

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК. 543.4

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

*Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Байрамов Г.И., Рустамова У.Н.,
Велиева З.Т., Гаджиева Х.Ф., Джафарова Н.М.
Бакинский Государственный Университет
Az 1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова 23*

CONCENTRATION AND RECOVERY OF MOLYBDENUM (VI) FROM THE SEA WATER OF THE CASPIAN SEA

*Hajiyeva S.R., Aliyeva T.I., Rustamova U.N., Veliyeva Z.T.,
Hajiyeva H.F., Dzhaifarova N.M., Sadigova M.Y.
Baku State University
Azerbaijan State University of Oil and Industry
Az 1148, Azerbaijan, Baku, st. Z.Khalilova 23*

ABSTARCT

The sorption and complexing properties of a modified sorbent based on a copolymer of maleic anhydride with styrene with respect to molybdenum (VI) were studied. The main quantitative characteristics of metal sorption are determined. A sorbent containing fragments of ethanedithioamide for sorption of molybdenum (VI) from solutions is proposed. The optimal sorption conditions were investigated. The effect of various mineral acids (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) on the desorption of molybdenum (VI) from the sorbent was also investigated. The experiment showed that the maximum desorption of molybdenum (VI) occurs in perchloric acid. The developed technique was applied to extract molybdenum (VI) ions from sea water.

АННОТАЦИЯ

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом по отношению к молибдену(VI). Определены основные количественные характеристики сорбции металла. Предложен сорбент содержащий фрагменты этандитиоамида для сорбции молибдена(VI) из растворов. Исследованы оптимальные условия сорбции. Так же было исследовано влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) на десорбцию молибдена (VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция молибдена(VI) происходит в хлорной кислоте. Разработанная методика была применена для извлечения ионов молибдена(VI) из морской воды.

Key words: molybdenum (VI), sorption, chelating sorbents, maleic anhydride copolymer, desorption

Ключевые слова: молибден (VI), сорбция, хелатообразующие сорбенты, сополимер малеинового ангидрида, десорбция

Для определения молибдена(VI) чаще всего используют экстракционно-фотометрические [1,2] и электрохимические методы[3]. Однако в первом из них требуются довольно большие объемы органических экстрагентов, и не удовлетворяет возросшим требованиям к экологической безопасности анализа. Другие методы определения молибдена - нейтронно-активационный и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - используют редко из-за довольно высокой стоимости анализа [4-5].

Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие молибдена по образованию окрашенных соединений и их концентрирование на различных сорбентах. С этой целью в последнее время широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов

[6-8]. Для определения и выделения молибдена из природных и промышленных объектов путем концентрирования часто применяют синтетические сорбенты [9, 10]. В качестве синтетического сорбента для концентрирования и извлечения молибдена(VI) в настоящее время в основном используются полимерные хелатообразующие сорбенты.

Синтез новых сорбентов с более высокими сорбционными свойствами для определения молибдена (VI) всегда актуально. Основная цель в представленной работе синтезировать сорбент обладающим более хорошими сорбционными свойствами и исследовать его способность сорбирования ионов молибдена(VI). В связи с этим синтезирован новый сорбент, на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированным этандитиоамидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы, реагенты, сорбент. Исходный раствор молибдена (VI) готовили путем растворения его точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в дистиллированной воде [11]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. Для фотометрического определения молибдена(VI) в качестве реагента был использован 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол. В исследовании были применены полимерные хелатообразующие сорбенты с фрагментами этандитиоамида. Сорбенты синтезировали по известной методике [12]. Все использованные реактивы имели классификацию х.ч. или ч.д.а.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере рНS-25.

Сорбционная емкость ионов молибдена(VI) при различных значениях pH.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
CE, мг/г	191	231	304	341	462	395	351	251

Из таблицы 1 видно, что при pH=5 сорбционная емкость максимальная. Все дальнейшие исследования проводили при pH 5.

Влияние концентрации молибдена (VI) на процесс сорбции. Чтобы определить оптимальные

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH на сорбцию. Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Известно [11], что при $\text{pH} < 4$ закрепленные функционально аналитические группы протонированы и не участвуют в комплексообразовании с катионами металлов, а в щелочной среде наблюдается гидролиз солей металла [12].

Сорбционную способность сорбента исследуют в статических условиях. Сорбцию молибдена (VI) выполняли из объема 20 мл раствора. К 50 мг сорбента добавляли раствор молибдена и оставляют в буферной среде при $\text{pH}=1-8$. Смесь отфильтровывают, затем измеряют. Количество оставшегося молибдена в растворе находят на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают соответственно количество сорбированных ионов молибдена. Полученные результаты при различных значениях pH приведены в таблице 1.

Таблица 1.

условия сорбции молибдена(VI) с полученным сорбентом было проведено исследование зависимости сорбционной емкости от начальной концентрации молибдена(VI). (табл.2).

Таблица 2.

Результаты исследования зависимости величины сорбции от концентрации молибдена(VI).

C_0 , моль/л, $\times 10^4$	2	4	8	10	20	40	60	80	100
CE, мг/г	55	117	264	312	384	402	462	462	462

Из таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации молибдена в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально ($\text{pH}=5$, $C_{\text{Mo}^{6+}}=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{\text{об.}}=20$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0,05$ г, $CE=462$ мг/г).

Известно [12], что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,1-1,2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-

активных групп ионами электролита [11]. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,2 М (KCl).

Сорбционное равновесие достигается в течение 1 часового контакта раствора с сорбентом. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет характеристики сорбента.

Изучение десорбции. Исследовано влияние различных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию поглощенного молибдена (VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция молибдена (VI) происходит в хлорной кислоте (табл.3).

Таблица 3.

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения(%) молибдена (VI) (n=3).

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0,5	75
	1,0	88
	2,0	90
HClO ₄	0,5	80
	1,0	85
	2,0	93
HNO ₃	0,5	70
	1,0	80
	2,0	89
H ₂ SO ₄	0,5	75
	1,0	84
	2,0	91

Разработанный метод применен для извлечения микроколичеств Мо(VI) из морской воды взятой с побережья Каспийского моря, поселка Нардаран.

Выполнение анализа и правильность результатов. 1000 мл анализируемого раствора морской воды переводят в колбу, добавлением HNO₃ (конц.) устанавливают pH 5, вносят 100 мг

сорбента и оставляют на 1 час. Через час, к отделенному сорбенту добавляя 10 мл 2М HClO₄ десорбируют поглощенный молибден(VI). В элюате концентрацию Мо(VI) определяют фотометрическим методом. Результаты рассчитывали в предположении 100 %-ного извлечения определяемых ионов (табл. 4).

Таблица 4.

Результаты анализа воды взятой с побережья Каспийского моря, поселка Нардаран (объем пробы 1000 мл; объем элюента 5 мл; $m_{\text{сорб.}}=100$ мг; $P=0,95$; $n=5$)

Введено, мкг/л	Найдено, мг/л
-	2,2 ± 0,4
5	2,3 ± 0,5
10	3,1 ± 0,6
15	2,4 ± 0,8

Исследование показало, что в оптимальных условиях концентрирования ионы молибдена(VI) количественно сорбируются и десорбируются. Полученные результаты показывают, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование молибдена (VI) данным сорбентом, позволяет количественно выделять молибдена (VI) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez-Vinas M., Bagur G.M., Gazquez D., Camino M., Romero R. "Determination of tin, vanadium, iron and molybdenum in various matrices by atomic absorption spectrometry using a simultaneous liquid-liquid extraction procedure" // Journal of Analytical Toxicology, Vol.23, 1999, p.23-27

2. Agrawal Y.K., Menon S.K. and Patel K.R. "Solvent Extraction and spectrophotometric including graphite furnace atomic absorption determination of molybdenum in the environment" // Mikrochim. Acta 122, 259-265 (1996)

3. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Дубова Н.М., Щукина Т.И., Жаркова О.С. "Электрохимический контроль качества вод" // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т.314. №3

4. Nomngongo P.N., Ngila J.C., Kamau J.N., Msagati T.A., Moodley B. Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Talanta. 2013, p.153-159.

5. Azeredo L.C., Aparecida M.A., Castro R.N., Saldanha M.C., Perez D.V. "Separation and determination of molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using quercetin immobilization on silica gel" // Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) p.2181-2185

6. Kononova O.N., Kachin S.V., Chaikovskaya A.E., Kholmogorov A.G., Kalyakina O.P. "Sorption preconcentration and determination of molybdenum (VI) by diffuse reflection spectroscopy" // Turk J Chem. 28 (2004), p.193-202

7. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование молибдена(VI) полимерными сорбентами и фотометрическое определение с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином и в присутствии 1,10-фенантролина // Журн. аналит. химии. 2008, Т.63, №9, С. 912-915.

8. Алиева Р.А., Мирзаи Дж.И., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. "Сорбционно-фотометрическое определение молибдена(VI) с 2,3,4-триокси-4'-фторазобензолом 1,10-фенантролином в природных водах" //

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №1. 2014. Том 80, p.90-94

9. H. Sid Kalal; H. Ahmad Panahi; N. Framarzi; E. Moniri; A. Naeemy; H. Hoveidi; A. Abhari. New chelating resin for preconcentration and determination of molybdenum by inductive couple plasma atomic emission spectroscopy // Int. J. Environ. Sci. Tech., 8 (3) p.501-512, 2011

10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с

11. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Липунов И.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.2. № 5-6. С.616

12. Hüseyinli A., Marov I., Belyayeva E., Synthesis of complex compounds constituted Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) with monoazo reagents and investigation of them, J. Neorg. Chem., 1985, No 10, p. 1642-1647

13. Мельник Т.А. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж: УГЛТУ, 2005. С.90

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУХИХ СМЕШАННЫХ СОЛЕЙ ОЗЕРА КАРАУМБЕТ НА СУЛЬФАТА НАТРИЯ

¹*Тожиев Рустам Расулович*

¹*доктор философии (PhD), начальник отдела внутреннего контроля и мониторинга, Ферганский политехнический институт, г. Фергана*

²*Бобокулова Ойгул Соатовна*

доктор философии (PhD),

доц. кафедры «Аналитическая, физическая и коллоидная химия»,

ТХТИ, г.Ташкент

²*Мирзакулов Холтура Чориевич*

доктор технических наук,

профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ»

ТХТИ, г.Ташкент

²*Суванов Фаррух Равшанович*

инженер программист отраслевого центра

«Переподготовки и повышение квалификации педагогических кадров»

при Ташкентском химико-технологическом институте, г.Ташкент

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.865](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.865)

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты по переработки сухих смешанных солей озера Караумбет с выделением мирабилита и переработки его на сульфат натрия высокого качества. Разработана принципиальная технологическая схема и установлены нормы расхода и технологического режима производства сульфата натрия из сухих смешанных солей озера Караумбет.

ABSTRACT

Results on processing of the dry mixed salts of Lake Karaumbet and extraction of mirabilite are resulted and processing it into high quality sodium sulfate and processing of its high-quality sodium sulfate. The basic technological scheme has been developed and the norms of the technological mode of production of sodium sulfate from the dry mixed salts of Lake Karaumbet have been established.

Ключевые слова: сухие смешанные соли, растворение, осаждение, мирабилит, фильтрация, сульфат натрия.

Keywords: dry mixed salts, dissolution, sedimentation, mirabilite, filtration, sodium sulfate.

Введение. Сульфата натрия используется во многих отраслях промышленности. Но основными потребителями являются целлюлозно-бумажная, стекольная, текстильная, химическая, кожевенная промышленности, производства синтетических моющих средств. Узбекистан располагает громадными запасами сырья для получения сульфата натрия. Одним из таких видов сырья являются мирабилит Тумрюкского месторождения, сухие смешанные соли (ССС) Караумбета, Аккалы и Кушканатау [1,2].

Несмотря на большой спрос в сульфате натрия высшего сорта, наличие сырьевой базы он в республике производится в недостаточном количестве и только из мирабилита Тумрюкского месторождения из-за малых мощностей предприятий его производящих. СССР соли озера Караумбет, кроме сульфата натрия, также в

большом количестве (от 15 до 30%) содержат хлорид магния. При комплексной переработке СССР можно получить сульфата натрия и гексагидрат хлорида магния (бишофит) с высокими технико-экономическими показателями [3,4].

Поэтому исследования, направленные на разработку технологии переработки СССР озера Караумбет с выделением из них мирабилита являются очень актуальными.

Методы и материалы. Для исследований использовали СССР озера Караумбет состава (масс. %): Na₂SO₄ – 58,13; NaCl – 18,81; MgCl₂ – 15,30; MgSO₄ – 0,42; CaCl₂ – 0,31; н.о. – 6,98 в перечете на сухое вещество. Химический анализ на содержание основных компонентов в исходном сырье, маточных растворах и твердой фазе, разделение фаз проводили по известным методикам [5-8].