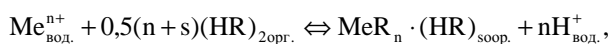


ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНА НА ЭКСТРАКЦИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИХ СМЕСЯМИ С АЛКИЛФОСФОРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Изучено извлечение редкоземельных элементов из сернокислых растворов смесью экстрагентов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и первичного амина. Обнаружен синергетический эффект при извлечении иттрия смесью состава Д2ЭГФК:АНП = 4:1. Коэффициенты разделения пар Ce/La в 1,7 раза, а Y/La в 10,5 раза выше, чем индивидуальной Д2ЭГФК. Синергетический эффект сохраняется в хлоридных растворах.

Экстракционный метод позволяет эффективно решать вопросы концентрирования, разделения и очистки металлов. Он широко используется в технологии редкоземельных элементов (РЗЭ), но экстракция преимущественно проводится из хлоридных и нитратных растворов. В ряде производств образуются значительные количества бедных сульфатных растворов, которые содержат РЗЭ и другие примеси. Трудности переработки таких растворов связаны с заметным комплексообразованием РЗЭ с сульфатионом. Известно, что в зависимости от состава среды РЗЭ образуют как катионные, так и анионные сульфатные комплексы [1].

Наиболее эффективными экстрагентами для РЗЭ являются алкилфосфорные кислоты и первичные амины. Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) извлекает РЗЭ в виде катионов Me^{3+} из слабокислых растворов [2]. Катионообменный механизм описывается уравнением в общем виде:



где n – заряд катиона, s – количество дополнительно сольватирующихся молекул кислоты, $(HR)_2$ – димеризованная молекула кислоты. Концентрационная константа равновесия реакции выразится следующим образом:

$$K_c = \frac{[MeR_n (HR)_s]_{орг.} \cdot [H^+]_{вод.}^n}{[Me^{n+}]_{вод.} \cdot [(HR)_2]_{орг.}^{0,5(n+s)}}. \quad (1)$$

Коэффициент распределения металла при одинаковых объемах органической и водной фаз выражается уравнением:

$$D = \frac{[MeR_n (HR)_s]_{орг.}}{[Me^{n+}]_{вод.}}. \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) в (1), получаем:

$$K_c = D \frac{[H^+]_{вод.}^n}{[(HR)_2]_{орг.}^{0,5(n+s)}}. \quad (3)$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$\lg K_c = \lg D + n \lg [H^+]_{вод.} - 0,5(n+s) \lg [(HR)_2]_{орг.} \quad (4)$$

$$\text{или } \lg D = \lg K_c + 0,5(n+s) \lg [(HR)_2]_{орг.} + n \text{pH}. \quad (5)$$

Если концентрация реагента будет намного больше концентрации металла, тогда изменениями концентрации реагента в процессе экстракции можно пренебречь и принять

$$0,5(n+s) \lg [(HR)_2]_{орг.} = K' = \text{const}.$$

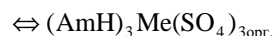
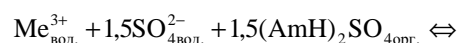
Тогда уравнение (5) будет иметь вид:

$$\lg D = K' + n \text{pH}. \quad (6)$$

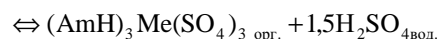
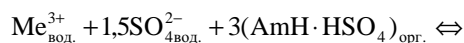
Таким образом, $\lg D$ является линейной функцией pH и не зависит от концентрации катионов металла. Тангенс угла наклона прямой равен заряду экстрагируемого катиона – (n^+) [2].

Главным отличием полиалкилфосфорной кислоты (ПАФНК) от Д2ЭГФК является наличие аминогруппы рядом с фосфорнокислой группой, что обуславливает образование прочных хелатных комплексов с поливалентными металлами и близость коэффициентов распределения иттрия и лантана. Кроме того, молекулы ПАФНК представляют собой полимерные цепи, включающие чередующиеся фосфонитрильные и алкильные группы. С одной стороны, это обеспечивает малую растворимость экстрагента в водной фазе. С другой стороны, это затрудняет присоединение нескольких химически активных групп к металлу, поэтому экстрагируются, как правило, низкозарядные комплексные ионы металлов.

Первичные амины экстрагируют РЗЭ в виде анионных комплексов. Уравнение экстракции в слабокислых растворах (при $\text{pH} > 1,1$) записывается следующим образом:



В сильнокислых растворах ($\text{pH} < 1,5$) в реакцию вступает гидросульфат амина:



В этом случае наблюдается слабая зависимость экстракции от pH и заметное улучшение извлечения РЗЭ при увеличении солевого фона.

Известно использование смесей экстрагентов, приводящее к резкому улучшению экстракции. В частности, в работах [3-4] показано повышение коэффициентов распределения цветных и редких металлов при экстракции смесями органических кислот и аминов по сравнению с экстракцией индивидуальными реагентами. Нами предложено использование смеси алкилфосфорных кислот с аминами [5], обнаружен синергетический эффект. В связи с этим интересно было исследовать влияние природы аминов на экстракцию РЗЭ кислыми фосфорсодержащими экстрагентами.

Экспериментальная часть

В работе использовали сернокислые растворы иттрия (III) и лантана (III), которые готовили из оксидов. Рассчитанную навеску каждого оксида переносили в стаканы емкостью 50 мл и растворяли в минимальном количестве концентрированной серной кислоты. Полученные сернокислые растворы упаривали на плитке до влажных солей, переносили в мерные колбы объемом 1 литр и доводили до метки дистиллированной водой.

В качестве экстрагентов использовали Д2ЭГФК и ПАФНК, первичные амины с длиной углеводородного радикала C_{12} - C_{13} (АНП-1) и C_{14} - C_{15} (АНП-2), третичные амины C_7 - C_9 (ТАА). Техническая Д2ЭГФК применяется на одном из действующих предприятий для разделения РЗЭ. Она представляет собой бесцветную вязкую жидкость, малорастворима в воде, хорошо растворима в органических растворителях. ПАФНК представляет собой смесь олигомерных продуктов линейного и циклического строения, причем структура ее элементарных звеньев находится в амид-имидном состоянии.

Первичные амины в виде хлоридных солей широко применяются в качестве катионных собирателей при флотации. Перед использованием реагенты обрабатывали 1 М раствором гидроксида натрия до удаления хлорид-ионов, переводили в сульфатную форму 1,8 М раствором серной кислоты и отмывали водой, при этом удалялись все водорастворимые примеси. Для уменьшения вязкости готовили 1 М растворы сульфата амина в очищенном керосине или изоктане. Для гомогенизации органической фазы

и снижения ассоциации сернокислых солей амина к полученному раствору добавляли 3% (по объему) октилового спирта.

В качестве третичного амина был выбран триалкиламин (ТАА) с длиной углеводородного радикала C_7 - C_9 , марки «технический». Он используется на одном из предприятий для экстракции рения. Основные характеристики амина: темно-коричневая вязкая жидкость, температура кипения 160-180⁰С. Его также растворяли в органическом растворителе и переводили в сульфатную форму.

Экстракцию проводили в делительных воронках при комнатной температуре (20-22⁰С) или в термостатированном аппарате – встряхивателе. После установления равновесия и расслаивания фазы разделяли, водную фазу фильтровали и определяли в ней равновесную величину pH на иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Отдельные РЗЭ или их сумму определяли в водной фазе фотометрическим методом с реагентом арсеназо I по методике [6]. Содержание РЗЭ в органической фазе определяли расчетным путем.

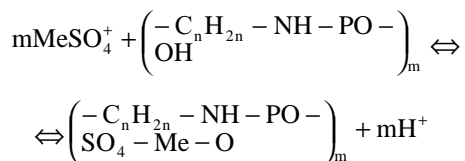
Результаты и их обсуждение

Индивидуальные реагенты Д2ЭГФК и АНП-2 обладают определенными достоинствами, однако не в полной мере удовлетворяют требованиям поставленной задачи: наиболее экономичному и полному извлечению и разделению РЗЭ из сульфатных растворов. Результаты исследований показали, что иттрий лучше экстрагируется смесями, в которых преобладает Д2ЭГФК. Степень извлечения и коэффициенты распределения повышаются при экстракции 0,1 М смесью состава Д2ЭГФК:АНП-2 = 4:1. Лантан изученными смесями реагентов извлекается, как правило, хуже, чем иттрий. Это связано с тем, что плотность заряда его и комплексообразующая способность меньше.

Исследования экстракции иттрия и лантана из сульфатных растворов ПАФНК и ее смесями с первичным амином показали, что ПАФНК экстрагирует иттрий и лантан достаточно хорошо, степень извлечения при соотношении [АНП-2]:[ПАФНК] = 0:10 составляет 79% и 85% соответственно. Зависимость экстракции ПАФНК и ее смесями с АНП-2 от pH приведена на рисунке 1.

Видно, что тангенс угла наклона этих зависимостей при pH 2-3 близок к 1, т. е. экстрагируется однозарядный катион $MeSO_4^+$ (см. урав-

нение б). На основании этих исследований реакцию с ПАФНК можно описать уравнением:



Добавление первичного амина приводит к увеличению степени извлечения и коэффициента распределения обоих элементов. При соотношении экстрагентов ПАФНК:АНП-2 = 1:1 наблюдаются синергетические эффекты как для иттрия, так и для лантана (рисунок 2).

При найденных оптимальных соотношениях в интервале рН изучено извлечение металлов и вычислены синергетические коэффициенты (S_k) (таблица 1).

Полученные результаты показывают, что числовые значения синергетического коэффициента зависят от природы экстракционного реагента. Самый высокий синергетический эффект обнаруживается для иттрия ($S_k=200$) при экстракции смесью ПАФНК:АНП = 1:1, и он довольно постоянен при рН от 1,6 до 2,4. При экстракции смесью ПАФНК:АНП = 4:1 синергетические коэффициенты значительно ниже, чем смесью Д2ЭГФК:АНП = 4:1. Синергетические коэффициенты для лантана при экстракции смесью состава ПАФНК:АНП = 1:1 значительно меньше (40-90), чем для иттрия. Расчет синергетических коэффициентов для иттрия при экстракции смесью Д2ЭГФК:АНП = 4:1 показывает, что синергетический эффект проявляется, но он не настолько высок, как для смеси ПАФНК:АНП = 1:1. При экстракции лантана смесями экстрагентов с участием Д2ЭГФК синергетического эффекта не наблюдается.

Из литературных данных известно [7], что третичные амины гораздо хуже экстрагируют РЗЭ из сульфатных растворов, чем первичные. Причиной слабого извлечения являются стерические препятствия. Три углеводородных радикала затрудняют образование донорно-акцепторной связи атома азота, образующиеся комплексы менее прочные по сравнению с комплексами первичных аминов.

Результаты исследования экстракции иттрия и лантана третичными аминами (таблица 2, рисунок 3) показали, что степень извлечения иттрия 0,1 М раствором ТАА при рН 2,2 составила 20%, а для лантана всего 8%. Добавление Д2ЭГФК приводит к улучшению экстракции. Степень извлечения увеличивается и достигает

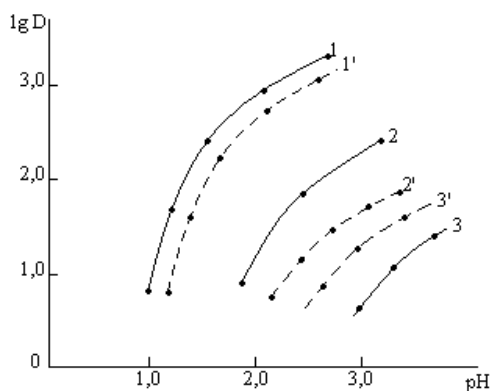


Рисунок 1. Экстракция редкоземельных элементов из сульфатных растворов. Редкоземельные элементы: 1, 2, 3 – иттрий, 1', 2', 3' – лантан, экстрагенты: 3, 3' – 0,1 М ПАФНК, изомолярные смеси в соотношении ПАФНК:АНП-2:1, 1' – 1:1, 2, 2' – 4:1.

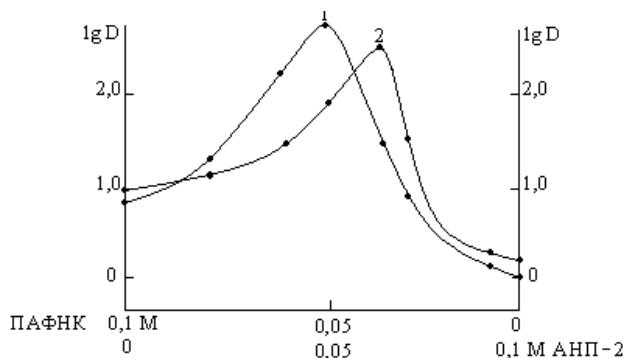


Рисунок 2. Экстракция редкоземельных элементов изомолярными смесями экстрагентов ПАФНК и АНП-2. 1 – иттрий, 2 – лантан.

Таблица 1. Расчет синергетических коэффициентов при экстракции 0,1 М смесями экстрагентов

рН	D	D	S_k	D	S_k
	Д2ЭГФК	Д2ЭГФК:АНП= 4:1		Д2ЭГФК:АНП = 1:1	
Иттрий					
2,00	7,68	54,36	7,08	1,26	0,164
1,70	5,51	25,05	4,54	1,18	0,214
1,40	3,55	7,88	2,22	1,07	0,301
1,20	1,94	3,45	1,78	1,00	0,515
ПАФНК					
Иттрий					
2,80	7,39	70,79	9,58	707,95	95,79
2,40	2,52	39,81	15,79	501,18	198,88
2,00	1,26	15,14	12,02	158,48	125,78
1,80	0,63	9,55	15,16	125,89	199,83
1,60	0,40	3,98	9,95	79,43	198,58
Лантан					
2,80	11,93	15,85	1,33	501,19	42,01
2,40	5,01	11,22	2,24	398,11	79,46
2,00	1,78	3,98	2,24	158,49	89,04
1,80	1,26	2,52	2,00	79,43	63,04

59% для иттрия и 25% для лантана при соотношении Д2ЭГФК:ТАА=1:1, но при любом другом составе смеси экстракция идет хуже, чем индивидуальной Д2ЭГФК. Синергетический эффект для смеси Д2ЭГФК:ТАА не наблюдается, т. е. экстракция в основном протекает за счет взаимодействия РЗЭ с Д2ЭГФК. Третичный амин, как более сильное основание, прочнее связывается с Д2ЭГФК и тем самым уменьшает ее экстракционную способность. Кроме того, три углеводородных радикала третичного амина затрудняют образование смешанного комплекса с Д2ЭГФК и металлом.

Установлено, что наиболее эффективна для разделения РЗЭ смесь состава Д2ЭГФК:АНП = 4:1. По экспериментальным данным были рассчитаны коэффициенты разделения пар «Ce/La», «Y/La» при pH 1,8-2,0 и концентрации сульфат-иона 1,2 моль/л, которые составили: для индивидуальной Д2ЭГФК $\alpha_{Ce/La} = 3,23$, $\alpha_{Y/La} = 3,78$, а для смеси состава Д2ЭГФК:АНП $\alpha_{Ce/La} = 5,59$, $\alpha_{Y/La} = 39,67$. Видно, что коэффициент разделения иттрия и лантана в 10,49 раза выше, чем индивидуальной Д2ЭГФК.

Коэффициенты разделения тяжелых и легких РЗЭ в сульфатной среде при низкой ионной силе растворов возрастают в 40 раз при экстракции смесями экстрагентов по сравнению с Д2ЭГФК. В солянокислой среде коэффициенты разделения увеличиваются в 20 раз. ПАФНК и ее смесь с АНП рекомендованы для коллективной экстракции РЗЭ.

Таблица 2. Экспериментальные данные по экстракции иттрия и лантана из сернокислых растворов смесями экстрагентов

[ТАА]:[Д2ЭГФК]	pH	$C_{\text{равн.}} \cdot 10^4$ моль/л	$C_{\text{орг.}} \cdot 10^4$ моль/л	D	R, %
Иттрий					
10 : 0	2,20	2,248	1,130	0,50	20,09
8 : 2	2,20	1,573	2,479	1,58	44,07
5 : 5	2,05	1,159	3,308	2,85	58,81
4 : 6	1,85	1,933	1,760	0,91	31,29
2 : 8	1,85	1,689	2,247	1,33	39,95
0 : 10	2,00	0,581	4,463	7,68	79,35
Лантан					
10 : 0	2,25	1,586	0,429	0,27	7,63
8 : 2	2,00	1,549	0,501	0,32	8,91
5 : 5	2,05	1,108	1,384	1,25	24,60
4 : 6	2,00	1,451	0,699	0,48	12,43
2 : 8	1,90	1,343	0,915	0,68	16,27
0 : 10	1,90	0,894	2,030	0,31	50,35

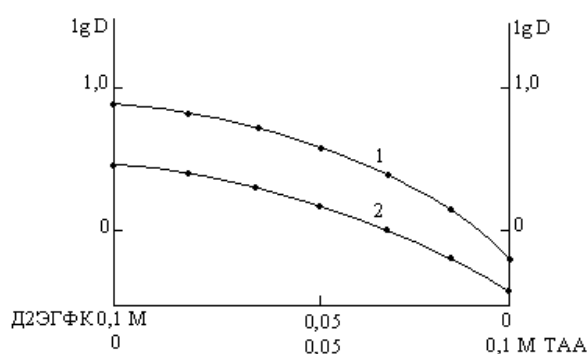


Рисунок 3. Экстракция редкоземельных элементов изомольярными смесями Д2ЭГФК и ТАА, 1 – иттрий, 2 – лантан.

Список использованной литературы:

- Шевчук А.И., Иванова Ж.М., Степанова Л.Н. Экстракция высокозарядных сульфатных ацидокомплексов лантана, иттрия и скандия // Журн. неорг. химии. – 1969. – № 10. – С. 2859-2862.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2 // Под ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
- Синегрибова О.А. Экстракция смесями экстрагентов. Химия и технология экстракции // Материалы II Всесоюзной школы по экстракции. – Красноярск, 1984. – С. 68-70.
- Чернова О.П., Курдюмов Г.М., Куликова А.В. и др. Экстракция скандия смесью Д2ЭГФК смесью экстрагентов из растворов сложного солевого состава. // 9 Всесоюзная конф-я по экстракции: Тезисы докл. (Адлер, 1991).- М., 1991. – С. 196.
- Сальникова Е.В., Стряпков А.В. Применение смешанных экстрагентов для комплексной переработки сульфатных растворов РЗЭ // Труды II межд. симп. «Проблемы комплексного использования руд». – Санкт-Петербург, 1996. – С. 240.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
- Шмидт В.С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1980. – 264 с.