перегонки отгоняются по фракциям совместно. Потенциометрически определены константы диссоциации кислот в этаноле, оказавшимися для всех фракций примерно одинаковыми (pK_a ~ 9,7 – 9,9), или в пересчете на водные среды pK_a ~ 7,4 – 7,6 [94].

Неожиданные результаты были получены при определении значений растворимостей в воде, а также коэффициентов распределения высокомолекулярных фракций кислот C₁₅-C₁₉ (№ 6-9) в системе вода-гексан. Значения уноса и растворимости этих кислот оказались значительно выше, чем для низкомолекулярных фракций C₁₀-C₁₂ (№ 1, 2) и эталона – коммерческой кислоты Versatic 10 (табл. 3.2). Известно, что растворимость органических

кислот в воде, наоборот, с ростом м. м. должна уменьшаться [100]. Наличие соединений, характеризуемых эфирным числом, в сертификате производителя не отражено [20]. В ИК-спектрах фракций и продуктов предподготовки Versatic 1019 нет полос гидроксильных групп, в том числе в выделенных кислотах после исчерпывающего омыления NaOH. Возможно, избытком NaOH выявляются не только эфирные группы, но и не идентифицированные побочные продукты димеризации, олигомеризации и диспропорционирования, образующиеся в процессе синтеза по реакции Коха [101].

Высокие значения растворимости и уноса с водой тяжелых фракций Versatic 1019 в сравнении с ожидаемыми (табл. 3.2) подтверждают наличие в них примесей с дополнительными гидрофильными группами.

На рис. 3.3, кривая 1 представлены данные по уносу с водой при промывке кислот фракции 7 (таблица 3.2; рис. 3.1). За 4 промывки при соотношении $V_o:V_v = 1:5$ потери с водной фазой снижаются с 1508 до 551 мг/л водной фазы и составляют в сумме примерно 13% от исходного количества. Таким образом, вакуум-ректификацией удастся разделить фракции кислот, однако метод технологически сложен, энергозатратен, а полученные фракции содержат до 15-20% соединений, заметно растворимых в воде.

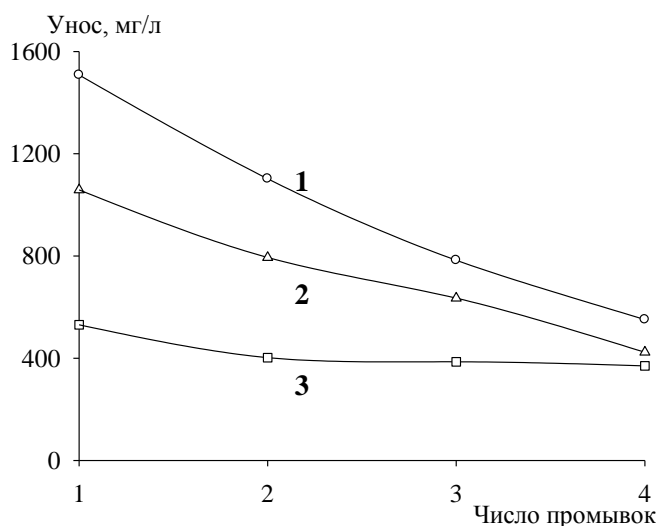


Рис. 3.3. Зависимость уноса кислот Versatic от числа промывок органической фазы водой и способа предподготовки. 0,5 моль/л растворы

Versatic в гексане, $V_o:V_e = 1 : 5$, перемешивание 5 мин расслаивание 30 мин; 1 – фракция 7 ректификации; 2 – способ (3) предподготовки; 3 – способ (2) предподготовки.

При встряхивании с водными средами полученные эмульсии фракций плохо расслаиваются, образуя значительную по объему 3-ю фазу.

3.3 Другие способы предподготовки *Versatic* 1019

Следующим вариантом (2) предподготовки *Versatic* 1019 было полное щелочное омыление кислот и эфиров NaOH, с последующим выделением кислот 6 моль/л раствором HCl и многократной промывкой водой в присутствии гексана (рис. 3.4, способ 2).

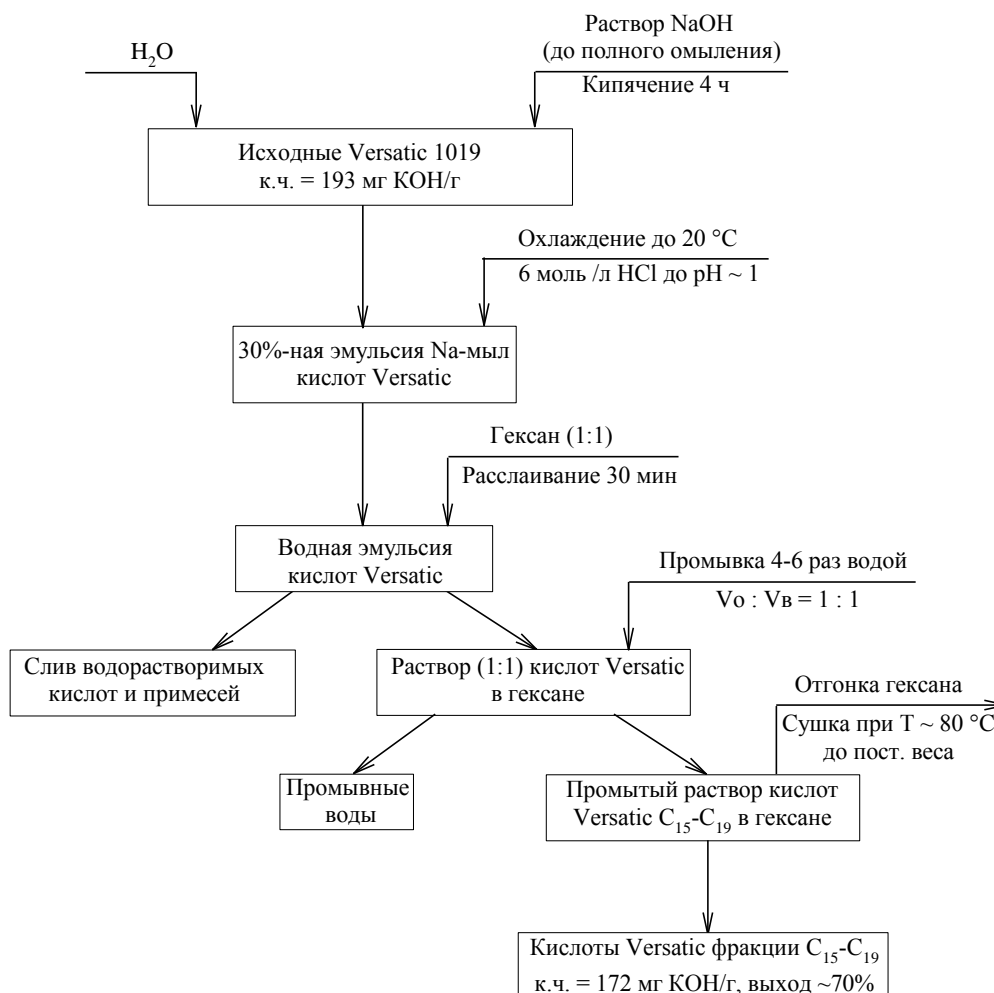


Рис. 3.4. Схема способа (2) предподготовки *Versatic* 1019.

В результате этих операций с выходом 70% получен продукт с к. ч. примерно 170 мг КОН/г, хроматограмма которого идентична фракциям 8-9

вакуум-разгонки (рис. 3.2). В полученной смеси кислоты C_{15} - C_{19} составляют 86%. За четыре промывки кислот, полученных по этому способу (рис. 3.3, кривая 3) унос с водной фазой снижался с 530 до 370 мг/л, а потери с промывкой составляли в сумме 6% от исходного количества. Это значительно меньше, чем у кислот фракции 7, полученной вакуум-ректификацией Versatic 1019 (рис. 3.3, кривая 1). Органическая фаза промытых по способу 2 кислот после отгонки гексана при перемешивании с водой расслаивается за 5 мин, практически без образования «бороды». Недостатком метода (2) подготовки кислот Versatic 1019 (рис. 3.4) является большой объем промывных вод (до 10-12 объемов на один объем Versatic 1019).

Способ (3) подготовки Versatic 1019 включает отгонку низших кислот и щелочное омыление (рис. 3.5). Кислотное число полученного образца составило 211 мг КОН/г, хроматограмма соответствует фракциям 8-9 (рис. 3.2). По показателям уноса с водой (рис. 3.3, кривая 2) образец оказался хуже полученного по способу (2); следовательно, 2-х кратной промывки водой для удаления водорастворимых кислот недостаточно. Вместо петролейного эфира можно использовать для экстракции нейтральных соединений дихлорэтан, который существенно меньше растворим в эмульсии натриевых мыл. При использовании способа (3) меньше объем сточных вод, а отгон кислот C_{10} - C_{13} может быть квалифицированно использован.

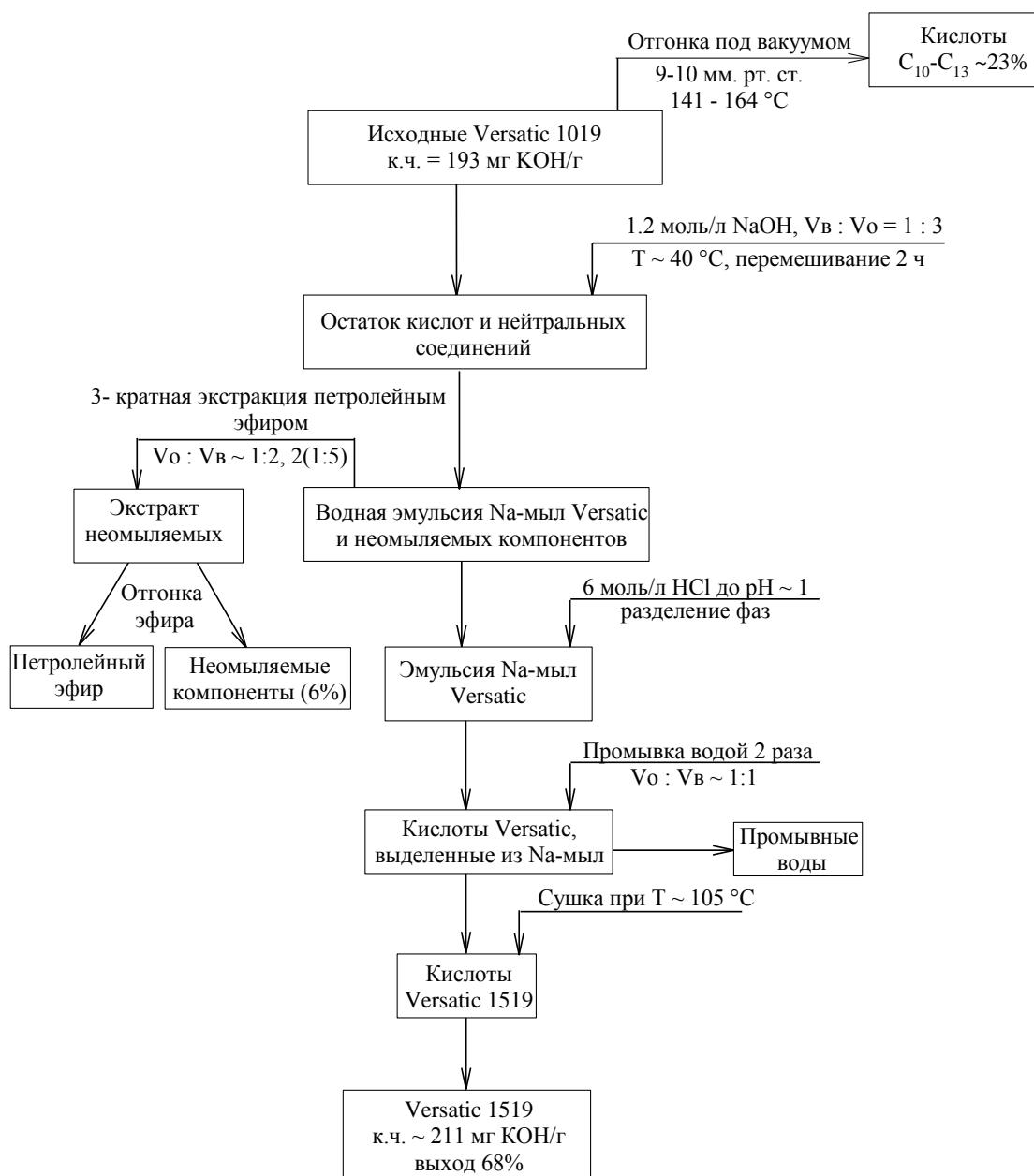


Рис. 3.5. Схема подготовки Versatic 1019 по способу (3).

Были испытаны и другие способы подготовки Versatic 1019. Например, осуществили омыление отхода только по значению к. ч., затем экстрагировали нейтральные соединения петролейным эфиром или дихлорэтаном. Из Na-мыл действием 6 моль/л выделяли кислоты, добавляли гексан и промывали несколько раз водой. После отгонки растворителя и сушки получали улучшенные по составу кислоты Versatic.

По результатам потерь с водной фазой предпочтительнее способ (2) подготовки Versatic 1019. Но его недостатком является использование

пожароопасного гексана. Метод можно упростить, если вместо гексана использовать менее пожароопасный керосин. В этом случае растворитель можно не отгонять, а использовать для дальнейшего синтеза промытый раствор в керосине (~50%) кислот фракции C₁₅-C₁₉. По данному способу на базе ФГУП РНЦ «Прикладная химия» была наработана опытная партия (~18 кг) керосинового раствора трет-карбоновых кислот (см. приложение).

Несмотря на различия в описанных способах «облагораживания» Versatic 1019, наиболее существенной стадией очистки является промывка органической фазы кислот водой. При этом удается отделить основные примеси, образующие 3-ю фазу («бороду») и отрицательно влияющую на свойства Versatic 1019 как потенциального флотореагента, экстрагента или сырья для дальнейшей функционализации.

3.4 Выводы к главе 3

1. Исходный продукт Verastic 1019 представляет собой сложную смесь с широким разбросом молекулярных масс: разветвленных карбоновых кислот, их сложных эфиров и полифункциональных производных. В «нативном» виде имеет ограниченное квалифицированное применение.

2. Испытаны три варианта подготовки Versatic 1019 с целью избавления от нежелательных примесей и получения трет-карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉: вакуум разгонка (вариант 1); (вариант 2); частичная отгонка низших (C₁₀-C₁₃) кислот под вакуумом с последующей обработкой остатка по методу (2) (вариант 3).

3. Оценены некоторые физико-химические свойства (фракционный состав, растворимость в воде, распределение между фазами в системе гексан-вода) образцов кислот, полученных по вариантам 1-3. Наилучшие свойства показали кислоты фракции C₁₅-C₁₉, полученные по варианту (2).

4. Образцы кислот, полученные по варианту (2), использованы для синтеза производных на их основе.

ГЛАВА 4. 1,2-ДИАЦИЛГИДРАЗИНЫ КИСЛОТЫ VERSATIC 10

4.1 Физико-химические свойства

4.1.1 Растворимость

Использование реагентов в гидрометаллургии определяется их растворимостью в соответствующих растворителях, которая должна составлять не менее 0,03-0,1 моль/л [66]. Типовыми растворителями для экстрагентов являются несмешиваемые с водой органические растворители (обычно углеводороды или керосин), чем и был обусловлен выбор исследуемых растворителей для ДАГ. Выбор водных сред зависел от возможных условий, в которых бы осуществлялось дальнейшее исследование экстракционных равновесий.

Данные о растворимости ДАГ представлены в табл. 4.1, из которой следует, что соединение в сравнении с ранее полученными аналогами на основе *n*-карбоновых кислот [102] плохо растворяется в воде, кислоте, щелочи и аммиаке, но хорошо растворимо в углеводородном растворителе – керосине.

Таблица 4.1. Растворимость ДАГ в некоторых средах при 20±1 °С.

Растворимость, $\frac{\text{г/л}}{\text{моль/л}}$					
H ₂ O	0,1М НСІ	1М НСІ	0,1М NH ₄ ОН	1М КОН	керосин
$\frac{0,18}{5,2 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,22}{6,3 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,16}{4,6 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,28}{8,1 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,31}{9,0 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1201}{3,47}$

4.1.2 Кислотно-основные свойства

Исследование протолитических равновесий реагента необходимо чтобы определить, в какой форме эти реагенты будут находиться в растворах и в какой среде взаимодействовать с ионами металлов. Обычным методом, используемым для этой цели, является УФ-спектроскопия, так как различные формы реагентов по-разному поглощают УФ-излучение.

Известно, что 1,2-диацилгидразины проявляют себя как слабые двухосновные кислоты, характеризующиеся константами кислотной диссоциации

K_{a_2} и K'_{a_2} [102], однако в сильно кислых средах способны к протонизации. На кривой кондуктометрического титрования образца ДАГ щелочью (рис. 4.1) наблюдается два перегиба, соответствующие I и II ступеням диссоциации.

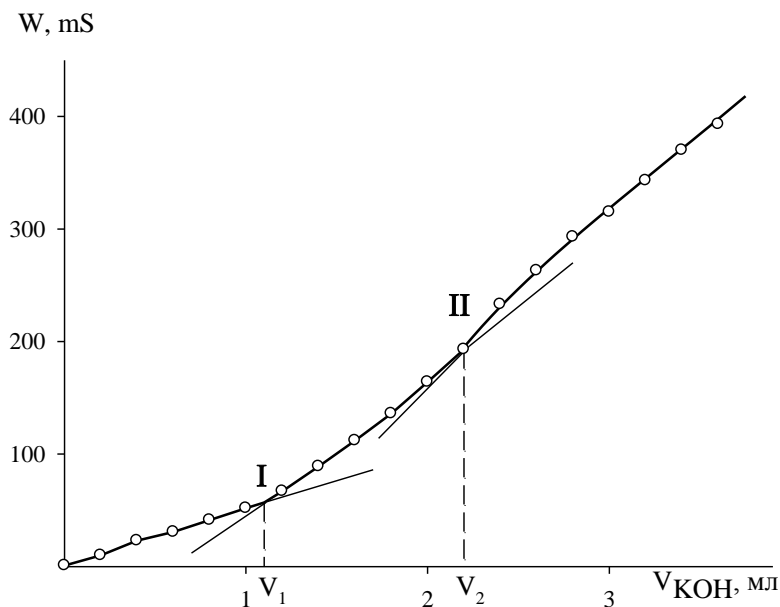


Рис. 4.1. Кривая кондуктометрического титрования ДАГ раствором КОН.

$V_0 = 70$ мл, $V_{H_2O}:V_{i-PrOH} = 1:1$, $m_{ДАГ} = 0,075$ г, титрант – 0,1 моль/л КОН в $i-PrOH:H_2O$ (1:1).

По характеру поглощения в области 220 – 270 нм нейтральная молекула 1,2-диацилгидразина в водно-спиртовой среде отличается от ионизированных форм в щелочной и сильно кислой средах (рис. 4.2), что свидетельствует о наличии в растворах различных форм ДАГ в зависимости от кислотности.

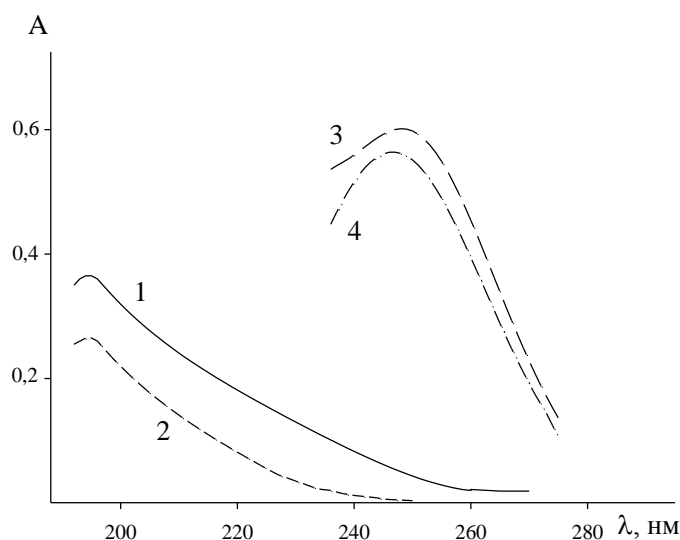
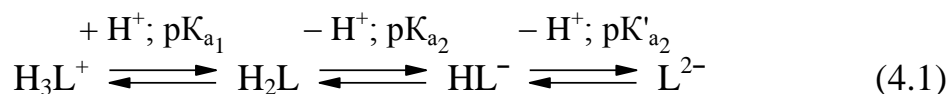


Рис. 4.2. Спектры поглощения ДАГ в водно-спиртовом растворе в зависимости от кислотности среды. $C_{\text{ДАГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 – рН 6,5; 2 – $C_{\text{HCl}} = 6$ моль/л; 3 – $C_{\text{KOH}} = 0,5$ моль/л; 4 – $C_{\text{KOH}} = 3,4$ моль/л.

Кислотно-основные равновесия в их растворах ДАГ можно изобразить схематически (4.1).



Здесь H_2L – молекула реагента, H_3L^+ , HL^- и L^{2-} – его протонированная и депротонированные формы соответственно. Значения pK_{a_1} характеризуют основность, а pK_{a_2} и pK'_{a_2} – кислотность реагента.

Для расчета pK_{a_2} и pK'_{a_2} ДАГ была изучена зависимость оптической плотности от значений рН раствора при 250 нм (рис. 4.3, кривая 1) Для расчета pK_{a_1} была изучена зависимость оптической плотности от концентрации HCl (в пересчете на функцию Гаммета [100]) при 240 нм (рис. 4.3, кривая 2). На кривой $A=f(\text{pH})$ наблюдали два перегиба: первый – в области рН 11,5-12,5, соответствующий диссоциации ДАГ по I ступени и при рН 12-13 – соответствующий диссоциации по II ступени. Значение функции Гаммета $-N_0 = 1,8$ ($C_{\text{HCl}} \sim 3,5$ моль/л) соответствует рК протонизации ДАГ.

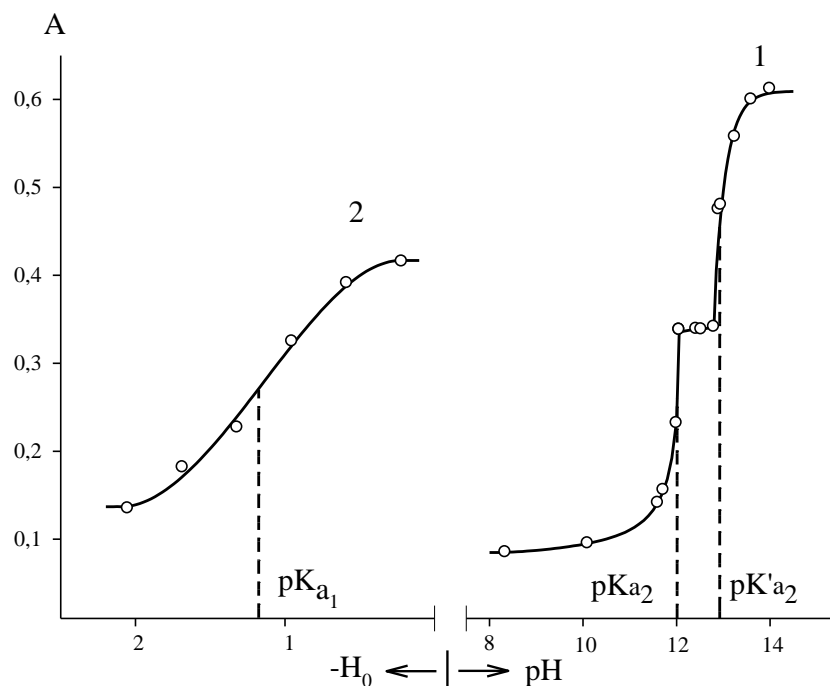


Рис. 4.3. Зависимость оптической плотности водно-спиртового раствора ДАГ от рН среды и H_0 . 1 - среда *КОН*. $\lambda = 250$ нм, $l = 1$ см, $C_{\text{ДАГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 2 - среда *НСl*. $\lambda = 240$ нм, $l = 1$ см, $C_{\text{ДАГ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Исходные данные для расчета и полученные значения констант диссоциации приведены в таблицах 4.2-4.4.

Таблица 4.2. Исходные данные и полученные значения pK_{a1} для ДАГ.

$C_{\text{ДАГ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 240$ нм, $A_{H_3L^+} = 0,13$, $A_{H_2L} = 0,42$, $l = 1$ см.

H_0	A_x	pK_{a1}
-1,09	0,24	-1,27
-1,16	0,26	-1,25
-1,24	0,27	-1,22
-1,31	0,29	-1,20
-1,39	0,31	-1,17

Полученное значение $pK_{a1} = -1,22 \pm 0,02$ ($n=5$, $P=0,95$)

Таблица 4.3. Исходные данные и полученные значения pK_{a_2} для ДАГ.

$C_{ДАГ} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 250$ нм, $A_{H_2L} = 0,34$, $A_{HL^-} = 0,09$, $l = 1$ см.

pH	A_x	pK_{a_2}
11,80	0,17	12,11
11,85	0,18	12,08
11,90	0,19	12,04
11,95	0,21	11,97
12,00	0,24	11,84

Полученное значение $pK_{a_2} = 12,01 \pm 0,05$ ($n=5$, $P=0,95$)

Таблица 4.4. Исходные данные и полученные значения pK'_{a_2} для ДАГ.

$C_{ДАГ} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 250$ нм, $A_{HL^-} = 0,60$, $A_{L^{2-}} = 0,34$, $l = 1$ см.

H	A_x	pK'_{a_2}
12,85	0,41	13,31
12,90	0,44	13,09
12,95	0,47	12,94
13,00	0,50	12,83
13,05	0,52	12,73

Полученное значение $pK'_{a_2} = 12,98 \pm 0,10$ ($n=5$, $P=0,95$)

Судя по величинам pK_{a_2} и pK'_{a_2} , комплексы ДАГ с цветными металлами должны существовать в щелочной среде.

4.1.3 Распределение между водной и органической фазами

Одной из важных характеристик реагентов, используемых в экстракционных процессах, является распределение реагента между фазами. Чем больше его значение, тем меньше унос реагента с водной фазой, а следовательно и экономические потери. В качестве органической фазы применяли керосин. В качестве водной фазы использовали растворы $0,5$ моль/л H_2SO_4 , $2 \cdot 10^{-4}$ и 1 моль/л NH_3 . Полученные значения приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Коэффициенты распределения ДАГ. $V_o : V_e = 1:5$.

Среда	lgD.
0,5 моль/л H ₂ SO ₄	3,98
2·10 ⁻⁴ моль/л NH ₄ OH (pH = 9,2)	4,23
1 моль/л NH ₄ OH	4,02

Значения lg D для данных сред у ДАГ сопоставимы с результатами, полученными для промышленных экстракционных реагентов меди(II) класса оксиоксимов (lgD = 3,6-4,0) [103].

4.1.4 Устойчивость к гидролизу

Одной из наиболее важных характеристик экстрагента является его устойчивость к гидролизу в различных средах. Высокая устойчивость гарантирует сохранение реагента в неизменном состоянии в условиях многоступенчатых циклов экстракции и последующей регенерации.

По данным хромато-масс-спектрометрии ДАГ химически устойчив в 1 моль/л растворе KOH и 2 моль/л растворе H₂SO₄ при кипячении в течение по крайней мере 4 ч. На всех хроматограммах проб, отобранных из реакционной смеси с периодичностью в 1 час, отсутствуют пики возможных продуктов гидролиза. Сравнение оптической плотности исходных образцов ДАГ с образцами подвергнутых гидролизу показывает, что изменение светопоглощения в пробах незначительно и находится в пределах экспериментальной ошибки (рис. 4.4).

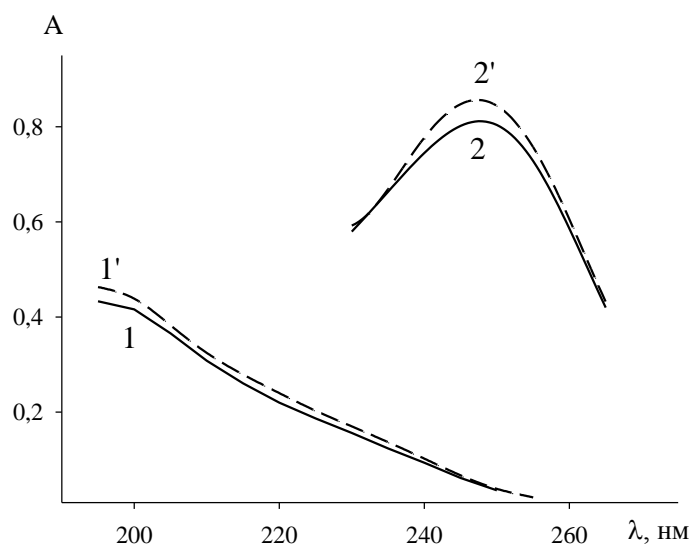


Рис. 4.4. УФ спектры поглощения подвергнутых гидролизу и исходных образцов ДАГ в разных средах.

1 - $C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л, $C_{ДАГ} = 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, исходный образец.

1' - $C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л, $C_{ДАГ} = 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, кипячение 4 ч.

2 - $C_{KOH} = 1$ моль/л, $C_{ДАГ} = 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, исходный образец.

2' - $C_{KOH} = 1$ моль/л, $C_{ДАГ} = 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, кипячение 4 ч.

Таким образом, наличие в молекулах ДАГ разветвленных алкильных радикалов, как и ожидалось, существенно увеличивает устойчивость полученного соединения к гидролизу.

4.1.5 Устойчивость к окислению

Окислительно-восстановительные свойства ДАГ изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для сравнительного анализа влияния добавки ДАГ на кинетику окислительно-восстановительных реакций использовали данные 3-го цикла ЦВА кривых в каждом эксперименте, так как к этому времени электрохимические процессы в исследуемом диапазоне потенциалов становятся воспроизводимыми и именно такие данные удобно сравнивать.

На рис. 4.5 представлены вольтамперограммы для щелочного фонового раствора (кривая 1) и 0,01 моль/л ДАГ в этом фоновом растворе (кривая 2).

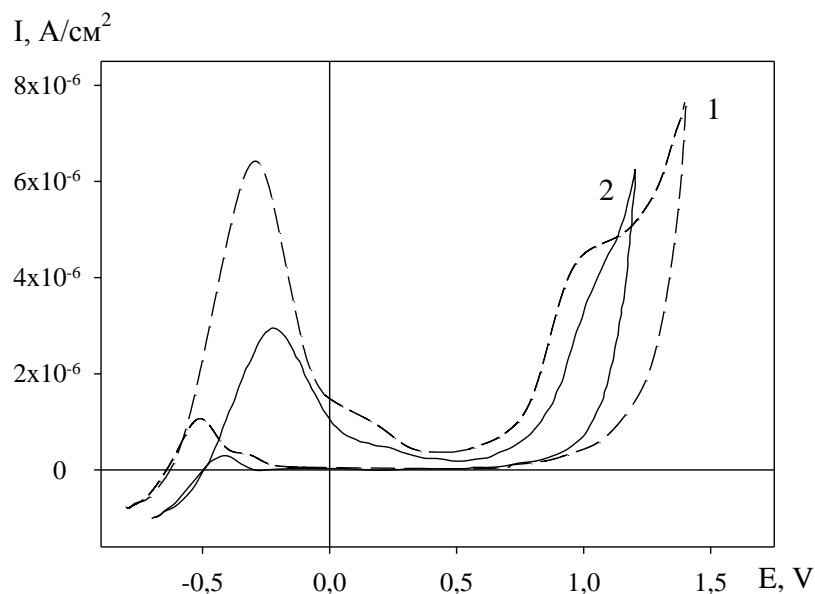


Рис. 4.5. Влияние добавки ДАГ (кривая 2) на вид ЦВА зависимости в щелочном фоновом растворе (кривая 1). 1- фоновый раствор, 2 – фоновый раствор с добавкой ДАГ. $C_{\text{ДАГ}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$.

Сравнительные данные показывают, что ДАГ обладает хорошими адсорбционными свойствами по отношению к поверхности платины. Это приводит к сдвигу равновесного потенциала в анодную область значений, а скорости анодных и катодных реакций снижаются почти в два раза. Сам реагент окислению не подвержен. Появление новых полуволн и экстремумов на поляризационной зависимости не наблюдается.

Таким образом, данные по физико-химическим свойствам ДАГ показывают, что реагент имеет более ценные свойства, по сравнению с диацилгидразинами алифатических кислот [102].

4.2 Экстракция цветных металлов

Исследованы оптимальные условия экстракции ДАГ с ионами Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) , Fe(III) в аммиачных и слабокислых средах (рис.4.6).

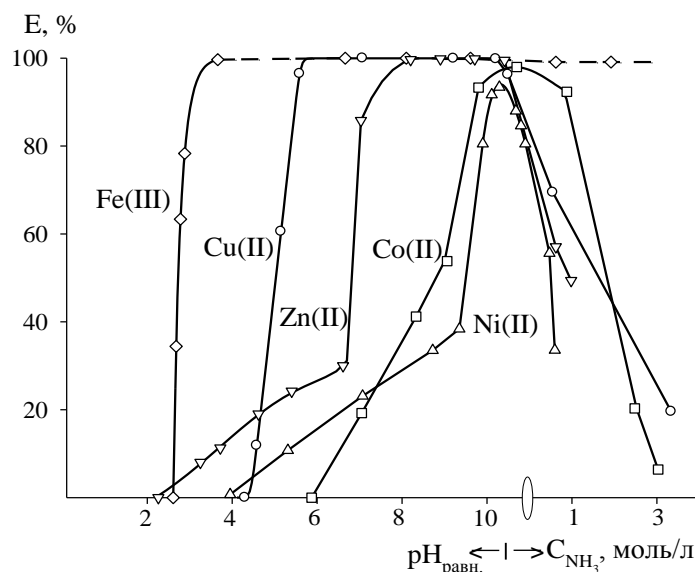


Рис. 4.6. Зависимость степени извлечения ионов металлов (E %) с ДАГ от значений $pH_{равн}$ и концентрации NH_3 . $C_{ДАГ} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л в керосине; $V_э : V_o = 5:1$; $C_{M(II, III)} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; перемешивание 5 мин, расслаивание 5 мин.

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 (концентрирование осадка на границе раздела фаз). Для $Co(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ с ДАГ также наблюдается образование третьих фаз при $pH = 6,5-11,0$, что связано с выделением их гидроксидов, поэтому извлечение этих ионов 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 (м. м. = 200) значение рН экстракции исследуемых катионов с ДАГ (м. м. = 340) смещается в более кислую область [104].

По рассчитанным коэффициентам разделения пар элементов (табл. 4.6) при экстракции катионов с ДАГ установлено, что наиболее эффективно можно разделить пары ионов Cu(II) – Co(II), Cu(II) – Ni(II), Zn(II) – Co(II) и Zn(II) – Ni(II). За счет образования осадка Fe(OH)₃ в интервале рН > 2,5 ионы Fe(III) могут быть отделены от остальных ионов путем отстаивания или фильтрования, однако при этом часть ионов будет сорбироваться на коллекторе – осадке Fe(OH)₃. Таким образом, за счет регулирования значений рН, можно экстракцией с ДАГ отделить Cu(II) от ряда сопутствующих элементов, в частности Co(II), Ni(II), Zn(II), а также разделить вышеозначенные ионные пары.

Таблица 4.6. Коэффициенты разделения пар элементов при экстракции с ДАГ.

Разделяемые ионы металлов	рН _{равн}	Е, %		Коэффициенты распределения		$\beta = \frac{D_1}{D_2}$
		M ₁	M ₂	D ₁	D ₂	
Cu – Zn	6,6	99	27	495	1,9	268
Cu – Co	6,5	99	10	495	0,6	891
Cu – Ni	7,0	99	23	495	1,5	331
Zn – Co	8,3	99	41	495	3,5	142
Zn – Ni	9,3	99	30	495	2,1	231
Co – Ni	9,4	86	38	31	3,0	10

Исследовано влияние солей сульфата аммония и хлорида кальция на экстракцию Cu(II) с ДАГ (рис. 4.7). Введение в раствор 0,05 моль/л сульфата аммония снижает степень извлечения Cu(II) с 99 до 45%, а при концентрации соли 0,1 моль/л экстракция полностью подавляется. Введение 0,1 моль/л хлорида кальция или магния незначительно снижает извлечение Cu(II). Дальнейшее увеличение концентрации соли не влияет на степень экстракции,

что свидетельствует об отсутствии комплексообразования ДАГ с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

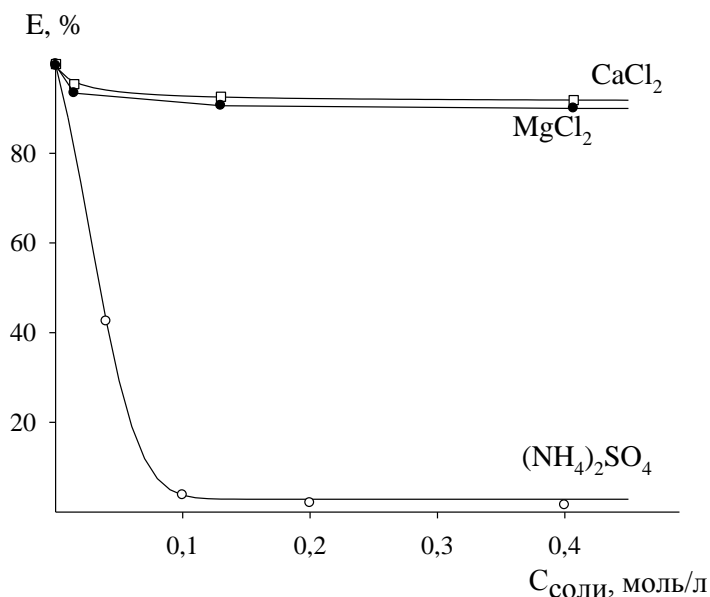


Рис. 4.7. Влияние солей на степень извлечения меди. $C_{\text{ДАГ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в керосине; $V_o:V_e = 1:5$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; перемешивание 5 мин.

Влияние ионов NH_4^+ на экстракцию металлов можно объяснить сдвигом равновесия реакции образования комплекса Cu с ДАГ в сторону образования тетрамин меди (II). На экстракцию цветных металлов не влияет избыточное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , поэтому ДАГ может быть пригоден для очистки сточных вод от ионов цветных металлов, например меди с помощью флотации или флотоэкстракции [105].

4.3 Комплексообразование с цветными металлами

Состав экстрагируемых в аммиачной среде комплексов Cu(II) с 1,2-диацилгидразинами находили методами насыщения и изомолярной серии. ДАГ образует с медью(II) экстрагируемый комплекс состава $[\text{Cu(II)}]:[\text{ДАГ}] = 1:2$ (рис. 4.8).

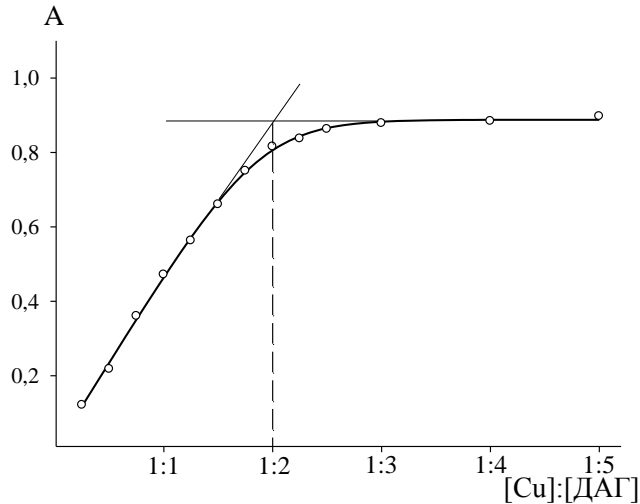


Рис. 4.8. Определение состава экстрагируемых комплексов Cu(II) с ДАГ методом насыщения. Экстрагент – раствор ДАГ в гексане; $C_{Cu(II)} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $pH_{равн} \sim 10,7$; $V_o:V_{\epsilon} = 1:2$, $I = 0,2$ (KCl), $\lambda = 465$ нм, $l = 1$ см.

Для определения состава комплексов цветных металлов с ДАГ также использовали метод кондуктометрического титрования. В водно-спиртовых растворах комплексообразование между ионами M(II) и протекает ступенчато с образованием комплексов с соотношениями $[M(II)]:[ДАГ] = 1:1, 1:2$ (пример для Ni(II) на рис. 4.9).

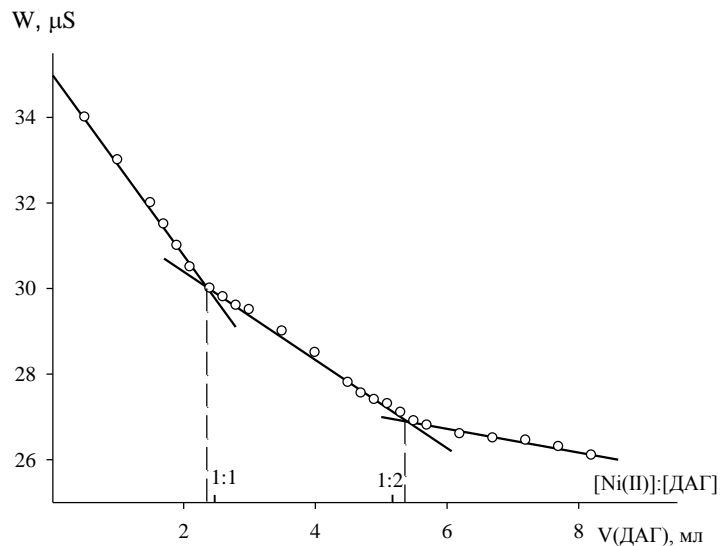


Рис. 4.9. Определение состава комплекса ДАГ с Ni(II) кондуктометрическим титрованием. $V_o = 70$ мл, $V_{H_2O} : V_{EtOH} = 1:1$, $pH \sim 9,7$; $C_{Ni(II)} = C_{ДАГ} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Был выделен осадок комплекса Cu(II) с ДАГ из водных растворов при соотношении [M(II)]:[ДАГ] = 1:2, его состав и строение устанавливали элементным анализом и методом ИК-спектроскопии. Комплекс состава 1:1 при этом из раствора не выделяется.

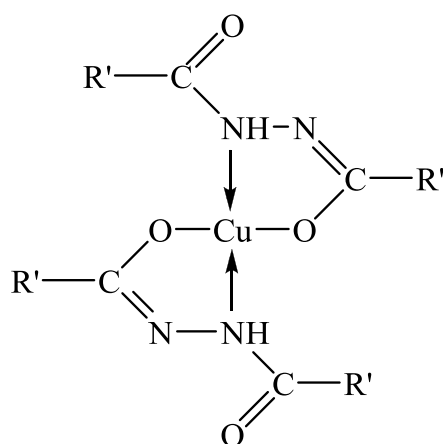
В ИК-спектрах комплекса Cu(II) с ДАГ наблюдается одна полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связи NH (3263 см⁻¹), и полоса поглощения «амид-I» (1627 см⁻¹). Данные полосы присутствуют и в спектрах исходного реагента. Дополнительно появляется полоса поглощения 1386 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связей C–O. Если предположить, что в случае с ДАГ комплекс образует ионизированная форма реагента HL⁻, то в его спектрах должна также появиться полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям C=N связей, которую, однако, не удалось интерпретировать однозначно.

Для установления формы ДАГ в комплексе были сняты ¹H ЯМР- спектры. Соотношение интегральной интенсивности сигналов протонов алифатических групп радикалов и сигнала на 8,5 м. д., соответствующего протонам аминогрупп в молекуле реагента 1:19, в комплексе – 1:34, что подтверждает форму HL⁻.

Данные элементного анализа выделенных ДАГ-Cu(II) состава (1:2):

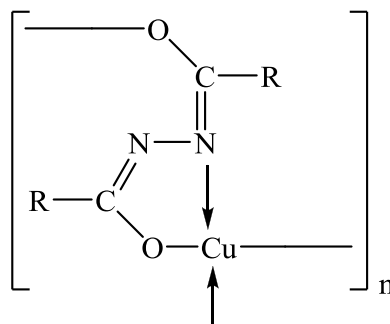
	Вычислено, %				Найдено, %			
	C	H	N	Cu	C	H	N	Cu
C ₄₀ H ₈₀ N ₄ O ₄ Cu	64,73	10,79	7,55	8,56	64,87	10,41	7,51	8,05

На основании данных ¹H ЯМР-, ИК-спектроскопии структуру комплекса (предположительно тетраэдрического строения) ДАГ-Cu(II) можно представить в виде следующей графической формулы:



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

Примечателен тот факт, что неразветвленные симметричные и несимметричные диацилгидразины, в отличие от ДАГ, участвуют в комплексообразовании с цветными металлами в дважды депротонированной форме L^{2-} , при этом из раствора выделяются комплексы преимущественно состава 1:1 полимерного строения [78, 104]:



где $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$

Данное явление можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми разветвленным алкильным радикалом и затрудняющими доступ к координационному центру атома кислорода карбонильной группы при комплексообразовании.

О разных формах при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов нормального и разветвленного строения свидетельствует в том числе и окраска образующихся комплексных соединений. Так, в комплексе неразветвленного 1,2-дипентаноилгидразина с Cu(II) зеленого цвета в результате прототропных таутомерных превращений образуется система сопряженных связей, что

приводит к батохромному эффекту, сопровождающемуся углублением цвета ($\lambda_{\text{макс.}}=730-760$ нм). В красном комплексе ДАГ с Cu(II) из-за стерических факторов таутомерия второй амидной группы затруднена, поэтому максимум поглощения комплекса Cu(II) смещен в сторону более коротких длин волн ($\lambda_{\text{макс.}}=490-500$ нм).

Для оценки полноты извлечения Cu(II) пригодны и данные по растворимости комплекса. Рассчитано значение ПР (табл. 4.7) образующегося соединения с использованием кривой насыщения (рис. 4.8) по методу Харковера–Барковского [106, 107] в соответствии с формулой (4.2).

$$\text{ПР} = \frac{C_M (A_2 - A_1) [\text{HL}^-]_1^2 [\text{HL}^-]_2^2 K_{\text{нест.}}}{A_0 \{ [\text{HL}^-]_2^2 - [\text{HL}^-]_1^2 \} [\text{NH}_3]^4} \quad (4.2)$$

где, C_M – общая концентрация металла, моль/л

A_1 и A_2 – оптические плотности органической фазы в двух точках на восходящем участке кривой насыщения, пропорциональные связанному в комплекс количеству металла

A_0 – оптическая плотность, пропорциональная полностью связанному в комплекс металлу, соответствующая участку плато на кривой насыщения

$[\text{HL}^-]_1$ и $[\text{HL}^-]_2$ – концентрации реагента, соответствующие связанному в комплекс металлу в двух точках на кривой насыщения, моль/л

$K_{\text{нест.}}$ – константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Таблица 4.7. Расчет значения ПР комплекса ДАГ с Cu(II) ($P = 0,95$, $n = 5$).

$C_{\text{Cu(II)}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{NH}_3} = 0,045$ моль/л.

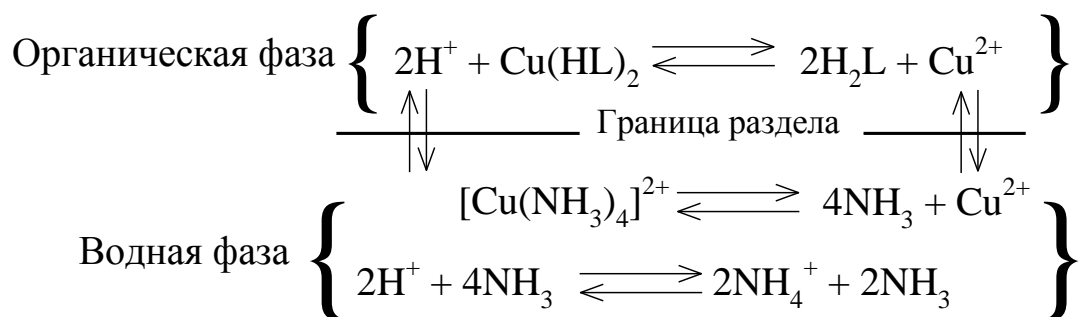
A_1	A_2	A_0	$[\text{HL}^-]_1$	$[\text{HL}^-]_2$	ПР	$-\lg \text{ПР}$
0,6905	0,6932	0,8877	$3,03 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-7}$	$7,15 \cdot 10^{-26}$	25,15
0,6932	0,6959	0,8877	$3,60 \cdot 10^{-7}$	$4,18 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-25}$	24,95
0,6959	0,6986	0,8877	$4,18 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-25}$	24,77
0,6986	0,7012	0,8877	$4,78 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-25}$	24,62
0,7012	0,7038	0,8877	$5,39 \cdot 10^{-7}$	$6,01 \cdot 10^{-7}$	$3,28 \cdot 10^{-25}$	24,48

Получены следующие значения ПР и молярной растворимости (S) для комплекса ДАГ с Cu:

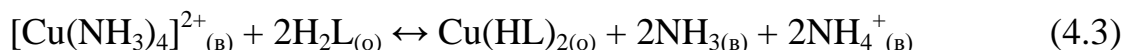
	-lg ПР	S, моль/л
[Cu(HL) ₂]	24,79±0,12	3,58·10 ⁻⁹

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.

Экстракцию Cu(II) в аммиачной среде с ДАГ, проходящую на границе раздела фаз, схематически можно изобразить следующим образом:



или суммарным уравнением:



В аммиачной среде реагент взаимодействует с аммиакатами меди, наиболее характерным и прочным из которых является $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Медь извлекается в виде комплекса $\text{Cu}(\text{HL})_2$ с выделением протонов, которые взаимодействует с молекулами аммиака, образуя ионы аммония.

Выражение для расчета константы экстракции K_{ex} будет иметь вид (4.4).

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_2]_{(о)} [\text{NH}_3]^2 [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(в)} [\text{H}_2\text{L}]_{(о)}^2} \quad (4.4)$$

Расчет K_{ex} проводился с использованием данных, полученных при построении кривой насыщения (рис. 4.8), при этом равновесная концентрация ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ определялась с учетом существования аммиачных и

гидроксикомплексов меди [78] Данные для расчета $\lg K_{\text{ex}}$ комплекса ДАГ с Cu(II) приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Расчёт величины $\lg K_{\text{ex}}$ для комплекса Cu(II) с ДАГ ($P = 0,95$, $n = 5$). $V_e : V_o = 2:1$; $C_{\text{Cu(II)}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH_{\text{равн}} \sim 10,7$; $C_{\text{NH}_3} \sim [\text{NH}_3] = 0,045$ моль/л; $I = 0,2$ (KCl).

$[\text{Cu}(\text{HL})_2]_{(o)}$	$[\text{H}_2\text{L}]_{(o)}^2$	$[\text{NH}_4^+]^2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{(в)}$	K_{ex}	$\lg K_{\text{ex}}$
$2,25 \cdot 10^{-4}$	$7,96 \cdot 10^{-8}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	1,42	0,15
$2,55 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	1,19	0,08
$2,85 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$8,59 \cdot 10^{-5}$	1,18	0,07
$3,15 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-5}$	1,32	0,12
$3,45 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$	2,03	0,31

Среднее: $0,15 \pm 0,04$

4.4 Выводы к главе 4

1. Изучены некоторые физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, распределение между фазами устойчивость к гидролизу и окислению) 1,2-диацетилгидразина кислоты Versatic 10.

2. ДАГ хорошо растворим в углеводородных растворителях, плохо – в воде и водных растворах HCl, KOH, NH₄OH. Показано, что ДАГ – слабая двухосновная кислота, однако в сильноокислых средах способен к протонированию, устойчив к гидролизу и окислению в кислых и щелочных средах.

3. Изучены условия экстракции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) и Zn(II) с ДАГ из аммиачных и слабокислых растворов, рассчитаны коэффициенты разделения пар элементов. Экстракция металлов сильно подавляется в присутствии солей аммония; ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ на экстракцию влияют незначительно.

4. Показано, что ДАГ взаимодействует с ионами Cu²⁺ в депротонированной по I ступени форме (HL⁻), в отличие от неразветвленных

1,2-диацилгидразинов, образующих комплексы с металлами в дважды депротонированной форме (L^{2-}). Методами кондуктометрического титрования и насыщения найдены соотношения компонентов в образующихся комплексах (1:1 и 1:2).

5. Препаративно выделен комплекс состава $[Cu(HL)_2]$. На основании данных элементного анализа, ИК- и 1H ЯМР спектров представлено его возможное строение. Рассчитаны значения константы экстракции $Cu(II)$ и ПР при реакции осаждения комплекса $Cu(II)$ с ДАГ.

ГЛАВА 5. АМИДЫ КИСЛОТЫ VERSATIC 10

5.1 Физико-химические свойства

5.1.1 Растворимость

Растворимость изученных амидов представлена в табл. 5.1. Наличие в молекулах разветвленных алкильных радикалов увеличивает гидрофобные свойства соединений. В результате этого амиды имеют умеренную растворимость в водных средах, но хорошо растворяются в углеводородных растворителях.

Таблица 5.1. Растворимость амидов Versatic 10 в некоторых средах при (20 ± 1) °С.

Реагент	Растворимость, $\frac{\text{МОЛЬ/Л}}{\text{Г/Л}}$				
	H ₂ O	КОН, 1 моль/л	HCl, 1 моль/л	Гексан	EtOH
АМД	$3,9 \cdot 10^{-3}$ / 0,66	$1,1 \cdot 10^{-2}$ / 1,88	$6,5 \cdot 10^{-3}$ / 1,12	Неограниченно растворим	Неограниченно растворим
ДЭА	$6,8 \cdot 10^{-4}$ / 0,16	$5,6 \cdot 10^{-3}$ / 1,32	$2,0 \cdot 10^{-3}$ / 0,48	То же	То же
ДБА	$1,5 \cdot 10^{-4}$ / 0,05	$2,8 \cdot 10^{-3}$ / 0,81	$4,2 \cdot 10^{-4}$ / 0,12	То же	То же

5.1.2 Кислотно-основные свойства

Известно, что незамещенные амиды способны как отщеплять, так и присоединять протон, а N'N'-диалкилзамещенные способны только к его присоединению [108]. Основные свойства амидов подтверждены потенциометрическим титрованием раствором HClO₄ в среде уксусного ангидрида [89] (рис. 5.1). Скачок на кривой титрования соответствует протонированию амида.

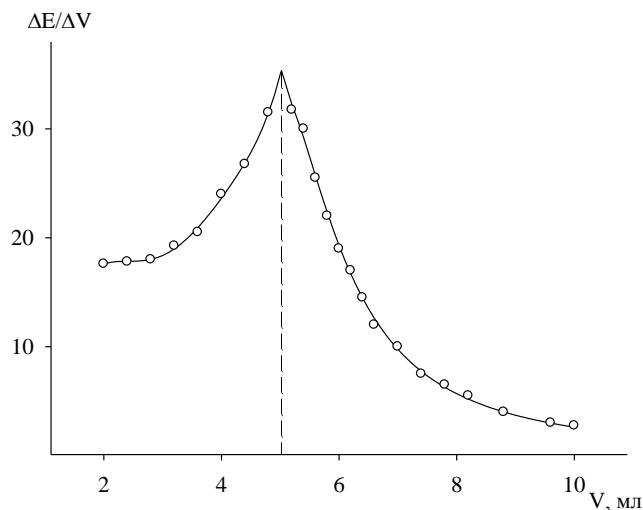


Рис. 5.1. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования АМД. $V_o = 70$ мл, $m_{AMД} = 0,1053$ г, $C_{HClO_4} = 0,12$ моль/л.

На рис. 5.2 в качестве примера приведены УФ спектры АМД, снятые в нейтральной (кривая 1), кислой (кривая 2), и щелочной (кривая 3) средах.

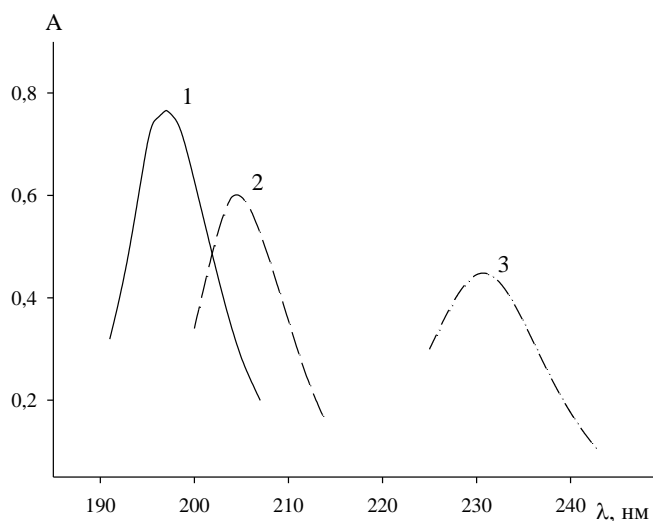
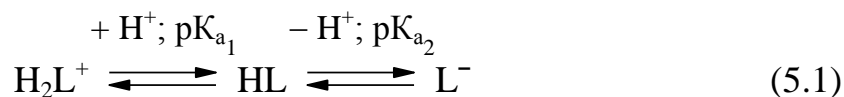


Рис. 5.2. УФ-спектры АМД в смеси вода : EtOH = 1 : 1 в зависимости от кислотности среды. 1 – $C_{AMД} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 6,7; 2 – $C_{AMД} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HCl} = 6$ моль/л; 3 – $C_{AMД} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{KOH} = 0,5$ моль/л.

Как видно, они значительно отличаются друг от друга, что говорит о наличии в растворах равновесия разных форм реагента (уравнение 5.1): протонированной (H_2L^+), нейтральной (HL) и депротонированной (L^-)



Этот факт свидетельствует о существовании в растворах АМД кислотно-основных равновесий, характеризующихся величинами pK_{a1} и pK_{a2} , для нахождения которых изучена зависимость оптической плотности водно-спиртового раствора амида от характера среды (пример для АМД показан на рис. 5.3).

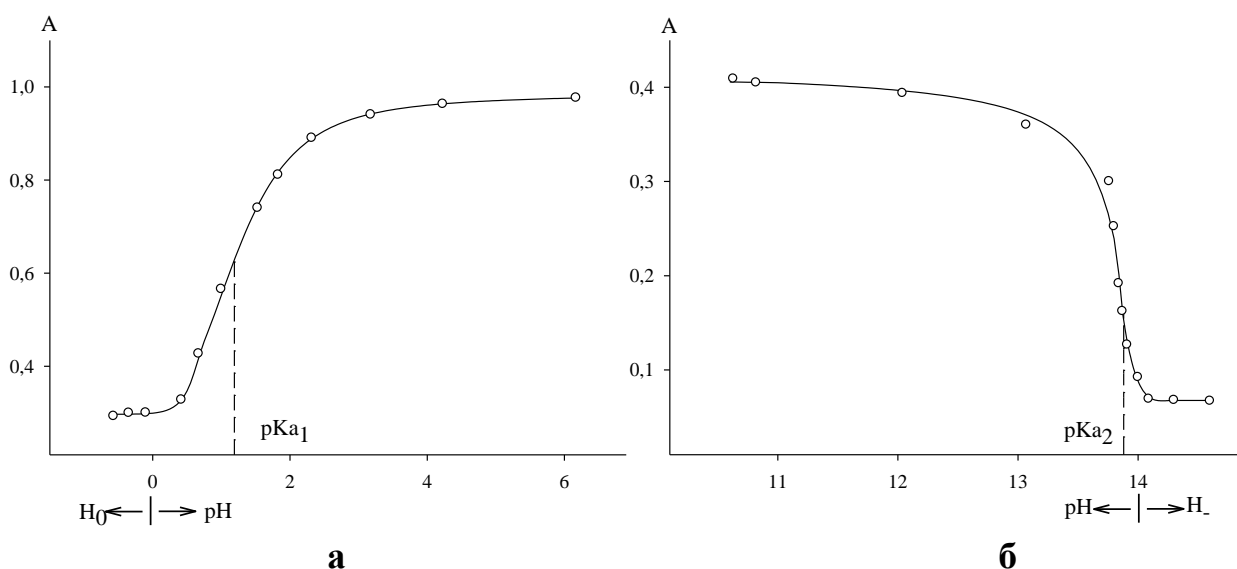


Рис. 5.3. Зависимость оптической плотности водно-спиртового раствора АМД от характера среды. *а* – Среда HCl , $\lambda = 198$ нм, $l = 1$ см, $C_{AMД} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. *б* – Среда KOH , $\lambda = 225$ нм, $l = 1$ см, $C_{AMД} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Рассчитанные значения констант ионизации по формулам 2.10 и 2.11 представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Константы кислотно-основных равновесий амидов Versatic 10.

Реагент	pK_{a1}	pK_{a2}
АМД	$1,19 \pm 0,04$	$13,89 \pm 0,03$
ДЭА	$0,66 \pm 0,07$	-
ДБА	$0,23 \pm 0,06$	-

Увеличение длины углеводородных радикалов-заместителей в аминогруппе ведёт к ослаблению основных свойств АМД, что вызвано ростом

стерических препятствий. Это может препятствовать и комплексообразованию исследуемых амидов с ацидокомплексами металлов.

5.1.3 Распределение между водной и органической фазами

Распределение между водной и органической фазами оценивали, исходя из равновесных концентраций реагента, получаемых при многократной промывке раствора амида в гексане водными растворами с различными значениями pH. Полученные значения логарифмов коэффициентов распределения представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Коэффициенты распределения амидов Versatic 10 в системе водная среда – гексан. $C_{HL} = 0,01$ моль/л, $V_o : V_e = 1:5$, встряхивание 5 мин, отстаивание 10 мин.

Реагент	lgD (вода – гексан)		
	H ₂ O (pH 6,3)	1 моль/л KOH (pH 14)	0,1 моль/л HCl (pH 1)
АМД	1,71	0,24	0,34
ДЭА	2,05	0,43	0,50
ДБА	2,48	1,32	0,92

Из приведенных данных видно, что унос изученных амидов с водной фазой значителен и зависит от характера среды. В кислой и щелочной средах унос выше, чем в нейтральной за счет образования более растворимых в водных средах ионизированных форм молекул реагента. В ряду АМД-ДЭА-ДБА унос уменьшается, что связано с ростом молекулярной массы соединений, а следовательно и растворимостью в водных средах.

5.1.4 Устойчивость к гидролизу и окислению

Сравнение оптической плотности исходных образцов амидов Versatic 10 с образцами, подвергнутыми длительному гидролизу в растворах 1 моль/л KOH и 2 моль/л H₂SO₄, показывает, что изменения светопоглощения в пробах незначительны (пример для АМД показан на рис. 5.4). Этот факт говорит об отсутствии гидролиза реагента в данных средах.

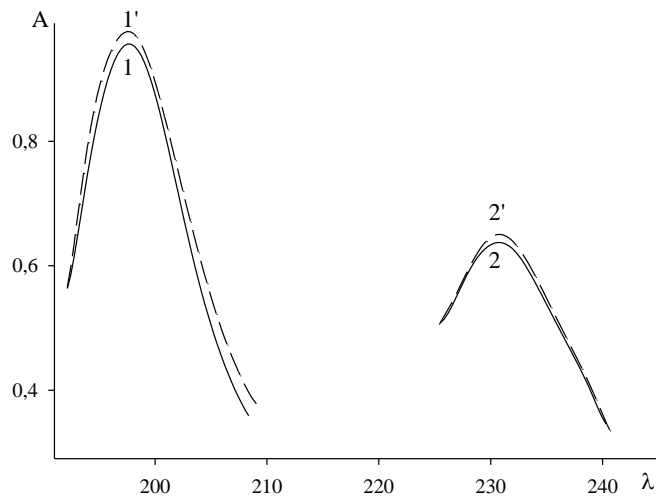


Рис. 5.4. УФ спектры поглощения подвергнутых гидролизу и исходных образцов АМД в разных средах.

1 - $C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л, $C_{АМД} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, исходный образец.

1' - $C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л, $C_{АМД} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см, кипячение 4 ч.

2 - $C_{KOH} = 1$ моль/л, $C_{АМД} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l = 1$ см, исходный образец.

2' - $C_{KOH} = 1$ моль/л, $C_{АМД} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l = 1$ см, кипячение 4 ч.

Влияние АМД на электрохимические параметры системы в щелочном фоновом растворе представлено на рис. 5.5.

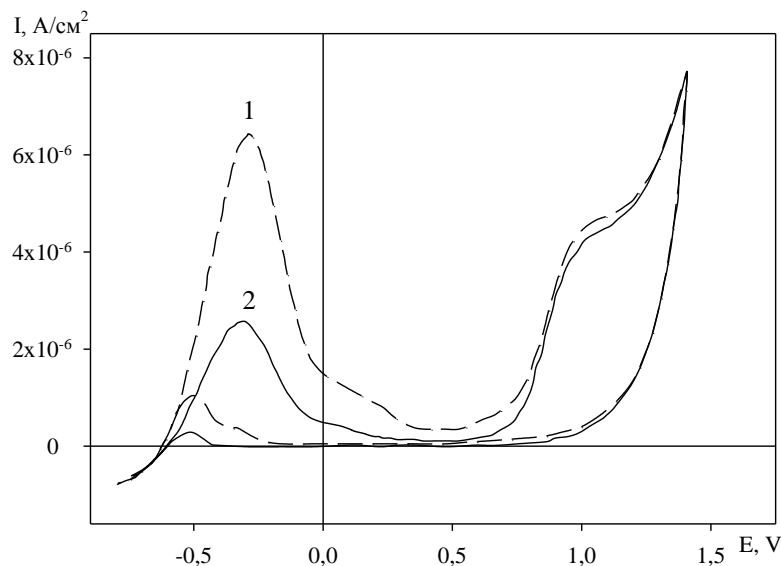


Рис. 5.5. Влияние добавления в фоновый раствор АМД на вид ЦВА зависимости. 1 – фоновый раствор, 2 – фоновый раствор с добавкой АМД.

$C_{АМД} = 0,01$ моль/л, $C_{NaOH} = 0,05$ моль/л, $EtOH:H_2O = 1:1$.

Добавка в фоновый раствор АМД (кривая 2) показала, что данное соединение не обладает поверхностно-активными свойствами и не окисляется на Pt-электроде. За исключением влияния при потенциалах вблизи равновесного значения. Здесь можно отметить снижение скорости окисления спирта в 2,2 раза по сравнению с чистым фоном (рис. 5.6).

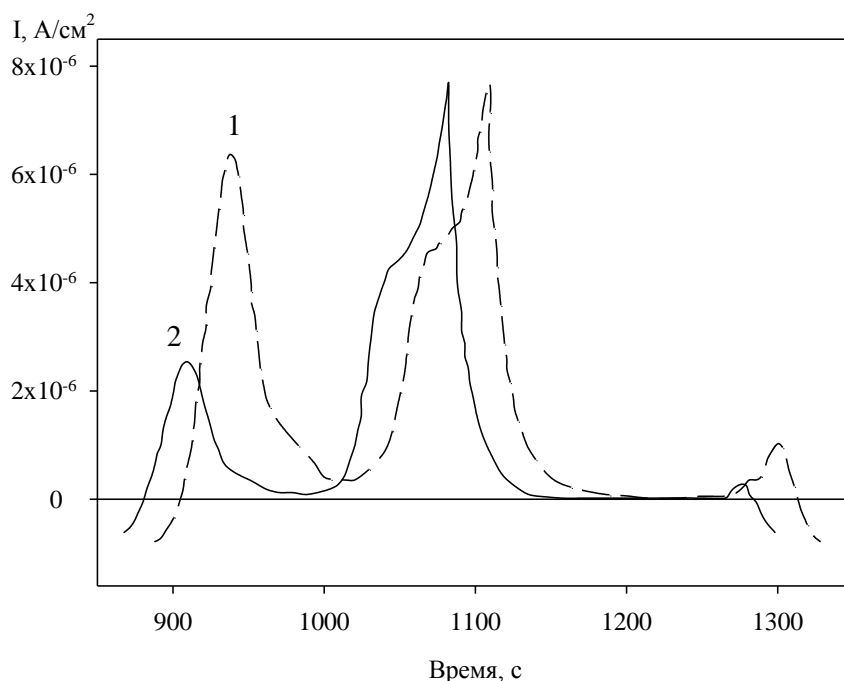


Рис. 5.6. Влияние добавления соединения АМД на вид ЦВА зависимости в координатах времени. 1- фоновый раствор, 2 – фоновый раствор с добавкой АМД. $C_{\text{АМД}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$.

Добавка АМД в кислый фоновый раствор снижает скорость катодных реакций в 4 раза, а реакцию окисления спирта в 1,5-2 раза (рис. 5.7). ДЭА и ДБА ведут себя подобным образом.

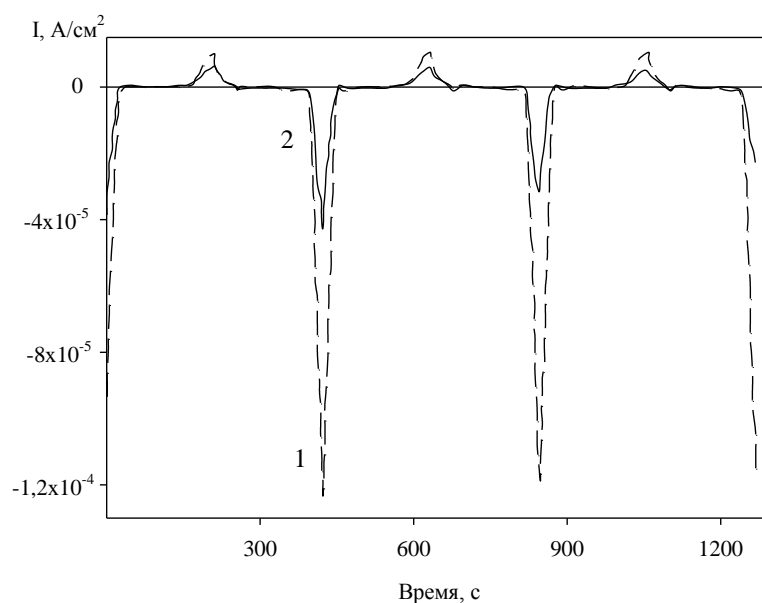


Рис. 5.7. Влияние добавления соединения АМД на вид ЦВА зависимости в координатах времени в солянокислом фоновом растворе. 1- фоновый раствор, 2 – фоновый раствор с добавкой АМД. $C_{\text{HCl}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$.

5.2 Экстракция металлов

Несмотря на имеющиеся в литературе данные о экстракции цветных металлов (Cu, Co, Zn) из аммиачных сред амидами нафтеновых кислот и амидов высших изомерных кислот фракции $\text{C}_{20}\text{-C}_{37}$ [84], в опытах с амидами кислот Versatic какого-либо извлечения металлов замечено не было. По всей видимости, в указанном патенте описана экстракция металлов синергетической смесью амидов, карбоновых кислот или их эфиров, так как никаких сведений о способе получения и анализе экстрагента не приводится.

Амиды кислот Versatic исследованы в экстракции некоторых ацидокомплексов металлов: ReO_4^- , MoO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ из 1-5 моль/л растворов HCl и 1-5 моль/л растворов H_2SO_4 (табл. 5.4). Использовали 0,005-0,015 моль/л растворы амидов в керосине и гексане; 5-200 мг/л растворы M(VI), $V_o:V_b = 1:1$ и 1:2, перемешивание фаз – 5 мин. Степень экстракции всех ацидокомплексов – не более 10%. Амиды кислот Versatic не экстрагируют хлорокомплексы Fe(III) и Cu(II) из хлороводородных сред.

Таблица 5.4. Экстракция металлоанионов амидами Versatic 10.

Реагент	М	Среда	Е, %
АМД	ReO_4^-	HCl, 5 моль/л	1,10
	MoO_4^{2-}	HCl, 5 моль/л	1,50
	MoO_4^{2-}	H_2SO_4 , 2 моль/л	4,70
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	HCl, 4 моль/л	2,73
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	H_2SO_4 , 2 моль/л	6,51
ДЭА	ReO_4^-	HCl, 4 моль/л	3,79
	ReO_4^-	H_2SO_4 , 4 моль/л	3,18
	MoO_4^{2-}	HCl, 1 моль/л	1,27
	MoO_4^{2-}	H_2SO_4 , 1 моль/л	2,52
ДБА	ReO_4^-	HCl, 4 моль/л	2,51
	ReO_4^-	H_2SO_4 , 4 моль/л	2,35
	MoO_4^{2-}	HCl, 1 моль/л	2,48
	MoO_4^{2-}	HCl, 4 моль/л	2,41

Таутова с соавт. [109] с помощью квантово-химических расчетов показали, что наибольший по абсолютной величине отрицательный заряд в молекулах амидов находится на атоме кислорода карбонильной группы, и, следовательно, этот атом является более предпочтительным реакционным центром. Этим фактом можно объяснить отсутствие экстракции цветных металлов и незначительную экстракцию ацидокомплексов амидами. Третичный алкильный радикал, расположенный в непосредственной близости к карбонильному атому кислорода, создает сильные стерические затруднения, снижая доступность реакционного центра амидов для координации объемных катионов металлов по катионообменному (для цветных металлов) или анионообменному (для ацидокомплексов) механизмам.

5.3 Флотационные свойства

Так как амиды Versatic 10 оказались непригодными для экстракции металлов, но обладают поверхностно-активными свойствами, было предложено

попробовать их в качестве флотагентов. На примере АМД поставлены пробные опыты по флотации медно-никелевой руды Кольской ГМК (табл. 5.5). Для сравнения в таблице приведены результаты флотации с используемым в промышленности флотационным реагентом (БКК).

Таблица 5.5. Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в грубый концентрат. *Фабричная руда Кольской ГМК, %: Cu – 0,29, Ni – 0,65, Fe – 11,80.*

	Выход продукта, %	% Ni	Е, %	% Cu	Е, %	% Fe	Е, %	
Осн. фл.: БКК – 100 г/т, Af – 60 г/т, Na ₂ CO ₃ – 3 кг/т, CuSO ₄ – 15 г/т. Контр.фл.: БКК – 35 г/т Af – 35 г/т CuSO ₄ – 15 г/т	<i>Пенный продукт основной флот.</i>	7,05	3,74	39,58	2,15	61,1	13,66	7,8
	<i>Пенный продукт контр. флот.</i>	9,96	2,32	34,59	0,49	19,5	14,96	12,06
	<i>Хвосты</i>	82,99	0,21	25,83	0,06	19,4	11,92	80,14
Осн. фл.: АМД – 100 г/т, Na ₂ CO ₃ – 3 кг/т, CuSO ₄ – 15 г/т. Контр.фл.: АМД – 35 г/т, CuSO ₄ – 15 г/т	<i>Пенный продукт основной флот.</i>	28,31	0,81	33,1	0,8	69,97	12,67	27,18
	<i>Пенный продукт контр. флот.</i>	12,64	0,74	13,4	0,37	14,6	13,01	12,46
	<i>Хвосты</i>	59,05	0,63	53,5	0,08	15,43	13,49	60,36

Реагент АМД в условиях проведения опыта селективности по отношению к никелю и железу не проявляет, однако извлекает медь на уровне БКК. Из-за повышенного пенообразования качество концентрата оказалось неудовлетворительным, так как опыты с АМД проводились в условиях, оптимальных для БКК. В связи с этим требуется уточнение расходов АМД. Из предварительных опытов следует, что амиды на основе Versatic 10

представляют интерес для дальнейшего исследования как собиратели минералов.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. Изученные амиды кислоты Versatic 10 умеренно растворимы в воде, 1 моль/л КОН и 1 моль/л HCl; хорошо – в органических растворителях.

2. Амиды Versatic 10 амфотерны: являются как слабыми основаниями ($pK_{a_1} = 0,23 \div 1,19$), так и слабыми кислотами ($pK_{a_2} = 13,89-13,99$). Увеличение длины углеводородных радикалов в аминогруппе ведёт к уменьшению кислотных и основных свойств соединений, что вызвано возрастанием стерических препятствий.

3. Амиды Versatic 10 устойчивы к гидролизу и окислению в кислых и щелочных средах. Унос амидов с водной фазой значителен (наибольший $\lg D = 2,48$ для ДБА в системе вода-гексан). В кислой и щелочной средах унос амидов выше, чем в нейтральной за счет образования более растворимых в водных средах ионизированных форм молекул реагента.

4. Амиды кислоты Versatic 10 не экстрагируют катионы цветных металлов; извлечение металлоанинов невелико (не более 10%), что, видимо, связано с малой доступностью реакционного центра амидов для координации вследствие стерических факторов.

5. На примере флотации образца медно-никелевой руды установлено, что амиды обладают выраженными поверхностно-активными и флотационными свойствами, что потенциально позволяет использовать их в качестве собирателей при обогащении некоторых руд и минералов.

ГЛАВА 6. ГИДРАЗИДЫ И ДИМЕТИЛГИДРАЗИДЫ КИСЛОТЫ

VERSATIC 10

6.1 Физико-химические свойства

6.1.1 Растворимость

Данные о растворимости реагентов представлены в табл. 6.1, из которой следует, что ГД и ДМГ мало растворимы в воде, и в 1 моль/л H_2SO_4 и заметно растворимы в 1 моль/л аммиаке. В углеводородных растворителях, в том числе в керосине исследуемые реагенты смешиваются в любых соотношениях, что выгодно отличает их от аналогов на основе *n*-алифатических кислот, растворимых ограничено или только в полярных растворителях [110, 111].

Таблица 6.1. Растворимость ГД и ДМГ в некоторых средах при $(20 \pm 1)^\circ C$.

Реагент	Растворимость, $\frac{\text{моль/л}}{\text{г/л}}$				
	H_2O	NH_4OH , 1 моль/л	H_2SO_4 , 1 моль/л	Гексан	EtOH
ГД	$2,0 \cdot 10^{-3} /$ 0,32	$1,0 \cdot 10^{-3} / 0,2$	$1 \cdot 10^{-3} / 0,24$	Неограниченно растворим	Неограниченно растворим
ДМГ	$1,0 \cdot 10^{-3} /$ 0,22	$6,9 \cdot 10^{-4} / 0,15$	$1 \cdot 10^{-3} / 0,32$	То же	То же

6.1.2 Кислотно-основные свойства

На рис. 6.1 приведены УФ-спектры растворов ГД и ДМГ в нейтральной, кислой и щелочной средах.

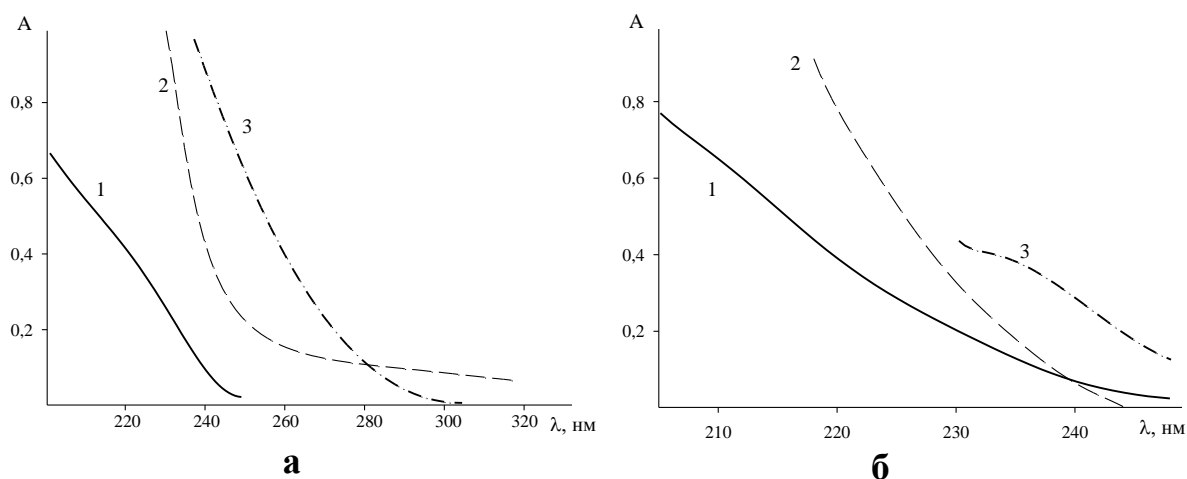
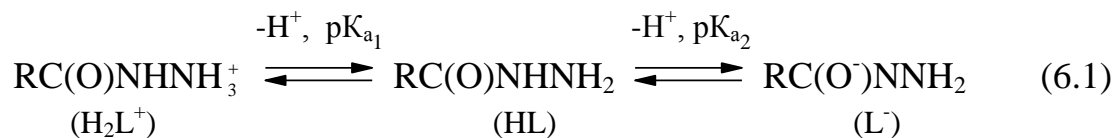


Рис. 6.1. УФ-спектры ГД (а) и ДМГ (б) в смеси EtOH:вода (1:1). 1 – $pH = 0,48$; 2 – $pH = 5,2$; 3 – 2,6 моль/л KOH (функция Гаммета $H = 14,8$). $C_{ГД} = C_{ДМГ} = 0,05$ моль/л, $l = 1$ см.

Видно, что спектры существенно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о наличии в растворах реагентов сходных кислотно-основных равновесий, которые для ГД можно представить следующим образом (6.1).



Исследуемые реагенты амфотерны. Основность ГД и ДМГ (условно HL) характеризуется значениями констант диссоциации (K_{a_1}) сопряженных кислот (H_2L^+), а кислотность – константами диссоциации (K_{a_2}) нейтральных молекул (HL) с образованием анионов (L^-).

Для расчета pK_{a_1} и pK_{a_2} соединений исследованы зависимости оптической плотности (A) – pH при длинах волн с максимальной разницей в светопоглощении нейтральной и ионизированных форм реагентов (рис. 6.2).

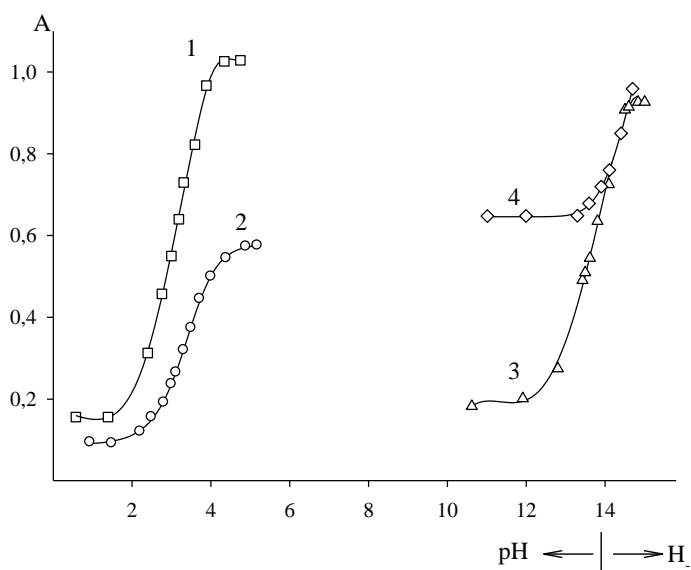


Рис. 6.2. Зависимость оптической плотности реагентов от рН растворов ГД: (2) при $\lambda = 230$ нм; (3) при $\lambda = 250$ нм. ДМГ: (1) при $\lambda = 215$ нм; (4) при $\lambda = 235$ нм. $C_{ГД, ДМГ} = 0,05$ моль/л, $l = 1$ см.

Для ДМГ не удалось экспериментально определить оптическую плотность депротонированной формы из-за расслаивания фаз водно-спиртовых растворов при больших концентрациях щелочи. Поэтому для расчета pK_{a_2} использовался метод Флексера-Гаммета-Дингуэлла [95]. Зависимость выражения $A_X/[H^+](A_{HL} - A_X)$ от $1/[H^+](A_{HL} - A_X)$, рассчитанного по формуле (2.13) (табл. 6.2), выражается прямой линией (рис. 6.3), угловой коэффициент которой численно равен значению оптической плотности депротонированной формы ДМГ (A_L).

Таблица 6.2. Расчет pK_{a_2} для ДМГ по методу Флексера-Гаммета-Дингуэлла. $C_{ДМГ} = 0,05$ моль/л, $\lambda = 235$ нм, $A_{HL} = 0,65$, $l = 1$ см.

пН	A_X	$[H^+]$	$1/[H^+](A_{HL} - A_X)$	$A_X/[H^+](A_{HL} - A_X)$
14,10	0,76	$7,65 \cdot 10^{-15}$	$-1,17 \cdot 10^{15}$	$-8,89 \cdot 10^{14}$
14,20	0,77	$6,08 \cdot 10^{-15}$	$-1,20 \cdot 10^{15}$	$-9,42 \cdot 10^{14}$
14,30	0,82	$4,83 \cdot 10^{-15}$	$-1,23 \cdot 10^{15}$	$-1,01 \cdot 10^{15}$
14,40	0,85	$3,84 \cdot 10^{-15}$	$-1,29 \cdot 10^{15}$	$-1,10 \cdot 10^{15}$

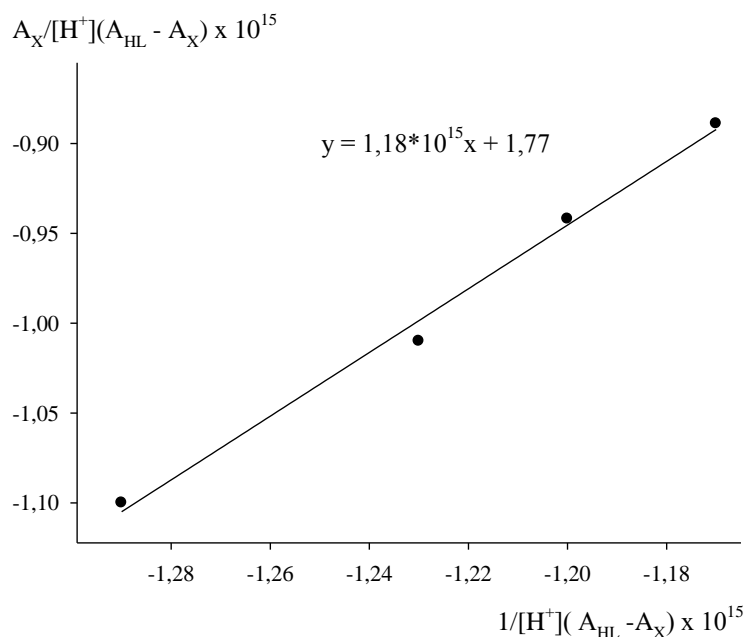


Рис. 6.3. Зависимость $A_X/[H^+](A_{HL} - A_X) = f [1/[H^+](A_{HL} - A_X)]$.

Найденное таким образом значение A_L^- использовалось для расчета pK_{a2} ДМГ по формуле (2.11) (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Расчет pK_{a2} для ДМГ. $C_{DMG} = 0,05$ моль/л, $\lambda = 235$ нм, $A_{HL} = 0,65$, $l = 1$ см.

H	A_X	$\lg((A_L^- - A_X)/(A_X - A_{HL}))$	pK_{a2}
14,10	0,7620	0,9275	15,0436
14,20	0,7875	0,8266	15,0427
14,30	0,8177	0,7259	15,0420
14,40	0,8528	0,6261	15,0422

Полученное значение $pK_{a2} = 15,0426 \pm 0,0003$ ($n=4$, $P=0,95$)

Из зависимостей (A – pH) (рис. 6.2, кривые 2, 3) для ГД и (рис. 6.2, кривая 3) – для ДМГ по формулам 2.10 и 2.11 были найдены следующие значения pK ($P = 0,95$, $n = 4$).

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

Сравнивая значения pK_{a1} и pK_{a2} для ГД и ДМГ можно отметить, что ГД как кислота несколько сильнее, чем ДМГ, а как основание – наоборот, чуть слабее. Значения констант ионизации производных кислот Versatic и их аналогов на основе *n*-алифатических кислот близки [112]. Например, для гидразидов алифатических кислот с радикалами ($C_5 - C_8$) $pK_{a1} = 3,26-3,36$, а $pK_{a2} = 13,86-13,91$, что мало отличается от значений для ГД.

6.1.3 Распределение между водной и органической фазами

Распределение реагентов между водной и органической фазами ГД и ДМГ оценивали, исходя из равновесных концентраций реагентов, получаемых при многократной промывке растворов реагентов в органическом растворителе водными растворами H_2SO_4 (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Распределение ГД и ДМГ между водной и органической фазами. Встряхивание 5 мин, расслаивание 30 мин; 0,4 моль/л растворы реагентов в смесях керосин – 10 % об. 2-ЭГ; $V_0:V_6=1:3$.

Реагент	М.м.	Константа распределения (D)	
		0,2 М H_2SO_4	2 М H_2SO_4
ГД	189	0,7	1,2
ДМГ	214	1,1	1,9

Из табл. 6.4 следует, что ГД и ДМГ малопригодны для многократных циклов экстракции-реэкстракции, так как потери с водной фазой будут значительны (до 17,5% от исходного количества за одну промывку).

Распределение между фазами было изучено и для ГД 1519. Полученные данные приведены в табл. 6.5 и на рис. 6.4. Видно, что при увеличении числа промывок органической фазы $\lg D$ растёт до значений 2,8-3. Это связано с вымыванием фракций гидразидов с меньшей молекулярной массой. Суммарные потери при этом составляют не более 2,8 % от исходного количества. Добавление к керосину 2-ЭГ увеличивает значение этой величины на 0,05-0,15, что связано с увеличением полярности среды и усилением сольватации молекул реагента. В случае использования в качестве водной фазы раствора сульфатов

Al(III) и Mg(II) значения lgD возрастают на 0,3-0,35, что связано с высаливанием реагента.

Таблица 6.5. Значения lgD гидразида кислоты Versatic 1519. D_1 – керосин / 0,02 моль/л H_2SO_4 ; D_2 – керосин : 2-ЭГ (7:3) / 0,02 моль/л H_2SO_4 ; D_3 – керосин / 0,02 моль/л H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$; D_4 – керосин : 2-ЭГ (7:3) / 0,02 моль/л H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$.

Промывки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
lgD ₁	2,09	2,29	2,52	2,61	2,65	2,76	2,76	2,81	2,87	2,89
lgD ₂	2,24	2,42	2,51	2,61	2,73	2,79	-	-	-	-
lgD ₃	2,43	2,63	2,82	2,91	2,96	3,05	-	-	-	-
lgD ₄	2,56	2,72	2,83	3,00	3,00	3,08	-	-	-	-

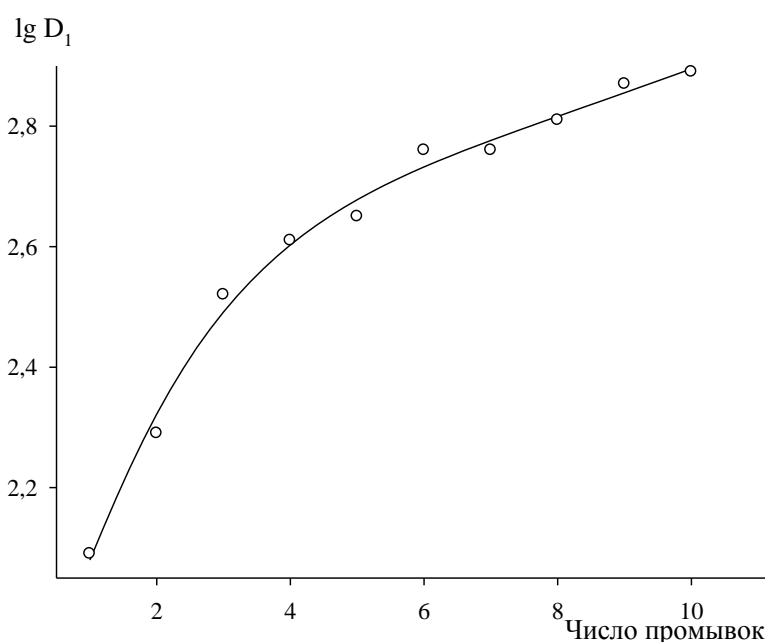


Рис.6.4. Зависимость значений lgD ГД 1519 от числа промывок (n). $V_o:V_e = 1:5$, водная фаза – 0,02 моль/л H_2SO_4 , время встряхивания 5 мин, расслаивание 30 мин, $C_{ГД1519} = 0,27$ моль/л в керосине.

Вследствие большей молекулярной массы, унос с водной фазой для ГД 1519 ниже, чем для ГД, ДМГ и ГНК, однако уступает промышленным экстракционным реагентам класса оксиоксимов, у которых lgD равен 3,9-4 [113].

6.1.4 Устойчивость к гидролизу и окислению

Одним из недостатков гидразидов алициклических и n-алифатических кислот является относительно низкая устойчивость к гидролизу в водных средах [111]. Более устойчивы гидразиды нафтеновых кислот, но и они гидролизуются на 31-42 % в течение 4 ч при 60° С в 2 моль/л H₂SO₄ [114].

Из табл. 6.6 следует, что устойчивость к гидролизу ГД и ДМГ в кислых средах существенно выше, чем у аналогов на основе кислот нормального строения, что является преимуществом при использовании их в процессах экстракции.

Таблица 6.6. Устойчивость реагентов ГД и ДМГ к гидролизу.

Реагент	Среда, моль/л H ₂ SO ₄	Время, ч	Температура, °С	h, %
ГД	2	4	60	>5
	0,2	1	кипячение	13
	2	1	То же	21
ДМГ	0,2	1	кипячение	>5
	2	1	То же	>5

В экстракционных процессах актуальной является также устойчивость реагентов к окислению. Гидразиды могут быть восстановителями, что используется, например, в титриметрических методах анализа [115]. Вольтамперометрией на Pt-электроде установлено, что в ряду гидразидов n-карбоновых кислот C₅ – C₈ потенциалы полуволн окисления (E_{1/2}) возрастают от (-0,01 ÷ +0,15) В в 2 моль/л растворе КОН до +(0,98 ÷ 1,15) В в 1,15 моль/л HCl [114], что свидетельствует о возрастании их устойчивости к окислению при переходе от щелочных к кислым средам.

На рис. 6.5 и 6.6 представлен вид зависимостей ЦВА от добавки 8·10⁻³ моль/л ДМГ и ГД соответственно в щелочном и кислом фоновых электролитах.

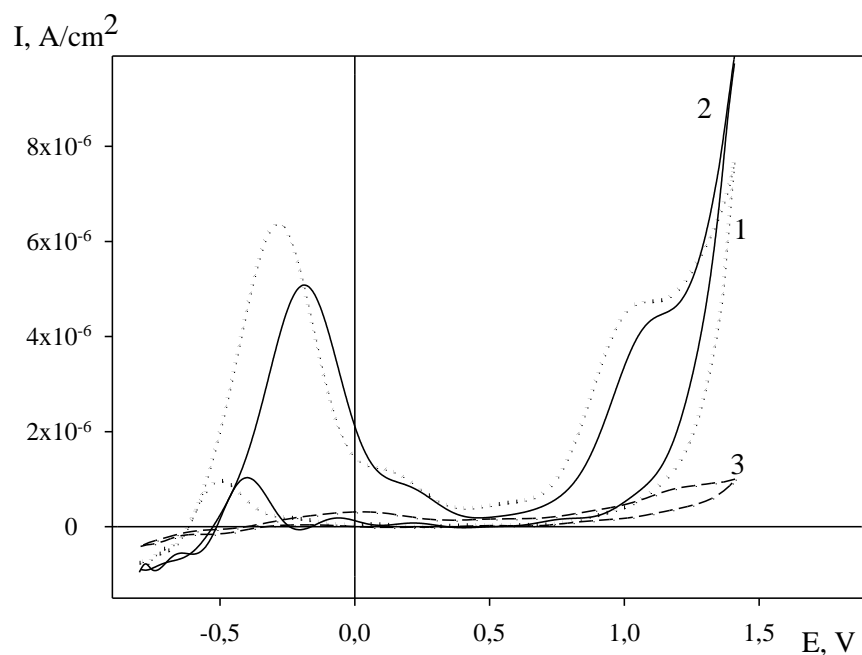


Рис. 6.5. Влияние добавок с концентрацией $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДМГ (2) и ГД (3) на вид зависимости ЦВА в щелочном фоновом растворе (1).

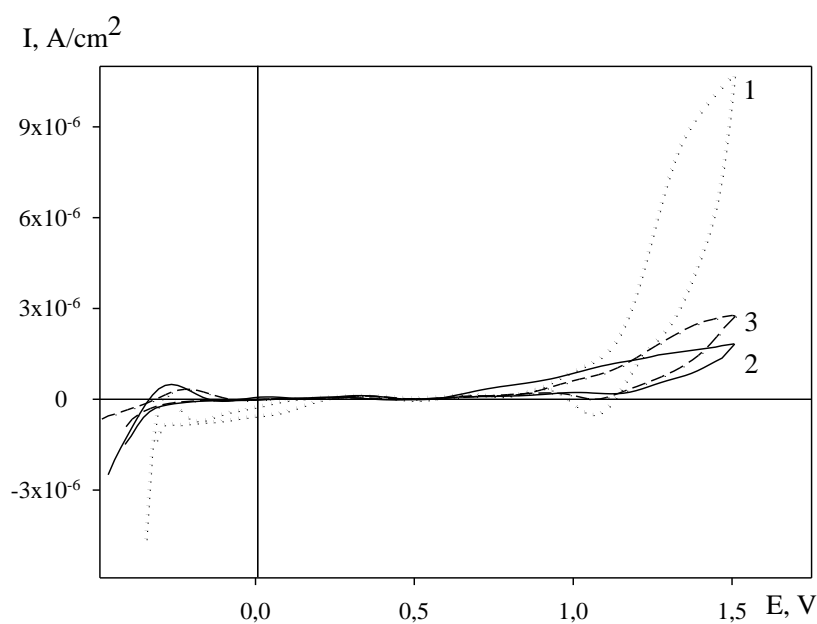


Рис. 6.6. Влияние добавок с концентрацией $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДМГ (2) и ГД (3) на вид зависимости ЦВА в кислотном фоновом растворе (1).

Видно (рис. 6.5, кривая 2), что в щелочном растворе ДМГ электрохимически устойчив (нет изменений тока при изменении состава раствора) и не обладает свойствами ПАВ. Из рис. 6.6, кривая 2 следует, что с ДМГ катодные реакции в кислом электролите замедляются в 8 раз, а анодные –

в три раза. Вновь получаемых изменений тока нет. То есть, ДМГ проявляет электрохимическую устойчивость, но при этом хорошо адсорбируется на поверхности платины.

Из тех же рисунков видно, что в обоих электролитах ГД проявляет сильное ингибирующее действие на катодные и анодные реакции: скорость реакции в щелочной среде на Pt-электроре снижаются в 12-13 раз (рис. 6.5, кривая 3), а в кислом электролите – полностью ингибируются процессы (рис. 6.6, кривая 3). ГД в данных условиях электрохимически инертен, при этом проявляет высокую поверхностную активность.

Из полученных методом ЦВА данных следует, что ДМГ и ГД устойчивы к реакциям окисления и восстановления в широком интервале потенциалов от -0,8 до +1,4 В. Формально это означает, что ДМГ и ГД можно применить для экстракции металлоанионов с высокими положительными значениями редокс потенциалов (до +1,4 В).

6.2 Экстракция цветных металлов

В связи с изложенными в обзоре литературе проблемами гидрометаллургии никеля интересны результаты, полученные при экстракции из сернокислых растворов Ni^{2+} с ГД в присутствии Fe^{3+} (рис. 6.7).

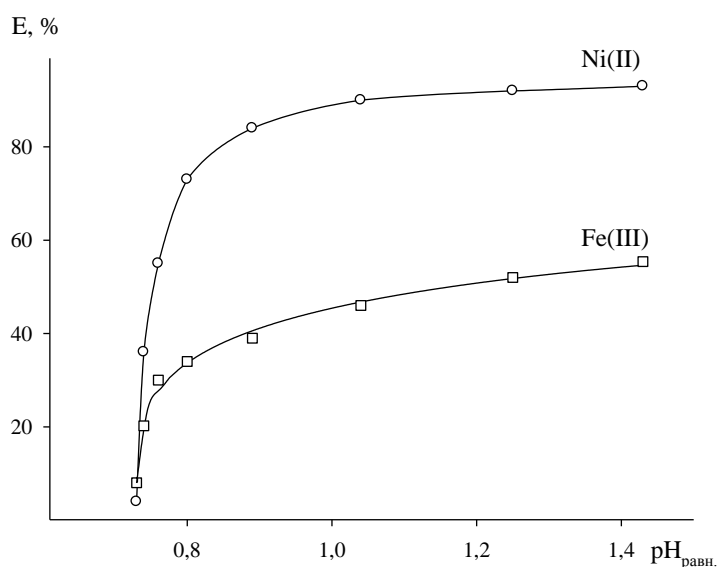


Рис. 6.7. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию Ni(II) и Fe(III) реагентом ГД. $V_o : V_e = 1 : 1$, $T = 20-22$ °С, перемешивание 5 мин, время

расслаивания – 15 мин; 0,4 моль/л раствор ГД в смеси 10% об. 2-этилгексанола в керосине. Водная фаза: $C_{Ni(II)} = 3,25$ г/л; $C_{Fe(III)} = 5,6$ г/л.

Из рисунка 6.7 видно, что экстракцией с ГД можно отделить Ni(II) от Fe(III) при pH 0,7 – 1,5. Помимо Ni(II), ГД способен экстрагировать Zn(II) и Co(II) Последовательность экстракции этих металлов из сернокислых сред с выглядит следующим образом:

Ион металла	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺
pH ₅₀	0,8	1,3	1,2	2,6	3,1

В таблице 6.7 представлены диапазоны pH экстракции и значения коэффициентов разделения (β_{M_1/M_2}). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что гидразид на основе кислоты Versatic 10 представляет интерес для отделения Ni²⁺ из железосодержащих растворов и разделения Ni²⁺ от Co²⁺ [27] – для решения актуальных проблем гидрометаллургии, при условии снижения потерь с рафинатом до приемлемых величин.

Таблица 6.7. Коэффициенты распределения (D) и разделения (β_{M_1/M_2}) в средах H₂SO₄. Экстрагент: 0,4 моль/л ГД в смеси (керосин + 10% об. 2-ЭГ), V_о:V_в = 1:1, встряхивание 5 мин, расслаивание 15 мин, T = 20–22 °C.

Исходные концентрации, г/л	Диапазон pH	D _{M₁}	D _{M₂}	Диапазон β_{M_1/M_2}
3,25 Ni ²⁺ и 5,6 Fe ³⁺	0,76 – 1,5	1,98 – 169	0,36 – 2,14	6 – 78
3,25 Ni ²⁺ и 3,2 Zn ²⁺	0,80 – 4,5	3,49 – 842	0,04 – 4,5	92 – 246
3,25 Ni ²⁺ и 3,25 Co ²⁺	0,7 – 1,5	3,6 – 40	0,06 – 3,6	60 – 221

С диметилгидразидом кислоты Versatic 10 возможно извлечение Cu, Ni, Co из слабокислых (pH > 5-6) и аммиачных сред (рис. 6.8), что также представляет практический интерес.

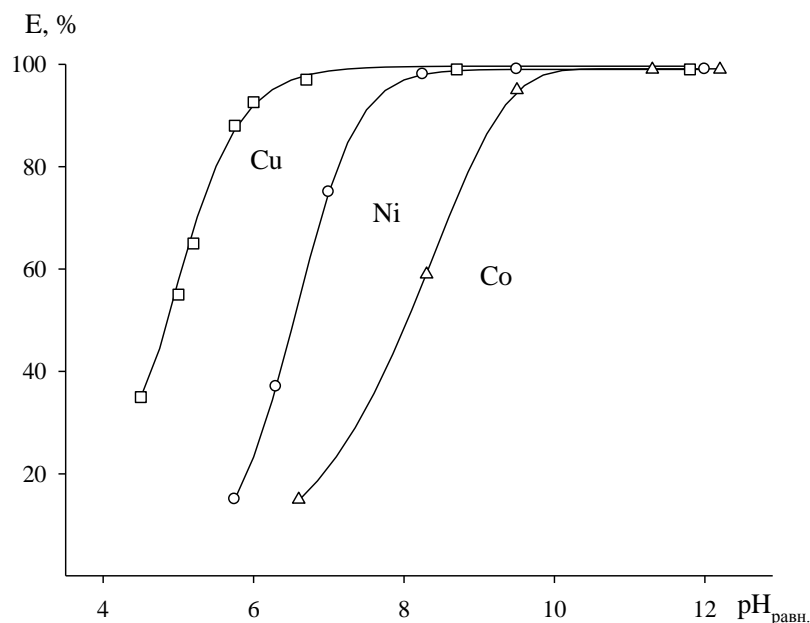


Рис. 6.8. Влияние pH на экстракцию Cu(II), Ni(II) и Co(II) с ДМГ. $V_o : V_e = 1 : 2$, $T = 20-22$ °C, перемешивание 5 мин, расслаивание – 15 мин. Экстрагент: 0,2 моль/л раствор ДМГ в керосине. Концентрация металлов, г/л: $C_{Cu(II)} = 0,21$; $C_{Ni(II)} = 0,66$; $C_{Co(II)} = 0,59$, pH регулировали добавлением NH_4OH .

Прогнозируемый перенос аммиака при экстракции будет незначителен из-за слабых кислотных свойств ДМГ. Из кривых экстракции (рис. 6.8) индивидуальных металлов рассчитаны следующие значения коэффициентов разделения (β_{M_1/M_2}) пар элементов (табл. 6.8), из которых видно, что с ДМГ возможно эффективное разделение указанных элементов.

Таблица 6.8. Коэффициенты разделения (β_{M_1/M_2}) пар цветных металлов с ДМГ.

pH	β_{M_1/M_2}		
	$\beta_{Ni/Co}$	$\beta_{Cu/Ni}$	$\beta_{Cu/Co}$
5,9	2	156	378
6,3	6	282	1650
9,1	15	5	69
10,3	3	9	86

Присутствие до 211 г/л сульфата аммония мало влияет на извлечение Cu(II) с ДМГ (табл. 6.9), что весьма важно – растворы выщелачивания зачастую содержат значительное количество солей аммония.

Таблица 6.9. Влияние солей аммония на экстракцию Cu(II) с ДМГ. $V_о:V_в = 1:3$. $C_{Cu} = 0,31$ г/л, Экстрагент – 0,1 моль/л ДМГ в керосине.

$pH_{равн}$	Концентрации, моль/л (г/л)		Степень извлечения, E, %	
	NH_4OH	$(NH_4)_2SO_4$	Без $(NH_4)_2SO_4$	В присутствии $(NH_4)_2SO_4$
8,2	0,1	0,44 (58)	99	99
8,2	0,1	1,47 (194)	99	94
7,8	0,03	1,6 (211)	98	96

6.3 Комплексообразование с цветными металлами

6.3.1 Комплексообразование с Cu(II)

ГД образует с Cu(II) в кислой среде голубой комплекс, который экстрагируется в органическую фазу при $pH > 2$ и вплоть до концентрации NH_3 5-6 моль/л. ДМГ образует с Cu(II) комплекс фиолетового цвета, экстрагирующийся в органическую фазу при значениях от $pH > 4$ до $pH 12$ и выше.

Для установления типов экстрагируемых комплексных соединений использовался метод ионного обмена. Пропусканием окрашенных экстрактов через катионит КУ-2-8 в Na^+ форме установлено, что комплекс ГД с Cu(II) сорбируется, окрашивая катионит, тогда как окрашенный экстракт ДМГ-Cu смолой не сорбируется. Таким образом установлено, что ГД с Cu(II) образует катионный комплекс, а ДМГ – электронейтральный.

Методом молярных отношений определен состав комплекса реагентов с Cu(II). Полученные данные для ДМГ приведены на рис. 6.9.

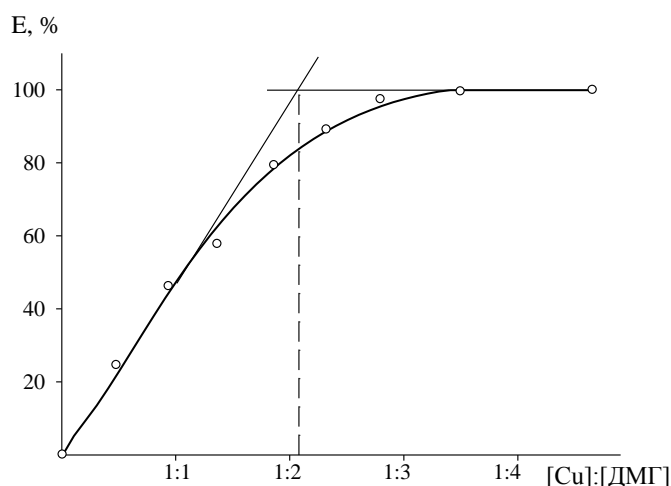
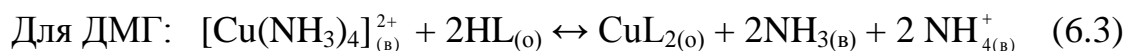


Рис. 6.9. Метод молярных отношений для комплекса ДМГ с Cu(II). $C_{Cu(II)} = 0,0045$ моль/л, $C_{ДМГ} = 0,05$ моль/л в керосине. $pH = 10,6$ ($0,01$ моль/л NH_3), $V_o : V_v = 1:1$; $\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см.

Найдено соотношение $[Cu(II)]:[ДМГ]=1:2$, для ГД $[Cu(II)]:[ГД]=1:3$. На основании полученных данных процесс экстракции Cu(II) можно представить уравнениями (6.2, 6.3).

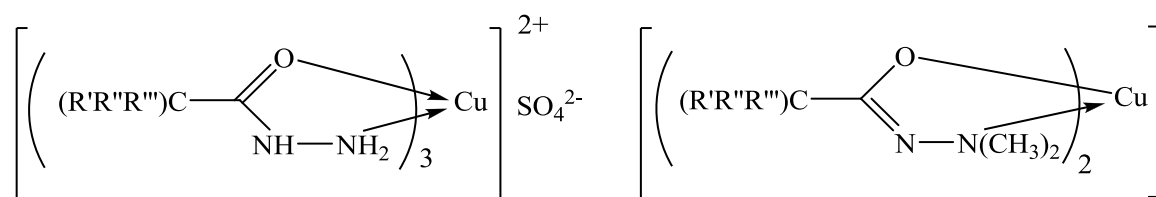


Выделены медные комплексы ГД и ДМГ из водно-спиртовых растворов. Их индивидуальность подтверждена с помощью элементного анализа. В ИК-спектрах незаряженных комплексных соединений Cu(II), полученных из аммиачных сред с ДМГ, нет полос поглощения аммиака в области $3200-3400$ $см^{-1}$ (табл. 6.10). Это свидетельствует о том, что аммиак не входит в состав экстрагируемых медных комплексов.

Таблица 6.10. Частоты валентных колебаний ($см^{-1}$) в ИК-спектрах ГД, ДМГД и их комплексов с Cu(II).

Соединение	$\nu(N-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O)$
ГД (HL)	3195 3305	1631	—	—
$[Cu(HL)_3]SO_4$	3150	1649	—	—
ДМГ (HL')	3164 3314	1658	—	—
CuL'_2	—	—	1553	1380

Незаряженный комплекс ДМГ с Cu(II) хорошо растворяется в алифатических углеводородных растворителях, хлороформе, хуже в ацетоне и практически нерастворим в воде. Катионный комплекс Cu(II) с ГД растворим в спиртах, углеводородах (керосин, гексан) и нерастворим в воде. Известно, что гидразиды и N',N'-диалкилгидразиды координируют металлы атомами кислорода и концевой азота, образуя пятичленные металлоциклы. Строение образующихся катионных и незаряженных комплексов может быть представлено следующими общими формулами:



Участие в координации с металлом вызывает понижение частоты валентных колебаний групп C=O (амид I) и NH₂. В табл. 1 приведены некоторые частоты валентных колебаний комплексных соединений Cu(II) и исследуемых реагентов. В спектре комплекса [Cu(HL)₃]SO₄ гидразида частота валентных колебаний группы NH₂ смещена примерно на ~100 см⁻¹ в низкочастотную область. В спектрах катионных комплексов ГД полосы «амид I» понижены на 40-50 см⁻¹ по сравнению с исходным реагентом. Хотя группа N-H не принимает непосредственного участия в комплексообразовании, частота её валентных колебаний также понижена на ~20-60 см⁻¹, что, видимо, связано с влиянием на неё соседнего атома азота, который координирован с металлом.

При образовании незаряженных комплексов общей формулы CuL₂ гидразиды и N',N'-диалкилгидразиды претерпевают структурные изменения и входят в их составы в депротонированной форме. Это сопровождается исчезновением полос поглощения валентных колебаний групп C=O и NH и появлением полос поглощения новых связей C-O и C=N. В ИК-спектре комплекса состава CuL'₂ с ДМГ отсутствуют полосы валентных колебаний ν(N-

H) и $\nu(\text{C}=\text{O})$, и есть полосы валентных колебаний связей $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1380 и 1553 см^{-1} соответственно.

6.3.2 Комплексообразование с Ni(II)

Изучено комплексообразование ГД с Ni(II). Состав экстрагируемого комплекса голубого цвета определен методами молярных отношений (рис. 6.10) и изомолярной серии (рис. 6.11).

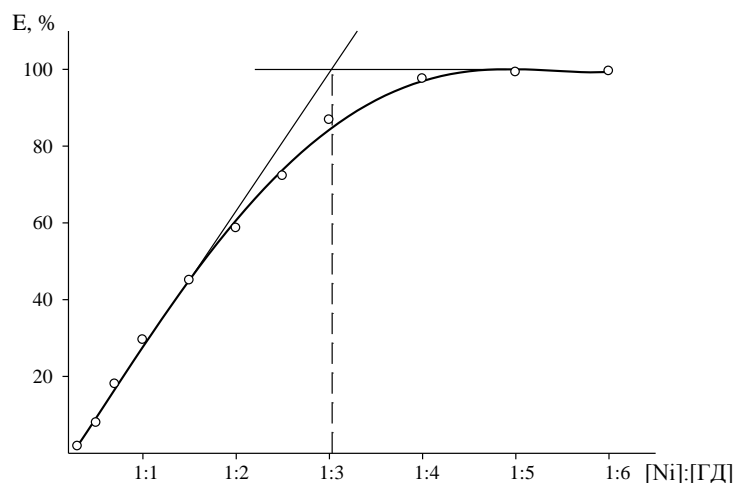


Рис. 6.10. Метод молярных отношений для комплекса ГД с Ni(II). $C_{\text{Ni(II)}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 3-3,5$; $I = 0,2$ (KCl); $V_o : V_e = 1:1$.

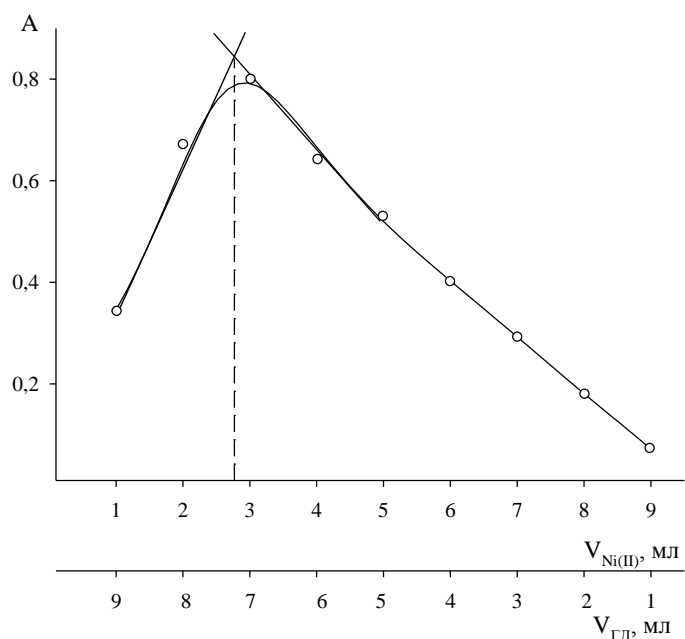


Рис. 6.11. Определение состава комплекса Ni(II) с ГД методом изомолярной серии. $C_{\text{Ni(II)}} = C_{\text{HL}} = 0,05$ моль/л; $\text{pH} = 4-4,5$; $I = 0,2$ (KCl); $\lambda = 590$ нм; $V_o : V_e = 1:1$.

Методом изомолярной серии получено соотношение $[\text{Ni(II)}]:[\text{HL}] = 1:3$. Кривая насыщения, построенная в сернокислой среде, также имеет перегиб при соотношении $[\text{Ni(II)}]:[\text{HL}] = 1:3$ (рис. 6.10). При обработке кривой методом сдвига равновесия [116] (рис. 6.12) выявлено образование трех комплексов: 1:1, 1:2 и 1:3.

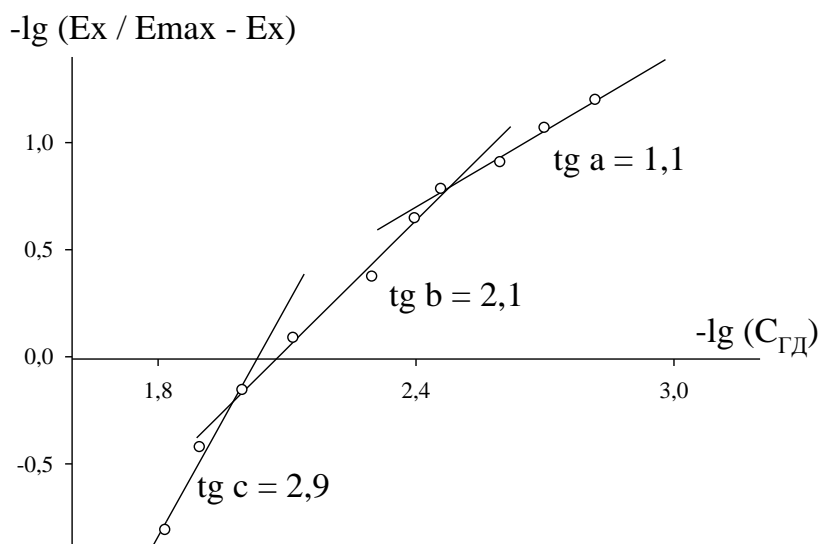
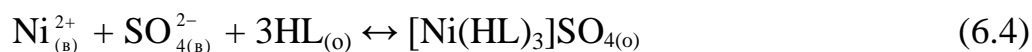


Рис. 6.12. Обработка кривой насыщения (рис. 2) методом сдвига равновесия. $C_{\text{Ni(II)}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH = 3,0$; $I = 0,2$ (KCl); $V_o : V_e = 1:1$.

Следовательно, комплексообразование ГД с никелем в сернокислых средах протекает ступенчато, но наиболее характерным и прочным является комплекс 1:3.

6.3.3 Расчет констант экстракции

На основании проведенных исследований равновесие экстракции Ni(II) с ГД в кислой среде и выражение расчёта K_{ex} будут иметь вид (6.4-6.6):



$$K_{\text{ex}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{SO}_4]_{(\text{о})}}{[\text{Ni}^{2+}]_{(\text{в})} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{в})} \cdot [\text{HL}]_{(\text{о})}^3} \quad (6.5)$$

$$K_{\text{ex}} = \frac{C_{\text{Ni(II)}} \frac{E_i}{100} \cdot \frac{V_B}{V_o}}{\left[C_{\text{Ni(II)}} \left(1 - \frac{E_i}{100} \right) \right]^2 \cdot \left[\alpha \left(C_{\text{HL}} - 3C_{\text{Ni(II)}} \cdot \frac{E_i}{100} \cdot \frac{V_B}{V_o} \right) \right]^3} \quad (6.6)$$

где $C_{Ni(II)}$ – исходная концентрация иона Ni(II), моль/л;

E_i – степень извлечения Ni(II) при определённой концентрации ГД, %;

C_{HL} – концентрация ГД в i -ой точке на кривой насыщения, моль/л;

V_v и V_o – объёмы водной и органической фаз, мл;

α – коэффициент, учитывающий степень протонирования ГД при данной величине $pH_{равн}$, вычисляемый по формуле (6.7).

$$\alpha = \frac{C_{HL}}{C_{HL} + C_{H_2L^+}} = \frac{1}{1 + [H^+]K_{a_1}} \quad (6.7)$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода при данном $pH_{равн}$, моль/л;

K_{a_1} – константа протонирования ГД.

Расчет $lg K_{ex}$ для комплекса Ni(II) с ГД приведен в табл. 6.11.

Таблица 6.11. Расчёт величины $lg K_{ex}$ для комплекса Ni(II) с ГД ($P = 0,95$, $n = 5$). $V_v : V_o = 1:1$; $C_{Ni(II)} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $I = 0,2$ (KCl); $pH_{равн} = 3,0$.

$C_{HL}(\text{исх})$	$E, \%$	$[Ni(HL)_3SO_4]_{(o)}$	$[Ni^{2+}]_{(в)}$	$[SO_4^{2-}]_{(в)}$	$[HL]_{(o)}$	K_{ex}	lgK_{ex}
$5 \cdot 10^{-3}$	29,5	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{11}$	11,10
$7,5 \cdot 10^{-3}$	45	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{11}$	11,06
$10 \cdot 10^{-3}$	58,6	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{10}$	10,92
$12,5 \cdot 10^{-3}$	72,2	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$9,95 \cdot 10^{10}$	11,00
$15 \cdot 10^{-3}$	86,8	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{11}$	11,50

Среднее значение: $11,11 \pm 0,10$

Расчет K_{ex} для ДМГ с Cu(II) в аммиачной среде производился по формуле (4.4), аналогичной для ДАГ. Данные расчета приведены в табл. 6.12

Таблица 6.12. Расчёт величины $\lg K_{\text{ex}}$ для комплекса Cu(II) с ДМГ ($P = 0,95$, $n = 5$). $V_g : V_o = 1:1$; $C_{\text{Cu(II)}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_{\text{равн}} \sim 11,1$; $C_{\text{NH}_3} \sim [\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л; $I = 0,2$ (KCl).

$[\text{CuL}_2]_{(o)}$	$[\text{HL}]_{(o)}^2$	$[\text{NH}_4^+]^2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{(в)}$	K_{ex}	$\lg K_{\text{ex}}$
$2,74 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	2,54	0,41
$3,19 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	3,28	0,52
$3,64 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	3,89	0,59
$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	4,12	0,61
$4,54 \cdot 10^{-3}$	$6,41 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	3,85	0,58

Среднее: $0,54 \pm 0,12$

6.4 Выводы к главе 6

1. Изучены физико-химические (растворимость, кислотно-основные свойства, распределение между фазами, устойчивость к гидролизу и окислению) свойства гидразида и N',N'-диметилгидразида на основе кислоты Versatic 10.

2. Исследуемые реагенты обладают слабыми амфотерными свойствами: в области $pH < 2$ протонированы, а при $pH > 14$ – енолизированы. В отличие от аналогов на основе n-алифатических кислот, обладают высокой устойчивостью к гидролизу и окислению.

3. Исследованы условия экстракции ионов меди(II), кобальта(II), никеля(II). Реагенты селективны к данным металлам; регулированием pH раствора возможно достичь концентрирования и разделения этих элементов.

4. Установлены состав, типы и структура комплексов Cu(II) и Ni(II) типа $[\text{M}(\text{HL})_3]^{2+}$ с ГД и $[\text{ML}_2]$ с ДМГ. Рассчитаны константы экстракции комплексов Ni(II) с ГД и Cu(II) с ДМГ.

ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

7.1 Экстракция никеля и кобальта из сернокислых растворов

выщелачивания с реагентом ГД 1519

Наиболее эффективным методом переработки растворов выщелачивания Ni и Co в настоящее время считается метод прямой экстракции этих металлов с отделением от основных примесей, реализуемый с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Цианекс 301) [117]. Этот процесс (Goro) был испытан и показал высокую эффективность [118]. Принципиальная схема данного процесса изображена на рис. 7.1.

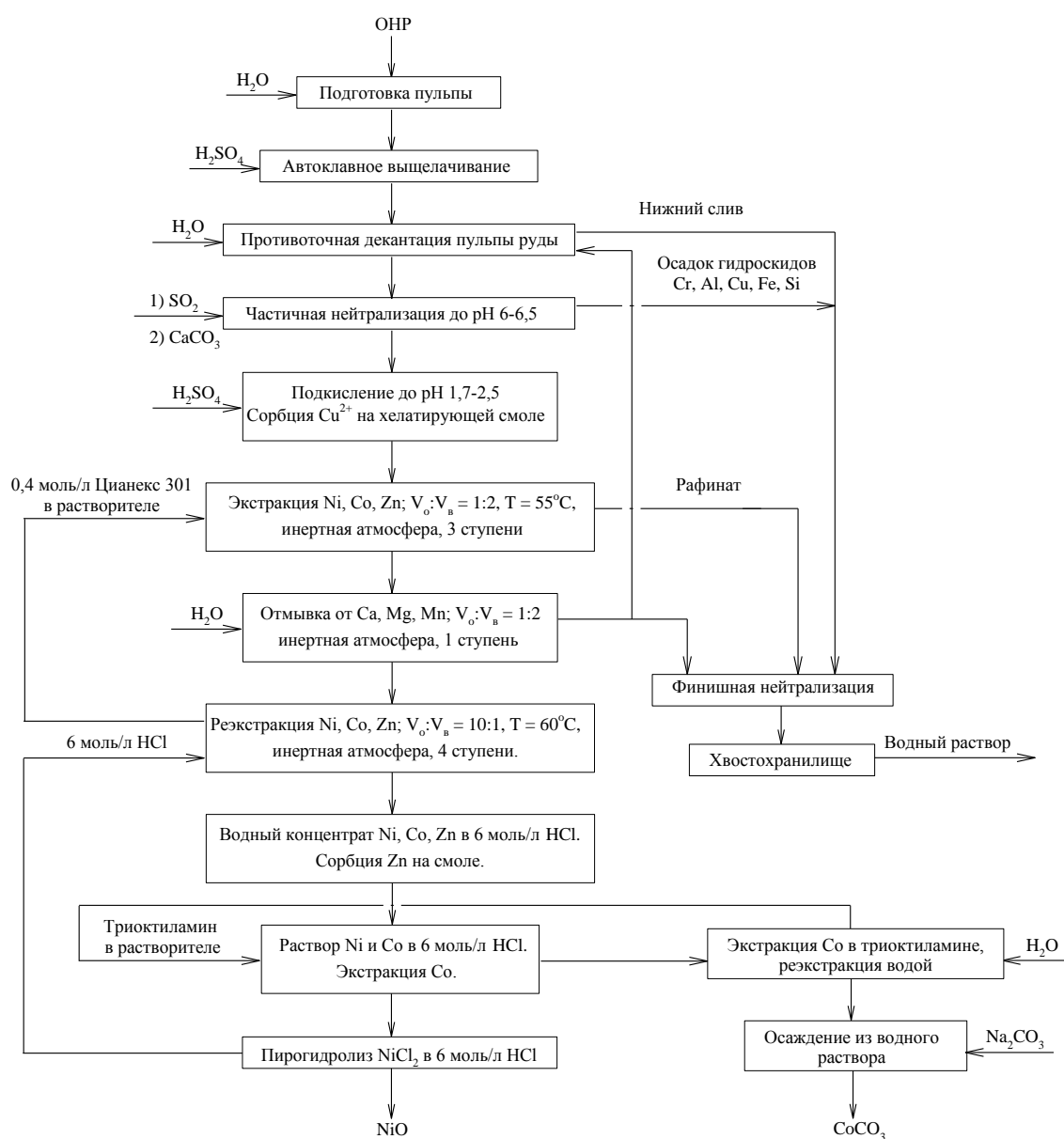


Рис. 7.1. Принципиальная схема процесса Goro.

Несмотря на очевидные преимущества процесса, у него есть ряд недостатков: склонность к окислению реагента, сложность аппаратного оформления из-за необходимости использования инертной атмосферы и нагревания растворов до 50-60° С, необходимость тщательного отделения Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} с использованием дополнительных стадий осаждения и сорбции на дорогостоящей хелатирующей смоле, трудность реэкстракции Ni и другие.

В связи с этим, представляло интерес исследовать пригодность экстрагента для Ni на основе гидразида Versatic 1519 на реальном технологическом растворе перколяционного выщелачивания и сравнить его свойства с известными для Цианекс 301.

Исходный раствор был получен методом перколяционного сульфатного выщелачивания руды Серовского месторождения (Свердловская обл.). Состав раствора, мг/л: Ni – 1916, Co – 64,4, Mn – 1896, Fe – 3,3, Cu – 1,0; pH \approx 2,3. Содержание фоновых компонентов (Al, Ca, Mg и др.) не определялось. Для синтеза экстрагента ГД 1519 использовалась партия кислоты Versatic фракции C₁₅-C₁₉, полученная на базе ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» из кислот Versatic 1019 по оптимальному способу подготовки (см. гл. 3 и приложение). Экстрагент использовали в виде 0,4 моль/л раствора в керосине и в смеси керосин – 2-ЭГ (7:3).

На рис. 7.2 представлены зависимости степени извлечения металлоионов в органическую фазу от pH с 0,4 моль/л раствором ГД 1519 в керосине с добавкой 2-ЭГ.

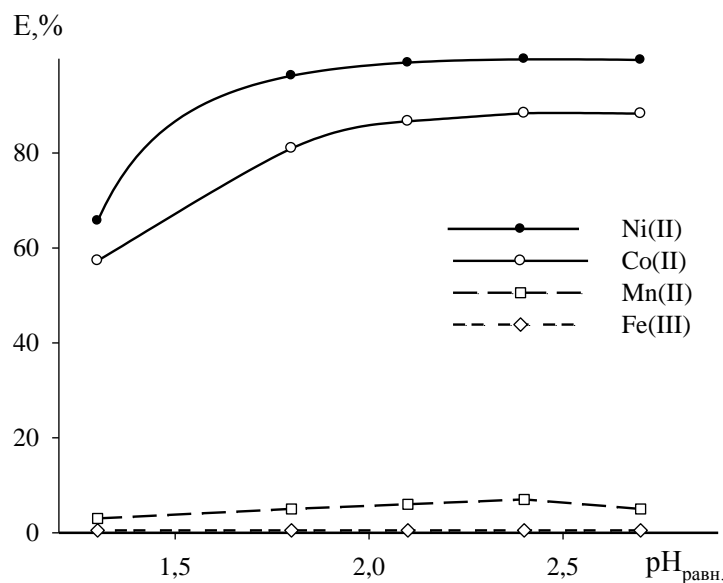


Рис. 7.2. Зависимость степени экстракции ионов металлов от $pH_{равн}$ раствором 0,4 моль/л ГД 1519 в керосине с добавкой 30 % 2-ЭГ. $V_o:V_v = 1:1$; Перемешивание 5 мин.

Область эффективной экстракции Ni – $pH_{равн} > 1,5$; Co – $pH_{равн} > 2$. Реагент селективен по отношению к Ni(II) и Co(II): экстрагирует не более 5-7 % Mn(II) и лишь частично Fe(III). Несмотря на соотношение Ni : Co ~ 30:1 в исходном растворе, никель и кобальт извлекаются в одну ступень (при соотношении $V_o : V_v = 1:1$) соответственно на 98 и 86%. При использовании керосина в качестве растворителя ГД 1519 расслаивание фаз происходит медленно (≥ 30 мин), при добавлении к керосину модификатора (30% об. 2-ЭГ) время расслаивания составляет не более 10 мин с теми же показателями извлечения. Поэтому в дальнейших опытах в качестве растворителя для ГД 1519 использовалась смесь керосина и 2-ЭГ. При соотношении $V_o : V_v = 1:2$ в области $pH_{равн} 2,3-3,0$ в одну ступень извлечение металлов остается достаточно высоким: никеля – 94%, кобальта – 72%.

Экстракция Ni(II) и Co(II) с ГД 1519 при $pH \approx 2$ протекает согласно уравнению (7.1).



Ионы M^{2+} , предположительно, проявляют координационное число 6, а молекулы гидразида координируются бидентатно по концевым атомам O и N.

Следовательно, 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(II). За счет изменения соотношения водной и органической фаз по крайней мере до $V_o:V_v = 1:5$ возможно увеличение степени концентрирования.

При сравнении результатов, полученных с ГД 1519 на стадии экстракции с аналогичными данными для Цианекс 301 [75, 117, 118], можно заключить, что емкость реагентов по Ni(II) сопоставима, однако экстракцию Ni с Цианекс 301 необходимо проводить в инертной атмосфере при 55 °С с предварительным удалением Cu и Fe, что является существенным недостатком данного реагента.

Условия реэкстракции Ni(II), Mn(II) и Co(II) представлены на рис. 7.3-7.5.

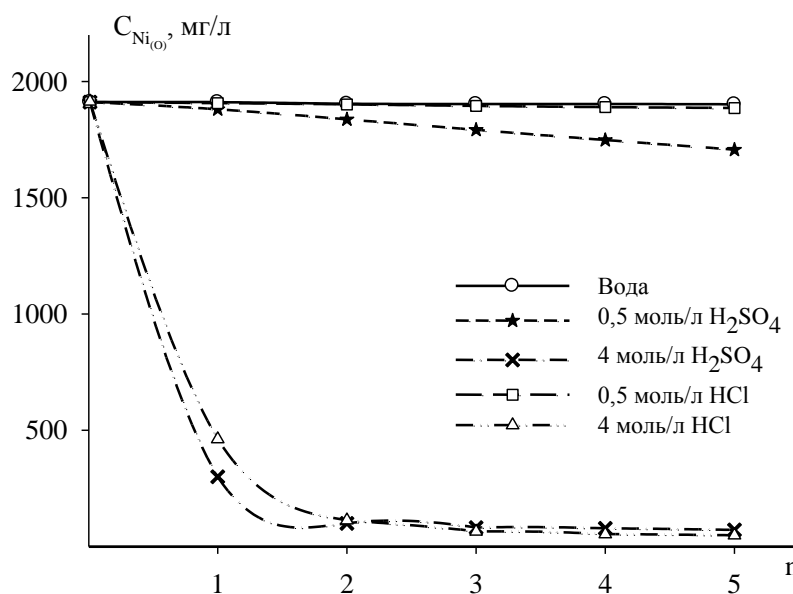


Рис. 7.3. Зависимость полноты реэкстракции Ni(II) от количества промывок (n) при соотношении фаз $V_o:V_v = 1:1$. Перемешивание 5 мин; $C_{Ni(o)}$ рассчитана по сумме 5 промывок.

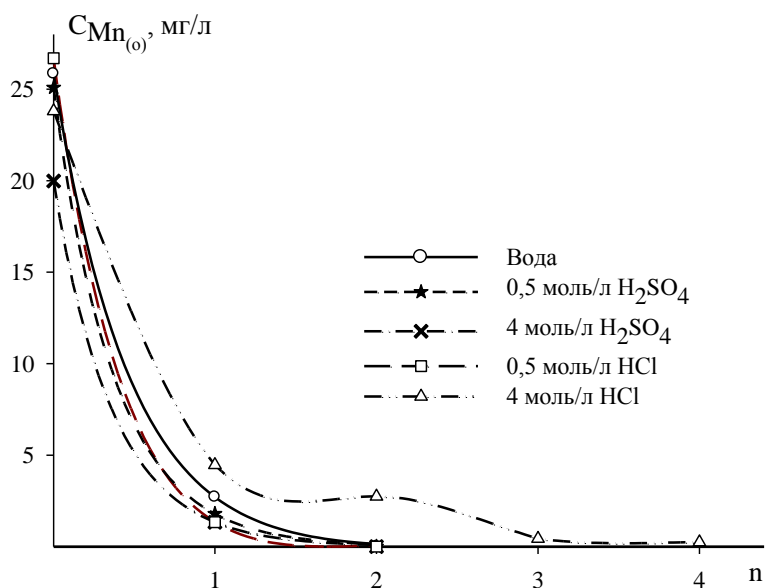


Рис. 7.4. Зависимость полноты рэкстракции Mn(II) от количества промывок (n) при соотношении фаз $V_o:V_b = 1:1$. Перемешивание 5 мин; $C_{Mn(o)}$ рассчитана по сумме 5 промывок.

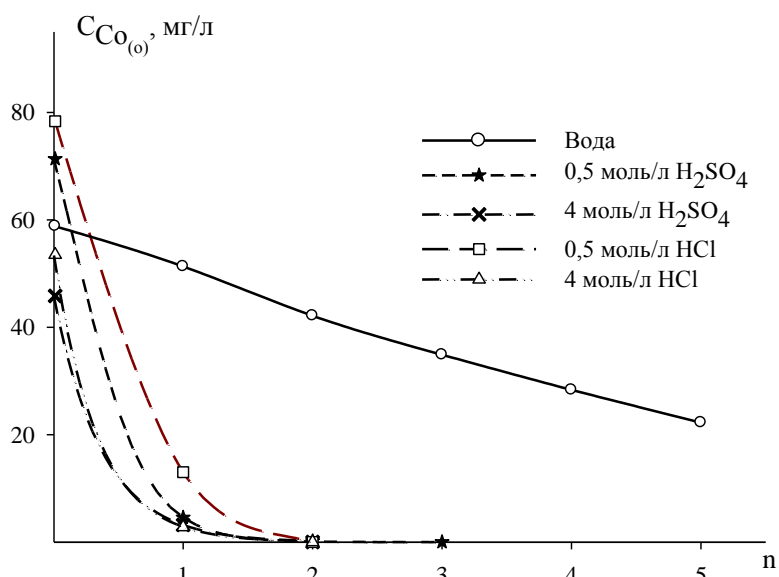
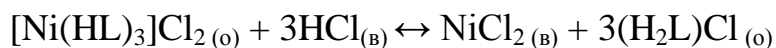


Рис. 7.5. Зависимость полноты рэкстракции Co(II) от количества промывок (n) при соотношении фаз $V_o:V_b = 1:1$. Перемешивание 5 мин; $C_{Co(o)}$ рассчитана по сумме 5 промывок.

В качестве рэкстрагирующих сред испытаны: вода; 0,5 и 4 моль/л растворы HCl; 0,5 и 4 моль/л растворы H₂SO₄. Наибольшая разница в рэкстракции металло-ионов наблюдается при использовании воды, 0,5 моль/л HCl и 0,5 моль/л H₂SO₄. В данных средах суммарный переход Ni(II) в водную

фазу незначителен даже после пятикратной промывки (рис. 7.3), тогда как Mn(II) полностью реэкстрагируется уже за 2-3 цикла (рис. 7.4). Кобальт занимает промежуточное положение – хорошо переходит за 2-3 промывки в растворы 0,5 моль/л H₂SO₄ и 0,5 моль/л HCl, примерно на 40% при 3-кратной промывке водой, и на 62% – после 5-кратной (рис. 7.5). 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 с помощью 4 моль/л раствора HCl. Процесс реэкстракции, предположительно, протекает аналогично гидразидам нафтеновых кислот [114]:



При изменении соотношения V_о:V_в больше, чем 1:1 на этой стадии возможно добиться дальнейшего повышения степени концентрирования никеля.

На рис. 7.6. изображена возможная схема процесса переработки растворов выщелачивания ОНР с извлечением Ni(II) экстракцией с ГД 1519.

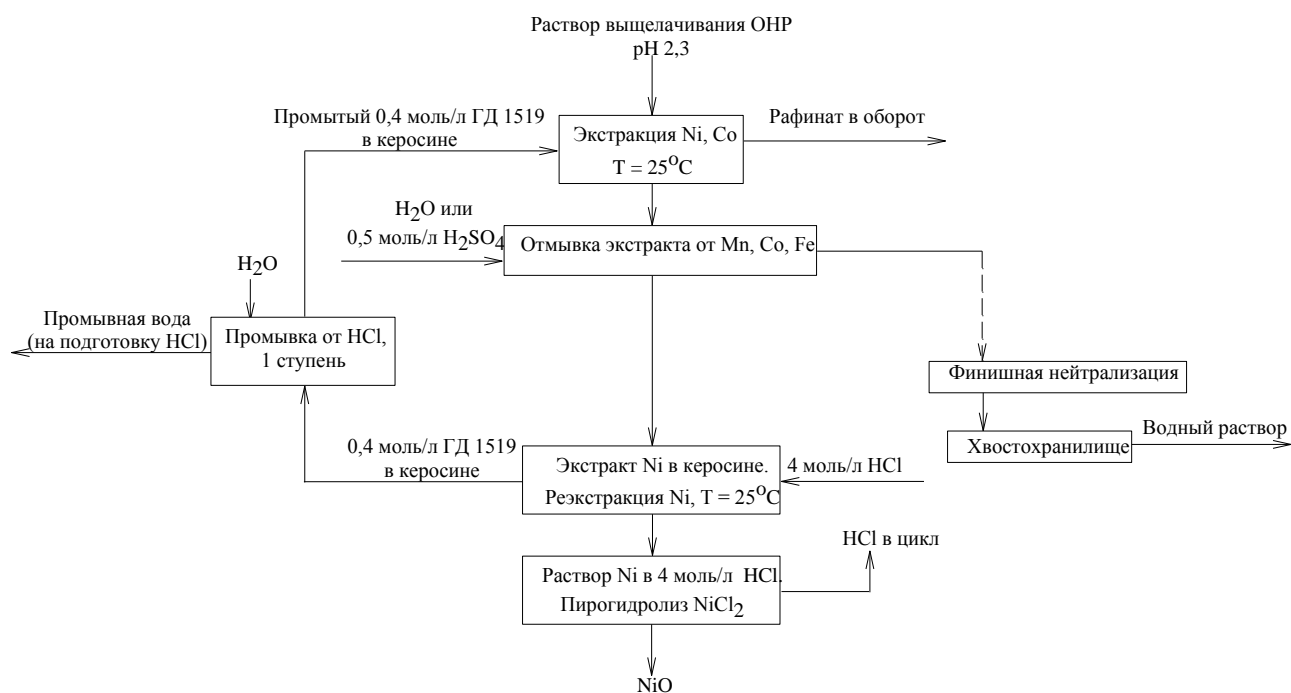


Рис 7.6. Принципиальная схема извлечения Ni экстракцией с ГД 1519 из растворов выщелачивания ОНР.

В отличие от процесса Goro, переработка растворов выщелачивания ОНР по данной схеме позволяет избежать дополнительных стадий сорбции и осаждения сопутствующих элементов. В сравнении с Цианекс 301 на стадии реэкстракции ГД 1519 имеет очевидные преимущества: более низкая температура процесса ($20-25^{\circ}\text{C}$ против 60°C); возможность отделения Fe(III), Co(II) и Mn(II) от Ni(II) промежуточной промывкой водой или 0,5 моль/л H_2SO_4 ; более мягкие условия реэкстракции Ni(II) (4 моль/л HCl вместо 6 моль/л HCl).

7.2 Выводы к главе 7

1. На примере реального раствора сульфатного выщелачивания показано, что экстрагент на основе гидразидов кислоты Versatic фракции $\text{C}_{15}-\text{C}_{19}$ при pH 1,8-2,5 селективно извлекает Ni(II) и Co(II) в одну ступень на 98 и 86% соответственно; экстракция сопутствующих металлов при этом незначительна.

2. Возможно отделение соэкстрагируемых элементов на стадии реэкстракции, путем последовательной обработки экстракта различными

реэкстрагирующими средами. Предложена возможная технологическая схема извлечения Ni экстракцией с ГД 1519 из растворов выщелачивания ОНР.

3. ГД 1519 не уступает аналогу Цианекс 301 по селективности на стадии экстракции Ni и Co, превосходит его по легкости реэкстракции и имеет ряд очевидных преимуществ: химически более устойчив, не требует предварительного удаления Fe^{3+} и Cu^{2+} , проведения процессов в инертной атмосфере и повышенной температуры при экстракции и реэкстракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Найден оптимальный метод предподготовки технического отхода Versatic 1019 с выделением фракции C₁₅-C₁₉ 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 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 [ML₂] соответственно, а гидразид – заряженный катионный комплекс типа [M(HL)₃]SO₄. 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 C₁₅-C₁₉, превосходящий зарубежный аналог Цианекс 301 по ряду технологических показателей.

Рекомендации

По результатам диссертации можно сформулировать следующие рекомендации:

1. Изучение физико-химических, экстракционных и комплексообразующих свойств производных трет-карбоновых кислот наиболее целесообразно проводить с реагентами на основе кислоты Versatic 10, так как они являются удобными моделями с точки зрения индивидуальности и чистоты.

2. Результаты изучения устойчивости к окислению производных трет-карбоновых кислот методом циклической вольтамперометрии следует рассматривать критически для оценки возможностей использования этих реагентов в экстракционных процессах, так как в применении к дисперсным средам с большими поверхностями контакта веществ результаты по устойчивости соединений могут отличаться от приведенных в работе.

3. При проведении исследований по изучению экстракционных равновесий цветных металлов с гидразидом Versatic 1519 следует обращать внимание на возможное образование третьей фазы. Данного процесса можно избежать за счет добавления в органическую фазу активных модификаторов, например, 2-этилгексанола, алкилфенола и других.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие перспективы разработки темы заключаются в более детальном изучении возможностей практического применения изученных реагентов в процессах гидрометаллургии, а именно:

1. Завершение принципиальной схемы прямого экстракционного извлечения Ni и сопутствующих цветных металлов из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд с гидразидом Versatic 1519.

2. Установление оптимальных условий флотации и флотационных свойств амидов кислот Versatic применительно к минералам различного типа.

3. Определение условий применения 1,2-диацилгидразина Versatic 10 для доочистки сточных вод предприятий горнодобывающего комплекса от ионов цветных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissermel, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissermel, H.-J. Arpe; transl. by C. R. Lindley. – 3., completely rev. ed. – Weinheim: VCH, 1997. – 464 p.
2. Fefer, M. Neo acids: synthetic highly branched organic acids / M. Fefer // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1978. – V. 55. – №4. – P. 342–345.
3. Loening, K. L. Steric Effects. II. Acid-catalyzed esterification / K. L. Loening, A. B. Garrett, M. S. Newman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – № 15. – P. 3929–3931.
4. Newman, M. S. Some observations concerning steric factors / M. S. Newman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – № 10. – P. 4783–4786.
5. Технология оксосинтеза и родственных процессов с участием окиси углерода / В. А. Рыбаков, А. Л. Елькин, Г. Н. Тюкавин, В. Б. Лурия, В. Г. Рябов. Пермь: ЗАО «Сибур-Химпром», 2004. – 229 с.
6. Пат. WO 2001056966 A1, МПК C07C51/14, C07C69/24, C07D303/16. Manufacturing process for the preparation of α -branched carboxylic acids having a decreased content of beta-branched isomers / G. Van Mossel, L. Petrus, H. Stil, J. Walhof; заявители и патентообладатели: Resolution Research Nederland B.V. (NL). – № PCT/EP2001/001234; заявл. 02.02.2001; опубл. 09.08.2001.
7. Пат. CA 1305725 C, МПК C07C51/41, C07C53/126. Process for the preparation of zirconium carboxylate / L. A. Filachek, S. E. Whitehead; заявители и патентообладатели: Akzo America Inc. (US). – № CA1987/529925; заявл. 17.02.1987; опубл. 28.07.1992.
8. Пат. US 4723024 A, МПК C07C51/41. Preparation of silver carboxylates / M. F. DePompei; заявители и патентообладатели: Mooney Chemicals Inc. (US). – № US06/876686; заявл. 20.06.1986; опубл. 02.02.1988.
9. Пат. US 4374777 A, МПК C07F9/00, C08F299/04, C07C51/41. Synthesis of hydrocarbon soluble vanadium catalyst / R. A. Henry, A. Adicoff; заявители и

- патентообладатели: US NAVY (US). – № US06/252712; заявл. 09.04.1981; опубл. 09.04.1983.
10. Пат. US 3723152 А, МПК C07C53/00, C07C53/128, C09F9/00. Drying oil compositions cobalt drier compositions therefor and process of making same / A. Alkaitis, G. Thomas; заявители и патентообладатели: Mooney Chem Inc. (US). – № US1970/0093388; заявл. 27.11.1970; опубл. 27.03.1973.
 11. Пат. US 4495105 А, МПК C10G11/04, C07C51/41, C07F7/22. Drying oil compositions cobalt drier compositions therefor and process of making same / R. F. Miller; заявители и патентообладатели: Atlantic Richfield Company (US). – № US06/473836; заявл. 09.03.1983; опубл. 22.01.1985.
 12. Пат. US 4488997 А, МПК C07C51/41. Method for the preparation of higher antimony tricarboxylates / R. F. Miller, J. Link; заявители и патентообладатели: Atlantic Richfield Company (US). – № US06/412409; заявл. 27.08.1982; опубл. 18.12.1984.
 13. Kubitschke, J. Carboxylic acids, aliphatic / J. Kubitschke, H. Lange, H. Strutz // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2014. – P. 1–18.
 14. Asinger, F. Mono-olefins: chemistry and technology / F. Asinger; transl. by B. J. Hazzard. – 1 st english ed. – Oxford; New York: Pergamon Press, 1968. – 1167 p.
 15. Bahrmann, H. New syntheses with carbon monoxide. H. Bahrmann, J. Falbe. – Berlin: Springer-Verlag, 1980. – 468 p.
 16. Ellis, W. J. Make low-cost carboxylic acids from olefins, carbon monoxide and water hydrocarbon process / W. J. Ellis, C. Roming Jr. // Hydrocarbon Processing. –1965. – V. 44. – № 6. – P. 139–141.
 17. Пат. US 3527779 А, МПК B01J27/00, C07C51/14, C07B61/00. Carboxylic acid preparation / J. P. Campen, H. G. Merkus, B. Paulis; заявители и патентообладатели: Shell Oil Co. (US). – № USD3527779; заявл. 16.04.1969; опубл. 08.09.1970.

18. Пат. DE 3620581 A1, МПК C07C51/14, C07C51/00, B01J29/88. Verfahren zur herstellung von carbonsaeuren / W. Hoelderich, J. G. Reuvers, R. Kummer, L. Hupfer; заявители и патентообладатели: Basf Ag (DE). – № DE19863620581; заявл. 19.06.1986; опубл. 23.12.1987.
19. Kawasaki, H. Low Pressure Koch Reaction by $\text{Cu}(\text{CO})_n^+ - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Catalyst (Part 5). Structural analysis of branched tert-tridecanoic acids obtained in the low pressure Koch reaction of branched dodecenes / H. Kawasaki, Y. Nakamoto, A. Yamamoto, T. Kato, T. Yamada // Journal of The Japan Petroleum Institute. 1994. – V. 37. – № 5. – P. 529–535.
20. Паспорт продукта: Versatic 1019 Acid. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Momentive Specialty Chemicals B. V. Revision date 29.06.2011.
21. Пат. US 4804742 A, МПК A61K38/00, C07K14/585. Amide analogs of calcitonin / E. S. Neiss, D. Stevenson, L. L. Ho, R. C. Liu, J. T. Suh; заявители и патентообладатели: Rorer Pharmaceutical Corp. (US). – № US06/938671; заявл. 05.12.1986; опубл. 14.02.1989.
22. Пат. US 4442124 A1, МПК A61K31/22, C07C, C07C67/11. Valproic acid ester with antiepileptic and anticonvulsant activity and pharmaceutical compositions therefrom / Z. J. Niklaus; заявители и патентообладатели: Techcontor-Anstalt (LI). – № US06/155588; заявл. 02.06.1980; опубл. 10.04.1984.
23. Пат. EP 0046270 B1, МПК A61K31/22, A61K31/095, C07C271/10. Novel derivatives of bio-affecting phenolic compounds and pharmaceutical composition containing them / N. S. Bodor, K. B. Sloan, S. A. Pogany; заявители и патентообладатели: INTERx Research Corp (US). – № EP1981/0106277; заявл. 12.08.1981; опубл. 21.05.1986.
24. Пат. US 3420807 A, МПК C08F14/00, C08F14/06, C08F14/08. Vinyl chloride polymerization / J. B. Harrison, A. I. Lowell, O. L. Mageli; заявители и патентообладатели: Wallace & Tiernan Inc. (US). – № USD3420807; заявл. 19.12.1966; опубл. 07.01.1969.

25. Пат. US 4822676 А, МПК C09J131/02, C09J7/02, C09J133/08. Pressure sensitive adhesive compositions for use on vinyl substrates / P. R. Mudge; заявители и патентообладатели: National Starch And Chemical Corp. (US). – № US07/026364; заявл. 16.03.1987; опубл. 18.04.1989.
26. Пат. US 6503631 В1, МПК C09D151/00, C08J7/04, G02B1/10. Ophthalmic lens made of organic glass, comprising an anti-shock primer coat / F. Faverolle, J.-P. Cano, G. Wajs; заявители и патентообладатели: Essilor International Compagnie Generale d'Optique (FR). – № US09/697817; заявл. 26.10.2000; опубл. 07.01.2003.
27. Пат. US 20030053927 А1, МПК C02F1/70, C23F11/00, C09K5/10. Controlled Release of oxygen scavengers in cooling systems / J. Drozd, T. Blakemore, Y.-S. Chen; заявители и патентообладатели: Dober Chemical Corp. (US). – № US10/270905; заявл. 15.10.2002; опубл. 20.03.2003.
28. Пат. US 7883638 А1, МПК C02F1/70, C23F11/00, C09K5/10. Controlled Release of oxygen scavengers in cooling systems / J. Drozd, T. Blakemore, Y.-S. Chen; заявители и патентообладатели: Dober Chemical Corp. (US). – № US 12/154900; заявл. 27.05.2008; опубл. 08.02.2011.
29. Пат. US 4283543 А1, МПК C07D285/135, C07D285/12. Process for preparing the compound 5-t-butyl-2-methylamino-1,3,4-triazazole / D. L. Booth, R. M. Rodebaugh; заявители и патентообладатели: Morton-Norwich Products, Inc. (US). – № US06/086414; заявл. 19.10.1979; опубл. 11.08.1981.
30. Пат. US 4328340 А, МПК C07D253/06, C07D253/075. Preparation of 4-amino-6-tert.-butyl-3-alkylthio-1,2,4-triazin-5-(4H)-ones / G. Bonse, H. U. Blank, H. Kratzer; заявители и патентообладатели: Bayer Aktiengesellschaft (DE). – № US06/235496; заявл. 19.02.1981; опубл. 04.05.1982.
31. Пат. US 3793214 А, МПК C11D17/00, C11D9/30, C11D9/26. Transparent soap composition / T. Babcock, R. Edmundson, J. Komor, J. O'Neill, E. Shay; заявители и патентообладатели: Avon Prod Inc. (US). – № USD3793214; заявл. 22.10.1971; опубл. 19.02.1974.

32. Пат. EP 0056500 A2, МПК C11B9/00, C07C69/22, A61Q13/00. 2,2-Dimethyl-propionic acid esters, their use as perfuming agents and composition containing one of them / D. Kastner, E. Sundt, R. Chappaz; заявители и патентообладатели: Firmenich & Cie (CH). – № EP1981/0201262; заявл. 12.11.1981; опубл. 28.07.1982.
33. Пат. EP 0274520 A1, МПК A61Q1/12, A61K8/26. Cosmetic in form of pressed powder / C. Mercado, D. Verdon; заявители и патентообладатели: Charles Of The Ritz Group Ltd. (US). – № PCT/US1987/001617; заявл. 09.07.1987; опубл. 20.07.1988.
34. Пат. US 4005210 A, МПК A61K8/64, A61Q19/00, A61K8/37. Protein containing emollient composition for a skin moisturizer / J. Gubernick; заявители и патентообладатели: Estee Lauder, Inc. (US). – № US05/593136; заявл. 03.07.1975; опубл. 25.01.1977.
35. Пат. EP 0342827 A3, МПК C09K15/06. High vacuum pumping liquid and method / A. Kallinicos, F. B. Waddington; заявители и патентообладатели: The Micanite & Insulators Company Ltd. (US). – № EP1989/0304534; заявл. 05.05.1989; опубл. 03.07.1991.
36. Пат. US 4141848 A, МПК C09K15/20, C09K15/24, C10M133/14. Organic compositions containing esters of aryl aminoaryloxyalkanols / M. Braid; заявители и патентообладатели: Mobil Oil Corp. (US). – № US05/845753; заявл. 26.10.1977; опубл. 27.02.1979.
37. Пат. US 4647292 A, МПК C08F14/00, C08F4/38, C08F4/28. Method of polymerizing vinyl chloride / P. J. Jessup, S. G. B., M. C. Croudace; заявители и патентообладатели: Union Oil Company Of Company (US). – № US06/728245; заявл. 29.04.1985; опубл. 03.03.1987.
38. Пат. US 4914169 A, МПК C10L1/188. Gasoline composition containing acid anhydrides / S. Suyama, T. Nakamura; заявители и патентообладатели: Nippon Oil And Fats Co. Ltd. (JP). – № US07/193577; заявл. 13.05.1988; опубл. 03.04.1990.

39. Пат. US 4429092 А, МПК C08F265/06, C08F20/10, C08F2/38. Room temperature polymerization of acrylate monomers with peroxyesters / G. P. Sterling; заявители и патентообладатели: U.S. Peroxygen Co. (US). – № US06/446904; заявл. 06.12.1982; опубл. 31.01.1984.
40. Пат. US 4057567 А, МПК C08F4/32, C07C409/38. Polymerization method and t-alkyl peresters of t-hydroperoxides for use therein / R. L. Friedman, R. N. Lewis; заявители и патентообладатели: Argus Chemical Corp. (US). – № US05/333904; заявл. 20.02.1973; опубл. 08.11.1977.
41. Пат. US 4742090 А, МПК C08G18/22, C07C53/128. Bismuth/carboxylic acid catalysts for preparing elastomers / D. L. Hunter, D. E. Schiff; заявители и патентообладатели: The Dow Chemical Co. (US). – № US06/846,441; заявл. 31.03.1986; опубл. 03.05.1988.
42. Пат. US 4584362 А, МПК C08G18/22, C08G18/00. Bismuth catalyst system for preparing polyurethane elastomers / A. R. Leckart, H. V. Hansen; заявители и патентообладатели: Cosan Chemical Corp. (US). – № US06/706439; заявл. 27.02.1985; опубл. 22.04.1986.
43. Пат. DE 3716640 А1, МПК H05K3/10, H05K3/24, C23C18/08. Verfahren zur erzeugung eines metallueberzuges auf einem substratmetall / M. Kono, Y. Hasegawa, Y. Nishi, H. Irie, T. Mizuta, S. Ohar; заявители и патентообладатели: Narima Chemicals Inc. (JP). – № DE1987/3716640; заявл. 18.05.1987; опубл. 26.11.1987.
44. Пат. EP 0299796 А2, МПК H01L39/12, H01B13/00, C01G1/00. Silver additives for ceramic superconductors / J. T. Anderson, V. K. Nagesh, R. C. Rugby; заявители и патентообладатели: Hewlett-Packard Co. (US). – № EP1988/0306521; заявл. 15.05.1988; опубл. 18.01.1989.
45. Пат. US 4199492 А, МПК C09D133/00. Autoxidative paint composition comprising unsaturated polyether and maleic modified acrylic copolymer / H. T. Roth; заявители и патентообладатели: Inmont Co. (US). – № US06/024822; заявл. 29.03.1979; опубл. 22.04.1980.

46. Пат. СА 1339922 С, МПК С10L1/18. Rare earth compositions for diesel fuel stabilization / P. S. Gradeff, N. A. Sullo, J. S. Davison; заявители и патентообладатели: Rhone-Poulenc Inc. (US). – № СА568491; заявл. 02.06.1988; опубл. 23.06.1998.
47. Пат. СА 1115461 А, МПК А01N37/02, В27К3/50, С07С53/128. Anti-fungal compositions / E. A. Hilditch, R. E. Hambling, C. R. Sparks, D. A. Walker; заявители и патентообладатели: Cuprinol Ltd. (UK). – № СА326957; заявл. 04.05.1979; опубл. 05.01.1982.
48. Khokhar, A. R. Toxicity and antitumor activity of cis-bis-carboxylato(trans-R,R-1,2-diaminocyclohexane) platinum (II) complexes entrapped in liposomes, a new series of lipid-soluble drugs / A. R. Khokhar, S. Al-Baker, I. H. Krakoff, R. Perez-Soler // Cancer Chemother Pharmacol. – 1989. – V. 23. – P. 219-224.
49. Пат. US 4125549 А, МПК А61Q19/00, А61К8/37, С11В3/06. Process for the manufacture of cosmetic quality isooctyl neodecanoate / M. Coopersmith, L. Z. Jasion; заявители и патентообладатели: Exxon Research & Engineering Co. (US). – № US05/834770; заявл. 19.09.1977; опубл. 14.11.1978.
50. Пат. US 4636525 А, МПК А61Q1/00, А61Q1/02, С08G65/26. Polyglycerol compounds and cosmetic products containing the same / M. Ochiai, H. Sagitani; заявители и патентообладатели: Pola Chemical Industries, Inc. (JP). – № US06/838614; заявл. 12.03.1986; опубл. 13.01.1987.
51. Пат. US 4493780 А, МПК С10М169/04, С10М173/02. Water-based hydraulic fluids having improved lubricity and corrosion inhibiting properties / E. S. Schwartz, C. A. Tinchel; заявители и патентообладатели: Basf Wyandotte Corporation (US). – № US06/496467; заявл. 20.05.1983; опубл. 15.01.1985.
52. Пат. EP 0062891 А1, МПК С10М173/02. Thickened-water based hydraulic fluids / E. S. Schwartz, P. Davis, J. F. Maxwell; заявители и патентообладатели: Basf Wyandotte Corporation (US). – № EP1982/0102961; заявл. 07.02.1984; опубл. 20.10.1982.

53. Пат. EP 0697439 A3, МПК C08L63/00, C08L71/02, C08G59/50. Epoxy resin system / L. S. Corley, K. Ghosh, J. M. Hunter, D. S. Kincaid, L. Meilus, D. J. Weinmann; заявители и патентообладатели: Shell Int Research (NL). – № EP1995/0202211; заявл. 14.08.1995; опубл. 20.11.1996.
54. Мартынов, Е. В. Экстракция органическими кислотами и их солями / Е. В. Мартынов. – М.: Атомиздат, 1978. – 368 с.
55. Preston, J. S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids / J. S Preston // Hydrometallurgy. – 1985. – V. 14. – № 2. – P. 171–188.
56. Ashbrook, A.W. The extraction of metals from ammonium sulphate solution using a carboxylic acid. I: Cobalt / A.W. Ashbrook // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V. 34. – P. 1721–1737.
57. Ashbrook, A.W. The extraction of metals from ammonium sulphate solution using a carboxylic acid. II: Nickel / A.W. Ashbrook // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V. 34. – P. 3243–3249.
58. Ashbrook, A.W. The extraction of metals from ammonium sulphate solution using a carboxylic acid. III: Copper / A.W. Ashbrook // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V. 34. – P. 3523–3530.
59. Пат. US 4148631 A, МПК C22B3/28, B01D11/04, C01G53/00. Stripping of cobalt from nickel-cobalt loaded organic / J. Babjak, V. A. Ettel, K. R. Dymock; заявители и патентообладатели: The International Nickel Company, Inc. (US). – № US05/928401; заявл. 27.07.1978; опубл. 10.04.1979.
60. Doyle, F. M. Solvent extraction of metals with carboxylic acids – coextraction of base metals with Fe(III) and characterization of selected carboxylate complexes / F. M. Doyle, D. Pouillon, E. A. Villegas // Hydrometallurgy. – 1988. – V. 19. – № 3. – P. 289–308.
61. Verhaege, M. Influence of the chloride concentration on the distribution and separation of zinc and cadmium by means of solvent extraction with carboxylic acids / M. Verhaege // Hydrometallurgy. – 1975. – V. 1. – № 1. – P. 97–102.

62. Gupta, C. K. Extractive Metallurgy of Rare Earths / C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 522 p.
63. Zhu, Z. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction / Z. Zhu, W. Zhang, Y. Pranolo, C. Y. Cheng // Hydrometallurgy. – 2012. – V. 127–128. – P. 1–7.
64. Cheng, C. Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime / C. Y. Cheng // Hydrometallurgy. – 2006. – V. 84. – № 1–2. – P. 109–117.
65. Lakshmanan, V. I. Extraction of cobalt by Kelex 100 and Kelex 100/Versatic 911 mixtures / V. I. Lakshmanan, G. J. Lawson // J. of Inorg. and Nucl. Chem. – 1973. – V. 35. – № 12. – P. 4285–4294.
66. Ритчи, Г. М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Г. М. Ритчи, А. В. Эшбрук; под ред. Б. Н. Ласкорина; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
67. Van Der Zeeuw, A. J. Metals extraction with carboxylic acids I. Composition of complexes with nickel, cobalt(II) and iron(III) / A. J. Van Der Zeeuw // Hydrometallurgy. – 1979. – V. 4. – P. 21–37.
68. Van Der Zeeuw, A. J. Metals extraction with carboxylic acids II. Effect of temperature on the extraction of Cu, Ni, Co(II), Zn, Fe(III) and Co(III) / A. J. Van Der Zeeuw // Hydrometallurgy. – 1979. – V. 4. – P. 39–50.
69. Чантурия, В. А. Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / В. А. Чантурия. – М.: Руда и металлы, 2008. – 283 с.
70. Peacey, J. Overview of heap leaching /SX/EW / J. Peacey, E. Robles // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. – 2004. – V. 14. – № 3. – P. 560–561.
71. Заболоцкий, А. И. Сравнительный анализ экономической эффективности применения методов выщелачивания на техногенном месторождении. / А. И. Заболоцкий, К. А. Заболоцкий. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2009. – № 2. – С. 78–82.

72. Радушев, А. В. Органические экстрагенты для меди: обзор / А. В. Радушев, В. Ю. Гусев, С. С. Набойченко // Цветные металлы. – 2002. – № 3 – С. 18–27.
73. Шнеерсон, Я. М. Современное состояние гидрометаллургической переработки окисленных никелевых руд / Я. М. Шнеерсон // Цветные металлы. – 2000. – №8. – С. 76–83.
74. Чувашев, П. Ю. Оптимальные режимы выщелачивания Ni и Co из окисленных никелевых руд Серовского месторождения / П. Ю. Чувашев, Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, Т. В. Сапожникова // Хим. Технология. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 72–74.
75. Григорьева, Н. А. Экстракция никеля, цинка и кобальта в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой из сульфатных растворов переработки окисленных никелевых руд : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.01 / Григорьева Наталья Анатольевна. – Красноярск, 2011. – 133 с.
76. Preston, J.S. Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of carboxylic acids and non-chelating oximes / J.S. Preston // Hydrometallurgy. – 1983. – V. 11. – № 11. – P. 105–124.
77. Холькин, А. И. Очистка кобальтовых растворов от никеля экстракцией диалкилдитиофосфорной кислотой / А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Р. И. Новосёлов, И. Ю. Флейтлих // Тезисы VI Всесоюзной конференции по химии экстракции, ч. II. – Кемерово, 1981. – С. 197.
78. Радушев, А. В. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов / А. В. Радушев, Л. Г. Чеканова, Т. Д. Батуева, В. Ю. Гусев, Т. Ю. Насртдинова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 206 с.

79. А. С. 1360210 СССР, МКИ С 22 В 3/00. Способ извлечения цветных и редких металлов из водных растворов / А. В. Радушев, Н. М. Малышева, О. В. Дерябина; опубл. 15.08.1987.
80. Чеканова, Л.Г. Извлечение меди из аммиачных растворов осаждением с 1,2-диацилгидразинами / Л.Г. Чеканова, А.В. Радушев, Л.С. Шабалина // Сб. научн. трудов. Химия и технология экстракции. – Москва, 2001. – Т. 2. – С. 111–115.
81. Mowafy, E. A. Extraction of actinides and selected fission products from nitric acid medium using long chain monoamides / E. A. Mowafy, H. F. Aly // Solvent Extr. Ion Exch. – 2001. – V. 4. – № 19. – P. 629–641.
82. Николотова, З. И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиноиды: Справочник / З. И. Николотова. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 278 с.
83. Narita, H. Extraction of gold(III) in hydrochloric acid solution using monoamide compounds / H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe. // Hydrometallurgy. – 2006. – V. 81. – № 3–4. – P. 153.
84. А. С. 1203910 А СССР, МКИ С 22 В 3/00. Способ извлечения и разделения цветных металлов из щелочных растворов экстракцией / А. В. Радушев, Н. М. Малышева, О. В. Дерябина. – № 3661313/22-02; заявл. 29.09.1983; опубл. 08.09.1985, Бюл. № 22. – 4 с.
85. Радушев, А. В. Экстракция меди, цветных металлов гидразидами карбоновых кислот / А. В. Радушев, В. Ю. Гусев, Г.С. Богомазова // ЖНХ. – 1992. – Т. 37. – № 10. – С. 2292–2298.
86. Радушев, А. В. Экстракция меди и никеля из кислых растворов с гидразидами нафтеновых кислот / А. В. Радушев, В. Ю. Гусев, Г. С. Богомазова // Современные проблемы химии и технологии экстракции. Сборник статей, ч. II. – Москва, 1999. – С. 189–194.

87. Swanson, R.R. Liquid Ion Exchange: Organic Molecules for Hydrometallurgy / R.R. Swanson // Int. Solv. Extr. Conf. CIM Bull. Special. – 1979. – V. 21. – P. 3–8.
88. Радушев, А. В. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием / Радушев А. В., Чеканова Л. Г., Гусев В. Ю., Сазонова Е. А. // Ж. аналит. химии. – 2000. – Т 55. – № 5. – С. 496–499.
89. Сиггиа, С. Количественный анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Д. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 671 с.
90. Греков, А. П. Органическая химия гидразина / А. П. Греков. – Киев: Техника, 1966. – 236 с.
91. Paulsen, H. The chemistry of hydrazides in the chemistry of amides / H. Paulsen, D. Stoyl; Ed. by J. Zabinsky. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 1970. – P. 515–600.
92. Артеменко, А. И. Практикум по органической химии / А. И. Артеменко, И. В. Тикунова, Е. К. Ануфриев. – М.: Высшая шк., 2001. – 186 с.
93. Инцеди, И. Применение комплексов в аналитической химии / И. Инцеди. – М.: Мир, 1976. – 376 с.
94. Бейтс, Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1968. – 400 с.
95. Бернштейн, И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 116 с.
96. Радушев, А. В. Экстракционно-фотометрическое определение гидразидов жирных карбоновых кислот / А. В. Радушев, А. Е. Леснов, Н. Б. Тарасова, О. А. Петухова, В. Ю. Гусев // Ж. аналит. химии. – 1994. – Т. 49. – № 3. – С. 322–323.
97. Веселов, В.Я. 4-Диметиламинобензальдегид – фотометрический реагент для определения гидразидов. / В.Я. Веселов, Л.Ф. Уровский, А.П. Греков // Ж. аналит. химии. 1983. Т. 38. №1. С. 155–119.

98. Брицке, М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М. Э. Брицке. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
99. Бусев, А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
100. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
101. Keenan, M. J. Carboxylic acids, trialkylacetic acids / M. J. Keenan, M. A. Krevalis // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 2000. – № 27. – P. 192–206.
102. Чеканова, Л.Г. Исследование физико-химических свойств 1,2-диацилгидразинов – производных алифатических карбоновых кислот / Л. Г. Чеканова, А. В. Радушев, А. Е. Леснов, Е. А. Сазонова // Ж. общей химии. – 2002. – Т. 72. – № 8. – С. 1315–1319.
103. Szymanowski, J. Chemistry and analytical characterization of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties / J. Szymanowski, A. Borowiak-Resterna // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1991. – V. 22. – № 1, 2. – P. 519–566.
104. Чеканова, Л. Г. Равновесия в растворах при комплексообразовании симметричных 1,2-диацилгидразинов с ионами меди(II) и некоторых d-элементов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Чеканова Лариса Геннадьевна. – Пермь, 2002. – 113 с.
105. Чеканова, Л. Г. N',N'-Диалкилгидриды как потенциальные реагенты для ионной флотации меди (II) / Л. Г. Чеканова, Е. В. Байгачева, А. В. Радушев, Т. Д. Батуева // Химическая технология. – 2008. – № 9. – С. 476–480.
106. Харковер, М. З. Производство растворимости 8-меркаптохиналинов никеля и железа / М. З. Харковер, В. Ф. Барковский // Ж. аналит. химии. – 1966. – Т. 21. – № 6. – С. 694–701.

107. Чеканова, Л. Г. N',N'-Диалкилгидразиды как потенциальные реагенты для ионной флотации меди(II) / Л. Г. Чеканова, Е. В. Байгачева, А. В. Радушев, Т. Д. Батуева // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 9. – С. 476–480.
108. Бартон, Д. Общая органическая химия. Т.4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора / Д. Бартон, У. Д. Оллис; под ред. О. И. Сазерленда. – М.: Химия, 1983. – 728 с.
109. Таутова, Е. Н. Квантово-химическое исследование определения центра протонизации амидов [Электронный ресурс] / Е. Н. Таутова, О. А. Бижон, Р. А. Омарова, Р. Ш. Еркасов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5978>
110. Батуева, Т. Д. Физико-химические и экстракционные свойства N',N'-диалкилгидразидов алифатических карбоновых кислот: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Татьяна Дмитриевна Батуева. – Пермь, 2007. – 20 с.
111. Гусев, В. Ю. Исследование в ряду гидразидов алифатических кислот / В. Ю. Гусев, А. В. Радушев, Г. В. Чернова, А. Е. Леснов, В. И. Карманов // Ж. общей химии. – 1998. – Т. 68. – № 10. – С. 1674–1677.
112. Радушев, А.В. Физико-химические свойства N',N'-диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты / А. В. Радушев, Т. Д. Батуева, В. Ю. Гусев // Ж. общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 8. – С. 1246–1249.
113. Yoshizuka, K. Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime / K. Yoshizuka, H. Arita, Y. Baba, K. Inoue // Hydrometallurgy. – 1990. – V. 23. – № 2–3. – P. 247–261
114. Радушев, А. В. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов / А. В. Радушев, Л. Г. Чеканова, В. Ю. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 142 с.

115. Греков, А. П., Отрошко Г. В. Гидразинометрия / А. П. Греков, Г. В. Отрошко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 259 с.
116. Золотов, Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов – М.: Наука, 1968. – 295 с.
117. Пат. US 5378262 A, МПК C22B3/38, C01G53/00, C01G51/00. Process for the extraction and separation of nickel and/or cobalt / I. O. Mihaylov, E. Krause, S. W. Laundry, C. V. Luong; заявители и патентообладатели: Goro Nickel SA (CA). – № US 08/216258; заявл. 22.03.1994; опубл. 03.01.1995.
118. Mihaylov, I. The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore / I. Mihaylov, E. Crause, D.F. Colton, Y. Okita, J.-P. Duterque, J.-J. Perraud. – CIM Bulletin. – 2000. – V. 93. – № 1041. – P.124–130.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПЕРМСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО
ПРЕДПРИЯТИЯ «РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ»

УТВЕРЖДАЮ

И.о. Директора ПФ ФГУП

«РНИЦ «Прикладная химия»



А.Е.Задорин

2015 г.

Пр о п и с ь

№ 301-14-266-2015

на проведение опытных работ по получению трет-карбоновых кислот

$C_{15}-C_{19}$

из тяжелого остатка неокислот $C_{10}-C_{19}$

корпус 207

О.У. «С-5»

Срок действия до 24.04.2017

1. Общая характеристика процесса получения кислот C₁₅-C₁₉

Процесс получения трет-карбоновых кислот включает следующие стадии:

1. Омыление смеси неокислот и сложных эфиров неокислот C₁₀-C₁₉.
2. Выделение кислот C₁₅-C₁₉.
3. Промывка кислот C₁₅-C₁₉.
4. Сушка органического раствора кислот

Процесс проводится на установке «С-5» в реакторе поз. Р80Б и в стеклянной делительной воронке.

2. Характеристика исходного сырья и производимой продукции

2.1 Исходный продукт – жирные кислоты C₁₀-C₁₉-нео (Versatic 1019)

Смесь неокислот и сложных эфиров неокислот C₁₀-C₁₉.

Физико-химические свойства:

Агрегатное состояние – жидкость.

Цвет – желто-коричневый.

Запах – не определен, практически отсутствует.

Водородный показатель рН – не определен (слабокислая среда водных вытяжек).

Температура кипения (начало и конец) – 254÷270°C.

Кинематическая вязкость при 20°C – 200 мм²/с.

Динамическая вязкость – не определена.

Растворимость – в воде плохо растворим, растворим в керосине, гексане (углеводородных растворителях).

2.2 Конечный продукт - смесь неокислот и сложных эфиров неокислот C₁₅-C₁₉

Физико-химические свойства:

Агрегатное состояние – жидкость.

Цвет – желто-коричневый.

Запах – не определен, практически отсутствует.

Водородный показатель рН – не определен (слабокислая среда водных вытяжек).

Температура кипения (начало и конец) – 254÷270°C.

Кинематическая вязкость при 20°C – 200 мм²/с.

Динамическая вязкость – не определена.

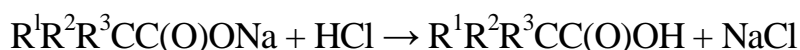
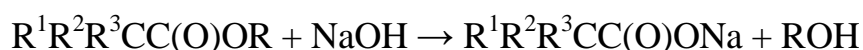
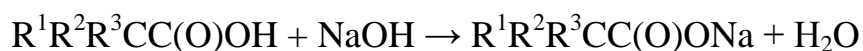
Растворимость – в воде плохо растворим, растворим в керосине, гексане и других углеводородных растворителях.

Реактивность – стабильна при нормальных условиях.

Реактивность – стабильна при нормальных условиях.

3. Описание технологического процесса и правила работы

3.1 Химизм процесса



3.2 Описание технологического процесса и схемы

3.2.1 Характеристика основного технологического оборудования

Реактор поз. Р80Б – вертикальный цилиндрический аппарат с крышкой и сферическим днищем вместимостью 63 дм³, изготовлен из стали 12Х18Н10Т. Реактор снабжен мешалкой с нижним приводом, электрообогревом, технологическими штуцерами, мановакууметром, карманом для термопары, рубашкой, охлаждаемой водой, сифоном.

Теплообменник поз. Т81 – типа «труба в трубе» с поверхностью теплообмена $F = 0,1 \text{ м}^2$. Аппарат изготовлен из стали 12Х18Н10Т и охлаждается водой.

Сборник поз. Е82 – вертикальный цилиндрический аппарат с крышкой и сферическим днищем, вместимостью 25 дм³, изготовлен из стали 12Х18Н10Т, снабжён рубашкой для охлаждения водой, технологическими штуцерами, мановакуумметром.

Теплообменник обратный поз. Т84 – типа «труба в трубе» с поверхностью теплообмена $0,1 \text{ м}^2$. Аппарат изготовлен из стали 12Х18Н10Т и охлаждается водой.

Делительная воронка поз. Е85 – вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем вместимостью 50 дм³, изготовлен из стекла. Аппарат снабжен донным вентиляем.

Нейтрализатор поз. Е86 – аппарат вместимостью 50 дм³, изготовленный из полиэтилена и установленный в обрешётку из металлической проволоки. Аппарат снабжен донным вентиляем.

3.2.2 Описание технологического процесса

Перед пуском реактора Р80Б необходимо оборудование, трубопроводы, арматуру очистить от грязи и продуктов коррозии, промыть водой, просушить и провести проверку герметичности оборудования давлением воздуха 1,0 кгс/см² до отсутствия падения давления.

В реактор загружают 23 л воды, включают перемешивание и загружают 1,5 кг гидроксида натрия и 10 кг смеси кислот и эфиров Versatic 1019. Включают обогрев реактора, выставив температуру задания реактора 105-110° С, и кипятят реакцию смесь в течение определенного времени. Периодически отбирают из реакционной массы пробы на определение кислотного и эфирного числа. Окончанием процесса считается отсутствие изменения эфирного числа при его значениях, близких к нулю.

По окончании омыления отключают обогрев реактора и реакцию смесь охлаждают при перемешивании до температуры помещения. Добавляют в реактор порциями (по 0,5 л) до 8 л (6 моль/л) соляной кислоты, достигая рН водной фазы ~ 1. Затем реакцию смесь перегружают из реактора в стеклянную делительную воронку и оставляют на отстаивание до максимального разделения слоев.

Водный раствор солей (молочного цвета) отделяют, к верхнему кислотному органическому слою добавляют равный объем керосина. Полученный раствор кислот в керосине перемешивают в реакторе с равным объемом воды в течение 15-20 минут, переносят в делительную емкость и расслаивают в течение 1 часа, затем отделяют

нижний водный и промежуточный слой с пузырями. Промывку проводят до прекращения образования промежуточного слоя – 6-8 раз.

Промытый органический слой фильтруют через латунную сетку, периодически сбрасывая с фильтра собирающуюся на нем воду. Отфильтрованный раствор кислот в керосине анализируют на содержание воды по методу Фишера, определяют кислотное и эфирное число в готовом продукте. Раствор кислот в керосине затаривают в 20-литровую полиэтиленовую канистру.

3.2.3 Аналитический контроль процесса

1. Определение кислотного и эфирного числа в исходной смеси кислот Versatic 1019 – перед началом процесса.
2. Определение кислотного и эфирного числа в ходе процесса (в пробах из реакционной смеси) – 2-4 раза по распоряжению технолога.
3. Определение pH реакционной смеси при добавлении в нее соляной кислоты (индикаторная бумага) – непосредственно на установке.
4. Определение плотности раствора соляной кислоты – ареометром при приготовлении раствора 6 моль/л HCl.
5. Определение влаги по Фишеру в готовом продукте.
6. Определение кислотного и эфирного числа в готовом продукте.

3.2.4 Нормы расхода сырья на обработку 1 кг кислот Versatic 1019

NaOH для омыления – 152,4 г (в пересчете на 100 %).

H₂O для омыления – 2,33 л.

HCl (6 моль/л) – 0,8 л.

Керосин – 1 л.

H₂O для промывки – 2 л на одну промывку * 6-8 раз.

3.2.5 Правила работы

Перед началом работ включить вытяжную и приточную вентиляцию на ОУ «С-5» - В-18 и П-8. Внешним осмотром убедиться в правильности сборки оборудования и коммуникаций на узле Р80Б. Проверить работоспособность приборов КИПиА. Проверить исправность электрооборудования и контура

заземления. Проверить наличие и исправность СИЗ и противопожарного инвентаря. Проверить наличие сырья, вспомогательных материалов, тары. Опрессовать установку давлением 1,0 кгс/см². Все операции проводить при постоянно действующей приточно-вытяжной вентиляции. При работе NaOH и HCl применять средства индивидуальной защиты - костюм, резиновые перчатки, резиновые сапоги, очки, противогаз с коробкой «ДОТ-600», фартук.

4 Требования к обеспечению экологической безопасности

При получении продукта Versatic 1519 газообразные и твердые отходы отсутствуют. Специальных мер по обеспечению экологической безопасности не требуется. Жидкие отходы нейтрализуются раствором кальцинированной соды и направляются в канализацию кислых стоков.

Исполнитель начальник цеха 3



Зверева Н.В.

Согласовано:

Начальник ПТО

Гл. специалист ОТ и ПБ



Каменских Т.М.


Золотилов М.А.

Зав. Лабораторией
органических комплексорганических
реагентов.




к.х.н. Чеканова Л.Г.

Главный инженер
Опытного завода



А.Е.Задорин
« 24 » 07 2015 г.

Начальник ПТО


Т.М.Каменских
« 20 » 07 2015 г.

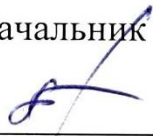
СОГЛАСОВАНО:

Главный специалист по ОТ и ПБ


М.А. Золотилев
« 24 » 07 2015 г.


РАЗРАБОТАНО:

Начальник научной части



А.Л.Козен
« 20 » 07 2015 г.

Исполнители:

Зав. Лабораторией
органических
комплексорганических
реагентов


к.х.н. Чеканова Л.Г.
« 20 » 07 2015 г.

Начальник цеха 3


Н.В. Зверева
« 20 » 07 2015 г.