

О.И. Коренева ⁽¹⁾, аспирант
 А.Б. Комаров ⁽²⁾, зам. директора

ЭКСТРАКЦИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ТВЕРДЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ*

Сообщение 2. Зависимость степени извлечения скандия
 от состава водного раствора

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ООО НПП «Лаборатория водной химии», г. Черкассы

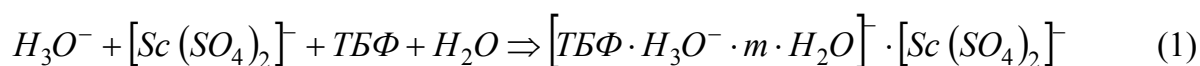
Вивчено вплив складу водної фази на витягання скандію твердими екстрагентами. Визначено величини рівноважного розподілу скандію під час екстракції з водних розчинів соляної кислоти різної концентрації, а також одержано ізотерми витягання скандію.

Изучено влияние состава водной фазы на извлечение скандия твердофазными экстрагентами. Определены величины равновесного распределения скандия при экстракции из водных растворов соляной кислоты различной концентрации, а также получены изотермы извлечения скандия.

Введение. Экстракционные методы широко применяются при получении скандия. Высокая селективность, большая производительность и возможность организации замкнутых технологических циклов определяют перспективность применения этих методов. Поэтому именно экстракция различными экстрагентами и их растворами оказалась наиболее подробно исследованной областью среди всех методов выделения и очистки скандия.

Литературный анализ. Наиболее подробно изучена экстракция скандия трибутилфосфатом (ТБФ) и его растворами в органических растворителях из азотнокислых растворов [1]. На основе анализа данных ИК-спектроскопии экстрактов и органических растворов нитрата скандия в ТБФ сделан вывод об экстракции скандия в виде трисольвата $Sc(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$. В более поздней работе [2] методом ИК-спектроскопии показано существование в экстрактах разнообразных комплексов: сольватов нитрата скандия с ТБФ, гидратно-сольватных форм, комплексов ТБФ с азотной кислотой. Авторами сделан вывод о том, что смещение полосы поглощения группы $P=O$ трибутилфосфата в ИК-спектрах при координации к иону скандия меньше аналогичного смещения для урана, тория, циркония, гафния и сравнимо со смещением полосы поглощения этой группы в сольвате ТБФ· HNO_3 . Поскольку величина этого смещения определяется энергией донорно-акцепторной связи, сделано предположение об усилении конкуренции при экстракции $Sc(3+)$ и HNO_3 трибутилфосфатом. Это, вероятно, является причиной более слабого экстрагирования скандия из азотнокислых растворов по сравнению с растворами других кислот.

Механизм экстракции скандия ТБФ из серноокислых растворов исследовали в работе [3]. Показано, что ИК-спектры полученных экстрактов идентичны спектрам растворов серной кислоты в трибутилфосфате. Сделан вывод об экстракции скандия из серноокислых растворов по гидратно-сольватному механизму в виде ионной пары:



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

При концентрации серной кислоты в водной фазе более 6М возможен другой механизм экстракции скандия с образованием сольвата, в состав которого входит молекула серной кислоты (гидратация не указана): $TBF \cdot H_2SO_4 \cdot H^+ \cdot [Sc(SO_4)_2]^-$. Об изменении механизма экстракции свидетельствует резкое изменение угла наклона кривой зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации серной кислоты, когда концентрация кислоты более 6 моль/л.

Согласно данным работы [3], экстракция скандия трибутилфосфатом из хлорнокислых растворов идет с образованием сольватов $Sc(ClO_4)_3 \cdot 3TBF$ и $Sc(ClO_4)_3 \cdot HClO_4 \cdot 4TBF$. По мнению авторов работы [4], из растворов хлорной кислоты экстракция протекает с образованием комплексов типа $[Sc(TBF)_n \cdot (H_2O)_{6-n}] \cdot (ClO_4)_3$, где n зависит от концентрации кислоты и может принимать значения 2; 3 и 4. Высокая экстрагируемость скандия из хлорнокислых растворов основана, вероятнее всего, на способности перхлорат-иона к комплексообразованию с акваионом скандия с образованием в водной фазе комплексов типа $\{[Sc(H_2O)_x](ClO_4)_n\}_{3-n}$.

Наиболее подробно изучена экстракция скандия трибутилфосфатом из солянокислых растворов, однако полученные данные довольно противоречивы. По данным одних авторов, скандий экстрагируется из солянокислых растворов в виде комплекса $ScCl_3 \cdot TBF$ [5], по данным других – в виде комплекса $ScCl_3 \cdot HCl \cdot 2TBF$ [3]. В работе [6] допускается возможность изменения количества молекул ТБФ, координированных к катиону скандия, от 1 до 3 в зависимости от условий экстракции.

В работе [4] рассмотрено изменение коэффициентов распределения скандия между ТБФ и растворами минеральных кислот в зависимости от состава водной фазы при равновесной концентрации скандия 1 г/л (пересчет на Sc_2O_3). При равновесной концентрации кислот в водной фазе до 6М коэффициенты распределения скандия уменьшаются в ряду $HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$. Из более концентрированных растворов кислот экстрагируемость скандия изменяется так: $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$, при этом наиболее высокие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции из хлорной и серной кислот. Аналогичные результаты получены и при экстракции скандия растворами ТБФ в о-ксилоле.

Экстракция скандия диалкилалкилфосфонатом (ДААФ) с общей формулой $(R-O)_2R(PO)$ предложена в работе [7]. Экстракционная способность фосфонатов увеличивается в ряду: $(RO)_3PO < (RO)_2RPO < (RO)R_2PO < R_3PO$, поэтому ДААФ является более сильным экстрагентом, чем ТБФ. Была исследована экстракция скандия из солянокислых и азотнокислых растворов. По данным ИК-спектроскопического исследования сделано предположение, что молекулы ДААФ связаны в экстрагируемом комплексе непосредственно с атомами скандия.

Хорошей экстракционной способностью по отношению к скандию обладают сульфоксиды. В работе [8] проведена серия исследований экстракции скандия нефтяными сульфоксидами. Показано, что извлечение скандия из солянокислых растворов выше, чем из растворов серной кислоты. Экстракционная способность нефтяных сульфоксидов примерно в десять раз выше, чем ТБФ, но извлечение происходит менее селективно.

Цель работы. Задачей работы является изучение влияния состава водной фазы на извлечение скандия твердофазными экстрагентами (ТВЭКС).

Методика эксперимента. Извлечение проводили из растворов соляной кислоты ТВЭКС-ТБФ, ТВЭКС-диизооктилметилфосфонатом (ТВЭКС-ДИОМФ) и ТВЭКС-фосфиноксидом разнорадикальным (ТВЭКС-ФОР). При определении зависимости извлечения скандия от кислотности водной фазы концентрация $Sc(3+)$ в исходных водных растворах была одинаковая и составляла 0,05 моль/л (2,25 г/л). Концентрация кислоты в водной фазе была 0,5; 1; 2; 4; 6 и 8М.

Массу навески ТВЭКС рассчитывали таким образом, чтобы она содержала 1 мл экстрагента. Отобранную навеску предварительно контактировали с 25 мл раствора кислоты такой же концентрации, что и в скандийсодержащем растворе, отделяли на фильтре и высушивали до воздушно-сухого состояния. Контактное с 10 мл скандийсодержащего раствора проводили в закрытом бюксе в условиях, обеспечивающих достижение равновесия: при непрерывном перемешивании в течение 24 ч на вибрационной мешалке. После расслоения в течение 2 ч водную фазу отделяли и заливали 25 мл скандийсодержащего раствора. Содержание скандия в органической фазе (мг скандия на мл 100 %-го экстрагента) определяли по изменению концентрации скандия в водной фазе. Для образцов ТВЭКС рассчитывали также величину равновесной емкости E (мг скандия на г исходной навески ТВЭКС). Коэффициент распределения скандия (D_{Sc}) определялся отношением концентрации скандия в органической фазе ($C_{орг}$) к концентрации скандия в водной фазе ($C_{водн}$). Результаты равновесного распределения в изученных экстракционных системах приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Равновесное извлечение скандия твердыми экстрагентами из солянокислых растворов

Экстрагент	C_{HCl} , М	$C_{исх}$, г/дм ³	$C_{кон}$, г/дм ³	E , г/кг	E/C_{HCl}	$lg(E/C)$	$C_{орг}$, г/дм	D_{Sc}	lgD_{Sc}
ТВЭКС- ТБФ	0,5	2,38	2,211	0,77	0,35	-0,46	1,93	0,88	-0,06
	1,0	2,43	2,309	0,62	0,27	-0,57	1,55	0,68	-0,17
	2,0	2,25	2,172	0,39	0,18	-0,74	0,97	0,45	-0,35
	4,0	2,25	2,127	0,62	0,29	-0,54	1,54	0,72	-0,14
	6,0	2,27	1,955	1,58	0,81	-0,09	3,95	2,02	0,31
	8,0	2,27	0,821	7,23	8,80	0,94	18,07	22,0	1,34
ТВЭКС- ДИОМФ	0,5	2,25	2,070	0,91	0,44	-0,35	1,89	0,92	-0,04
	1,0	2,26	2,063	0,99	0,48	-0,32	2,06	1,00	0,00
	2,0	2,24	2,002	1,19	0,59	-0,23	2,48	1,23	0,09
	4,0	2,24	1,438	4,01	2,79	0,45	8,35	5,81	0,76
	6,0	2,24	0,399	9,21	23,1	1,36	19,2	48,10	1,68
	8,0	2,24	0,045	10,9	244	2,39	22,9	508	2,71
ТВЭКС- ФОР	0,5	2,25	1,253	4,99	3,98	0,60	9,97	7,96	0,90
	1,0	2,23	1,186	5,22	4,40	0,64	10,44	8,80	0,94
	2,0	2,24	0,692	7,74	11,1	1,05	15,48	22,37	1,35
	4,0	2,23	0,377	9,37	24,8	1,39	18,73	48,68	1,69
	6,0	2,25	0,281	9,85	35,0	1,54	19,69	70,07	1,84
	8,0	2,25	0,270	9,90	36,7	1,56	19,80	73,33	1,86

Как видно из полученных результатов, значения D_{Sc} для различных экстрагентов возрастают в ряду ТБФ < ДИОМФ < ФОР, что согласуется с известными представлениями [9] о повышении экстракционной способности при переходе от фосфатов к

фосфиноксидам. В такой же последовательности уменьшается и влияние кислотности водной фазы на D_{Sc} . Действительно, для ТБФ величина D_{Sc} заметно повышается с увеличением концентрации кислоты в водной фазе, для ДИОМФ эта зависимость менее выражена, а в случае ФОР равновесное распределение скандия в наименьшей степени зависит от кислотности среды.

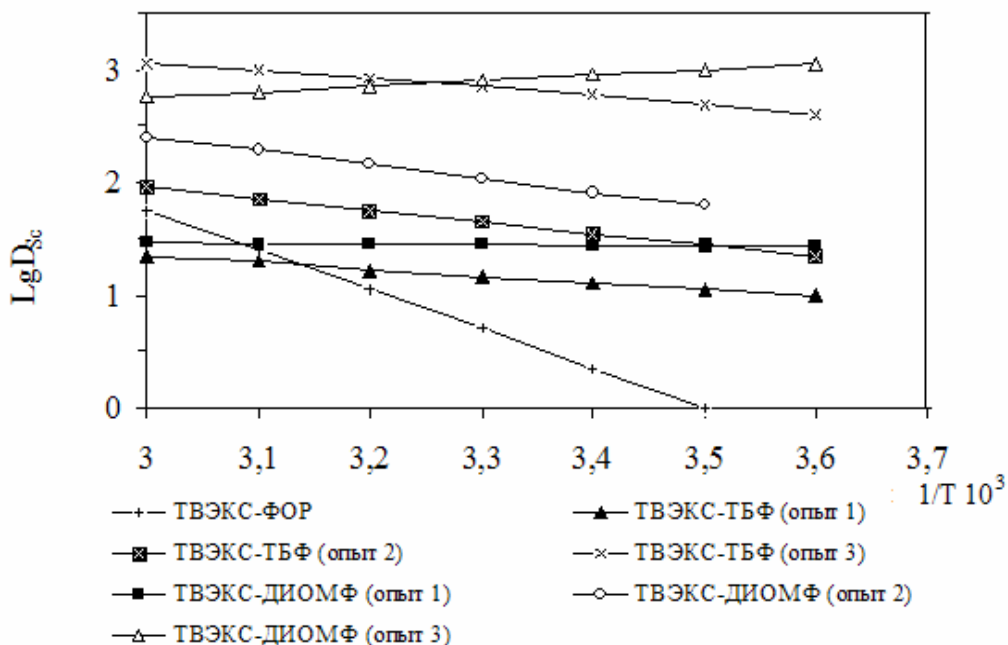


Рисунок 1 – Влияние температуры на извлечение скандия из 8М раствора соляной кислоты твердыми экстрагентами

Из рассмотрения представленных данных следует, что различия в экстрагирующей способности нейтральных фосфорорганических экстрагентов, введенных в матрицу ТВЭКС, весьма незначительны. Это существенно отличается от литературных данных, приведенных для жидких экстрагентов, и можно объяснить тем, что в рассматриваемых системах при высокой кислотности раствора, относительно невысокой концентрации целевого компонента и четко заданном при синтезе ТВЭКСов среднеэффективном радиусе пор, стерические факторы играют большую роль, нежели факторы химического равновесного массообмена.

Влияние температуры на экстракцию скандия. Зависимости равновесного распределения скандия между изучаемыми экстракционными материалами и солянокислыми растворами от температуры представлены на рис. 1. По тангенсу угла наклона зависимости $\lg D_{Sc}$ от $1/T$ были рассчитаны энтальпии экстракции скандия рассматриваемыми образцами ТВЭКС. Полученные результаты показывают, что при использовании солянокислых растворов коэффициенты распределения скандия убывают с уменьшением температуры, а реакции экстракции являются эндотермичными.

Выводы. Результаты исследований показывают, что для экстракционного извлечения скандия из солянокислых сред изменение экстрагируемости скандия в ряду нейтральных фосфорорганических соединений «фосфаты \Rightarrow фосфонаты \Rightarrow фосфинаты \Rightarrow фосфиноксиды» является несущественным. Следовательно, в дальнейших исследованиях целесообразно сосредоточить усилия на ТВЭКС-ТБФ ввиду его доступности и наименьшей стоимости. Исследования по влиянию температурного фактора показали положительное влияние повышения температуры на экстрагируемость скандия. Однако следует учитывать, что повышение температуры контакта вызывает увеличение скорости

гидролиза экстрагента в ряду «трибутилфосфат \Rightarrow дибутилфосфат \Rightarrow монобутилфосфат \Rightarrow ортофосфат» вплоть до потери работоспособности экстрагента. Необходима оптимизация температурных режимов по энтальпическим факторам и скорости гидролиза экстрагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин С. С.* Экстракция скандия трибутилфосфатом из растворов минеральных кислот и их смесей / С. С. Коровин, П. Г. Бережко, А. М. Резник // *Химия процессов экстракции.* – М.: Наука, 1972. – С. 172-177.
2. О механизме экстракции скандия трибутилфосфатом из солянокислых растворов / *А. П. Бобылев, В. П. Кривенко, А. Л. Каплан, Л. Н. Комиссарова* // *Координационная химия.* – 1979. – Т. 5. – Вып. 7. – С. 1003-1007.
3. *Самоделов А. П.* Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот / *А. П. Самоделов* // *Радиохимия.* – 1964. – № 6. – С. 568.
4. *Самоделов А. П.* Экстракция нитрата скандия трибутилфосфатом / *А. П. Самоделов* // *Журнал неорганической химии.* – 1965. – Т. 10. – Вып. 9. – С. 2180-2183.
5. Экстракция скандия и сопутствующих элементов из хлоридных растворов ТБФ / *П. Г. Бережко, Д. А. Гранат, С. С. Коровин, А. М. Резник* // *Журнал прикладной химии.* – 1973. – Т. 46. – № 4. – С. 757-760.
6. *Фаворская Л. В.* Химия процессов экстракции / *Л. В. Фаворская, В. А. Преснецова, Г. Н. Вайнбергер.* – М.: Наука, 1972. – С. 178-181.
7. *Навтанович М. Л.* Экстракция металлов диалкилалкилфосфонатами из водных растворов галоидоводородных кислот / *М. Л. Навтанович, А. С. Черняк, В. В. Шемет* // *Журнал неорганической химии.* – 1966. – Т. 11. – Вып. 1. – С. 184-190.
8. *Резник А. М.* Экстракция скандия трибутилфосфатом из растворов минеральных кислот / *А. М. Резник, С. А. Семенов, Л. Д. Юрченко* // *Журнал неорганической химии.* – 1979. – Т. 24. – Вып. 2. – С. 461-464.
9. *Розен А. М.* Химия процессов экстракции / *А. М. Розен, З. И. Николотова, А. А. Вашман.* – М.: Наука, 1972. – С. 41-61.

Стаття надійшла до редакції 19.11.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов