УДК 542.61: 546.63

Е.В. Злобина*, Л.О. Пак

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: zeva65@mail.ru

Применение бинарных экстрагентов для извлечения скандия

Для извлечения скандия из многокомпонентных растворов получены бинарные экстрагенты (БЭ) на основе органических кислот (ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК); ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота) и органических оснований(хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ), три-н-октиламин). Исследовано влияние состава экстрагентов; концентрации и природы минеральных кислот; времени контакта водной и органической фаз; концентрации металла в водной фазе на извлечение скандия бинарными экстрагентами. Установлено, что экстрагент состава ТАБАХ-Д2ЭГФК количественно извлекает скандий в органическую фазу. Концентрационная константа экстракции K_{ex}=0,88.Данный БЭ позволяет отделять скандий от сопутствующих металлов Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni.
Ключевые слова: скандий, бинарная экстракция, три-н-октиламин, хлорид триалкилбензиламмония, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорная кислота, степень извлечения.

E.V. Zlobina, L.O. Pak

Obtaining of binary exractants to extract scandium

For extraction of scandium multicomponent solutions obtained binary extractants (BE), based on organic acids (di-2-ethylhexyl-phosphoric acid (D2EHPA), di-2-etylgexyl-ditiophosphoric acid) and organic bases (threealkylbenzilammonium chloride(TABACH), threeoktylamin). The effect of extractant composition, concentration and nature of mineral acids, the contact time the organic and aqueous phases, the metal concentration in the aqueous phase by extraction of scandium extractants binary were researched. It was established that the composition of the extractant D2EHPA-TABACH quantitatively extracts scandium into the organic phase. Concentration extraction constant Kex = 0.88. This BE allows to separatescandium from the metal impurities Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni.
Keywords: scandium, binary extraction, threeoktylamin, threealkylbenzilammonium chloride, di-(2-etylgexyl)-phosphoric acid, di-(2-etylgexyl)-ditiophosphoric acid, recovery degree.

Е.В. Злобина, Л.О. Пак

Скандийді бөліп алу үшін бинарлы экстрагенттердің қолданылуы

Скандийді көп компонентті ерітінділерден бөліп алу үшін органикалық қышқылдардың (ди-2-этилгексилфосфор қышқылы (Д2ЭГФҚ); ди-2-этилгексилдитиофосфор қышқылы) және органикалық негіздердің (үшалкилбензиламмоний хлориді (ТАБАХ), үш-н-октиламин) негізінде бинарлы экстрагенттер алынды. Экстрагенттердің құрамының; минералды қышқылдардың табиғаты мен концентрациясының; органикалық фаза мен судың түйісу уақыты; сулы фазада металл концентрациясының бинарлы экстрагенттермен скандийдің бөліну әсерлері зерттелінді. ТАБАХ-Д2ЭГФК құрамындағы экстрагент скандийді мөлшерді түрде органикалық фазаға бөліп алатыны анықталды. Экстракцияның концентрациялық константасы K_{ex}=0,88. Берілген бинарлы экстрагент скандиймен қоса жүретін келесі Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni металлдарды бөлуге мүмкіндік береді.
Түйін сөздер: скандий, бинарлы экстракция, үш-н-октиламин, үшалкилбензиламмоний хлориді, ди-(2-этилгексил)-фосфор қышқылы, ди-(2-этилгексил)-дитиофосфор қышқылы, бөліну дәрежесі.

Введение

Скандий относится к рассеянным элементам, потребление которого в мире имеет тенденцию к устойчивому росту. Это обусловлено расширением областей применения металла, среди которых – производство материалов для ракето- и самолетостроения, ядерной техники, астронавтики, изготовление магнитов и особых видов керамики. Скандий добывают попутно при переработке урановых, титановых и циркониевых руд, глинозёма и др. [1]. Содержание скандия в этих продуктах не превышает десятых долей процента. Поэтому получение из исходного сырья богатых скандиевых концентратов и дальнейшая переработка их в чистый продукт невозможна без эффективных способов выделения и концентрирования. Технологические схемы извлечения скандия достаточно сложны, поэтому требуется разработка эффективных способов экстракционного концентрирования и отделения от примесей.

Перспективным направлением химии экстракции является применение бинарных экстрагентов [2, 3]. Бинарные экстрагенты (БЭ) – ионные пары, образованные из органических кислот и органических оснований. Бинарные экстрагенты сочетают избирательность ионообменных реагентов с простыми способами управления процессом извлечения. Для БЭ характерны более высокие коэффициенты разделения и распределения, высокая скорость экстракции, а также лёгкость реэкстракции и сокращение расходов реагентов. Сочетание различных органических анионов и органических катионов даёт возможность получения разнообразных по составу БЭ. Несмотря на указанные достоинства, исследование экстракции скандия бинарными экстрагентами практически не проводилось. Поэтому цель настоящей работы состояла в получении бинарных экстрагентов и изучении их экстракционной способности по отношению к скандию.

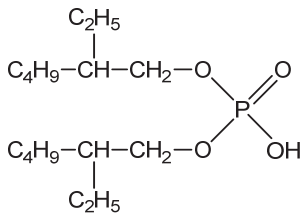
Эксперимент

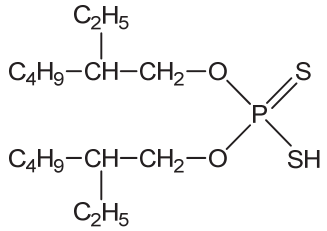
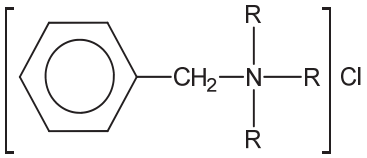
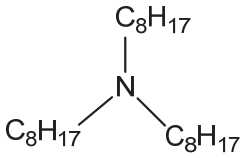
В работе использовали стандартный раствор скандия, который готовили из оксида скандия по методике [4]. Стандартные растворы Cu, Cr, Zn, Co, Mn, Ni, Al, Mg, готовили из металлов высокой чистоты, растворением в соответствующих кислотах [5], растворы V, Fe, Ca, K готовили из солей по методикам [5].

Для приготовления градуировочных растворов для масс-спектрометрического анализа использовали многоэлементный стандартный раствор Multi-element Calibration Standard 2, 36-14AS (PerkinElmer, США), содержащий 10 мкг/мл РЗЭ, Y и Sc и многоэлементный стандарт ICP-MS-68 – раствор А, содержащий 10 мг/л каждого компонента (производство High-Purity Standards, США).

В качестве экстракционных реагентов были использованы бинарные экстрагенты, приготовленные на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты (Д2ЭГДТФК), хлорида триалкилбензиламмония, три-н-октиламина (ТОА). В качестве разбавителя использовали гептан. В таблице 1 приведены некоторые физико-химические характеристики использованных реагентов.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики экстракционных реагентов

Экстрагент	Формула	М, г/моль	Плотность, г/см^3
Д2ЭГФК		322	0,975

Д2ЭГДТФК		354	0,97
ТАБАХ	 где R = C_7-C_9	522	0,91
ТОА		353,7	0,805

Техника эксперимента по экстракции скандия заключалась в следующем: в коническую колбу помещали точный объем раствора Sc с заданным значением кислотности водной фазы, добавляли заданный объем экстрагента, экстракцию проводили, встряхивая колбы на устройстве для перемешивания в течение 5 минут. Разделение водной и органической фазы проводили в делительных воронках.

Содержание Sc в водной фазе до и после экстракции определяли двумя методами. Фотометрическим методом с арсеназо III на фотоколориметре КФК-2МП (λ = 670нм, *l* = 2см) по методике [6] и масс-спектрометрически на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500a. Параметры работы прибора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Инструментальные условия определения скандия на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500a

Температура плазмы	8000°C
Скорость потока газа-носителя	0,8-1,3 л/мин
Скорость потока плазмообразующего газа	15 л/мин
Мощность высокочастотного сигнала	700-1600 Вт
Время интеграции сигнала	0,1 с

Результаты и обсуждение

Получение бинарных экстрагентов

Условия получения БЭ существенно зависят от природы исходных реагентов: органических оснований и органических кислот [2]. Выбор способа получения БЭ был основан на анализе следующих зависимостей. Образование ионной пары из соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО – R_4NCl) и органической кислоты (НА) без учета дополнительных взаимодействий происходит согласно схеме:

$$R_4NCl_{(o)} + HA_{(o)} \xrightarrow{H_2O} R_4NA_{(o)} + H^+_{(в)} + Cl_{(в)}$$

с условной константой образования бинарного экстрагента – $K_{БЭ}$:

$$K_{БЭ} = \frac{C_{R_4NA_{(O)}}\,\alpha_{H^+_{(B)}}\,C_{Cl_{(B)}}}{C_{R_4NCl_{(O)}}\,C_{HA_{(O)}}}.$$

Константу образования бинарного экстрагента можно выразить с помощью физико-химических констант более простых процессов:

$$K_{БЭ} = \frac{K_{D,R_4NA}K_{a,HA}}{K_{D,R_4NCl}K_{D,HA}}$$ [7].

Величина $K_{БЭ}$ при изменении в составе экстрагента органического аниона для одного и того же органического катиона будет в первую очередь зависеть от константы диссоциации органической кислоты ($K_{a,HA}$) если предположить, что влияние констант распределения органической кислоты ($K_{D,HA}$) и органического основания (K_{D,R_4NA}) в определенной степени компенсируются. Поэтому,чем выше значение константы диссоциации органической кислоты, тем при меньших значенияхрН образуются бинарные экстрагенты. В этом случае для получения БЭ достаточно контактировать смесь исходных реагентов в органическом растворителе с водой. При использовании органических кислот с малыми величинами $K_{a,HA}$ значения $K_{БЭ}$ малы, и для смещения равновесия в сторону образования бинарного экстрагента необходимо использовать водные растворы щелочей. Поэтому использованные нами способы получения БЭ различались. Синтез БЭ-1 состава ТАБАХ-Д2ЭГДТФК протекает согласно уравнению:

$$R_3R'NCl_{(o)} + HL_{(o)} \xrightarrow{H_2O} R_3R'NL_{(o)} + H^+_{(в)} + Cl^-_{(в)}$$

Получение БЭ-2 состава ТАБАХ-Д2ЭГФК проводили в щелочном растворе:

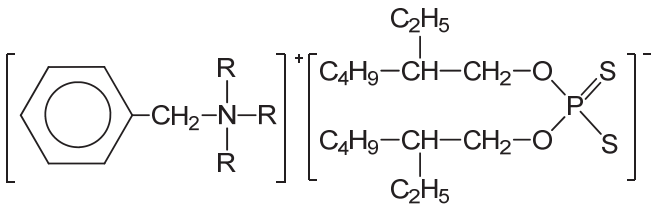
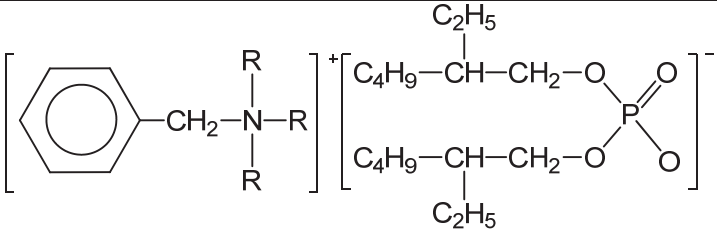
$$R_3R'NCl_{(o)} + HL_{(o)} + OH^-_{(в)} \xrightarrow{H_2O} R_3R'NL_{(o)} + Cl^-_{(в)} + H_2O_{(в)}.$$

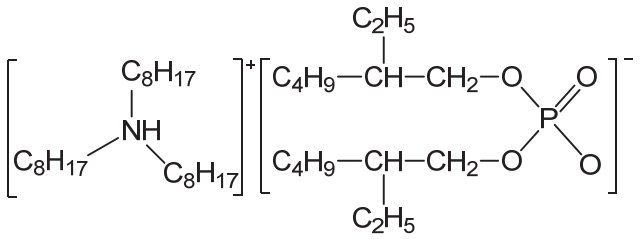
Ионная пара состава ТОА-Д2ЭГФК образуется в отсутствие водных растворов:

$$R_3N_{(o)} + HA_{(o)} \rightarrow R_3NHA_{(o)}.$$

Состав, полученных в работе бинарных экстрагентов приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав бинарных экстрагентов

Шифр	Исходные реагенты	Состав БЭ
БЭ-1	ТАБАХ – Д2ЭГДТФК	 ($R_3R'NL$)
БЭ-2	ТАБАХ – Д2ЭГФК	 ($R_3R'NA$)

БЭ-3	ТОА – Д2ЭГФК	 (R_3NHA)

Исследование экстракции скандия бинарными экстрагентами

1. Влияние состава бинарных экстрагентов

Полученные бинарные экстрагенты были апробированы для извлечения скандия. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 5 минут. Концентрация скандия в водной фазе составляла 10^{-4}М, а экстрагента в гептане – 0,1М. Концентрацию азотной кислоты в водной фазе варьировали в интервале 0,01 – 3 М. Зависимости извлечения скандия всеми полученными БЭ от концентрации HNO_3 приведены на рисунке 1.

Как следует из приведённых данных, БЭ состава ТОА-Д2ЭГФК и ТАБАХ-Д2ЭГФК полностью извлекают скандий из азотнокислых растворов в диапазоне концентраций 0,1-3 М. Извлечение скандия БЭ состава ТАБАХ-Д2ЭГДТФК не превышает 90 %.

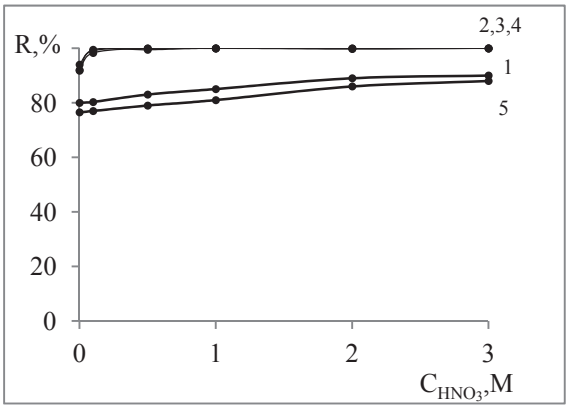
Поскольку скандий находится в водных растворах и растворах минеральных кислот в виде гидратированных катионов состава $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$, Sc эффективно экстрагируется катионообменными реагентами– карбоновыми и алкилфосфорными кислотами. Следует отметить, что степень извлечения скандия раствором Д2ЭГФК-гептан составляет более 99 % и не изменяется в широком интервале кислотности водной фазы. Извлечение скандия гептановым раствором Д2ЭГДТФК не превышает 85-90 %. (рисунок 1, кривые 4, 5). Это согласуется с полученными экспериментальными данными: БЭ на основе Д2ЭГФК являются более эффективными по сравнению с БЭ состава ТАБАХ-Д2ЭГДТФК.

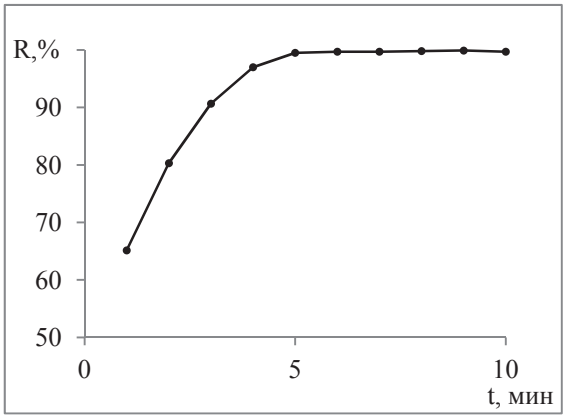
2. Влияние времени контакта водной и органической фаз

Исследование зависимости извлечения скандия от времени контакта водной и органической фаз проведено с экстрагентом состава ТАБАХ-Д2ЭГФК. Время варьировали в интервале 1 - 10 минут. Установлено, что максимальное извлечение скандия достигается при времени контакта фаз 5 минут (рисунок 2).

3. Влияние концентрации и природы минеральной кислоты

При бинарной экстракции солей металлов природа неорганического аниона влияет на коэффициенты распределения катионов металла. Поэтому было исследовано влияние природы и концентрации минеральной кислоты на экстракцию скандия БЭ состава ТАБАХ-Д2ЭГФК. Концентрацию азотной и соляной кислот изменяли в интервале 0,01 – 3 М. Полученные данные приведены на рисунке 3. Как следует из приведённых данных, извлечение скандия из азотнокислых растворов, происходит эффективнее, чем из растворов HCl. Полученные данные соответствуют анионообменному экстракционному ряду для систем с солями ЧАО. При увеличении концентрации кислотстепень извлечения скандияв обоих случаях практически не изменяется, следовательно, в отличие от катионообменной экстракции извлечение скандия бинарными экстрагентами не зависит от концентрации ионов водорода.





Экстрагенты: 1 – ТАБАХ-Д2ЭГДТФК; 2 – ТАБАХ-Д2ЭГФК; 3 – ТОА-Д2ЭГФК; 4 – Д2ЭГФК; 5 - Д2ЭГДТФК ;τ = 5 мин

C_{HNO_3} = 0,1M

$C_{Sc} = 10^{-4}$M; C_{ex} = 0,1M; O:B = 1:10; T = 20-25°C

Рисунок 1 – Экстракция скандия бинарнымии катионообменными экстрагентами

Рисунок 2 – Экстракция скандия БЭ ТАБАХ-Д2ЭГФК в зависимости времени контакта фаз

4. Влияние концентрации скандия

Исследование зависимости извлечения скандия бинарным экстрагентом состава ТАБАХ-Д2ЭГФК от концентрации металла в водной фазе проводили из 0,5М растворов азотной кислоты. Концентрацию скандия в водной фазе изменяли от $7\cdot10^{-3}$М до $7\cdot10^{-6}$М. Полученные данные представлены на рисунке 4. Установлено, что извлечение скандия уменьшается при увеличении его концентрации выше $4{,}5\cdot10^{-4}$М, что, по-видимому, объясняется процессами полимеризации металла в водной фазе, либо недостаточной экстракционной ёмкостью бинарного экстрагента.

5. Расчёт констант экстракции скандия бинарными экстрагентами

Распределение скандия в системах с полученными бинарными экстрагентами без учета взаимодействий в органической фазе описываются следующими уравнениями реакций:

1) $3R_3R'NL_{(o)} + Sc^{3+}{}_{(в)} + 3NO_3^-{}_{(в)} = ScL_{3(o)} + 3[R_3R'N]NO_{3(o)}$, (БЭ-1)

2) $3R_3R'NA_{(o)} + Sc^{3+}{}_{(в)} + 3NO_3^-{}_{(в)} = ScA_{3(o)} + 3[R_3R'N]NO_{3(o)}$, (БЭ-2)

3) $3R_3NHA_{(o)} + Sc^{3+}{}_{(в)} + 3NO_3^-{}_{(в)} = ScA_{3(o)} + 3R_3NHNO_{3(o)}$, (БЭ-3)

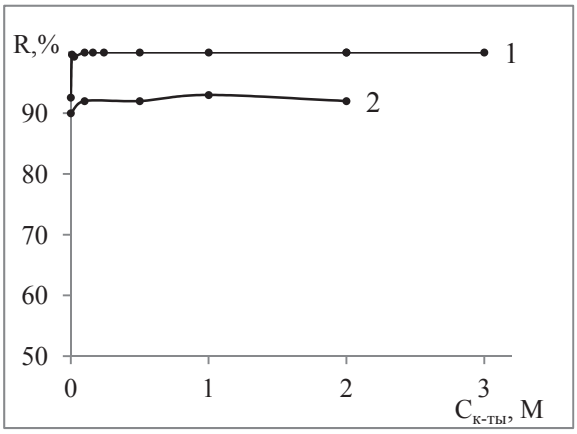
С соответствующими концентрационными константами экстракции:

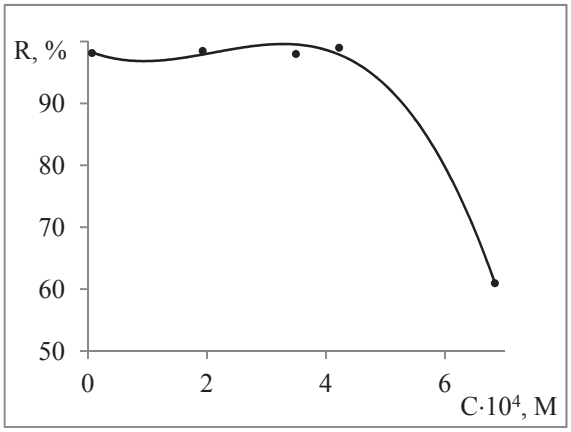
$$K_{Sc(NO_3)_3} = \frac{C_{Sc_{(O)}} C^3_{[R_3R'N]NO_{3(O)}}}{C_{Sc_{(B)}} C^3_{NO^-_{3(B)}} C^3_{R_3R'NL_{(O)}}}, \quad (1)$$

$$K_{Sc(NO_3)_3} = \frac{C_{Sc_{(O)}} C^3_{[R_3R'N]NO_{3(O)}}}{C_{Sc_{(B)}} C^3_{NO^-_{3(B)}} C^3_{R_3R'NA_{(O)}}}, \quad (2)$$

$$K_{Sc(NO_3)_3} = \frac{C_{Sc_{(O)}} C^3_{R_3HNO_{3(O)}}}{C_{Sc_{(B)}} C^3_{NO^-_{3(B)}} C^3_{R_3NHA_{(O)}}}. \quad (3)$$

Согласно уравнениям (1-3) для каждого из полученных бинарных экстрагентов были рассчитаны концентрационные константы бинарной экстракции скандия, значения которых представлены в таблице 4.





1- HNO_3, 2 –HCl; $C_{Sc} = 10^{-4}$M

C_{HNO_3}= 0,5M

C_{ex} = 0,1M; O:B = 1:10; τ = 5 мин; T = 20-25°C

Рисунок 3 – Экстракция скандия БЭ ТАБАХ-Д2ЭГФК в зависимости от природы минеральной кислоты

Рисунок 4 – Экстракция скандия БЭ ТАБАХ-Д2ЭГФК в зависимости от концентрации скандия в водной фазе

Таблица 4 – Концентрационные константы бинарной экстракции

Состав БЭ	ТАБАХ-Д2ЭГДТФК	ТАБАХ-Д2ЭГФК	ТОА-Д2ЭГФК
K_{ex}	$2{,}5\cdot10^{-2}$	0,88	0,9

6. Влияние сопутствующих металлов на экстракцию скандия

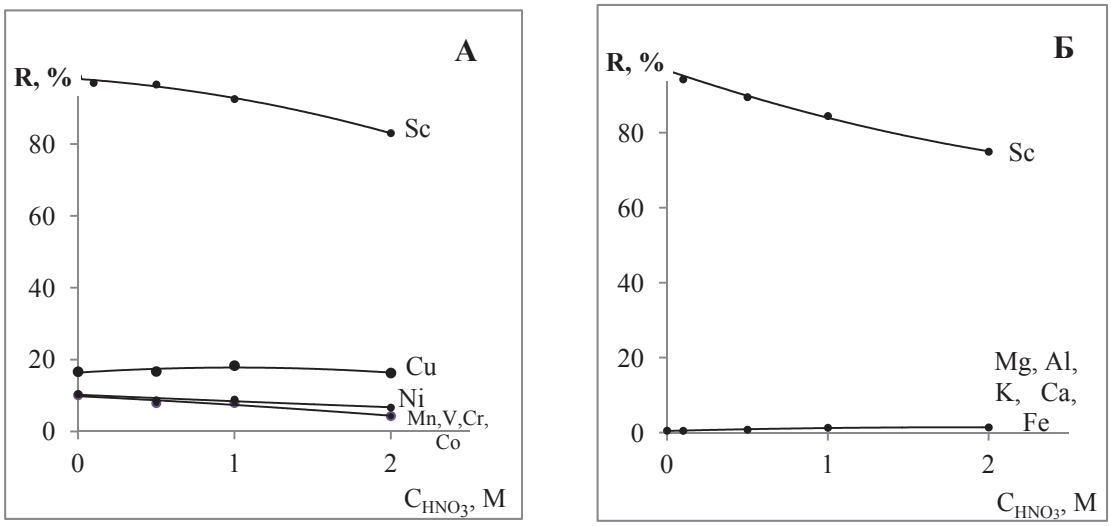
Приготовленные в работе два модельных раствора (таблица 5), имитировали состав растворов, получаемых при разложении скандийсодержащих руд. В состав первого модельного раствора входили металлы, переходящие в раствор после разложения руды, концентрация которых примерно соответствует концентрации скандия в растворе. Второй модельный раствор содержал металлы, концентрациякоторых после разложения руды в несколько раз превышает концентрацию скандия.

Таблица 5 – Состав модельных растворов

Металлы	$C\cdot10^6$, M											
	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mg	Al	K	Ca	Fe
Раствор 1	17,2	9,4	25,1	19,5	17,1	17,4	9,80					
Раствор 2	8,76							297	155	146	30,7	103

Зависимости извлечения скандия из модельных растворов бинарным экстрагентом состава ТАБАХ-Д2ЭГФК от концентрации HNO_3 приведены на рисунке 5. Как следует из приведенных данных, извлечение скандия БЭ-2из обоих модельных растворов с увеличением концентрации кислоты уменьшается. Степень извлечения сопутствующих металлов практически не изменяется с повышением концентрации HNO_3 и не превышает для первого модельного раствора 20%, для металлов второго модельного раствора - 5%.

Следовательно, при концентрации HNO_3~0,1-0,5 М скандий можно отделить от большинства сопутствующих ему металлов.



А – модельный раствор 1 (V,Cr,Mn,Co,Ni,Cu); Б – модельный раствор 2 (Fe,Al,Ca, Mg,K); C_{Sc} = 1,72·10^{-5}M (А); C_{Sc} = 8,76·10^{-6}M (Б); C_{ex} = 0,1M; О:В = 1:10;τ = 5 мин

Рисунок 5 – Экстракция скандия бинарным экстрагентом ТАБАХ-Д2ЭГФК из модельных растворов

Таким образом, совершенствование технологии получения скандия неразрывно связано с необходимостью повышения эффективностиегоэкстракционного извлечения и концентрирования. Получение селективных экстрагентов, позволяющих извлекать скандий с высокими коэффициентами распределения и легко реэкстрагировать металл из органической фазы, является актуальной проблемой химии экстракции.

Заключение

В работе получены три бинарных экстрагента: ТАБАХ-Д2ЭГФК; ТАБАХ-Д2ЭГДТФК; ТОА-Д2ЭГФК. Синтезированные реагенты апробированы для извлечения скандия. Установлено, что степени извлечения скандия бинарными экстрагентами сопоставимы со степенями извлечения Sccоответствующими органическими кислотами – Д2ЭГФК и Д2ЭГДТФК. В отличие от катионообменной экстракции, бинарная экстракция скандия не зависит от концентрации минеральной кислоты. Время, необходимое для установления химического равновесия в системах с БЭ не превышает 5 минут. Наиболее эффективным для извлечения скандия является бинарный экстрагент состава ТАБАХ-Д2ЭГФК, рассчитанное значение концентрационной константы экстракции скандия составляет K_{ex}=0,88. Данный БЭ позволяет отделять скандий от многих сопутствующих металлов – Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni.

Литература

1 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов.- М.: Металлургия, 1991. – 373 с.

2 Холькин А.И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция //Журн. неорган. химии. – 1982. – Т.27. – Вып.8. – С. 2070-2074.

3 Холькин А.И., Белова В.В., Пашков Г.Л. и др. Применение бинарных реагентов // Химическая технология. – 2000. – Т. 1. – № 12. – С. 3-11.

4 Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М: Эдиториал УРСС, 2001. – 256 с.

5 Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика.- М.:Металлургия, 1976. – 183 с.

6 Малюткина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов.- М.: Металлургия, 1988. – 240 с.

7 Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А. И. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе CYANEX 272 // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 4. – С. 679-683.

References

1 Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgy of rare metals [*Metallurgija redkih metallov*]. Moscow: Metallurgy, 1991, 373 p.

2 Kholkin A.I., Kuzmin V.I. Binary extraction [*Binarnaja jekstrakcija. Journal of Inorganic chemistry*]. Moscow: 1982, 27(8). P. 2070-2074.

3 Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. and other. Use of binary reagents [*Primenenie binarnyh reagentov. Chemical Technology*]. Moscow, 2000, *12*. P. 3-11.

4 Komissarov L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. [*Neorganicheskaja i analiticheskaja himija skandija*]. Moscow, Editorial URSS, 2001, 256 p.

5 Lazarev A.I., Kharlamov I.P., YakovlevP.Y., Yakovleva E.F. Chemist's Handbook – analyst [*Spravochnik himika-analitika*]. Moscow: Metallurgy, 1976. 183 p.

6 Malyutkina T.M., Konkova O.V. Analytical control in non-ferrous and rare metals. [*Analiticheskij kontrol' v metallurgiicvetnyh i redkih metallov*]. Moscow: Metallurgy, 1988, 240 p.

7 Belova V.V., Voshkin A.A., Egorov N.S., Kholkin A.I. Extraction of rare earth metals from nitrate solutions binary extractant based CYANEX 272 [*Jekstrakcija redkozemel'nyh metallov iz nitratnyh rastvorov binarnym jekstragentom na osnove CYANEX 272. Journal of Inorganic chemistry*]. Moscow, 2010, *55(4),* P. 679-683.