

На правах рукописи



Егорова Наталья Сергеевна

**Экстракция солей редкоземельных элементов и
урана (VI)
бинарными экстрагентами
на основе производных фосфиновых кислот**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва – 2007

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
имени Н С Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук

Белова В В

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор

Синегрибова О А

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Шкинев В М

Ведущая организация

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени
М В Ломоносова

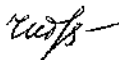
Защита состоится 4 октября 2007 г на заседании диссертационного совета
Д 212 204 09 при Российском химико-технологическом университете имени
Д И Менделеева по адресу 123514 г Москва, ул Героев Панфиловцев, д 20,
корп 1 в 14 часов в конференц-зале ИФХ факультета

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
имени Д И Менделеева

Автореферат разослан 4 сентября 2007 г

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212 204 09



Чибрикина Е И

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы В настоящее время одними из наиболее эффективных методов извлечения, разделения и очистки веществ являются экстракционные процессы, которые обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами разделения. При этом большое внимание уделяется изучению смесей экстрагентов. Особый интерес представляют смеси органических кислот и органических оснований, которые в определенных условиях образуют термодинамически устойчивые ионные пары, состоящие из органических катионов и органических анионов (бинарные экстрагенты) и распределяющиеся практически полностью в органическую фазу. В отличие от ранее известных экстракционных процессов, таких как катионообменная или анионообменная экстракция и экстракция нейтральными экстрагентами, при бинарной экстракции в органической фазе образуются два экстрагируемых соединения - соль (или гидроксид) и органическая кислота (или ее соль), распределение которых зависит друг от друга. Процессы реэкстракции в этих системах существенно облегчаются благодаря образованию устойчивых в гетерогенной системе ионных пар, состоящих из органического катиона и аниона. По сравнению с исходными ионообменными системами существенно сокращается или исключается полностью расход щелочей, минеральных кислот или комплексообразователей.

Поскольку число бинарных экстрагентов определяется числом сочетаний известных катионообменных и анионообменных экстрагентов, то количество бинарных экстрагентов велико и до настоящего времени системы с бинарными экстрагентами с разнообразными свойствами изучены недостаточно. Исследование новых бинарных экстрагентов на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот, не изученных ранее в составе бинарных экстрагентов, а также основных закономерностей и особенностей межфазного распределения, возможностей использования этих систем для процессов разделения в данной работе представляет собой актуальную задачу.

Целью настоящей работы являлось исследование экстракционных свойств новых бинарных экстрагентов на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот.

В качестве катионов в составе бинарных экстрагентов были использованы катионы четвертичного аммония, которые ранее широко изучались в составе других бинарных экстрагентов. Такие системы более просты для описания по сравнению с системами на основе солей аминов, в которых возможна непосредственная координация молекул амина к катионам металла. В качестве объекта исследования выбраны

редкоземельные элементы (РЗЭ) и уран, поскольку для их извлечения и разделения широко применяются диалкилфосфорные кислоты. Вместе с тем, диалкилфосфиновые кислоты при исследовании показали свою эффективность для извлечения и разделения этих металлов [1]

- Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи
- ✓ синтезировать новые бинарные экстрагенты на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот и солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО),
 - ✓ исследовать бинарную экстракцию минеральных кислот новыми бинарными экстрагентами,
 - ✓ исследовать основные закономерности межфазного распределения солей РЗЭ и урана в системах с бинарными экстрагентами,
 - ✓ получить количественные характеристики процессов распределения в системах с бинарными экстрагентами,
 - ✓ изучить принципиальные возможности практического применения исследованных экстракционных систем для извлечения и разделения РЗЭ, а также РЗЭ и урана

Научная новизна работы Синтезированы новые бинарные экстрагенты ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинат, ди(2,4,4-триметилпентил)моноиофосфинат и ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинат метилтриоктиламмония. Рассчитаны константы образования диалкилфосфината метилтриоктиламмония из различных сред. Установлено, что при исходном соотношении соли ЧАО и органической кислоты, равном 1:1, в органической фазе выход бинарного экстрагента в хлоридных растворах значительно больше по сравнению с нитратными растворами.

Исследована экстракция минеральных кислот, а также различных солей РЗЭ и нитрата урана (VI) новыми бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот и метилтриоктиламмония, а также для сравнения исходными катионообменным и анионообменным экстрагентами.

Установлен состав экстрагируемых соединений, рассчитаны константы бинарной экстракции некоторых РЗЭ из водных растворов и из растворов с добавлением высаливателя. Установлено, что экстрагируемость металлов уменьшается в ряду $Yb > Nd > Ce > La$, что соответствует данным по экстракции металлов исходной диалкилфосфиновой кислотой.

Проведен расчет констант бинарной экстракции солей лантана с использованием констант катионообменной экстракции и бинарной экстракции минеральных кислот. На примере экстракции хлорида и бромида лантана показано качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей.

Практическая ценность работы Исследована экстракция РЗЭ и урана растворами новых бинарных экстрагентов Установлены факторы, влияющие на коэффициенты распределения солей РЗЭ и урана Показано, что в изученных системах достигаются высокие коэффициенты разделения ряда пар РЗЭ

Исследована реэкстракция урана и РЗЭ из органических фаз Установлено, что для урана более эффективными реэкстрагентами являются 0.5М растворы серной и азотной кислот Реэкстракция РЗЭ из органических экстрактов протекает с использованием слабых растворов минеральных кислот

Исследована возможность разделения РЗЭ и урана (VI), РЗЭ и железа (III) на аппарате «жидкие псевдомембраны» с применением новых бинарных экстрагентов на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот*

На защиту выносятся следующие положения

- результаты экспериментальных исследований закономерностей межфазного распределения минеральных кислот в системах с бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот,
- результаты экспериментальных исследований закономерностей межфазного распределения различных солей РЗЭ и нитрата урана (VI) в системах с бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот в сравнении с системами с исходными катионообменными и анионообменными экстрагентами,
- количественное описание бинарной экстракции лантана из хлоридных и бромидных растворов ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом метилтриоктиламмония,
- результаты экспериментальных исследований возможности применения диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония для разделения урана и тория в присутствии РЗЭ из нитратных растворов,
- результаты экспериментальных исследований по применению бинарных экстрагентов на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот и аппарата «жидкие псевдомембраны» для извлечения и разделения исследуемых элементов из водных и кислых растворов

Апробация работы Результаты работы были доложены на XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004г), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Туапсе, 2005г), III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005г), III Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007г)

Публикации По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 5 статей и 7 тезисов докладов

Объем и структура диссертационной работы Работа состоит из введения, обзора литературы, 3 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 55 рисунков, 31 таблицу Список используемой литературы включает 193 наименования

* Часть работы выполнена в сотрудничестве с Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом (Техническим университетом) на кафедре технологии редких и рассеянных элементов

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В обзоре литературы рассмотрены общие закономерности экстракционных процессов, дано краткое описание и анализ работ по экстракции РЗЭ и урана экстрагентами различных классов. Рассмотрены основные закономерности процесса бинарной экстракции солей и минеральных кислот, отличительные особенности и преимущества использования бинарных экстрагентов.

Экспериментальная часть

Глава 2. Исходные вещества и методики экспериментов

Методики экспериментов и анализов Приведены методики приготовления растворов, синтеза бинарных экстрагентов, указаны реагенты, использовавшиеся в работе. В качестве растворителя при проведении экстракционных исследований использовался толуол, для проведения исследований на лабораторных установках - гексан с добавлением гексанола (10%) для улучшения расслаивания водной и органической фаз.

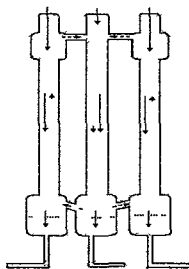
Содержание металлов в водных растворах определялось фотометрическим, комплексонометрическим методами, а также методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Концентрации металлов в органических фазах определялись по разнице между исходными концентрациями и концентрациями металлов в водных фазах, либо проводилась количественная реэкстракция металлов растворами минеральных кислот с дальнейшим определением содержания металлов в водных фазах. Концентрации анионов минеральных кислот определялись методом потенциометрического титрования, а также с помощью селективных электродов.

Экстракционные равновесия изучались в пробирках и делительных воронках с шлифованными крышками при температуре 20°C. Часть прикладных исследований была проведена на экстракционной установке «жидкие псевдомембраны» (ЖПМ) [2].

Синтез бинарных экстрагентов В разделе представлены условия получения новых бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и солей ЧАО следующего состава: ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинат, ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинат, ди(2,4,4-триметилпентил)монотиофосфинат, метилтриоктил-аммония. Бинарные экстрагенты были получены в чистом виде путем отгонки толуола из образцов в течение 10ч на воздухе с подогревом (~40°C). Представлены результаты физико-химических исследований, в частности ИК-спектры исходных

органических кислот и бинарных экстрагентов на их основе, термограммы бинарных экстрагентов. Константы образования бинарных экстрагентов приведены в табл 1

Описание аппарата «жидкие псевдомембраны» Трехкамерный экстрактор представляет собой устройство для разделения веществ методом жидких псевдомембран [3] и относится к классу аппаратов с естественной циркуляцией сплошной мембранной фазы. Экстрактор состоит из камер экстракции, реэкстракции и расположенной между ними камеры промывки (Рис 1). Экстрактор заполняется экстрагентом, который служит легкой сплошной мембранной фазой, через которую в



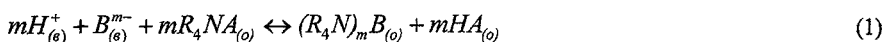
соответствующих камерах пропускаются в виде потока капель водные фазы исходного раствора (фазы рафината), промывной жидкости и реэкстрагента

Рис 1 Схема трехкамерной установки для экстракции

Благодаря разности плотностей образующихся в камерах эмульсий возникает циркуляция экстрагента между камерами и осуществляется перенос вещества из фазы рафината в фазу реэкстрагента

Глава 3 Экстракционные равновесия редкоземельных элементов и урана в системах с бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновой кислоты

Бинарная экстракция минеральных кислот Процессы бинарной экстракции на примере кислот H_mB записываются уравнением [4]



с эффективной константой процессов
$$\bar{K}_{H_mB} = \frac{C_{(R_4N)_mB_{(o)}} \cdot C_{HA_{(o)}}^m}{C_{R_4NA_{(o)}}^m \cdot \alpha_{H_{(e)}^+}^m \cdot C_{B_{(e)}^{m-}} \cdot \gamma_{B_{(e)}^{m-}}} \quad (2)$$

В условиях стехиометрии протонов и анионов минеральной кислоты в водной и органической фазах при постоянстве коэффициентов активности компонентов в органической фазе изотерма распределения кислоты согласно уравнению (2) описывается уравнением [4]

$$C_{H_mB_{(o)}} = \bar{K}_{H_mB}^{1/(m+1)} \cdot C_{R_4NA_{(o)}}^{m/(m+1)} \cdot C_{H_mB_{(e)}} \cdot \gamma_{\pm} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что изотерма бинарной экстракции минеральных кислот при постоянной равновесной концентрации бинарного экстрагента имеет прямолинейный характер независимо от основности экстрагируемых кислот

Для примера на рис 2 представлены экспериментальные данные по распределению бромистоводородной кислоты в системе с диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония. Полученные изотермы экстракции HCl, HBr и HNO₃ диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония в начальной области имеют прямолинейный характер с тангенсами углов наклона, близкими к 1, что соответствует закономерностям бинарной экстракции минеральных кислот:

Рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции исследованных

минеральных кислот (согласно уравнению (2)) и константы образования диалкилфосфината метилтриоктиламмония (обратное значение константы бинарной экстракции минеральной кислоты) (табл 1)

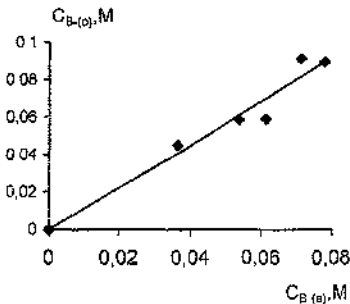


Рис 2 Изотерма экстракции бромистоводородной кислоты 0.1M раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле

Таблица 1

Константы бинарной экстракции минеральных кислот (\bar{K}_{HBr}) и образования бинарного экстрагента в различных средах ($\bar{K}_{R,NA}$) ($P=0.95$)

Кислота	\bar{K}_{HBr}	$\bar{K}_{R,NA}$
HNO ₃ (n=9)	$(3.85 \pm 0.00) \cdot 10^6$	$(2.94 \pm 0.91) \cdot 10^{-7}$
HBr (n=5)	$(1.87 \pm 0.0014) \cdot 10^2$	$(5.86 \pm 1.11) \cdot 10^{-3}$
HCl (n=6)	$(1.40 \pm 0.0029) \cdot 10^2$	$(8.60 \pm 2.63) \cdot 10^{-3}$

Экстрагируемость кислот в системе с диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония уменьшается в ряду HNO₃ >> HBr > HCl, который качественно соответствует анионообменному ряду для исходных систем с солями ЧАО, а также в системах с бинарными экстрагентами различного состава [4, 5]

При отсутствии стехиометрии протонов и анионов минеральной кислоты в водной и в органической фазах уравнения для коэффициентов распределения аниона и

протона различаются между собой Из уравнения (2) находим выражение для коэффициента распределения аниона [4]

$$\lg D_B = \lg \bar{K}_{H_m B} + m \lg C_{R_4NA(o)} - m \lg C_{HA(o)} - m pH \quad (4)$$

Согласно уравнению (4) в условиях постоянства концентрации бинарного экстрагента и органической кислоты логарифмическая зависимость коэффициентов распределения аниона $\lg D_B$ от значений pH должна быть прямолинейна с тангенсом угла наклона, равным $-m$, то есть соответствующим основности экстрагируемой минеральной кислоты (Рис 3), в то время как для систем с исходными минеральными солями ЧАО коэффициенты распределения анионов от величины pH практически не зависят При этом появляется возможность эффективной реэкстракции анионов из растворов бинарных экстрагентов при

повышении значений pH водной фазы

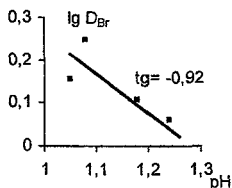


Рис 3 Зависимость логарифмов коэффициентов распределения бромид – ионов от значений pH водной фазы при экстракции 0 01M раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле

Проведено сравнение экстракционных свойств диалкилфосфинатов метилтриоктил-

аммония по отношению к минеральным кислотам с данными для бинарных экстрагентов других составов, полученных ранее На примере бинарной экстракции НВг показано, что зависимость $\lg D_{Br}$ от значений pH водной фазы лежит в более кислой области по сравнению, например, с фенолятами и карбоксилатами ЧАО, что позволяет проводить реэкстракцию анионов водой

Бинарная экстракция хлоридов и бромидов РЗЭ В разделе представлены данные по экстракции РЗЭ из хлоридных и бромидных растворов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот и метилтриоктиламмония в зависимости от продолжительности экстракции, составов водной и органической фаз Проведено сравнение полученных данных с таковыми для систем с исходными органическими кислотами

Изотермы экстракции некоторых хлоридов РЗЭ и бромида лантана в системе с ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом метилтриоктиламмония были получены при распределении солей металлов из индивидуальных водных растворов с добавлением в систему высаливателя (Рис 4 а, 5) и из водных растворов смеси хлоридов (Рис 4 б)

Данные, представленные на рис 4 (а) и 5, показывают, что при насыщении отношение концентрации металлов в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента близко к 1/3, что свидетельствует об образовании экстрагируемых соединений состава LnA_3 и согласуется с литературными данными по экстракции РЗЭ диалкилфосфатами ЧАО [6]

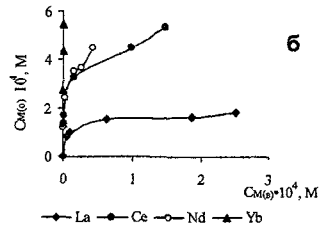
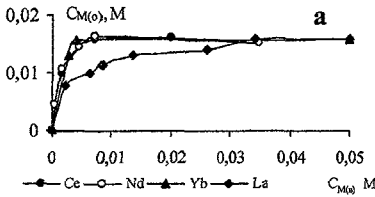


Рис 4 Изотермы экстракции хлоридов РЗЭ из индивидуальных (а) растворов (2M NaCl) и при их совместном присутствии без высаливателя (б) растворами диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле, $C_{БЭ}$, моль/л 0 05 (а), 0 01 (б)

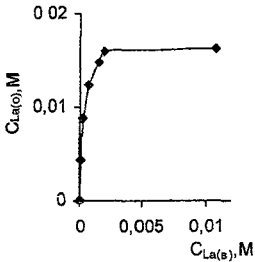
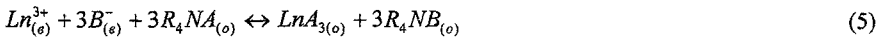


Рис 5 Изотерма экстракции бромида лантана 0 05M раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле, $C_{НаВ} = 2$ моль/л

Распределение лантаноидов в системе с бинарным экстрагентом в общем виде без учета возможных взаимодействий компонентов в органической фазе описывается уравнением



где B^- - анион минеральной кислоты

Выражение для эффективной константы экстракции имеет вид

$$\bar{K}_{LnB_3} = \frac{C_{Ln(o)} C_{R_4NB(o)}^3}{C_{Ln(e)} C_{B(e)}^3 C_{R_4NA(o)}^3 \gamma_{\pm(e)}^4} \quad (6)$$

Согласно уравнению (6) были рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции исследованных солей РЗЭ, значения которых представлены в табл 2

Таблица 2

Константы бинарной экстракции хлоридов РЗЭ и бромида лантана (P=0,95, n=7)

Соль	LaCl ₃	CeCl ₃	NdCl ₃	YbCl ₃	LaBr ₃
К _{БЭ}	3,2 · 10 ⁻³ ± 0,11	3,4 · 10 ⁻¹ ± 0,09	3,6 · 10 ⁻¹ ± 0,13	4,46 ± 0,21	2,3 · 10 ⁻¹ ± 0,14

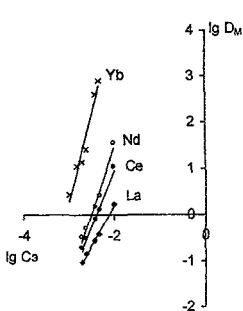
Константа бинарной экстракции металлов выражается через константы более простых процессов с помощью уравнения [4]

$$K_{M_m B_n} = \frac{K_{HA}^{mn} K_{M-H}^m K_{B-OH}^n}{K_{\alpha}^{mn} K_{A-OH}^{mn}} \quad (7)$$

где K_{HA} и K_{α} – константы распределения и диссоциации органической кислоты, K_{M-H} – константа обмена металл – водород, K_{B-OH} и K_{A-OH} – константы обмена анионов минеральной и органической кислот с гидроксид-ионом в системах с исходными анионообменными экстрагентами. При использовании одного и того же экстрагента константа $K_{M_m B_n}$, а, следовательно, и порядок извлечения солей с одноименными анионами определяется величиной констант обмена K_{M-H} .

Действительно, как видно из данных табл. 2, экстрагируемость хлоридов РЗЭ увеличивается в ряду $La < Ce < Nd < Yb$, что соответствует катионообменному ряду для исходной системы с диалкилфосфиновой кислотой [7]. Преимущественная экстракция более тяжелых лантаноидов, установленная по данным изотерм экстракции (Рис. 4), подтверждается результатами экстракции металлов в зависимости от концентрации бинарного экстрагента (Рис. 6).

С другой стороны, при экстракции солей одного и того же металла с различными анионами экстрагируемость определяется значениями K_{B-OH} . На рис. 4 (а) и 5 приведены изотермы экстракции солей лантана, которые показывают



существенное увеличение коэффициентов распределения лантана при переходе от хлорид-ионов к бромид-ионам, что соответствует анионообменному экстракционному ряду для солей ЧАО [5, 8].

Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения хлоридов РЗЭ от концентрации диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле.

Полученные результаты показывают эффективность процесса бинарной экстракции солей как для разделения катионов, так и анионов. Если в водном растворе присутствует набор катионов металлов и анионов минеральных кислот, то возможно последовательное извлечение солей в соответствии с произведением констант $K_{M-H}^m \cdot K_{B-OH}^n$ [4]. При этом эффективность разделения катионов или анионов существенно увеличится вследствие одновременного влияния различий в устойчивости экстрагируемых солей MA_n и $(R_4N)_mB$.

Как видно из уравнения (6), значения коэффициентов распределения металлов при бинарной экстракции солей зависят от концентрации анионов В. В этом проявляется одно из основных отличий бинарной экстракции от катионо- и анионообменных процессов. В связи с этим было изучено влияние высаливателя на экстракцию хлорида лантана бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот (рис 7).

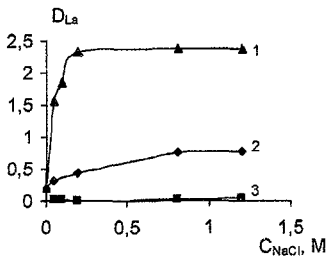


Рис 7 Зависимость экстракции хлорида лантана диалкилфосфинатом (1), диалкилмонофосфинатом (2), диалкилдитиофосфинатом (3) метилтриоктиламония от концентрации $NaCl$, $C_{BЭ(исх)} = 0,05$ моль/л, $C_{LaCl_3(исх)} = 0,02$ моль/л

При исследовании влияния состава бинарных экстрагентов установлено, что экстракционная способность бинарных

экстрагентов по отношению к хлориду лантана уменьшается в ряду диалкилфосфинат > диалкилмонофосфинат >> диалкилдитиофосфинат метилтриоктиламония

Рассчитаны коэффициенты разделения лантаноидов при концентрации экстрагента 0,01 и 0,001 моль/л. Для $YbCl_3$ наблюдаются более высокие коэффициенты разделения с другими РЗЭ в соответствии с его положением в ряду лантаноидов.

Проведен расчет констант экстракции хлорида и бромиды лантана диалкилфосфинатом метилтриоктиламония через физико-химические константы исходных систем с индивидуальными ионообменными экстрагентами с учетом того, что эффективная константа бинарной экстракции \bar{K}_{LaB} может быть выражена через константы \bar{K}_{HB} и \bar{K}_{La-H} следующими уравнениями

$$\bar{K}_{LaBr_3} = \bar{K}_{HB}^3 \bar{K}_{La-H} \quad (8) \quad \lg \bar{K}_{LaBr_3} = 3 \lg \bar{K}_{HB} + \lg \bar{K}_{La-H} \quad (9)$$

Значения эффективных констант катионообменной экстракции лантана рассчитаны с использованием полученных данных по экстракции хлорида и бромиды лантана диалкилфосфиновой кислотой из водных растворов при pH~4,0 (уксусно-ацетатный буфер). Согласно уравнению (10) значения логарифмов констант составили $-8,25 \pm 0,64$ и $-8,96 \pm 0,49$ ($P=0,95$, $n=8$) для бромиды и хлорида лантана соответственно

$$\bar{K}_{La-H} = \frac{C_{LaA(o)} \alpha_{H^+(e)}^3}{C_{La^{3+}(e)} C_{HA(o)}^3 \gamma_{\pm}^3(e)} \quad (10)$$

Для расчета \bar{K}_{LaB_3} использовались также константы бинарной экстракции соответствующих минеральных кислот (табл. 1). Экспериментальные и расчетные значения констант бинарной экстракции солей лантана, полученные с использованием уравнений (6) и (9) соответственно, приведены в табл. 3.

Таблица 3
Экспериментальные и расчетные значения констант бинарной экстракции солей лантана

Соль лантана	$\lg \bar{K}_{LaB_3}$, эксперимент (уравнение 6)	$\lg \bar{K}_{LaB_3}$, расчет (уравнение 9)
LaBr ₃	$-1,47 \pm 0,34$	$-1,54$
LaCl ₃	$-2,80 \pm 0,51$	$-2,67$

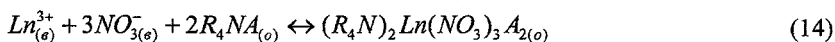
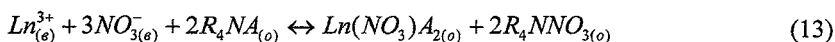
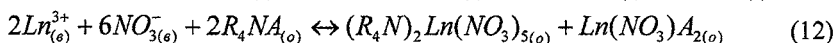
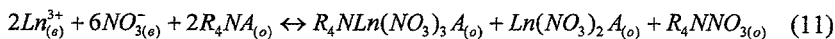
Таким образом, константы \bar{K}_{LaB_3} , рассчитанные с использованием физико-химических констант исходных систем, удовлетворительно описывают бинарную экстракцию хлорида и бромиды лантана.

Одним из существенных преимуществ систем с бинарными экстрагентами является упрощение процесса экстракции металлов из органической фазы за счет образования термодинамически устойчивой ионной пары – бинарного экстрагента [3]. В связи с этим была исследована экстракция лантана в системе с диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония слабыми растворами серной кислоты при равном соотношении водной и органической фаз. Установлено, что за 1 контакт экстрагируется около 80% от исходной концентрации металла в органической фазе ($C_{La(o)max} = 0,0142$ моль/л).

Бинарная экстракция нитратов РЗЭ. Получены изотермы экстракции РЗЭ из водных растворов их солей и из 2М растворов NaNO₃ при совместном присутствии солей металлов (Рис. 8). Анализ изотерм экстракции нитратов La и Yb (Рис. 8, б) показывает, что они имеют два характерных плато при отношениях концентрации

металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равных 1 2 и 1 1 Сложный характер полученных изотерм экстракции указывает на отличие систем с нитратами РЗЭ от систем с хлоридами и бромиды Очевидно, при бинарной экстракции нитратов РЗЭ в органической фазе образуется не только фосфинаты металлов, но и ионные пары, содержащие комплексные металлосодержащие анионы

Бинарная экстракция РЗЭ из нитратных растворов с учетом образования в органической фазе нескольких экстрагируемых соединений может быть описана уравнениями



В соответствии с уравнениями (11), (12) соотношение $C_{Me(o)} / C_{БЭ(орг)}$ составляет 1 1, для процессов (13), (14) это соотношение равно 1 2 Следует отметить, что экстрагируемые соединения различного состава находятся в равновесии независимо от состава системы В частности, нельзя исключить также образование в органической фазе фосфинатов РЗЭ

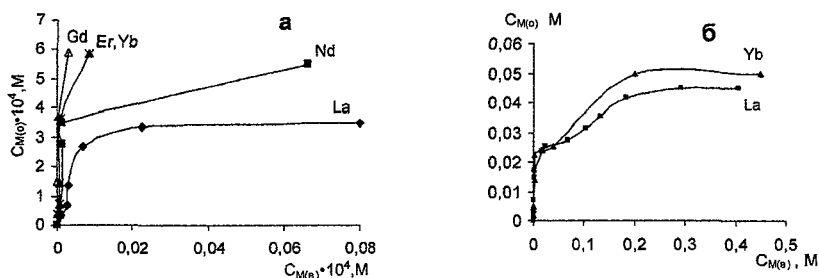


Рис 8 Изотермы экстракции нитратов РЗЭ при их совместном присутствии (а) (начальный участок изотерм) и из индивидуальных водных растворов (б) растворами диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле, $C_{БЭ}$, моль/л 0 016 (а), 0 05 (б)

Наличие различных экстрагируемых форм и их соотношение в органической фазе определяются их термодинамической устойчивостью Поскольку число возможных комплексов велико, то оценить их состав по данным распределения без независимых исследований практически невозможно Тем не менее, анализ уравнений (11)–(14) показывает, что увеличение концентрации анионов NO_3^- в водной фазе

приводит к росту коэффициентов распределения лантаноидов независимо от состава экстрагируемой формы

Для подтверждения влияния высаливателя на межфазное распределение было изучено влияние концентрации NaNO_3 на распределение $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в системах с бинарными экстрагентами в сравнении с нитратом метилтриоктиламмония и диалкилфосфиновой кислотой (Рис 9) Как видно из рис 9, экстракция лантана повышается при увеличении концентрации нитрат-иона во всех изученных экстракционных системах

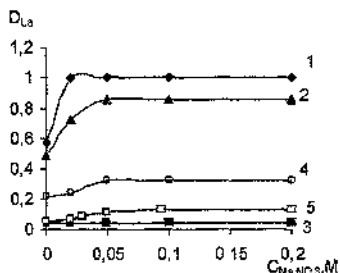


Рис 9 Зависимость экстракции нитрата лантана от концентрации NaNO_3 в системе с диалкилфосфинатом (1), диалкилмонотиофосфинатом (2), диалкилдитиофосфинатом (3), нитратом (4) метилтриоктиламмония и диалкилфосфиновой кислотой ($\text{pH} \sim 4,0$) (5) в толуоле

Экстракционная способность бинарных экстрагентов (рис 9, кривые 1-3) уменьшается в ряду диалкилфосфинат >

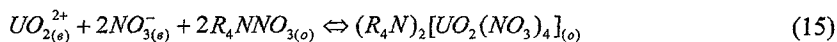
диалкилмонотиофосфинат > диалкилдитиофосфинат ЧАО При экстракции бинарными экстрагентами на основе изученных кислородсодержащих кислот (рис 9, кривые 1, 2) наблюдается синергетический эффект, и коэффициенты распределения лантана значительно выше значений D_{La} , полученных при экстракции диалкилфосфиновой кислотой и нитратом ЧАО (рис 9, кривые 4, 5) Это позволяет предположить, что при экстракции бинарными экстрагентами образуются также экстрагируемые соединения смешанного состава, в которые входят как анионы органической кислоты, так и катионы R_4N^+ или происходит извлечение лантана, как в виде катионов, так и в виде металлосодержащих анионов (уравнения (11) и (14))

Рассчитаны коэффициенты разделения изучаемых лантаноидов при концентрации экстрагента 0,005 и 0,001 моль/л Наиболее высокие коэффициенты разделения наблюдаются для $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и солей других РЗЭ в соответствии с положением Yb в ряду лантаноидов, как и в случае хлорида иттербия

Исследована реэкстракция нитратов РЗЭ. Показано, что при использовании 0,05M раствора серной кислоты ($C_{\text{La(о)исх}}=0,017$ моль/л) достигается эффективная реэкстракция (~85%) лантана за один контакт.

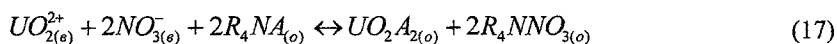
Бинарная экстракция нитрата уранила. С целью сравнения распределения нитрата уранила в системах с бинарным экстрагентом и исходными ионообменными экстрагентами в одинаковых условиях была изучена экстракция $UO_2(NO_3)_2$ из водных растворов без высаливателя растворами нитрата, диалкилфосфината метилтриоктиламмония и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в толуоле.

Экспериментально было установлено, что в условиях насыщения при экстракции урана 0,01M раствором нитрата метилтриоктиламмония отношение $C_{U(о)} C_{BЭ(исх)}=1,2$. Экстракцию нитрата уранила нитратом ЧАО можно представить уравнением



с эффективной константой экстракции
$$\bar{K}_{15} = \frac{C_{(R_4N)_2[UO_2(NO_3)_4]_{(o)}}}{C_{UO_2^{2+}(e)} C_{NO_3^{-}(e)}^2 \gamma_{\pm}^3 C_{R_4NNO_3(o)}^2} \quad (16)$$

При экстракции нитрата уранила бинарным экстрагентом из водных растворов без высаливателя было показано, что при насыщении органической фазы $C_{U(о)} C_{BЭ}=1,2$, поэтому бинарная экстракция соли $UO_2(NO_3)_2$ из нейтральных водных растворов может быть представлена уравнениями



$$\bar{K}_{17} = \frac{D_U C_{R_4NNO_3(o)}^2}{C_{NO_3^{-}(e)}^2 C_{R_4NA(o)}^2 \gamma_{\mp}^3} \quad (18)$$

Процесс катионообменной экстракции урана в общем виде без учета димеризации диалкилфосфиновой кислоты в органической фазе согласно полученным экспериментальным данным можно представить в виде уравнения (19) с эффективной константой экстракции (20)



$$\bar{K}_{19} = \frac{C_{UO_2A_2(o)} \alpha_{H_{(e)}^{+}}^2}{C_{UO_2^{2+}(e)} C_{HA_{(o)}}^2 \gamma_{UO_2^{2+}(e)}} \quad (20)$$

Рассчитаны эффективные константы экстракции нитрата уранила нитратом ($\lg \bar{K}_{15}=8.24 \pm 0.28$), диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония ($\lg \bar{K}_{17}=9.65 \pm 0.65$) и диалкилфосфиновой кислотой ($\lg \bar{K}_{19}=1.90 \pm 0.56$) ($P=0.95$, $n=7$). Сравнение полученных изотерм экстракции $UO(NO_3)_2$ показало, что в системе с бинарным экстрагентом наблюдаются более высокие значения коэффициентов распределения урана по сравнению с D_U в системах с исходными ионообменными экстрагентами

Исследована бинарная экстракция нитрата уранила из 2М растворов $NaNO_3$. Для описания изотерм экстракции урана из растворов с добавлением высаливателя в соответствии с полученным соотношением $C_{U(o)} C_{E\Omega}=1$ в условиях насыщения рассмотрены различные варианты экстракционных равновесий

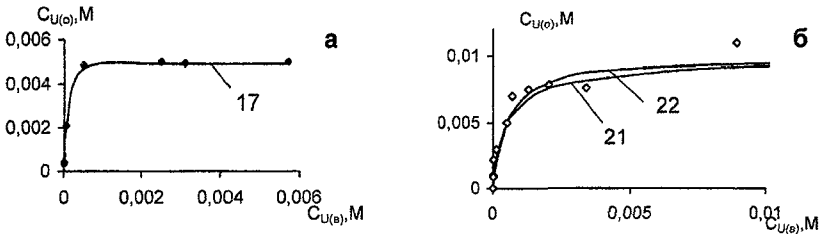
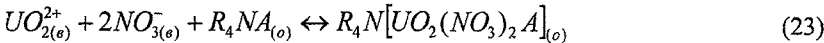
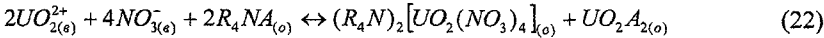
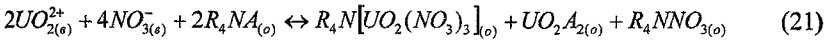


Рис 10 Расчетные изотермы экстракции нитрата уранила 0.01М раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле из водных растворов (а) и 2М растворов $NaNO_3$ (б) Точками обозначены экспериментальные данные

Проведено описание изотерм экстракции расчетными кривыми, согласно которым уравнения (17) и (21) наиболее достоверно описывают процессы бинарной экстракции нитрата уранила из водных растворов и из растворов с добавлением высаливателя (Рис 10)

Глава 4. Исследование возможностей применения бинарных экстрагентов на основе диалкилфосфиновой кислоты для извлечения и разделения редкоземельных элементов и урана

Экстракция нитратов РЗЭ, урана (VI) и тория (IV) при совместном присутствии В данном разделе представлены результаты исследования экстракции РЗЭ, урана и тория 0.5 и 0.56 моль/л растворами бинарных экстрагентов с целью определения особенностей распределения этих металлов в условиях использования

растворов R_4NA высокой концентрации в толуоле, а также возможностей применения бинарных экстрагентов для разделения лантаноидов и актиноидов

Получены изотермы экстракции нитратов урана и тория из индивидуальных водных растворов и из растворов с добавлением 0,6М $La(NO_3)_3$ 0,56М раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле. Показано, что присутствие нитрата лантана в концентрациях, соизмеримых с концентрациями урана и тория, практически не оказывает влияния на экстрагируемость этих металлов. С целью определения возможности разделения лантаноидов и актиноидов были получены также изотермы бинарной экстракции нитратов лантана и иттербия из водных растворов 0,56М раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле (Рис 11)

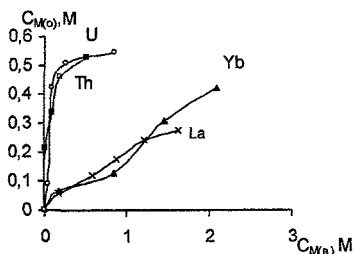


Рис 11 Изотермы экстракции нитратов РЗЭ урана и тория из водных растворов 0,56 М раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония в толуоле

Из рис 11 следует, что экстрагируемость урана и тория значительно выше, чем лантана и иттербия, то есть диалкилфосфинат метилтриоктиламмония может быть использован в качестве

экстрагента для разделения урана (тория) и лантаноидов

Для сравнения экстракционной способности бинарных реагентов на основе производных фосфиновых кислот была исследована экстракция нитратов уранила и тория при их совместном присутствии из растворов в отсутствие и присутствии нитрата лантана растворами диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония в толуоле. В качестве экстрагента в данном случае был выбран диалкилдитиофосфинат метилтриоктиламмония в связи с его низкой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ. Показано, что в присутствии редкоземельных металлов в растворе резко увеличиваются коэффициенты разделения урана и тория. Рассчитаны коэффициенты разделения урана и тория в отсутствие и в присутствии нитрата лантана (табл 4), которые свидетельствуют о возможности эффективного разделения U и Th при использовании в качестве экстрагента диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония

Таблица 4
Коэффициенты разделения U и Th системе с 0.5M раствором диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония в толуоле в отсутствие и присутствии 2M нитрата лантана

$C_{U,Th(исх.)}, M$	В отсутствие $La(NO_3)_3$			В присутствии 2M $La(NO_3)_3$		
	D_U	D_{Th}	$\beta_{U/Th}$	D_U	D_{Th}	$\beta_{U/Th}$
0.175	0.25	0.17	1.47	0.75	0.06	12.5
0.35	0.25	0.19	1.32	0.88	0.04	22.0
1.35	0.26	0.14	1.86	0.42	0.01	42.0
1.90	0.27	0.13	2.08			

Изучение процессов бинарной экстракции на установке «жидкие псевдомембраны» В данном разделе диссертационной работы представлены результаты поисковых экспериментов по извлечению и разделению урана и РЗЭ, а также описана возможность применения бинарных экстрагентов для извлечения и разделения этих металлов в трехкамерном аппарате ЖПМ

Проведен ряд экспериментов по экстракции урана, лантана и иттербия диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония в гексане в зависимости от составов водной и органической фаз. Полученные результаты позволяют предположить, что при экстракции растворами диалкилфосфината метилтриоктиламмония возможно разделение нитратов урана и лантана из водных растворов, нитратов урана и иттербия из растворов с добавлением высаливателя.

В табл. 5 представлены результаты 4 опытов по разделению урана и РЗЭ в трехкамерном аппарате. Из экспериментальных результатов следует, что по сравнению с исходным соотношением металлов, равном 1:1, отношение концентрации урана к концентрации иттербия в резэкстракте составило 9 и 6 для экспериментов 1 и 2 соответственно, отношение концентрации урана к концентрации лантана - 33 и 68 для экспериментов 3 и 4 соответственно.

Таблица 5
Экспериментальные данные по разделению нитратов уранила и лантана из смеси 0.005M раствором диалкилфосфината метилтриоктиламмония (растворитель - гексан, 10% гексанол, диаметр игл - 0.3 мм, резэкстрагент - 0.5M H_2SO_4)

№ эксперимента	1	2	3	4
Исходный раствор	$UO_2(NO_3)_2 + Yb(NO_3)_3 + 2M NaNO_3$	$UO_2(NO_3)_2 + Yb(NO_3)_3 + 2M NaNO_3$	$UO_2(NO_3)_2 + La(NO_3)_3$	$UO_2(NO_3)_2 + La(NO_3)_3$ (Рецикл резэкстрагента)
Промывной раствор	2M $NaNO_3$	2M $NaNO_3$	вода	вода
$C_{U(исх.)} / C_{L(исх.)}$	1:1	1:1	1:1	1:1
$C_{U(резекстр.)} / C_{L(резекстр.)}$	9:1	6:1	33:1	68:1

В разделе также представлены результаты экспериментов по разделению железа и иттербия из растворов 2М NaCl и 3М HCl на аппарате «жидкие псевдомембраны» растворами диалкилфосфата и каприлата метилтриоктиламмония. Показано, что в изученных условиях иттербий практически не экстрагируется.

ВЫВОДЫ

1 Синтезированы новые бинарные экстрагенты - соли алкилпроизводных фосфиновых, ди(2-этилгексил)фосфорной кислот и метилтриоктиламмония. Данные ИК-спектроскопических исследований выделенных в чистом виде бинарных экстрагентов подтверждают их состав.

2 Экстракционная способность бинарных экстрагентов на основе диалкилфосфиновых кислот по отношению к минеральным кислотам увеличивается в ряду HCl < HBr < HNO₃. Рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции и проведено количественное описание межфазного распределения в этих системах.

3 Полученные экспериментальные зависимости экстракции различных солей РЗЭ диалкилфосфинатами метилтриоктиламмония соответствуют закономерностям бинарной экстракции солей. Установлен ряд экстрагируемости РЗЭ La < Nd < Er, Yb, Gd, который, в основном, соответствует порядку экстрагируемости этих металлов для исходных диалкилфосфиновых кислот. Оценены составы экстрагируемых соединений, рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции солей РЗЭ.

4 Установлена экстракционная способность бинарных экстрагентов различного состава по отношению к солям лантана, которая уменьшается в ряду диалкилфосфинат > диалкилмонотиофосфинат > диалкилдитиофосфинат метилтриоктиламмония, что качественно соответствует устойчивости образующихся экстрагируемых комплексов согласно правил жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.

5 При исследовании экстракции урана из нитратных водных растворов установлено, что системы с бинарными экстрагентами характеризуются более высокими коэффициентами распределения урана по сравнению с исходными системами с нитратом ЧАО и органической кислотой. Определено, что в присутствии высаливателя в органической фазе образуются комплексы различного состава.

Установлено, что в присутствии редкоземельных элементов значительно повышаются коэффициенты разделения урана и тория при использовании в качестве экстрагента диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония

6 Проведен расчет эффективных констант бинарной экстракции хлорида и бромида лантана с использованием физико-химических констант для исходных систем Показано качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей с использованием полученных эффективных констант катионообменной экстракции La(III) и констант бинарной экстракции HBr и HCl диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония

7 Проведено изучение межфазного распределения солей РЗЭ при их совместном присутствии в системах с диалкилфосфинатом и диалкилдитиофосфинатом ЧАО Показана принципиальная возможность эффективного разделения РЗЭ, применения диалкилдитиофосфината ЧАО для разделения U и РЗЭ

8 Показана возможность разделения РЗЭ и урана, РЗЭ и железа (III) на аппарате «жидкие псевдомембраны» с применением бинарных экстрагентов

Цитируемая литература

- 1 Peppard D F, Mason G W, Andrejasich C Two mono-octyl phosphinic acids, (R)(H)PO(OH), as extractants for metallic cations Selected M(II), M(III) and M(VI) tracer studies // J Inorg Nucl Chem – 1966 -V 28, №10 – P 2347-2359
- 2 Костянян А.Е. Способ разделения веществ методом жидких мембран // Патент РФ №2080162 (1997г)
- 3 Ивахно С Ю, Юртов Е В Мембранная экстракция // Итоги науки и техники ВИНТИ Сер неорг хим – 1990 - т 18 – С 3-174
- 4 Kholkin A I, Belova V V, et al Application of binary extraction in hydrometallurgy // Hydrometallurgy – 1994 – V 36 – P 109-125
- 5 Ягодин Г А, Синегрибова О А, Чекумарев А М Технология редких металлов в атомной технике - М Атомиздат, 1974 – 344с
- 6 Калякин С Н, Кузьмин В И, Мулагалева М А Бинарная экстракция хлоридов лантана и церия (III) ди(2-этилгексил)фосфатом тетраоктиламмония // Химическая технология – 2001 - Т 1 - С 23-27
- 7 Jensen M P, Bond A H Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified cyanex 272, cyanex 301 & cyanex 302 // Radiochim Acta – 2002 - V 90 - P 205-209
- 8 Михайличенко А И, Михлин Е Б, Патрикеев Ю Б Редкоземельные металлы // М Металлургия, 1987 - 231с

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

- 1 Егорова Н С, Белова В В, Вошкин А А, Жилев В И, Холькин А И Экстракция хлоридных солей лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных алкилфосфиновых кислот // Ж неорг химии - 2005 - Т 50, №11 - С 1902-1905
- 2 Belova V V, Egorova N S, Kholkin A I, Voshkin A A Extraction of chlorides of rare earth metals with binary extractants based on dialkylphosphinic acids // China Academic Journal – Electronic Publishing House -2005 - P 146-151
- 3 Voshkin A A, Kostanian A E, Belova V V, Egorova N S, Kholkin A I An experimental study on iron extraction with binary extractants in a pseudo liquid membrane device // China Academic Journal – Electronic Publishing House -2005 - P 1473-1478
- 4 Пяртман А К, Кескинов В А, Локтионова Н С, Белова В В, Холькин А И, Егорова Н С Экстракция нитратов уранила, тория, лантана и иттрия бинарными экстрагентами на основе ЧАО и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты // Материалы II Международного симпозиума по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии - Красноярск, 2005 - С 398
- 5 Белова В В, Егорова Н С, Вошкин А А, Холькин А И Экстракция лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот // Каталог докладов III Международной конференции по экстракции органических соединений – Воронеж, 2005 - С 267
- 6 Вошкин А А, Костянян А Е, Белова В В, Егорова Н С, Холькин А И Извлечение и разделение железа и редкоземельных металлов в аппаратах с жидкими псевдомембранами // Каталог докладов III Международной конференции по экстракции органических соединений – Воронеж, 2005 - С 127
- 7 Егорова Н С, Белова В В, Холькин А И, Вошкин А А Экстракция хлоридов редкоземельных металлов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Сборник тезисов докладов XIII Российской конференции по экстракции – Москва, 2004 – С 236
- 8 Егорова Н С, Белова В В, Вошкин А А, Пяртман А К, Жилев В И, Минаева Н А, Кескинов В А, Холькин А И Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Химическая технология – 2006, №9 - С 33-37
- 9 Егорова Н С, Белова В В, Вошкин А А, Холькин А И Бинарная экстракция нитрата уранила // Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии – Москва, 2007 – С 126
- 10 Егорова Н С, Вошкин А А, Белова В В, Холькин А И Экстракция минеральных кислот бинарным экстрагентом на основе диалкилфосфиновой кислоты // Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии – Москва, 2007 – С 129
- 11 Егорова Н С, Вошкин А А, Белова В В, Холькин А И Бинарная экстракция солей лантана диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония из хлоридных и бромидных растворов // Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии – Москва, 2007 – С 131
- 12 Егорова Н С, Белова В В, Вошкин А А, Холькин А И, Пяртман А К, Кескинов В А Экстракция нитрата уранила бинарным экстрагентом на основе четвертичного аммониевого основания и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты // Химическая технология – 2007 – Т 8, №10 - С 362

Подписано в печать 03 09 2007 г
Исполнено 03 09 2007 г
Печать трафаретная
Усл п л ~ 1,0
Заказ № 670
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru