

А. М. РЕЗНИК, В. И. БУКИН, А. О. БАЙКОНУРОВА, Г. А. УСОЛЬЦЕВА, А. Г. СМИРНОВА

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ – ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИЙ ОЛИГОМЕР

(Представлена академиком НАН РК Е. И. Пономаревой)

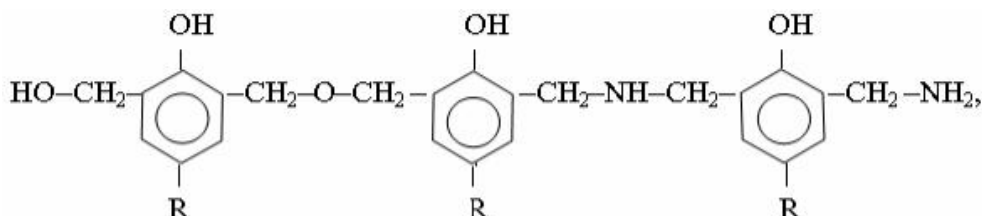
Приведены результаты исследований экстракции цветных и редких металлов феноламиноформальдегидным олигомером, успешно работающим в слабокислых и щелочных растворах. Физико-химическими методами анализа установлен хелатный механизм экстракции и структура экстрагируемых комплексом металлов.

В последние десятилетия в металлургической практике передовых стран мира комплексная переработка некондиционных руд с получением товарных продуктов высокого качества осуществляется, главным образом, с использованием экстракционных и сорбционных процессов. Яркими примерами успешного использования в промышленности методов экстракции и сорбции является сорбционная технология в гидрометаллургии золота и жидкостная экстракция для извлечения меди, никеля, кобальта на целом ряде предприятий США, Великобритании и Африки [1]. Прогнозные оценки указывают на реальную возможность значительного роста доли экстракционных и

сорбционных процессов в технологии цветных и редких металлов.

В этой связи изыскание новых эффективных и доступных реагентов, исследование механизма распределения металла между фазами может способствовать разработке технологии извлечения ценных компонентов из сырья любого происхождения.

Анализ научно-технической литературы показал, что реагентами, селективно извлекающими металлы из сложных по составу сред, могут быть бифункциональные органические соединения, избирательность которых определяется зарядом и размером радиуса извлекаемых ионов, в частности, феноламиноформальдегидные олигомеры с общей формулой [2]:



где R – алкильный радикал.

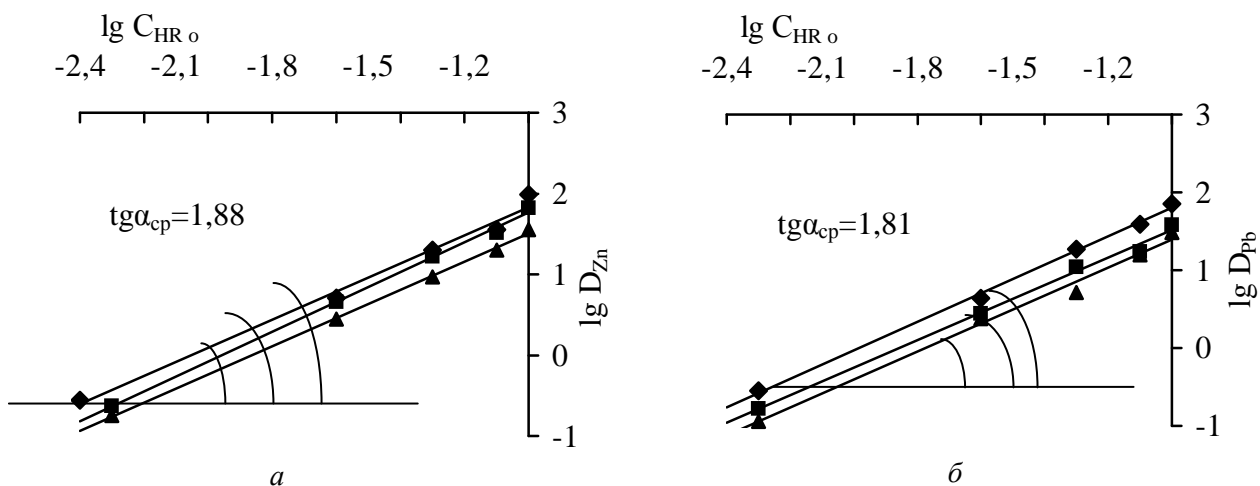
Благодаря наличию в молекуле реагента как протонов гидроксильных групп, способных обмениваться на катионы металла, так и атомов азота, координирующих металл в органической фазе, возможно образование устойчивого комплексного соединения – хелата. Металлами, участвующими в образовании прочных хелатных связей, являются переходные металлы.

Нами были изучены экстракционные свойства выбранного реагента (0,25 моль/дм<sup>3</sup> олигомера в керосине с добавкой 25 об. % октанола) по отношению к свинцу и цинку [3]. Показано, что при мольном соотношении гидроксидов натрия и аммония 3:2–2:3 и суммарной концентрации щелочи 2–4 моль/дм<sup>3</sup> в исходных водных растворах достигается максимальное извлечение металлов (более 98 %).

Для идентификации состава экстрагируемых комплексов металлов были использованы методы сдвига равновесия, УФ- и ИК-спектроскопии. Сольватное число в экстрагируемом комплексе металлов при их экстракции из аммиачно-щелочных растворов достигало ~ 2 ( $q_{Zn} = 1,88$  и  $q_{Pb} = 1,81$ ) (рис. 1).

В комплексообразовании в процессе экстракции металлов из аммиачно-щелочных растворов могут участвовать молекулы воды и аммиака.

Об образовании фенолятных структур в экстрагируемом комплексе металла говорят смещения в УФ-спектрах полос бензольного поглощения экстрагента при  $(28 \div 50) \cdot 10^5$  и  $34 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> в сторону меньших волновых чисел. О замещении водорода гидроксильной группы экстрагента на катион металла также свидетельствует снижение интенсивности характеристической полосы

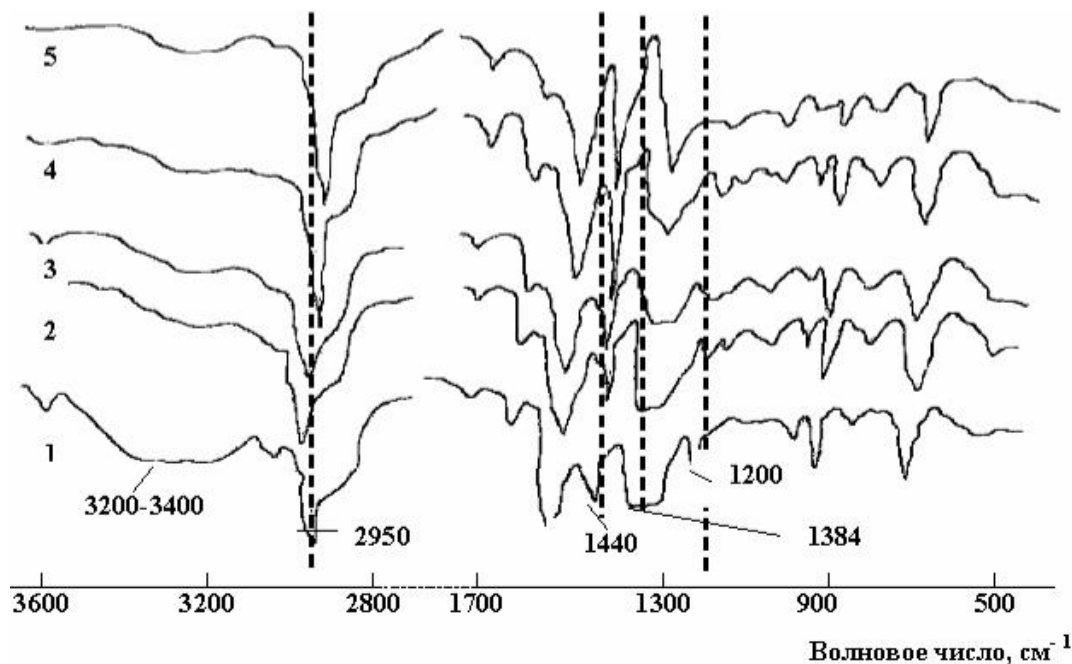


**Рис. 1.** Логарифмические зависимости коэффициента распределения металлов от концентрации экстрагента. Сверху вниз: 1 – рН исходного раствора ~ 10; суммарная концентрация гидроксида; 2 – 2 моль/дм<sup>3</sup>; 3 – 4 моль/дм<sup>3</sup>

ОН-групп при 3100–3400 см<sup>-1</sup> и сдвиг полосы деформационных колебаний при 1200 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах экстрактов (рис. 2).

Увеличивающийся сдвиг максимумов поглощения УФ-спектров экстрактов, полученных при экстракции свинца и цинка из аммиачно-щелочных растворов в область меньших волновых чисел, говорит не только об образовании комплекса металла, но и о возможности взаимодействия экстрагента с аммиаком. На наличие связи азот-металл и образование комплексов экстрагента с

аммиаком также указывает сдвиг характеристических полос поглощения валентных колебаний связей -C<sub>арил</sub>-N и -C<sub>алиф</sub>-N при 1380 см<sup>-1</sup> и деформационных колебаний NH-групп при 1440 см<sup>-1</sup> в область меньших волновых чисел и рост их интенсивности в ИК-спектрах экстрактов металлов, равновесных с аммиачно-щелочными растворами. Кроме того, происходит сдвиг полосы при 2950 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-групп, что может быть обусловлено наличием координационных связей азота с металлом.

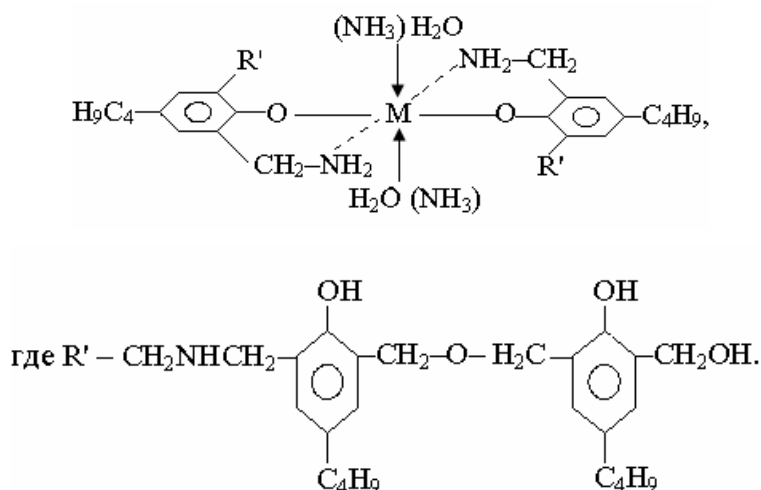


**Рис. 2.** ИК-спектры экстрагента и экстрактов свинца и цинка. 1 – экстрагент; 2, 3 – экстракты цинка и свинца, равновесные с растворами NaOH; 4, 5 – экстракты цинка и свинца, равновесные с аммиачно-щелочными растворами

Таким образом, в органической фазе образуется комплекс, в котором 4 координационные позиции металла реализуются за счет связей с двумя молекулами экстрагента. Для достижения координационного числа 6 в полученном комплек-

се металл может быть связан с двумя молекулами воды, аммиака или двумя анионами  $\text{OH}^-$ .

К примеру, структура экстрагируемых комплексов свинца и цинка может выглядеть следующим образом:



Были также установлены высокие показатели экстракции фенолами-ноформальдегидным олигомером ванадия [4]. Полученные нами ванадийсодержащие экстракты также были изучены УФ- и ИК-спектроскопическими методами анализа [5, 6].

В видимой области электромагнитных волн в спектре экстракта ванадия (рис. 3) обнаружена полоса поглощения при  $\sim 17 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , характерная для хелатных комплексов V (+5).

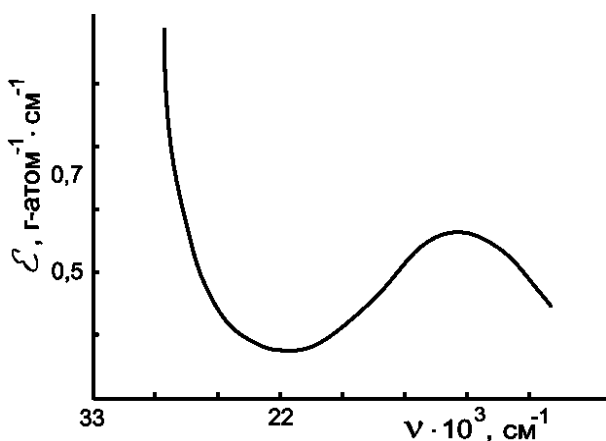


Рис. 3. УФ-спектр экстракта ванадия

При сравнении ИК-спектров (рис. 4) ванадиевого комплекса и олигомера отмечено значительное понижение интегральной интенсивности полосы поглощения при  $3350 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям  $\text{OH}$ - группы [7], что связано с отщеплением молекул воды от гидроксогрупп экстрагента и соединения ванадия. Причем максимум поглощения при  $3350 \text{ см}^{-1}$  представлен в виде широкой диффузионной полосы, охватывающей диапазон  $3400-2800 \text{ см}^{-1}$ . В спектре экстракта ванадия появляется полоса поглощения при  $970 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к валентным колебаниям  $\text{V}=\text{O}$ -группы.

Методами сдвига равновесия и насыщения было установлено, что соотношение металл:реагент в экстракте составляет величину, близкую единице.

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что экстракция ванадия феноламиноформальдегидным олигомером протекает по хелатному механизму за счет отщепления молекул воды от гидроксильных групп экстрагента и соединения ванадия с дополнительной координацией на атоме азота.

Таким образом, экстракция ванадия протекает за счет отщепления  $\text{OH}$ -групп  $\text{VO}(\text{OH})_3$  экстрагентом согласно уравнению:

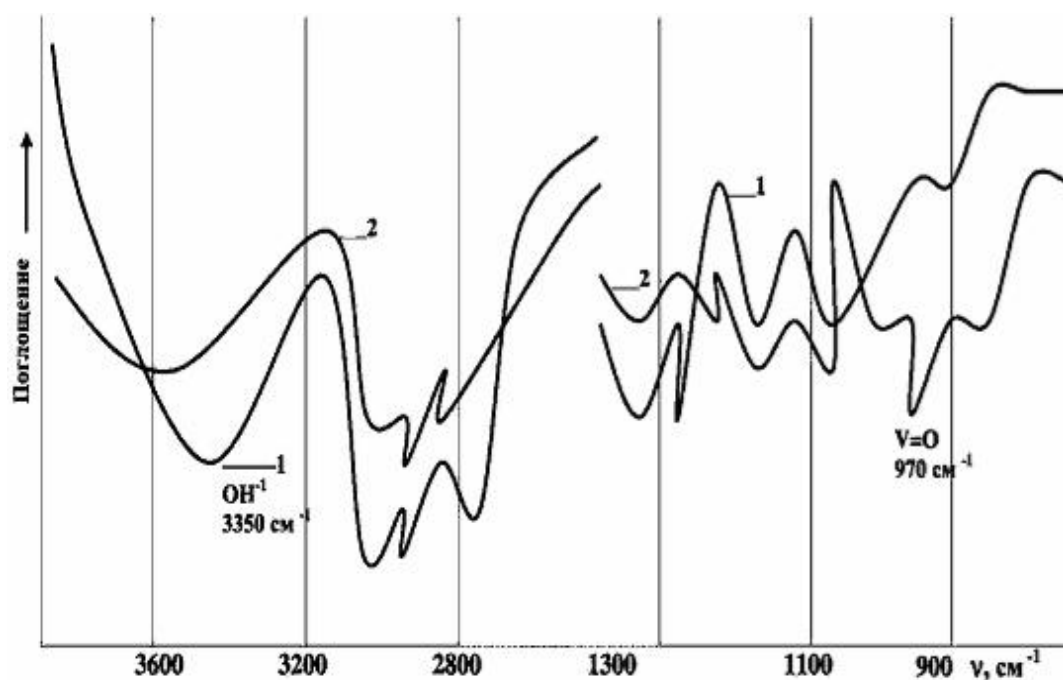
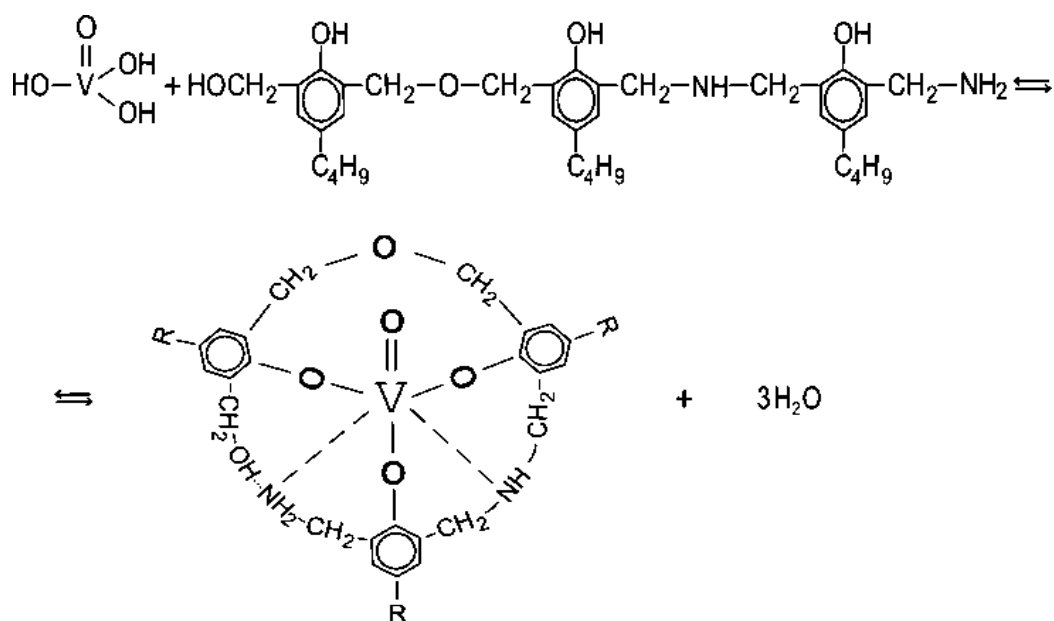


Рис. 4. ИК-спектры экстрагента (1) и экстракта ванадия (2)



Предложенная структура комплекса обеспечивает равноценность связей V–O и одновременное связывание группы V=O с 3 атомами кислорода. Комплекс должен обладать высокой прочностью, так как по своему строению он приближается к наиболее прочным порфириновым или псевдопорфириновым комплексам ванадия [8]. Следовательно, ванадий должен экстрагиро-

ваться реагентом фенольного типа с высокой селективностью.

Металлокомплексы подобного состава, благодаря своей пространственно развитой структуре, могут успешно использоваться в качестве модификаторов резин. Олигомерные комплексы Си, Ni, Cd, Со, Mn получали методом насыщения в оптимальных условиях экстракции.

Выделение образовавшихся комплексов проводили путем отгонки растворителя на роторном испарителе.

Образование внутрикомплексных соединений переходных металлов было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Отмечено понижение интегральной интенсивности полосы поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям ОН-групп, по сравнению с интенсивностью той же полосы в спектре экстрагента, что свидетельствует об образовании связи металл-кислород. Кроме того, обнаружены полосы поглощения при  $\sim 580\text{--}980\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре органического соединения, которые отнесены к валентным колебаниям связи М–О. На участие аминогрупп экстрагента в образовании комплексов металлов указывает сдвиг полосы поглощения связей  $\text{C}=\text{N}=\text{}$  при  $1125$  до  $1130\text{--}1132\text{ см}^{-1}$  в спектрах металлокомплексов. Такой сдвиг характерен для хелатных структур.

Результаты исследований показали, что выделенные нами феноламиноформальдегидные олигомеры, успешно работающие в слабокислых и щелочных растворах, являются эффективными экстрагентами цветных и редких металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Резник А.М., Букин В.И., Байконурова А.О., Усольцева Г.А., Канатбек Б. Экстракция свинца и цинка из растворов аммиачно-щелочного выщелачивания пылей металлургического производства // Труды Междунар. конф. «Охрана окружающей среды от промышленных пылей». Алматы: КазНТУ, 2008. С. 193-200.
2. Смирнова А.Г. Экстракция ванадия (V) и марганца (II) олигомерами фенольного типа с целью их извлечения, концентрирования и разделения: Автореф. дис. канд. М.: МИТХТ, 1982. 54 с.
3. Усольцева Г.А., Байконурова А.О., Букин В.И. и др. Экстракционное извлечение ценных компонентов полиметаллических руд феноламиноформальдегидными олигоме-

рами // Труды Первой Междунар. научно-практической конф. «Горное дело в Казахстане. Состояние и перспективы». Алматы, 2000. С. 598–602.

4. Едильбаева Г.И., Романов Л.Г., Байконурова А.О. Установление механизма экстракции ванадия // Труды 5-го Всесоюз. совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Чусовой. 1987. С. 90.

5. Baikonurova A.O. Vanadium Extraction Opportunities in Alumina Production and Vanadium Complex Study in Organic Phase // Eurasian Chemico-technological Journal. 2003. V. 5, N 2. P. 161-164.

6. Едильбаева Г.И., Байконурова А.О. Изучение механизма экстракции ванадия из концентрата глиноземного производства олигомером Яррезин Б // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Чусовой. 1987. С. 89.

7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Справочник. М.: Химия, 1976. 541 с.

8. Yen T.F. The Nature of vanadium complexes in the Refining of Heavy oil // Energy source. 1978. V. 3, N 3. P. 339-351.

#### Резюме

Әлсіз қышқылды және сілтілі ерітінділерде табысты жұмыс істейтін феноламиноформальдегидті олигомермен түсті және сирек металдарды экстракциялаудың зерттеу нәтижелері келтірілген. Талдаудың физика-химиялық әдістерімен экстракцияның хелаттық механизмі және комплекспен экстракцияланатын металдардың құрылымы белгіленді.

#### Summary

Here are presented the results of research of extraction of non-ferrous and rare metals by phenol-amino-formaldehyde oligomer that successfully used in low-cid and alkali solutions. The chelate mechanism of extraction and the structure of extracted metal complexes were revealed by physical and chemical analysis methods.

УДК 54.386

Московская академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, г. Москва;

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева,

г. Алматы

Поступила 25.06.09г.