

## №,№'-ДИАЛКИЛГИДРАЗИДЫ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ КАК ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ(II) ИЗ АММИАЧНЫХ СРЕД

В.Ю. Гусев, *Институт технической химии УрО РАН*

### Для цитирования:

Гусев В.Ю. №,№'-диалкилгидразида пара-трет-бутилбензойной кислоты как экстракционные реагенты для извлечения меди(II) из аммиачных сред // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022. – № 3. – С. 35–43. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.3.4>

Исследована экстракция меди(II) №,№'-диалкилгидразидами пара-трет-бутилбензойной кислоты. Эти реагенты хорошо растворяются в углеводородных растворителях и устойчивы к гидролизу. Коэффициент распределения между органической и водной фазами этих реагентов такой же, как и у промышленных экстракционных реагентов меди(II) класса оксиоксимов. Установлено, что эти реагенты эффективно извлекают её в широком диапазоне значений pH и концентрации аммиака. Определён состав и строение образующихся комплексов меди(II). Реагенты позволяют селективно отделить её от сопутствующих элементов. Резэкстракция из органической фазы легко осуществляется разбавленной кислотой. Эти соединения не переносят аммиак из водной фазы в органическую и превосходят по эффективности извлечения меди(II) промышленный экстракционный реагент класса β-дикетонов Lix 54.

**Ключевые слова:** медь(II), №,№'-диалкилгидразида пара-трет-бутилбензойной кислоты, экстракция.

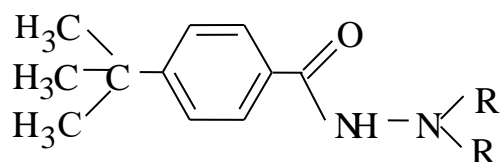
Одним из промышленных методов получения меди является метод «экстракция – электролитическое осаждение». Он экономически более выгоден, чем цементационный способ её получения [4]. Этот метод заключается в том, что медь, содержащаяся в минеральном сырье, путём выщелачивания переводится в раствор, из которого её извлекают в органическую фазу с использованием подходящего реагента. После этого её переводят из органической фазы в водную, из которой выделяют путём электролиза. Существуют различные типы выщелачивающих растворов. Одним из них являются аммиачно-аммо-

нийные среды. В качестве промышленных экстракционных реагентов для извлечения меди(II) из таких сред используют два типа соединений: кетоксимы и β-дикетоны [6, с. 42]. Кетоксимы являются сильными экстракционными реагентами, эффективно извлекающими медь(II) в присутствии больших количеств аммиака и солей аммония. Однако они реагируют с аммиаком [5, с. 137]. Это вынуждает вводить дополнительную стадию промывки насыщенной медью(II) органической фазы, чтобы избежать попадания аммиака в раствор для электролиза [3, с. 139]. β-Дикетоны практически не реагируют с аммиаком,

но являются менее сильными экстракционными реагентами, извлечение меди(II) которыми заметно снижают как аммиак, так и соли аммония.

Целью настоящей работы было нахождение экстракционных реагентов, более эффективных, чем β-дикетоны, при извлечении меди(II) их аммиачных сред, которые в то же время не будут переносить аммиак в раствор для электролиза.

Исследования проводились с N',N'-диалкилгидразидами *para-tert*-бутилбензойной кислоты (ДАГББК), которые можно представить общей формулой



где R – CH<sub>3</sub> (1), i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (2), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (3), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (4), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (5), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (6).

Соединения представляют собой белые кристаллические вещества. Индивидуальность и чистоту реагентов подтверждали ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H- спектроскопией, тонкослойной хроматографией, элементным анализом. Содержание основного вещества по данным кондуктометрического титрования составило 98–99%.

Возможность использования вещества для различных целей определяется его растворимостью. В частности, для использования в экстракционных процессах оно должно растворяться в несмешивающихся с водой растворителях, в частности, в ароматических и алифатических углеводородах, широко используемых в промышленности. Растворимость определяли гравиметрическим методом. Соединение 1 плохо растворяется в углеводородных растворителях. Соединения 4-6, напротив, очень хорошо растворяются в о-ксилоле и алифатических углеводородах, а соединения 2 и 3 – в о-ксилоле (табл. 1). В воде соединения 2-6 практически нерастворимы.

Одной из важных характеристик промышленного экстракционного реагента является его распределение между органической и водной фазами. Оно характеризуется коэффициентом распределения (D), который равен отношению концентраций реагента в органической и водной фазах. Чем больше его значение, тем меньше унос реагента с водной фазой.

Готовили растворы реагентов в п-ксилоле или гексане [2]. В качестве водной фазы использовали растворы 0,5 моль/л HCl и 1 моль/л NH<sub>3</sub>. После встряхивания обеих фаз в течение 5 мин водный слой

Таблица 1

Растворимость соединений 1-6 при 25 °С

Растворитель	Растворимость, $\frac{г/л}{моль/л}$					
	Соединения					
	1	2	3	4	5	6
Вода	$\frac{0,85}{0,0039}$	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
о-ксилол	$\frac{9,7}{0,044}$	$\frac{116,2}{0,38}$	$\frac{230,0}{0,76}$	–	–	–
Гексан	$\frac{0,18}{0,008}$	$\frac{6,4}{0,021}$	$\frac{13,7}{0,045}$	$\frac{> 930}{> 2,23}$	$\frac{> 1000}{> 2,40}$	$\frac{> 450}{> 0,95}$
Керосин	–	$\frac{8,5}{0,028}$	$\frac{16,2}{0,053}$	$\frac{>1020}{> 2,83}$	$\frac{> 1380}{> 3,32}$	$\frac{> 590}{> 1,25}$

отделяли и определяли в нём концентрацию реагента. Его концентрацию в органической фазе находили из материального баланса. Коэффициенты распределения реагентов в ряду ДАГББК зависят от их молекулярной массы (м.м.) и характера водной и органической сред (табл. 2).

Значения  $\lg D_{HL}$  для хлороводородной среды меньше, чем для аммиачной. Это связано с протонированием реагента в кислой среде, что приводит к увеличению его растворимости в водной фазе.

Распределение в среде 1 моль/л  $NH_3$  удалось определить только для первых трех соединений, унос остальных настолько мал, что оказалось невозможно определить концентрацию реагента в водной фазе используемыми методами анализа. Значения  $\lg D_{HL}$  в солянокислой и аммиачной среде у соединений с  $R = C_4H_9$  и  $C_6H_{13}$  сопоставимы со значениями этого показателя у промышленных экстракционных реагентов меди(II) класса оксиоксимов ( $\lg D = 3,6-4,0$ ) [7, с. 251–252; 8, с. 846].

Химическая устойчивость ДАГББК в кислотах и щелочах характеризуется степенью гидролиза и определяет их ценность как промышленных реагентов. Изучение гидролитической стойкости проводили при кипячении растворов реагентов в 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  и 1 моль/л  $KOH$  в течение 4 часов (табл. 3). Соединения показали хорошую химическую устойчивость: степень гидролиза соединения **3** составила 0,5–3 %, а степень гидролиза соединения **4** оказалась настолько мала, что ее не удалось определить используемыми методами.

$N',N'$ -Диалкилзамещенные гидразиды *пара-трет*-бутилбензойной кислоты с более длинными углеводородными радикалами хорошо растворяются в углеводородных растворителях, что важно для промышленности. С целью изучения экстракционных равновесий с их участием было исследовано извлечение катионов  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$  раствором соединения **4** в керосине (рис. 1) [1].

Таблица 2

Коэффициенты распределения ( $D_{HL}$ )  $n-t-BuC_6H_4CONHN(R)_2$  (HL)

R	М.м.	$\lg$ м.м.	$\lg D_{HL}$		
			0,5 моль/л HCl	1 моль/л $NH_3$	
				п-ксилол	п-ксилол
$i-C_4H_9$	304	2,47	2,7	3,1	–
$C_4H_9$	304	2,47	1,4	3,9	3,8
$C_6H_{13}$	360	2,56	2,1	н/о	4,7
$C_8H_{17}$	416	2,62	3,3	н/о	н/о
$C_{10}H_{21}$	472	2,67	4,4	н/о	н/о

Таблица 3

Значения  $\lg K_{ex}$  для соединений 2-6 (HL)

HL	2	3	4	5	6	Lix 54
Растворитель	о-ксилол	о-ксилол	керосин	керосин	керосин	керосин
$\lg K_{ex}$	$-0,5 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,1$	2,38

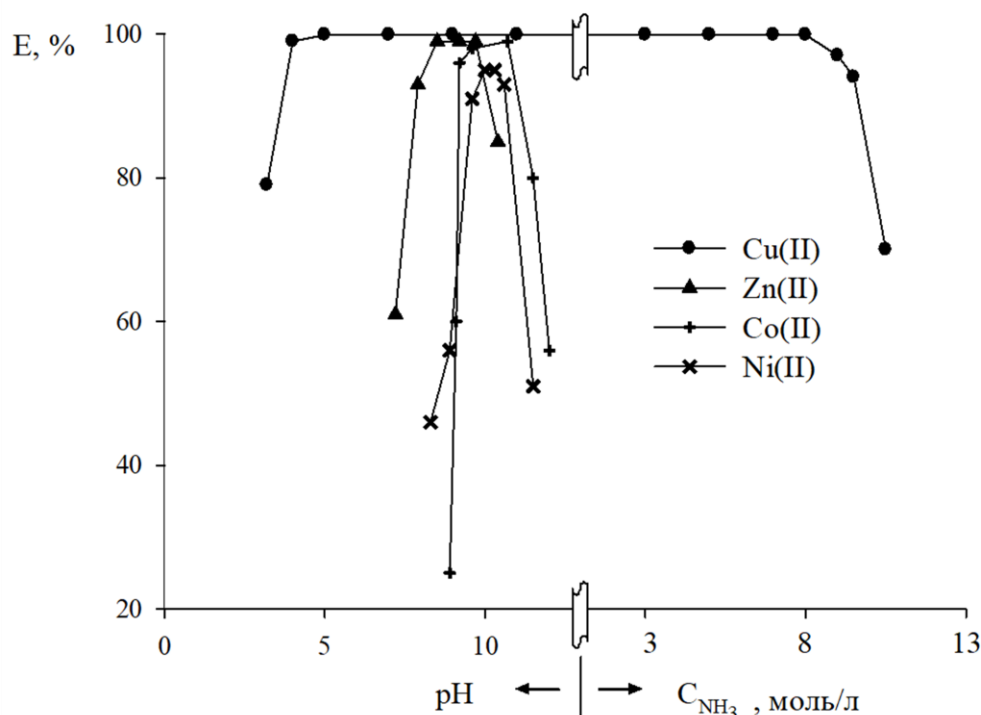


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов металлов (E %) соединением 4 от значений pH и концентраций  $NH_3$ .  $C_{(4)} = 0,05$  моль/л (керосин);  $C_{M(II)} = 0,005$  моль/л;  $V_o:V_e = 1:2$ ;  $\tau = 5$  мин.

Экстракция Cu(II) начинается при  $pH > 2$ , достигает более 99% при  $pH \sim 4$  и остается такой до  $C_{NH_3} \sim 8$  моль/л. При дальнейшем росте концентрации  $NH_3$  степень её извлечения снижается и при  $C_{NH_3} = 10,5$  моль/л составляет 70%. Извлечение Zn(II), Co(II), Ni(II) происходит в узких интервалах pH. Здесь одновременно с экстракцией наблюдается образование осадков гидроксидов металлов с последующей их локализацией на границе раздела фаз: Co(II) извлекается на 99% при pH 9,5-10,8; Ni(II) – на 95% при pH 9,9-10,6; Zn(II) – на 98% при pH 8,3-9,7.

Значительно более широкая область извлечения меди(II) позволяет выбрать условия для её селективной экстракции и отделения от сопутствующих элементов.

Увеличение длины N',N'-алкильных радикалов сужает интервал максимального извлечения Cu(II) (рис. 2). Наиболее широкий интервал её максимального извлечения (от pH  $\sim 4,0$  до 8 моль/л  $NH_3$ ) наблюдается при экстракции соединением 4. Для соединения 5 он составляет pH

4,5 – 4,5 моль/л  $NH_3$ , для соединения 6 – pH 4,8 – 4 моль/л  $NH_3$ . Следует отметить, что изучаемые реагенты не взаимодействуют с аммиаком, то есть не могут переносить его в раствор для электролиза.

Природа органического растворителя также влияет на размер интервала максимального извлечения Cu(II) (рис. 3). Наиболее широкий интервал её максимального извлечения соединением 6 (pH  $\sim 4,5 - 7$  моль/л  $NH_3$ ) наблюдается при экстракции раствором реагента в гексане (кривая 1). В случае о-ксилола интервал извлечения самый узкий (pH  $\sim 4,5 - 2$  моль/л  $NH_3$ ) (кривая 3). Интервал от pH  $\sim 4,5$  до 4 моль/л  $NH_3$  наблюдается при использовании в качестве растворителя керосина. Его сужение по сравнению с гексаном можно объяснить наличием в керосине примесей ароматической природы.

Определение состава экстрагируемого комплекса меди(II) с ДАГББК проводилось разными методами. На рис. 4 приведены результаты его определения с соединением 1 (HL) методом изомолярных серий. Состав комплекса, определённый

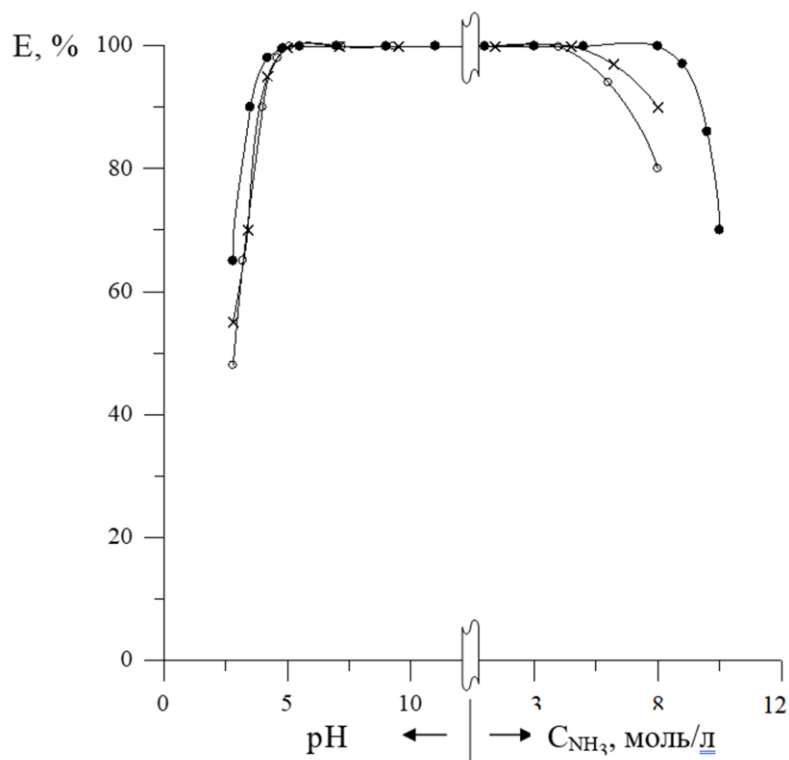


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди(II) от значений pH и концентраций  $\text{NH}_3$  растворами соединений 4, 5 и 6 (HL).  
 $C_{\text{HL}} = 0,05$  моль/л (керосин),  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,005$  моль/л,  $V_o:V_v = 1:2$ ,  $\tau = 5$  мин.

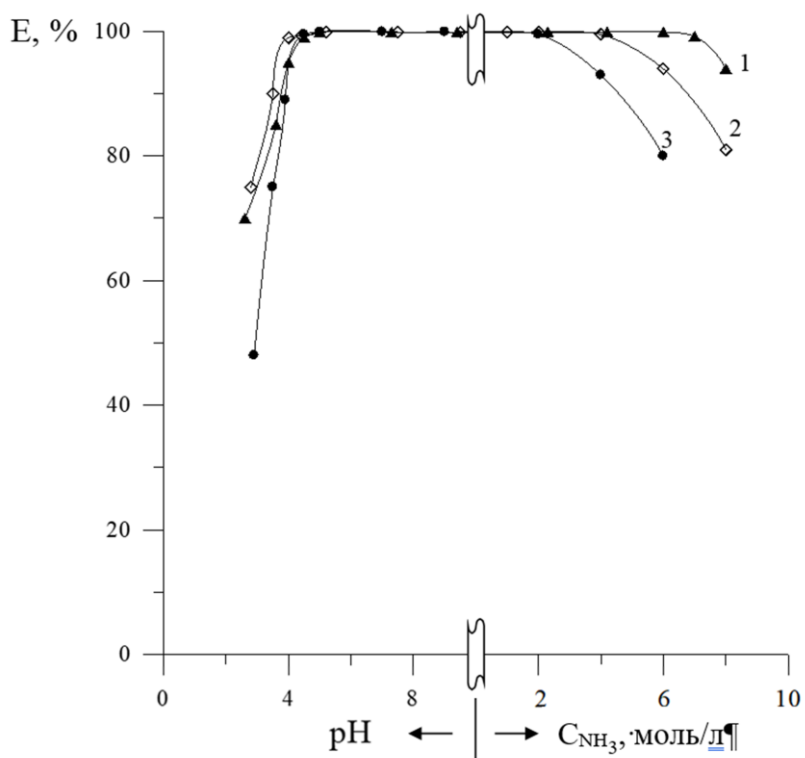


Рис. 3. Зависимость степени извлечения меди(II) от значений pH и концентраций  $\text{NH}_3$  растворами соединения 6.  
 $C_{(6)} = 0,05$  моль/л (1 – гексан, 2 – керосин, 3 – о-ксилол),  $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $V_o:V_v = 1:2$ ,  $\tau = 5$

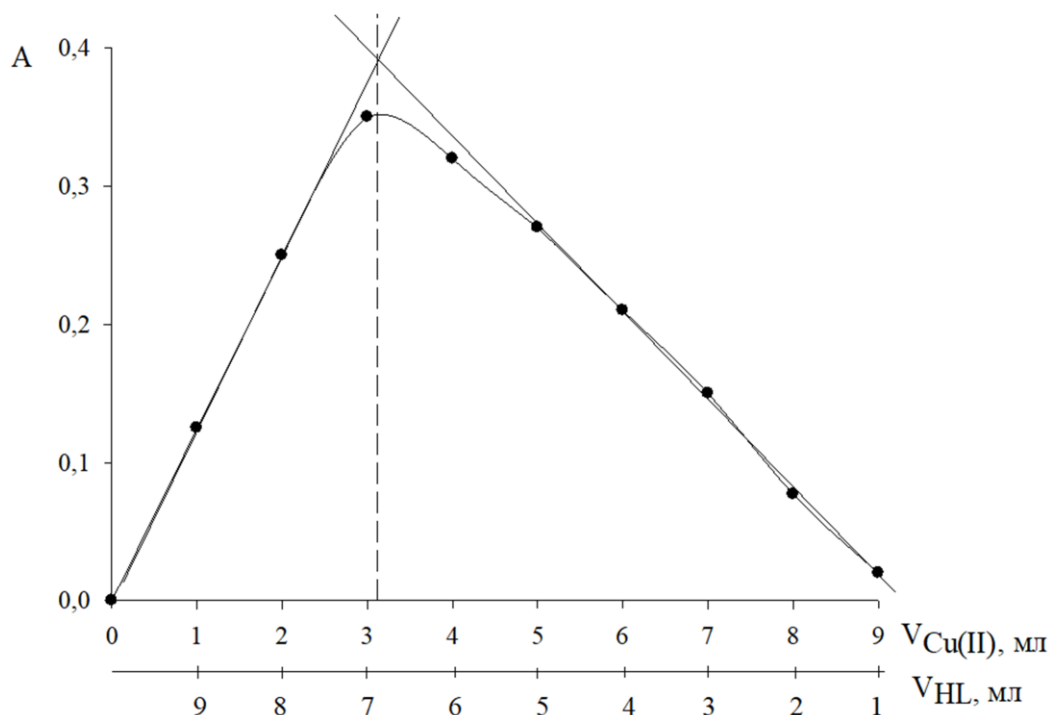


Рис. 4. Определение состава комплекса меди(II) с соединением I (HL) методом изолярных серий.

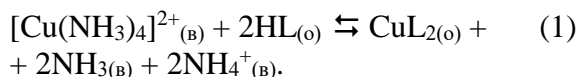
$C_{Cu(II)} = C_{HL} = 0,01$  моль/л,  $pH \sim 6,2$ ,  $I = 0,2$  (KCl),  $V_o:V_e = 1:1$ ,  $\lambda = 560$  нм,  $l = 1$  см.

этим методом, равен соотношению объёмов растворов реагентов в точке пересечения прямых. Он равен  $[V_{Cu(II)}]:[V_{HL}] = [Cu(II)]:[HL] = 3,2:6,8 = 1:2,1$ . Другие использованные методы также подтвердили соотношение  $[Cu(II)]:[HL] = 1:2$ .

Экстрагируемый комплекс меди(II) в зависимости от своего строения может быть положительно заряженным или электронейтральным. Строение этих комплексов в общем виде можно изобразить следующим образом:  $[Cu(HL)_2]^{2+}$  и  $CuL_2$ , где HL – молекула ДАГББК. Так как комплекс имеет красную окраску, то наличие или отсутствие у него заряда определяли ионообменным способом, пропуская его раствор через катионит. При наличии у комплекса положительного заряда в катионите произойдёт обмен катионами и раствор обесцветится. Если комплекс электронейтрален, то его раствор пройдёт через катионит без изменения окраски. Было установлено, что после пропускания раствора комплекса через ка-

тионит его окраска сохраняется, что свидетельствует об отсутствии у комплекса положительного заряда.

Исходя из полученных данных извлечение ионов меди(II)  $N',N'$ -диалкилгидразидами (HL) происходит в виде комплекса  $CuL_2$ , где L – депротонированная форма реагента. При этом выделяются два протона. В аммиачной среде протоны взаимодействуют с молекулами аммиака, образуя ионы аммония. Процесс экстракции меди(II) из этих сред можно описать следующим уравнением:



Выражение для константы экстракции имеет вид

$$K_{ex} = \frac{[CuL_2][NH_4^+]^2[NH_3]^2}{[Cu(NH_3)_4^{2+}][HL]^2}. \quad (2)$$

Константа экстракции характеризует эффективность экстракционного реагента: чем она больше, тем эффективнее он извлекает ион металла. По эффективно-

сти извлечения меди(II) из аммиачно-аммонийных сред соединения **3-6** превосходят промышленный экстракционный реагент меди(II) класса  $\beta$ -дикетон *Lix 54* (см. табл. 3) [1].

Поскольку реагенты извлекают медь(II) в значительно более широком интервале pH и концентраций аммиака по сравнению с обычно сопутствующими ей металлами (рис. 1), то, выбрав оптимальный интервал кислотности, можно её селективно отделить. Селективность характеризуется коэффициентом разделения пары элементов  $M_1$  и  $M_2$  ( $\beta_{M_1/M_2}$ ). Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения ( $D_M$ ) элементов между органической и водной фазами ( $\beta_{M_1/M_2} = D_{M_1}/D_{M_2}$ ). Так как водная среда аммиачная, то в условиях экстракции сопутствующие меди(II) ионы металлов находятся в ней преимущественно в виде аммиакатов и практически не экстрагируются, в то время как извлечение Cu(II) находится еще на достаточно высоком уровне. Это позволяет достичь высокой степени разделения элементов (табл. 4). Полученные значения  $\beta_{Cu/M}$  демонстрируют высокую селективность этого реагента по отношению к катионам Cu(II).

Важным показателем эффективности экстрагента является емкость органической фазы по извлекаемому металлу, т.е. максимальное количество металла, которое может содержаться в органической фазе при данной концентрации реагента. Чем выше её значение, тем большее количество металла может быть перенесено за один цикл «экстракция-реэкстракция», тем требуется меньше экстрагента и, соответственно, меньший объём оборудова-

ния [3, с. 359]. При насыщении органической фазы, содержащей 0,43 моль/л соединения **4**, медью(II) была достигнута её концентрация, равная 0,19 моль/л (~12,2 г/л), что практически соответствует стехиометрическому соотношению между компонентами в экстрагируемом комплексе  $[Cu(II)]:[реагент] = 1:2$ . Это является очень хорошим показателем. Увеличивая концентрацию реагента в органической фазе, можно также увеличить и количество меди(II) в ней.

Медьсодержащие аммиачные растворы обычно содержат соли аммония. Поэтому было изучено их влияние на экстракцию ионов Cu(II), т.к. согласно уравнению (1) они смещают равновесие реакции в сторону образования исходных веществ.

Как и ожидалось, присутствие солей аммония подавляет экстракцию Cu(II) исследуемыми реагентами (табл. 5).

В зависимости от аниона соли аммония по-разному влияют на экстракцию Cu(II). Степень извлечения её ионов реагентом **5** остается неизменной до содержания хлорида аммония в растворе 1,6 моль/л (85,6 г/л). Сульфат аммония влияет сильнее, снижая степень извлечения Cu(II) до 88% при его концентрации 0,8 моль/л (105,6 г/л). Самое сильное влияние оказывает карбонат аммония, понижающий степень извлечения Cu(II) при его концентрации 0,8 моль/л (76,8 г/л) до 70%. В присутствии солей аммония время достижения равновесия увеличивается и в некоторых случаях может составлять несколько часов. Поэтому снижение степени извлечения меди (II) может быть также связано с недостаточным временем проведения экстракции.

Таблица 4

Коэффициенты распределения ( $D_M$ ) и разделения ( $\beta$ ) ионов металлов с соединением **4**

$C_{(4)} = 0,05$  моль/л (керосин),  $C_{M(II)} = 0,005$  моль/л,  $C_{NH_3} = 4$  моль/л,  $V_o:V_B = 1:1$

Cu(II)/M(II)	$D_{Cu(II)}/D_{M(II)}$	$\beta_{Cu/M}$
Cu(II)/Co(II)	153,7/0,003	51 000
Cu(II)/Ni(II)	11,8/0,0003	39 000
Cu(II)/Zn(II)	20,1/0,00035	57 000

Таблица 5

**Влияние солей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на степень извлечения (E) меди(II) раствором реагента 5 в керосине**

C<sub>(5)</sub> = 0,025 моль/л, pH ~ 10, V<sub>o</sub>:V<sub>в</sub> = 1:5, τ = 20 мин.

C <sub>соли</sub> , моль/л	E, %		
	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0	99	99	99
0,2	99	99	99
0,4	99	96	93
0,8	99	88	70
1,2	99	74	50
1,6	98	49	30

Количественная реэкстракция 5·10<sup>-3</sup> моль/л меди(II) из органической фазы, содержащей соединение **6**, легко осуществляется 0,05 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при соотношении фаз V<sub>в</sub>:V<sub>о</sub> = 1:1 (табл. 6). Процесс можно изобразить уравнением (3):



Таким образом, N',N'-диалкилгидразиды *пара-трет*-бутилбензойной кислоты эффективно и селективно извлекают медь(II) из аммиачных сред. Они не переносят аммиак в раствор для электролиза и обладают более сильными экстракционными свойствами, чем промышленный реагент класса β-дикетонов Lix 54.

Таблица 6

**Реэкстракция Cu(II) (E<sub>p</sub>) из органической фазы, содержащей соединение **6**, растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

C<sub>(6)</sub> = 0,05 моль/л (керосин), V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> = 1:1, C<sub>Cu(о.ф.)исх</sub> = 0,005 моль/л

C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , моль/л (г/л)	C <sub>Cu(о)</sub> , моль/л	C <sub>Cu(в)</sub> , моль/л	E <sub>p</sub> , %
0,005 (0,49)	0,0019	0,003	60
0,01(0,98)	0,0005	0,0043	86
0,025 (2,45)	0,0001	0,0048	98
0,05 (4,9)	0	0,005	100
0,1 (9,8)	0	0,005	100

**Библиографический список**

1. Гусев В.Ю., Радусhev А.В., Муксинова (Пашкина) Д.А., Ваулина В.Н. Экстракция меди(II) N',N'-диалкилгидразидами пара-трет-бутилбензойной кислоты // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 5. – С. 806–811.
2. Пашкина Д.А., Гусев В.Ю., Радусhev А.В. Физико-химические свойства N',N'-диалкилгидразидов 4-трет-бутилбензойной кислоты // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – Вып. 6. – С. 918–922.
3. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция - принципы и применение в металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 408 с.
4. Хаджиев П., Хаджиев А., Кун М., Кепль Д. Об использовании экстракции и электролиза при переработке медьсодержащих растворов на руднике «Асарел» // Цветные металлы. – 1998. – № 4. – С. 40–42.
5. Flett D.S. and Melling J. Extraction of ammonia by commercial copper chelating extractants // Hydrometallurgy. – 1979. – Vol. 4. – P. 135–146.
6. Kordosky Gary A. Copper solvent extraction: the state of the art // J. Miner. Metals Mater. Sci. – 1992. – Vol. 44. – № 5. – P. 40–45.
7. Yoshizuka K., Arita H., Baba Y., Inoue K. Equilibria of Solvent Extraction of Copper(II) with 5-Dodecylsalicylaldehyde oxime // Hydrometallurgy. – 1990. – Vol. 23. – P. 247–261.
8. Stepniak-Biniakiewicz D. Distribution of alkyl derivatives of salicylaldehyde oxime between organic solvent and water // Pol. J. Chem. – 1987. – Vol. 61. – P. 843–849.



**N',N'-DIALKYLHYDRAZIDES OF PARA-TERT-BUTYLBenZOIC ACID AS EXTRACTANTS FOR COPPER(II) RECOVERY FROM AMMONIUM MEDIA**

V. Yu. Gusev

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

**For citation:**

*Gusev V. Yu.* N',N'-dialkylhydrazides of para-tert-butylbenzoic acid as extractants for copper(II) recovery from ammonium media // Perm Federal Research Center Journal. – 2022. – № 3. – P. 35–43. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.3.4>

The extraction of copper(II) with N',N'-dialkylhydrazides of para-tert-butylbenzoic acid has been investigated. These reagents have good solubility in hydrocarbonic solutions. Their distribution coefficient between organic and aqueous phases equals the distribution coefficient of oxyoxime class which are copper(II) industrial extractants. These reagents have been established to recover copper(II) effectively in a large range of pH and NH<sub>3</sub> concentration values. The composition and structure of copper complex has been identified. They recover copper(II) selectively from accompanying elements. Copper(II) reextraction from organic phase carries out easily with dilute acids. These compounds do not transfer NH<sub>3</sub> from the aqueous phase to the organic phase and surpass a commercial extractant of β-dicetone class Lix 54 in copper(II) recovery efficiency.

*Keywords: copper(II), N',N'-dialkylhydrazides of para-tert-butylbenzoic acid, extraction.*

**Сведения об авторе**

*Гусев Вадим Юрьевич*, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: [gusevvyu53@mail.ru](mailto:gusevvyu53@mail.ru)

*Материал поступил в редакцию 28.06.2022 г.*