

METALLARIN QƏLƏVİ MƏHLULLARDAN EKSTRAKSİYASI

Z.Z.Ağayev, E.R.Hüseynov, V.A.Babayev

Azərbaycan Milli EA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

Qüvvətli qələvi məhlullardan metalların ekstraksiyası öyrənilib. Qələvi məhlullardan metalların qatılşdırılması və selektiv çıxarılması üçün alkilşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərin effektiv ekstragent olması müəyyənlaşdırilib. Fazalararası paylanmanın optimal şəraiti təyin olunub və təklif olunmuş reagentlərlə Ga və Al ionlarının ikifazlı ekstraksiya sistemlərində qarşılıqlı əlaqə mexanizmi öyrənilib. Aydınlaşdırılıb ki, bu metallar xelat tipli komplekslərin yaranması ilə ekstraksiya olunurlar. Ekstraksiya edilmiş birləşmələrin tərkibləri təyin edilib və ekstraksiya konstantları hesablandı. Reekstraksiya şəraiti tədqiq olunub. Mürəkkəb duz tərkibli məhlullardan qallium və alüminiumun ekstraksiya usulu ilə ayrılmasının selektiv metodları təklif olunub.

Son illərdə hidrometallurjiya sahəsində kimyəvi prosesləri intensivləşdirmək məqsədi ilə filizlərdən kompleks birləşmələrini istifadə etmək və metalları tam şəkildə sulu məhlula keçirmək üçün filizlərin turşu və ammoniyak məhlulları ilə işləmə metodlarından başqa, onların qələvi məhlulları ilə işləmə metodları da geniş tətbiq olunur [1-3].

Filizlərin turşu ilə işlənilməsi zamanı filizdə olan bütün metallar demək olar ki, məhlula keçir və sonradan onların bir-birindən ayrılması çox mürəkkəb bir proses olub bir sıra çətinliklərlə müşayiət olunur. Buna görə də sonradan metalların ammoniyakla məhlula keçirilməsi üsulu geniş və ətraflı tətbiq edilməyə başlanılmışdı. Bu zaman məhlula ammoniyakat komplekslər verən bir qrup metallar (Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Pd) qrup şəklində məhlula keçdiyindən bu metallar digərlərindən ilk növbədə ayrılırlar ki, bu da prosesi xeyli sadələşdirilir. Bu proses bir çox ölkələrdə səmərəli tətbiq edilir [4-5].

Rusiyada son illər bu sahədə daha geniş işlər aparılmaqdadır. Lakin bu prosesi ancaq bəzi metallara (Cu, Co, Ni, Zn, Cd və s.) tətbiq etmək iqtisadi cəhətdən mümkün olduğundan filizdən digər metalları ayırmaq üçün onların yenidən turşu ilə işlənilməsi üsulu tətbiq edilməsi lazım gəlir. Ona görə də son vaxtlar qələvi məhlulları ilə filizlərin işlənilməsi ətraflı tətbiq edilməyə başlanılmışdı. Məhz bu səbəbdən hazırda metalların qələvi məhlullarından ekstraksiyası və onların bir-birindən ayrılması praktik cəhətdən hidrometallurjiyanın ən aktual problemlərindən biri sayılır. Lakin metalların qələvi məhlullarından

ekstraksiyası bir sıra çətinliklərlə əlaqədardır. Əsas çətinliklərdən biri olan metalların çətin həll olan hidroksidlər şəklində çökməsinin qarşısını almaq üçün onların qələvi mühitində optimal şəraitin tapılması və qələvi mühitində öz xassələrini itirməyən effektiv ekstragentlərin sintezi və seçilməsidir.

Qələvi məhlullarının çox da yeyici olmaması, ekstraksiya prosesinin əlverişli şəraitdə getməsi (aşağı temperatur və təzyiqdə getməsi), ekstraksiya tarazlığının tez zamanda alınması, reekstraksiyanın asan yolla başa gəlməsi, bu məhlullara ekstraksiya prosesinin tətbiqinə geniş imkanlar yaradır. Buna görə də metalların qələvi məhlullarından ekstraksiyası üçün yeni və effektiv ekstragentlərin yaradılması və sintezi, prosesin mexanizminin öyrənilməsi elmi cəhətdən ekstraksiya kimyasının vacib və aktual məsələlərindən biridir.

Qələvi məhlullarında metalların müxtəlif kompleks formasında olmasından asılı olaraq onların qələvi məhlullarından ekstraksiyasını üç qrupa bölmək olar.

1. KATIONLARIN EKSTRAKSİYASI

Qələvi və qələvi torpaq elementləri qələvi məhlullarında kation komplekslər şəklində olurlar. Bu elementlərin ekstraksiyası üçün müxtəlif ekstragentlər, o cümlədən spirtlər və alkilfenollar təklif olunmuşdu [1,6-7].

Lakin daha effektiv ekstragent kimi 2- α -metilbenzil-4-florbutilfenolu (MBBF) göstərmək olar. Bu ekstragent çox böyük kimyəvi sabitliyə malik olub, aşağı radiasiya mühitində işləməyə imkan verir. Ekstraksiya qələvi metallar sırasında elementlərin sıra nömrəsinin

artması ilə artır və aşağıdakı ardıcılıqla düzülür: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Fr}$. Göstərilən elementlərin qələvi məhlullarından fenollarla ekstraksiyası kationdəyişmə mexanizmi ilə gedir. Üzvi fazaya metallar hidratlaşmış fenolyatlar şəklində keçir və sərbəst ekstraksiyasına çox böyük təsir göstərir və sistemdə tarazlıq çox tez bir zamanda, yəni bir-iki dəqiqəyə alınır. Ona görə də bundan nüvə yanacağı məhsullarından Cs və Fr izotopunu ekstraksiya etmək və ayırmaq üçün istifadə olunur. Lakin bu tip ekstragentlərin bir çox mənfi cəhətləri vardır. Onların tutumunun və selektivliyinin az olması, metalların kiçik paylanma əmsalı ilə ekstraksiya etməsi və s. bu tip reagentlərin geniş tətbiq olunmasına imkan vermir. Ona görə də bu sahədə geniş işlər aparılmış və son illər bu metalları ekstraksiya etmək üçün kraun-efirlər təklif olunmuşdu və onların tətbiq edilməsinə başlanılmışdı. Lakin yuxarıda göstərilən mənfi cəhətlər bu reagentlərə də xasdır.

Qələvi məhlullarından qələvi torpaq metalların — kalsiumun, stronsiumun və bariumun MBBF ilə ekstraksiyası zamanı paylanma əmsalları qələvi metallardakından az fərqlənir. Müəyyən edilmişdi ki, 4-üçlü-ündelsilfenol kalsiumu daha selektiv ekstraksiya edir [1].

2. KOMPLEKS ANİONLARIN EKSTRAKSİYASI

Bir sıra elementlər vardır ki, onlar qələvi məhlullarında çox çətin həll olan birləşmələr əmələ gətirirlər. Lakin müəyyən qeyri-üzvi və üzvi kompleks əmələgətiricilər (liqandlar) əlavə etdikdə, onlar anion komplekslər əmələ gətirməklə həll olub, məhlula keçirlər. Qələvi məhlullarından anion komplekslərin ekstraksiyasına nəcib metallardan qızıl və gümüşün sianid kompleksləri şəklində ekstraksiyasını misal göstərə bilərik [8]. Sianid məhlullarından bu metalları üçlü aminlər və dördlü ammonium əsasları ilə ekstraksiya etmək mümkündür. Son illər lantanoidlərin və aktinoidlərin də aminlərlə ekstraksiya etmək üçün müəyyən cəhdlər edilmiş və çox da yüksək olmayan paylanma əmsalı ilə onları ekstraksiya etmək mümkün olmuşdu [9].

3. OKSO- VƏ HİDROKSO ANİONLARIN EKSTRAKSİYASI

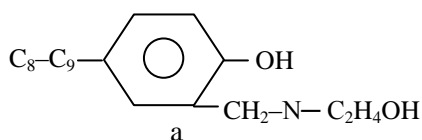
Qələvi məhlullarında $[\text{MeO}_m]^-$ və $[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-}$ tipli anionlar əmələ gətirən metalları ekstraksiya etmək üçün bir sıra ekstragentlər sınaqdan keçirilmişdi. Belə ki, piridin və ya xinolin tipli üzvi əsaslar 1-5 n NaOH məhlullarından Re(VII), Te(VII), Ru(VII), Os(VII,VIII), Mn(VII) metallarını ekstraksiya edir [10]. Bu metallar üzvi fazaya NaMeO_4 şəklində keçirlər. Bir-, iki- və üçüklü hidrokso anionlar $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{In}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ alkilpirokateksinlərlə yaxşı ekstraksiya olunurlar [11]. Son illər qələvi məhlullarından bir sıra metalları, o cümlədən qalliumu və alüminiumu ekstraksiya etmək üçün bir çox cəhdlər göstərilmiş və bu metalların qələvi məhlullarından ekstraksiyasının mexanizmi öyrənilmiş və onların bir-birindən ayrılması məsələləri aydınlaşdırılmışdı [12-13].

Hazırda qalliumu qələvi-alüminat məhlullarından tərkibində 5-100 q/l Ga olan civə katodunda elektroliz etməklə alırlar. Bu məhlullarda qallium əsasən $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ anionu şəklində olur. Məlumdur ki, qallium tipik səpələnmiş element olduğuna görə qiymətli mənbələr əmələ gətirmir. Qalliumu əsasən qlinozemin işlənilməsi zamanı boksit və alunitdən alırlar. Elektroliz zamanı qalliumla bir yerdə sink, qalay, dəmir və mis ayrılır. Bu zaman alüminium və silisium də müəyyən miqdarda metala keçir. VO^{2-} və MoO_4^{2-} ionları aşağı oksidlərə qədər reduksiya olunaraq katodun üzərində təbəqə əmələ gətirir və qalliumun ayrılmasını ləngidir. Ona görə də qalliumu qələvi-alüminat məhlullarından çıxarmaq üçün onu bu qarışıqlardan təmizləmək lazımdır ki, bu da prosesi çox mürəkkəbləşdirir və çətinləşdirir. Qalliumu qələvi məhlullarından ekstraksiya etmək üçün hazırda bir çox reagentlər təklif olunur. Bunlara alkilpirokateksinlər, β -diketonlar və alkiləşdirilmiş oksixinolinlər misal ola bilər.

Alkilpirokateksinlərlə qalliumu ekstraksiya etdikdə eyni zamanda alüminium, qurğuşun, sink, tallium və s. elementlər də üzvi fazaya keçir. Ona görə də bu proses az selektiv olub qalliumu digər metallardan ayırmağa imkan vermir. Alkilpirokate-

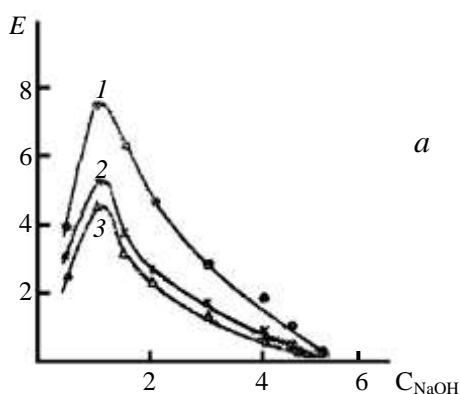
xinlərdən fərqli olaraq, β -diketonlarla qallium yaxşı ekstraksiya olunur, lakin bu zaman üzvi fazaya keçən qalliumun reekstraksiyası çox çətindir. Üzvi fazadan qalliumu ekstragenti qovmaqla çıxarmaq mümkündür. Bundan başqa β -diketonlar çox baha başa gəlir və qələvi məhlullarında asan həll olur və qələvinin yüksək qatılıqlarında parçalandıqlarına görə bu reagentlər öz sənaye tətbiqini tapmamışlar. Son illər qalliumu qələvi-aluminat məhlullarından ekstraksiya etmək üçün δ -oksixinolin əsasında sintez olunmuş Kelex-100 və onun p-nonilfenolla qarışığı olan Kelex-120 ekstragentləri təklif olunmuşdu. Lakin bu reagentlərin də bir sıra mənfi cəhətləri vardır :

- Qalliumun ekstraksiyası faizi azdır. Bir siklə 60-65% qallium ekstraksiya edilir.
- Prosesdə tarazlıq çox gec alınır. Onun üçün 10-32 saat tələb olunur.



Bu ekstragentlər alkilfenollarla monoetanolamin və dietanolaminin formaldehid mühitində kondensasiyasından alınır.

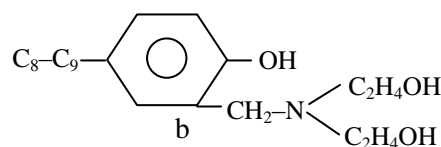
Tədqiqatlar nəticəsində ekstraksiya prosesinin əsas parametrləri öyrənilmişdi. Prosesin kinetikasi, ekstragentin və NaOH-ın qatılığından asılılığı, duzların və aktiv əlavələrin ekstraksiya olunan metalların (Ga,Al) paylanma əmsalına təsiri və onların üzvi fazadan reekstraksiyası öyrənilmişdi. Qalliuma uyğun olaraq alüminiumun da qələvi mühitində alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərlə ekstraksiyası tədqiq edilmiş-



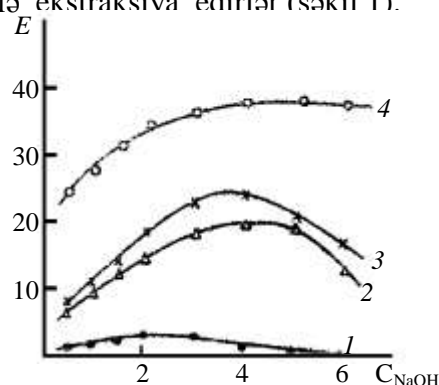
— Ekstraksiyanı yaxşılaşdırmaq, fazalar arasında flotasiyanın qarşısını almaq üçün üzvi fazaya 10% yüksək molekullu spirtlər əlavə olunur.

— Bu reagentlər prosesdə hava iştirak etdikdə parçalanır və bir müddətdən sonra tamamilə effektivliyini itirir. Ona görə ekstraksiya prosesini təsirsiz qaz və ya azot mühitində aparmaq lazımdır.

Tətbiq olunan reagentlərin çatışmayan cəhətlərini və prosesin çətinliklərini nəzərə alaraq metalların qələvi məhlullarından oksid və hidroksi-anion komplekslərini ekstraksiya etmək üçün məlum reagentlərə uyğun, tərkibində O,N-funksional atomları olan, bir çox reagentlər sintez olunub yoxlanılaraq, sonda effektiv ekstragent kimi alkiləşdirilmiş benzilmonoetanolaminlər (a) və benzildietanolaminlər (b) təklif olunmuşdur.



dir. Ekstraksiya prosesinin qarışma müddətindən, qələvinin qatılığından, su fazasının tərkibindən və reekstraksiyadan asılı olaraq optimal şəraiti öyrənilmişdi. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində "O,N" tipli donor atomları olan uzun zəncirli alkil radikalı üzvi reagentlər qalliumu, o cümlədən oksid və hidroksi-anion kompleks əmələ gətirən metalları qələvi mühitindən ekstraksiya etmək üçün böyük praktiki və elmi əhəmiyyətə malikdir. Alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlər qatılığı 0,1-6,0 n NaOH məhlullarından qalliumu böyük paylanma əmsalı ilə ekstraksiya edirlər (səkil 1).



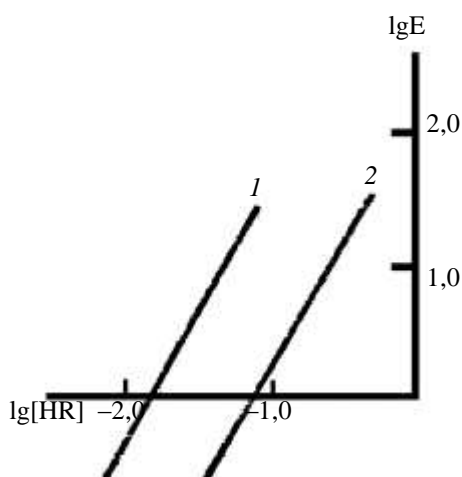
Şəkil 1. Müxtəlif tipli üzvi həlledicilərdə alkiləşdirilmiş benzilmonoetanolamin (a) və benzildietanolamin (b) tərəfindən, natrium hidroksidin qatılığında asılı olaraq, qalliumun ekstraksiyası: 1. benzol (•); 2. heksan (x); 3. CCl₄ (Δ); 4. kerosin (◊)

Şəkillərdən görüldüyü kimi, üzvi həlledicilərin təbiətindən asılı olaraq qalliumun paylanma əmsalının qiyməti fərqli olaraq dəyişir. Belə ki, alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərin ekstraksiyalaşma qabiliyyəti qalliuma münasibətdə aşağıdakı sırada artır :

benzol < CCl₄ < heksan < kerosin.

Göründüyü kimi, alkiləşdirilmiş benzildietanolamin qalliumu qələvi məhlullarından daha yüksək paylanma əmsalı ilə ekstraksiya edir. İlkin məhlulda 20 - 200 q/l qatılıq intervalında neytral duzların (Na₂SO₄) mövcudluğu ekstraksiya prosesinin özünü nəzərə çarpacaq dərəcədə yaxşılaşdırır, yəni fazalar olduqca tez və kifayət qədər dəqiq ayrılırlar.

Tarazlıqların çəkilməsi üsulu ilə lgE—lg[HR] biloqarifmik asılılıq tənliyi ilə təsvir edilmiş ekstraktlaşmış birləşmələrin tərkibində olan metalların reagent stexiometriyası müəyyən edilmişdir (şəkil 2). Şəkildən görüldüyü kimi, ekstraksiya əyriləri ekstraksiya prosesinin şəraitindən asılı olmayaraq ikiyə yaxın maillik bucağının tangensi olan düz xətt ilə ifadə olunur. Bu da onu göstərir ki, qalliumun alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərlə ekstraksiyası zamanı tərkibində komponentlərin, yəni reagent : Ga nisbəti 2:1 bərabər olan kompleks birləşmə əmələ gəlir və üzvi fazaya keçir.



Şəkil 2. Üzvi fazada qalliumun paylanma əmsalının ekstragentlərin tarazlıq qatılığında biloqarifmik asılılığı:

1– alkiləşdirilmiş benzilmonoetanolamin;
2– alkiləşdirilmiş benzildietanolamin.

Alınan nəticələrə əsasən qalliumun və alüminiumun qələvi mühitindən alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərlə [R(OH)] eks-

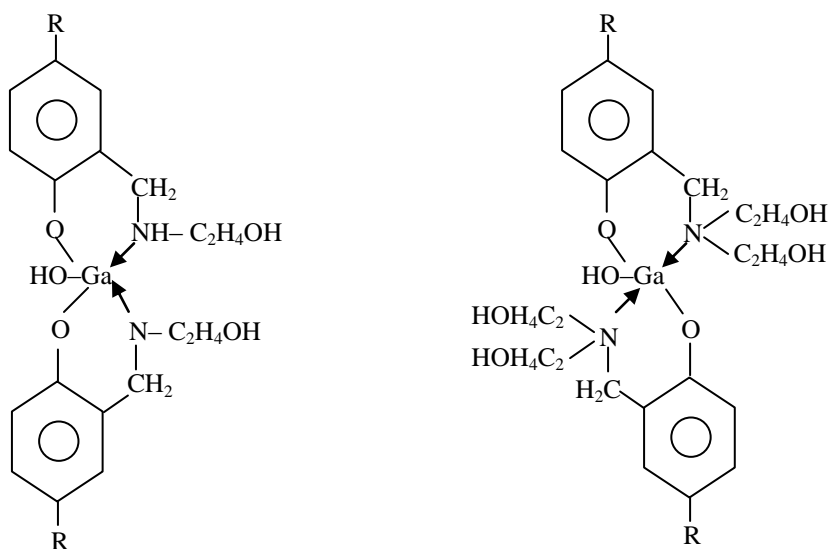
traksiya prosesinin mexanizmini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

1. $2 \text{ Ga} + 2 \text{ NaOH} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Na} [\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3 \text{ H}_2$
2. $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-_{(v)} + 2 [\text{R}(\text{OH})]_{(o)} \rightarrow [(\text{RO})_2\text{Ga}(\text{OH})]_{(o)} + \text{OH}^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$
3. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(v)} + 2 [\text{R}(\text{OH})]_{(o)} \rightarrow [(\text{RO})_2\text{Al}(\text{OH})]_{(o)} + \text{OH}^- + 2 \text{ H}_2\text{O} .$

Ekstraksiya konstantı isə

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(\text{RO})_2\text{Ga}(\text{OH})] \cdot [\text{OH}^-]}{\{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- \} \cdot [\text{R}(\text{OH})]^2}$$

Beləliklə, qalliumun üzvi fazada ekstraksiya edən kompleks birləşmələrini açıq şəkildə belə yazıla bilər:



Qalliumun aluminiumdan ayırma əmsalı (β) bu metalların məhlulda onların qatılıqlarının nisbətindən asılıdır. Yəni Ga/Al nisbəti 1/10 nisbətindən 1/100 nisbəti qədər azaldıqda ayırma əmsalı 2.6-dan 96.7-ə qədər artır. Lakin alüminiumun çıxarılma dərəcəsi daha intensiv azalır ki, bu da həmin metalların ayırma əmsalının (β) artmasına gətirir. Məsələn, Al/Ga qatılıqlarının nisbəti 10:1 bərabər olanda β təqribən 2.0 təşkil edir, yəni üzvi fazada birqat ekstraksiyasından sonra qallium alüminiuma nisbətən iki dəfə artıq qatılışır. Al/Ga qatılıqlarının nisbəti 100:1 bərabər olduqda isə ayırma əmsalı artır və 21.8 təşkil edir [14]. Bu metalları üzvi fazadan xlorid turşusu ilə asanlıqla ayırmaq mümkündür. Bu zaman sulu və üzvi fazaların nisbəti 1:1 olmaqla alüminium üzvi fazadan 0.3-0.5 n xlorid turşusu ilə, qallium isə 2 n xlorid turşusu ilə demək olar ki, tamamilə reekstraksiya olunur (99%).

Son vaxtlar nadir torpaq elementlərindən

evropium və həmçinin aktinidlərin qələvi məhlullarından ekstraksiyası öyrənilmişdi. Məlumdur ki, bu elementlər qələvi mühitində hidroksidlər şəklində çökürlər. Onları məhlula keçirmək üçün müəyyən qeyri-üzvi kompleks əmələgətiricilər əlavə etməklə həll edirlər və sonra isə ekstraksiya edirlər. Məlum olmuşdur ki, qalliumun və alüminiumun ekstraksiyasında böyük effekt verən alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlər aktinidlərə qarşı da tutumu çox yüksək olub, böyük radiasiya və qələvinin yüksək qatılığında qələvi məhlullarından onları ekstraksiya etməyə və bir-birindən ayırmağa imkan verir.

Hazırda alkiləşdirilmiş benzilmono- və dietanolaminlərlə nadir torpaq elementlərindən seriyə yarımqrup elementlərinin qələvi məhlullarından ekstraksiyası tam öyrənilmiş və alınan nəticələrə əsasən bu elementlərin bir-birindən ayrılmasının prinsipial sxemləri işlənilməkdədir.

ƏDƏBİYYAT

1. Холкин А.И., Гиндин Д.М., Маркова Л.С., Штольман И.С. Экстракция металлов фенолом. Новосибирск: Наука. 1976. 189 с.
2. Тарнопольский Ю.И., Кузнецова В.С. // Ж.неорг.химии. 1977. № 1. С.139.

3. Мясоедов В.Ф., Каралова З.К., Некрасова В.В. // Ж.анал. химии. 1979. № 9. С.1834.
4. Ashbrook A.W. // J.Inorg.Nucl.Chem. 1972. v.34. № 11. P.3523.

5. Shibata J., Nishimura S. // Jap. Inst. Metales. 1974. 38. № 4. P.323.
6. Букин В.И., Плющев В.Е., Резник А.М. // Ж.неорг.химии. // 1977. № 22. С.242.
7. Грант Д.А., Резник А.М., Плющев В.Е. // Известия ВУЗов. Химия и химич. технология. 1974. №.17. С.1787.
8. Плашкин И.Н., Шиврин Г.Н. // Доклады АН СССР. 1976. т.150. С.870.
9. Пальшин Е.С., Некрасова В.В., Каралова З.К. // Журн.аналит. химии. 1978. № 33. С.878.
10. Rimshaw S.J., Malling G.F. // Anal. Chem., 1961. v.33. P.751.
11. Кузнецова В.С. Дисс. ...канд. наук. Красноярск. 1977.
12. А.с. № 1443332. СССР. 1988 г.
13. Каралова З.К., Некрасова В.В., Родионова Л.М., Мясоедов Б.Ф. // Радио хим. ж. 1978. №.20. С.845.
14. А.с. № 1561448. СССР. 1990 г.

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

З.З.Агаев, В.А.Бабаев, Э.Р.Гусейнов

Изучена экстракция металлов из сильнощелочных растворов. Установлено, что алкилированные бензилмоно- и диэтанолламины являются эффективными экстрагентами для селективного извлечения и концентрирования металлов из щелочных растворов. Выявлены оптимальные условия межфазного распределения и изучен механизм взаимодействия в двухфазных экстракционных системах ионов Ga и Al с предложенными реагентами. Выяснено, что эти металлы экстрагируются с образованием комплексов хелатного типа. Определены составы экстрагируемых соединений и рассчитаны концентрационные константы экстракции. Исследованы условия реэкстракции. Предложены селективные методы экстракционного разделения галлия и алюминия из растворов сложного солевого состава.

METALS EXTRACTION FROM ALKALI SOLUTIONS

Z.Z.Agaev, V.A.Babayev, E.R.Huseynov

Metals extraction from strong alkali solutions has been studied to establish that alkylated benzenemono- and diethanolamines are effective extragents for selective extraction and concentration of metals from alkali solutions. Optimal conditions for interphase distribution have been displayed and the mechanism of interaction of the Ga and Al ions in twophase extractional systems with suggested reagents studied. It has been found that these metals are extracted from alkali solutions with the formation of complexes of chelate type. Components of extracted compounds have been determined and concentrational constants of re-extraction calculated. Conditions of re-extraction have been investigated. There were suggested selective methods of extractional separation of gallium and aluminum out of solutions of the complex salt composition.