

ЭКСТРАКЦИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ТВЕРДЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ*

Сообщение 1. Исследование кинетических закономерностей

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено результати досліджень кінетичних закономірностей екстракції катіона $Sc(3+)$ для твердих екстрагентів на основі трибутилфосфату, диізооктилметилфосфонату та фосфіноксиду різнорадикального. Визначено коефіцієнти дифузії. Вивчено вплив кислотності розчину на кінетику екстракції скандію.

Приведены результаты исследований кинетических закономерностей экстракции катиона $Sc(3+)$ твердых экстрагентов на основе трибутилфосфата, диізооктилметилфосфоната и фосфиноксида разнорадикального. Определены коэффициенты диффузии. Изучено влияние кислотности раствора на кинетику экстракции скандия.

Введение. В настоящее время технологические схемы с использованием жидкостной экстракции наиболее широко применяют при получении скандия в промышленных масштабах. Целый ряд преимуществ при применении твердых экстрагентов, по сравнению с жидкостной экстракцией, определяет перспективность использования указанных материалов в процессе извлечения скандия. Однако, если при жидкостной экстракции кинетические характеристики не столь важны (основное внимание уделяется емкостным характеристикам и селективности) [1-3], то при осуществлении экстракции экстрагентами на пористой матрице необходимо учитывать влияние стерических факторов. В процессе извлечения катионов металла твердофазными экстрагентами (ТВЭКС) происходит изменение концентрации веществ в водной фазе и в фазе ТВЭКС во времени. Процесс поглощения ионов металла, согласно второму закону химической кинетики (закон Фика), состоит из трех стадий:

- диффузия ионов в растворе к поверхности раздела фаз;
- диффузия ионов внутри гранулы ТВЭКС;
- химическая реакция взаимодействия ионов с экстрагентом.

При этом суммарная скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. При извлечении металла из водных растворов ТВЭКС лимитирующей является внутридиффузионная стадия, поэтому кинетические зависимости изучаются в условиях, когда устранено влияние внешних диффузионных факторов. Это достигается реализацией такого режима перемешивания, когда скорость вращения мешалки не оказывает влияния на суммарную скорость извлечения.

Цель работы. Определение кинетических закономерностей экстракции катиона $Sc(3+)$ твердофазными экстрагентами на основе фосфорорганических экстрагентов из модельных растворов соляной кислоты.

Методика эксперимента. Для исследования кинетических показателей процесса экстракции использовали методику «замкнутого объема», разработанную в МХТИ им. Д.И.Менделеева [4]. Навеску ТВЭКС массой 4,5 г контактировали с 25 мл раствора соляной кислоты такой же концентрации, как и в растворе со скандием. Для

* Работа выполнена под научным руководством профессора, к.т.н. Колобова Г.А.

большей точности определения коэффициентов диффузии ($K_{диф}$) использовали отсеянную на ситах фракцию ТВЭКС с малым разбросом диаметра гранул. После разделения ТВЭКС подсушивали до воздушно-сухого состояния, взвешивали и разделяли на девять равных частей. Таким образом были получены одинаковые навески ТВЭКС, уравновешенного с раствором кислоты и соответствующие 0,5 г исходного материала. Бюкс с навеской помещали на мешалку вибрационного типа и в него (по секундомеру) приливали 25 мл исходного раствора концентрации 0,05 моль/л (2,25 г/л) $Sc(3+)$ с соответствующей кислотностью. Через заданные промежутки времени отбирали и анализировали пробы раствора. По полученным результатам строили график изменения концентрации скандия в растворе в зависимости от длительности контакта, а также временную зависимость степени извлечения скандия ТВЭКС, выраженную в процентах от равновесной величины извлечения U . Эту величину вычисляли по формуле:

$$U = \frac{C_0 - C_i}{C_0 - C_p} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

где U – степень достижения равновесия; C_0 – исходная концентрация скандия в растворе; C_i – концентрация скандия в данный момент времени; C_p – концентрация скандия при достижении равновесия.

Были проведены исследования для твердых экстрагентов на основе трибутилфосфата (ТБФ), диизооктилметилфосфоната (ДИОМФ) и фосфиноксида разнорадикального (ФОР). Извлечение проводили из растворов соляной кислоты при концентрации ее в водной фазе 0,5; 1; 2; 4; 6 и 8 моль/л. По полученным кинетическим зависимостям извлечения скандия рассчитывали $K_{диф}$ катиона $Sc(3+)$ в объеме гранулы ТВЭКС:

$$K_{диф} = 0,03 \frac{d_{cp}^2}{\tau_{1/2}} , \quad (2)$$

где d_{cp} – средний диаметр гранул, м; $\tau_{1/2}$ – время полупревращения (то есть достижения величины $U_{Sc} = 50 \%$), с.

Обсуждение результатов. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Коэффициенты внутренней диффузии скандия в твердых экстрагентах

Система	C_{HCl} , М	$K_{диф} \cdot 10^{-12}$, м ² /с
ТВЭКС-ТБФ	8	3,600
	6	0,022
	8	0,300
	6	0,356
	4	0,525
ТВЭКС-ФОР	2	0,396
	1	0,657
	8	4,390
	6	4,390
	4	3,520
ТВЭКС-ДИОМФ	2	14,100
	1	10,040
	0,5	7,030

Анализ величин коэффициентов диффузии показывает, что кислотность водной фазы незначительно и неоднозначно влияет на кинетику извлечения скандия. Следует отметить, что $K_{диф}$ в случае ТВЭКС-ФОР для всех кислот примерно на порядок ниже, чем для ТВЭКС-ДИОМФ и ТВЭКС-ТБФ. Это вызвано, скорее всего, более низкой величиной среднего эффективного радиуса пор гранул ТВЭКС-ФОР по сравнению с другими ТВЭКС.

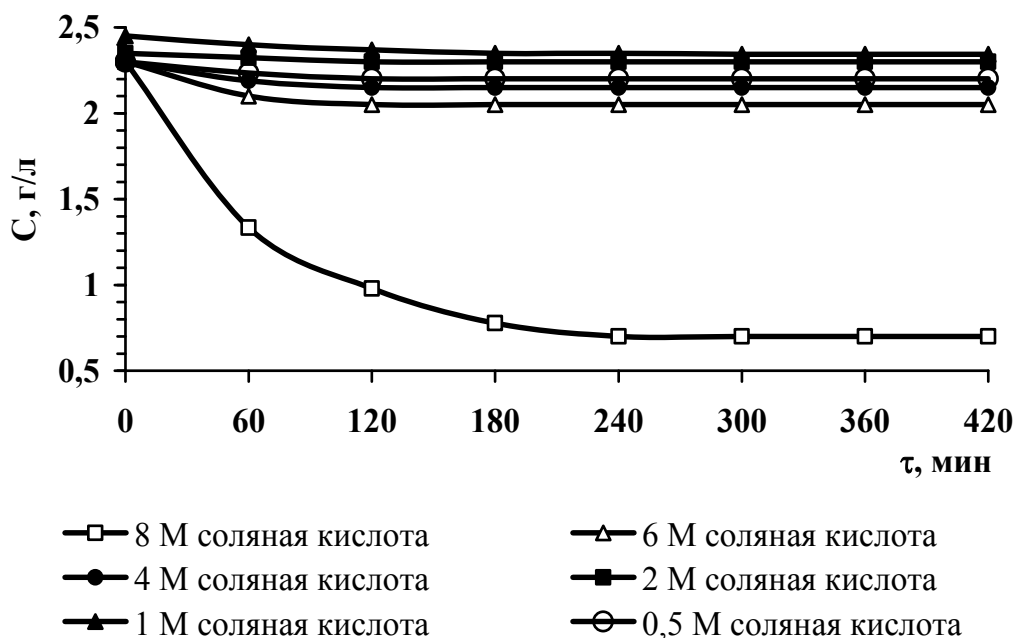


Рисунок 1 – Изменение концентрации скандия в солянокислом растворе от времени экстракции ТВЭКС-ТБФ

Проведенные исследования показали приемлемые кинетические характеристики ТВЭКС в процессе извлечения скандия. Действительно, полученные величины $K_{диф}$ в гранулах ТВЭКС оказались на один-два порядка выше, чем для образцов фосфорсодержащих ионообменных смол [5]. При экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из 8 М раствора соляной кислоты, например, в течение 120 минут контактирования извлечение составляет 80...90 % от равновесного значения.

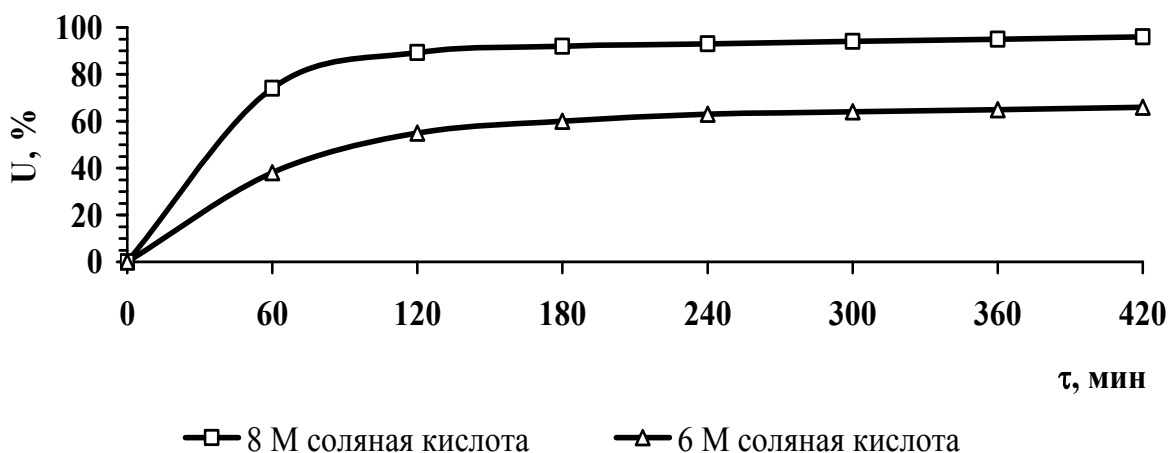


Рисунок 2 – Кинетика извлечения скандия из солянокислого раствора ТВЭКС-ТБФ

На рис. 1 представлены кривые изменения концентрации скандия в солянокислом растворе при осуществлении экстракции на ТВЭКС-ТБФ. При увеличении концентрации соляной кислоты в растворе от 0,5 до 6 М содержание скандия в растворе изменялось незначительно. Наиболее эффективная экстракция наблюдается при использовании 8 М соляной кислоты. Вне зависимости от исходной кислотности раствора 90 %-ное насыщение экстрагента осуществляется в течение 120 минут. Исходя из этого, можно сделать вывод, что лимитирующей стадией является диффузия ионов скандия в зерне экстрагента, а граничные процессы осуществляются гораздо быстрее.

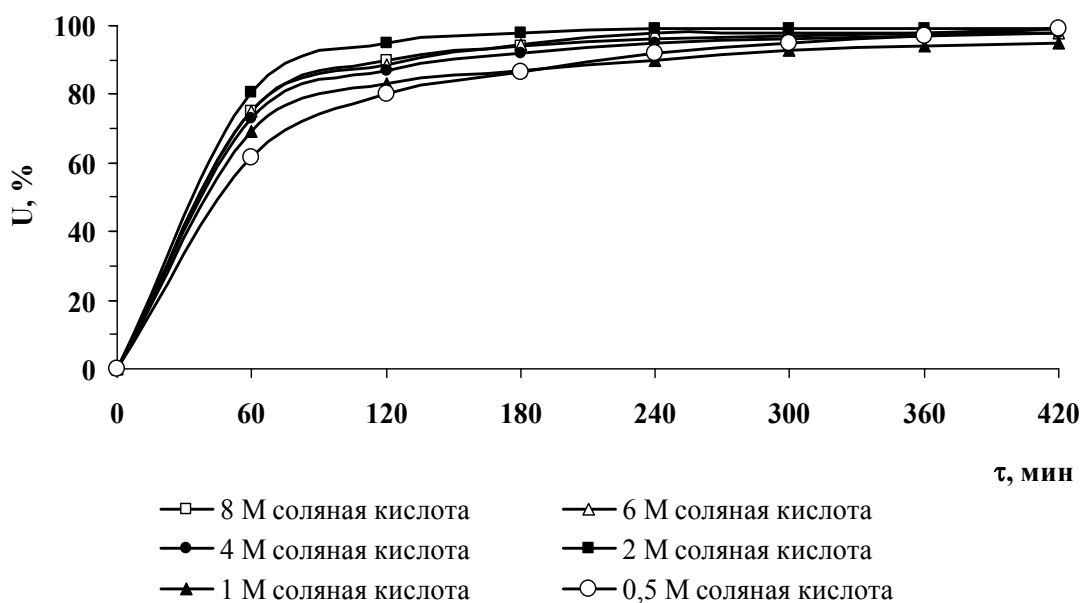


Рисунок 3 – Кинетика извлечения скандия из солянокислого раствора ТВЭКС-ДИОМФ

Кривые кинетики экстракции из солянокислых растворов, представленные на рис. 2-4, показывают, что это наблюдение характерно для ТВЭКС на основе всего ряда нейтральных фосфорорганических соединений. При этом кислотность раствора оказывает различное по величине воздействия влияние на кинетику экстракции скандия разными экстрагентами.

Сопоставление рис. 2, 3 и 4 показывает, что наименьшее влияние наблюдается при применении фосфонатов ДИОМФ (рис. 3) и наибольшее – при использовании фосфорэфиров ТБФ (рис. 2). Такие отличия во влиянии кислотности на кинетику процесса, по-видимому, можно использовать в целях повышения селективности экстракции скандия в процессах очистки на перделах переработки технического оксида скандия в чистый.

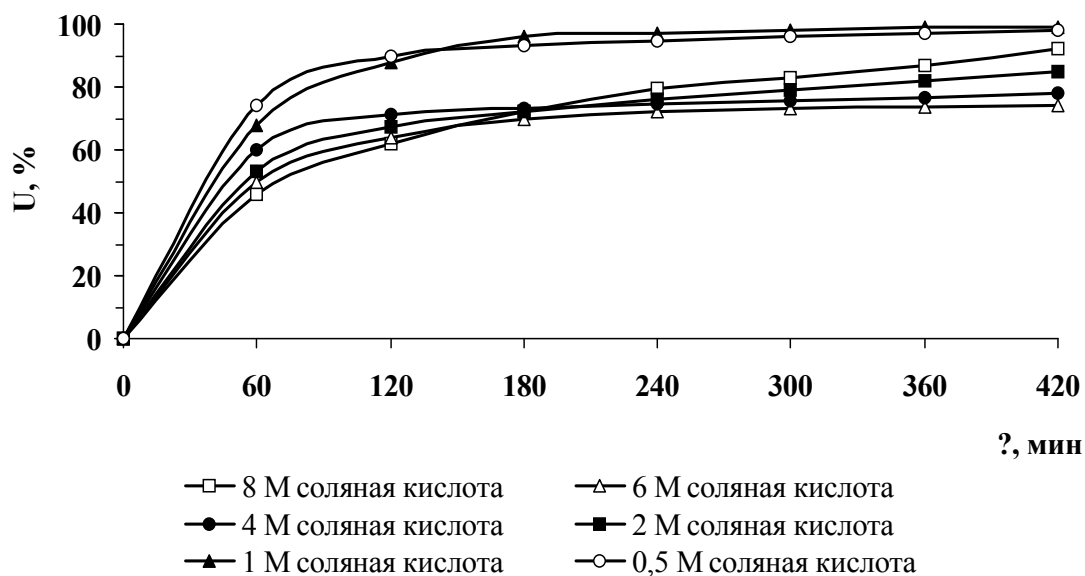


Рисунок 4 – Кинетика извлечения скандия из солянокислого раствора ТВЭКС-ФОР

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее высокая степень извлечения скандия из солянокислого раствора для всех экстрагентов наблюдается при 8 М-ой концентрации HCl . В течение 120 мин контактирования извлечение составляет 80...90 % от равновесного значения. Таким образом, кинетические показатели ТВЭКС при извлечении скандия из водных растворов вполне обеспечивают возможность технологического использования данных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Епсовская-Тршебятowska Б. Редкие элементы / Б. Епсовая-Тршебятowska, С. Копач, Т. Микульский. – М.: Мир, 1979. – 315 с.
2. Laurence G. Proceedings ISEC-74 / G. Laurence, M. T. Chaieb, D. Habsieger. – Lyon. 1974. – Vol. 3. – P. 2271.
3. Савельева В. И. Лабораторный практикум «Изучение массообменных свойств сорбентов и твердых экстрагентов» / В. И. Савельева, А. И. Чекмарев. – М.: Ротапринт МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978. – 228 с.
4. Розен А. М. Химия процессов экстракции / А. М. Розен, З. И. Николотова, А. А. Вашман. – М.: Наука, 1972. – С. 42-46.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов