



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 542.61:546.63:546.650

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_229-34

Ж.А. Нурпеисова*, Е.В. Злобина

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: zhake_89@bk.ru

Экстракционное разделение скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине

В работе исследованы возможности экстракционного разделения скандия и сопутствующих ему редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине. Изучена экстракция скандия раствором триоктилфосфиноксид-керосин в зависимости от концентрации минеральных кислот. Извлечение скандия из растворов HCl протекает количественно в интервале 0,5–7 М; повышение концентрации HNO₃ приводит к уменьшению извлечения скандия. На основании полученной изотермы экстракции определена ёмкость 0,001М раствора триоктилфосфиноксида в керосине по скандию, которая составляет 7,7 мг/л, рассчитано число теоретических ступеней экстракции. Определены условия экстракционного разделения скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксид-керосин. При концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно селективное выделение скандия, при концентрации HNO₃ 5 М редкоземельные металлы-примеси переходят в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция; извлечение; разделение; триоктилфосфиноксид; скандий; примеси; редкоземельные металлы.

Ж.А. Нурпеисова, Е.В. Злобина

Скандийді және ілеспелі сирек-жер металдар қосылыстарын үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық бөлу

Жұмыста скандийдің және оған ілеспелі СЖМ қосылыстарының үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық әдіспен бөліну мүмкіндігі зерттелді. Скандийдің үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялау әдісіне минералды қышқыл концентрациясының әсері зерттелді. Скандийдің HCl ерітінділерінен бөлінуі 0,5–7 М минералды қышқылдың концентрациясы аралығында сандық жүреді; HNO₃ қышқылының концентрациясының жоғарылауы скандийдің бөлінуін төмендетеді. Скандийдің экстракциялық изотермасы арқылы 0,001М үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасының скандий бойынша сыйымдылығы табылды, оның мәні 7,7 мг/л, экстракциялық процестің теориялық саты саны өлшенді. Скандийдің және оған ілеспелі СЖМ қосылыстарының үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық түрде бөліну шарттары зерттелді. Азот қышқылының 0,5 М концентрациясында скандийдің селективті бөлінуі мүмкін, ал оған ілеспелі СЖМ қосылыстары HNO₃ 5 М концентрациясында органикалық фазаға өтеді.

Түйін сөздер: экстракция; бөліну; бөлу; үшоктилфосфиноксид; скандий; қалдық қоспалар (қосылыстар); сирек жер металдары.

Zh.A. Nurpeissova, E.V. Zlobina

Extraction separation of scandium and rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide solution in kerosene

In this work, the possibility of extraction separation of scandium and accompanying rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide solution in kerosene was investigated. Extraction of scandium by trioctylphosphineoxide - kerosene solution depending on the concentration of mineral acids was studied. Extraction of scandium from HCl

solution proceeds quantitatively in the range of concentrations 0.5-7 M; increase of HNO_3 concentration leads to decrease of extraction efficiency. Based on the obtained extraction isotherm, capacity of 0.001M trioctylphosphineoxide in kerosene solution by scandium was determined being 7.7 mg/L. The number of theoretical extraction stages was calculated.

The conditions for extraction separation of scandium and rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide - kerosene solution were determined. When the concentration of nitric acid is 0.5 M, selective extraction of scandium is possible, when the concentration of HNO_3 is 5 M, rareearth metals-impurities are transferred into the organic phase.

Key words: extraction; separation; trioctylphosphine oxide; scandium; impurities; rare earth metals.

Введение

Развитие инновационных технологий с применением редкоземельных элементов является необходимым условием создания новых высокотехнологичных материалов, обладающих уникальными характеристиками. Значение скандия и его соединений непрерывно возрастает. Наиболее востребован скандий при получении сплавов с алюминием для аэрокосмической промышленности, а также в качестве легирующей добавки при получении сверхтвердых материалов. Композиции скандия с бериллием обладают уникальными характеристиками по прочности и жаростойкости. Используется скандий в производстве материалов для ЭВМ нового поколения. На основе оксида скандия получают высокотемпературную керамику. В атомной промышленности применяется гидрид скандия – замедлитель нейтронов в нейтронных генераторах; из скандия изготавливают фильтры для получения квазимонохроматического пучка нейтронов, скандиево-тритиевые мишени для нейтронных трубок и генераторов. Скандий применяется для получения лазерных кристаллов, высококачественного оптического стекла, низкотемпературных сверхпроводников. Магниево-скандиевый сплав – перспективный материал для водородной энергетики [1, 2].

Эффективность применения металлического скандия и его оксида во многом зависит от их примесного состава, который влияет на структуру и свойства получаемых материалов. Получение чистого оксида скандия и отделение примесей редкоземельных элементов, обладающих сходными физико-химическими свойствами, является сложной задачей. Одним из эффективных способов решения данной задачи в промышленных масштабах остаётся экстракционная технология. В настоящее время применяется несколько экстракционных реагентов, среди которых наиболее эффективными оказались нейтральные и кислые фосфоорганические соединения – трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота [3].

Существует два варианта экстракционной очистки природного и промышленного сырья: экстракционное отделение элемента-основы от сопутствующих примесей и извлечение металлов-примесей из раствора матричного элемента. Необходимым условием для двух этих случаев является применение селективных экстрагентов. Однако для отделения матричного элемента необходимо применение больших объемов реагентов, а также проведение реэкстракции металла из органической фазы. Экстракционное извлечение металлов-примесей не требует проведения реэкстракции. Поэтому применение селективных экстрагентов и оптимальных условий экстракционного отделения примесей является предпочтительным.

Экстрагенты, которые эффективно бы отделяли примеси из скандия, в литературе не описаны. В работе [4] приведены условия экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te от макроколичеств РЗМ с использованием в качестве экстрагента раствора триоктилфосфиноксида (ТОФО) в дихлорэтаноле.

ТОФО обладает хорошими комплексообразующими свойствами и, в зависимости от природы извлекаемых элементов, экстрагирует металлы в виде сольватированных нейтральных соединений или комплексных анионов [5]. Керосин широко применяется в промышленности в качестве разбавителей экстрагентов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности экстракционного разделения скандия и сопутствующих металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартный раствор скандия, который готовили растворением в HNO_3 предварительно прокаленного при $t = 750^\circ\text{C}$ в течение 30 минут оксида Sc_2O_3 согласно методике [6]. Стандартные растворы редкоземельных металлов готовили по методикам, приведенным в [7].

В качестве экстракционного реагента был использован триоктилфосфиноксид (C_8H_{17})₃PO ($M=386$ г/моль), в качестве разбавителя применяли керосин.

Техника эксперимента заключалась в следующем: в делительную воронку помещали точный объем раствора скандия, содержащего примеси РЗЭ, имеющий определенное значение концентрации кислоты, добавляли аликвотную часть экстрагента и проводили экстракцию, встряхивая делительные воронки вручную в течение 3 минут. Предварительными опытами было установлено, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и соотношении органической и водной фаз 1:10. Далее фазы разделяли, содержание скандия и РЗЭ контролировали по водной фазе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на масс-спектрометре ICP-MS Agilent 7500a (США). Для калибровки прибора и получения градуировочных характеристик применяли стандартные растворы Agilent Technologies для ИСП МС.

Результаты и обсуждения

1. Исследование влияния концентрации минеральной кислоты на экстракцию скандия раствором ТОФО-керосин.

Концентрация минеральной кислоты оказывает значительное влияние на степень извлечения и коэффициенты распределения металлов нейтральными экстрагентами. Поскольку основным способом разложения скандийсодержащих образцов является их растворение в минеральных кислотах, было исследовано влияние кон-

центрации HCl и HNO₃ на извлечение скандия раствором ТОФО-керосин. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

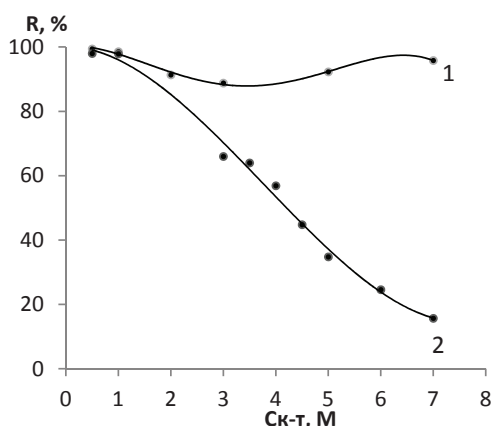
Как следует из приведённых данных, извлечение скандия из солянокислых растворов протекает эффективнее, чем из азотнокислых растворов в диапазоне концентраций кислоты 2–7 М. Повышение концентрации HNO₃ приводит к уменьшению извлечения скандия.

2. Исследование экстракции скандия раствором ТОФО-керосин в зависимости от концентрации металла в водной фазе.

Как правило, форма существования металла в водной и органической фазах различна, поэтому коэффициенты распределения металла зависят от исходной концентрации элемента в водной фазе. Была исследована экстракция скандия раствором ТОФО-керосин в зависимости от концентрации металла в водной фазе. Концентрацию скандия в водной фазе варьировали в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ М, постоянными оставались концентрация ТОФО в керосине, равная 0,001 М и концентрация азотной кислоты 0,5 М. На рисунке 2 приведена логарифмическая зависимость {коэффициенты распределения скандия – концентрация металла в водной фазе}.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты распределения скандия увеличиваются с уменьшением концентрации металла, что позволяет сделать вывод о возможности процессов полимеризации металла в водной фазе.

Зависимость изменения концентрации скандия в экстрагенте в зависимости от его концентрации в исходном растворе при равновесных условиях – изотерма экстракции приведена на рисунке 3.



1 – HCl; 2 – HNO₃; $C_{Sc} = 1 \cdot 10^{-4}$ М,
 $T = 298$ К, O:B = 1:10; $\tau=3$ мин.

Рисунок 1 – Извлечение скандия раствором 0,01М ТОФО-керосин в зависимости от концентрации минеральной кислоты

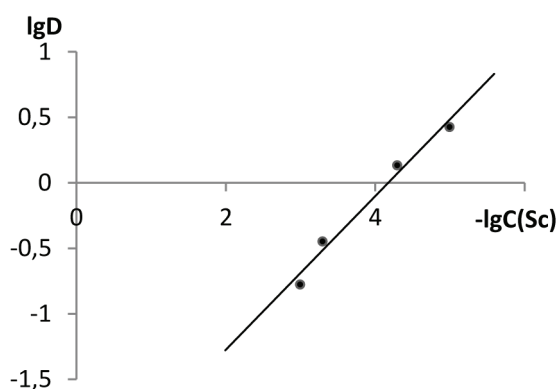


Рисунок 2 – Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации металла в водной фазе

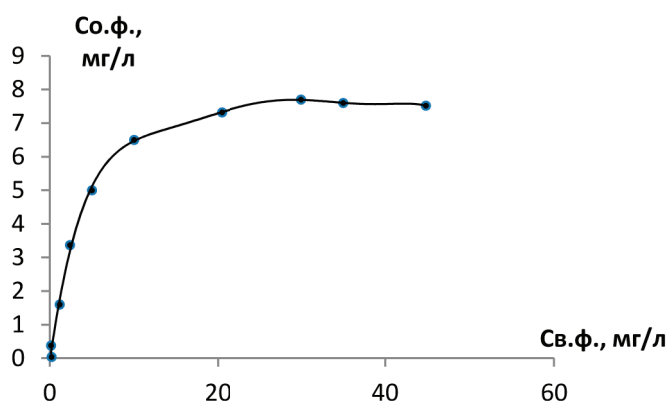


Рисунок 3 – Изотерма экстракции скандия раствором ТОФО-керосин

$C(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $O:B = 1:1$

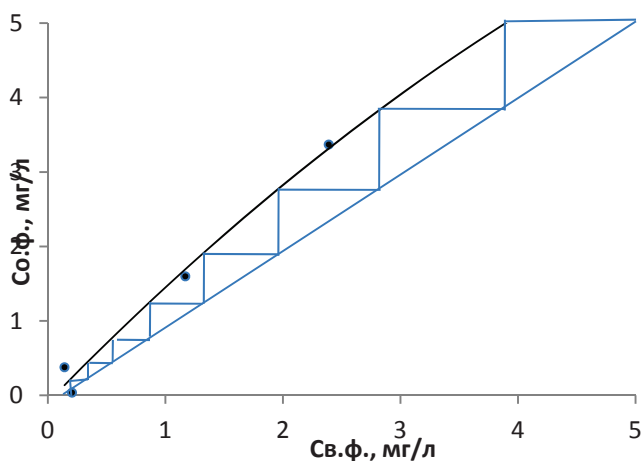


Рисунок 4 – Участок изотермы экстракции скандия раствором ТОФО-керосин

$C(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$,
 $\tau = 10 \text{ мин}$, $O:B = 1:1$.

Изотерма экстракции позволяет установить предельную концентрацию скандия в экстрагенте. Как следует из рисунка 3, при концентрации S_c в водной фазе больше 12 мг/л линия изотермы становится параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о насыщении экстрагента скандием. Емкость 0,001M раствора ТОФО в керосине по скандию составляет приблизительно 7,7 мг/л.

С помощью изотермы экстракции можно графически определить число теоретических ступеней экстракции скандия раствором ТОФО в керосине. Для этого необходимо выбрать, во-первых, концентрацию скандия в исходном водном растворе $x_n = 5 \text{ мг/л}$, во-вторых, конечную концентрацию скандия в рафинате $x_k = 0,2 \text{ мг/л}$. Отношение $V_{исх}/V_o = \text{tg} \alpha = 1$.

Для удобства работы использован участок изотермы экстракции скандия ТОФО, приведенной на рисунке 3. Проведя рабочую линию из точки x_k под углом с $\text{tg} \alpha = 1$ до пересечения с вертикалью из точки x_n , построением горизонталей и вертикалей, определили теоретические ступени экстракции (рисунок 4).

Из построения рабочей линии и равновесных ступеней следует, что для извлечения скандия до конечной концентрации 0,2 мг/л необходимо 8 теоретических ступеней.

3. Экстракция скандия и РЗМ при их совместном присутствии раствором ТОФО-керосин.

Степень извлечения скандия раствором ТОФО-керосин при $C(\text{HNO}_3) = 7 \text{ M}$ не превышает 15%, это позволяет предположить, что при

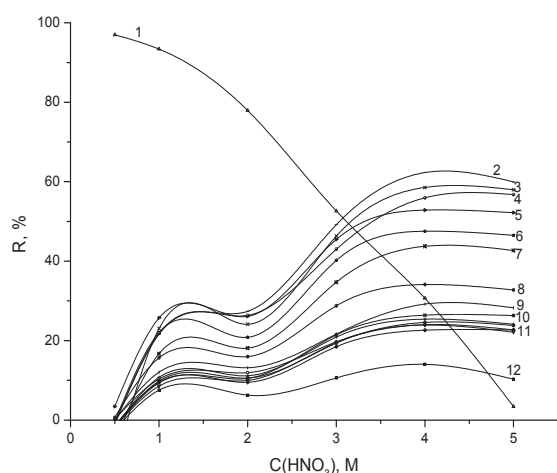


Рисунок 5 – Извлечения скандия и РЗМ раствором 0,01М ТОФО-керосин в зависимости от концентрации HNO_3

1 – Sc; 2 – Yb; 3 – Er; 4 – Dy; 5 – Sm;
6 – Gd; 7 – Nd; 8 – Eu; 9 – Lu; 10 – Tm; 11 –
Ho, Tb, Pr, Ce, La; 12 – Y;
 $C_{\text{Sc}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{Me}} = 40$ мкг/л,
 $C_{\text{Sc}} = 450$ мкг/л, $T = 291$ К, $\tau = 3$ мин, O:B =
1:10.

высоких значениях концентрации HNO_3 можно разделять скандий и сопутствующие металлы. Потому исследовано экстракционное извлечение металлов из модельного раствора экстрагентом ТОФО-керосин при варьировании концентрации азотной кислоты в интервале 0,5-5 М. Модельный раствор содержал, кроме скандия, редкоземельные металлы: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, а также Y и La, причём концентрация РЗЭ составляла 40 мкг/л, концентрация скандия – 450 мкг/л. Полученные результаты представлены на рисунке 5.

Как следует из приведённых данных, с увеличением концентрации азотной кислоты степень извлечения скандия уменьшается, не превышая 5% при $C(\text{HNO}_3) = 5$ М, в то же время извлечение редкоземельных металлов увеличивается. Таким образом, при концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно отделение скандия раствором ТОФО-керосин от редкоземельных примесей, которые в данных условиях останутся в водной фазе. Однако при концентрации азотной кислоты 5 М редкоземельные металлы-примеси, в отличие от скандия, переходят в органическую фазу. Количественного извлечения РЗЭ в этих условиях можно достичь путем проведения многократной экстракции раствором ТОФО-керосин. В данном случае в производстве появляется возможность обходиться без стадии реэкстракции скандия из органической фазы в водную. Это, кроме сокращения числа операций, уменьшило бы количество применяемых реактивов.

Заключение

В работе исследована экстракция скандия раствором триоктилфосфиноксид-керосин в зависимости от концентрации кислот. Установлено, что природа минеральной кислоты влияет на извлечение скандия. В широком интервале концентрации HCl 0,5–7 М скандий количественно извлекается в органическую фазу. При повышении концентрации HNO_3 извлечение скандия уменьшается, не превышая 15% при $C(\text{HNO}_3) = 7$ М.

Исследована экстракция скандия раствором ТОФО-керосин при варьировании концентрации металла в водной фазе в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ М. Установлено, что коэффициенты распределения скандия увеличиваются с уменьшением его концентрации, что свидетельствует о протекании процессов полимеризации металла в водной фазе.

На основании полученной изотермы экстракции определены: ёмкость 0,001М раствора ТОФО в керосине по скандию (7,7 мг/л) и рассчитано число теоретических ступеней экстракции. Показано, что для достижения концентрации скандия в равновесной водной фазе 0,2 мг/л необходимо 8 теоретических ступеней.

Определены условия экстракционного разделения скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором ТОФО-керосин. При концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно селективное выделение скандия, при концентрации HNO_3 5 М редкоземельные металлы-примеси переходят в органическую фазу.

Литература

- 1 Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №1. – С.22-31.
- 2 Яценко С., Диев В., Овсяников Б. Новые горизонты скандия // Металлы Евразии. - 2004. – №4. – С. 60-62.
- 3 Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. – Алма-Ата: КазИМС, 1969. – 143 с.
- 4 Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т.76, №11. – С. 20-26.
- 5 Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Туранов А.Н., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, №4. – С. 383-392.
- 6 Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. – М.: Металлургия, 1976. – С. 118-128.
- 7 Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978 – 432 с.

References

- 1 Naumov AV (2008) Russ J Non-Ferr Met+ 59:14-22.
- 2 Yatsenko S, Diev V, Ovsyanikov B (2004) Eurasian Metals 4:60-62. (in Russian).
- 3 Favorskaya LV (1969) Chemical Technology of Scandium. KazIMS, Alma-Ata.
- 4 Zhernokleeva KV, Baranovskaya VB (2010) Plant Laboratory. Diagnostics of Materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 11:20-26. (in Russian).
- 5 Karandashev VK, Zhernokleeva KV, Baranovska VB, Turanov AN, Karpov YA (2012) Journal of Analytical Chemistry 67:340-348.
- 6 Lazarev AI, Kharlamov IP, Yakovlev PY, Yakovleva EF (1976) Handbook of Analytical Chemist [Spravochnik himika-analitika]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 7 Busev AI, Tiptsova VG, Ivanov VM (1978) Manual on Analytical Chemistry of Rare Elements. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian)