

Федеральное агентство Российской Федерации по атомной энергии
Северская государственная технологическая академия

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой ХИТМСЭ

доцент И.И. А.Ю. Макаеев

" 18 " сентября 2006 г.

Ю.Н. Макаеев, О.В. Каменева

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Т^н и
СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ СУММЫ РЗМ

Руководство к лабораторной работе

Северск 2006

Reg № С25/06 от 25.04.06
Утверждено НМС
"27" апреля 2006 г.

УДК 546.654; 546.795

Макаеев Ю.Н., Каменева О.В. Экстракционное отделение Тп и сопутствующих элементов от суммы РЗМ: Руководство к лабораторной работе. – Северск: СГТА, 2006 г. - 15 с.

Руководство содержит материал, необходимый для изучения студентами курса "Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов".

В настоящем руководстве рассмотрены теоретические основы процесса экстракции. В практической части содержится методика проведения экстракционного отделения РЗМ от тория и сопутствующих примесей.

Руководство подготовлено на кафедре «Химия и технология материалов современной энергетики» СГТИ и предназначено для студентов дневного обучения специальности 250900.

Одобрено на заседании кафедры ХИТМСЭ
(протокол № 14 от "26" апреля 2006 г.)

Печатается в соответствии с планом выпуска учебно-методической литературы на 2006 г., утвержденным Советом СГТА.

Рецензент Востриков П.И., кандидат технических наук,
доцент кафедры «Химия и технология материалов
современной энергетики» СГТА

Редактор Даркина Г.Н.

Подписано к печати «__» _____ 200__ г. Заказ №
Формат бумаги 60×84/16 Объем 0,5 л.л.
Тираж 30 экз.

Печать RISO

Издательская лаборатория СГТА

636070 Томская обл., г. Северск, пр. Коммунистический, 65

Отпечатано в СГТА

3.3 Отходы растворов нитратов тория собираются в специальную бутылку с надписью "Отходы".
3.4 По окончании работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом, а затем приступить к оформлению отчета в рабочей тетради.
3.5 Соблюдайте все правила работы, установленные в химической лаборатории!

4 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

4.1 Сущность экстракционного отделения суммы РЗМ от тория и примесей.
4.2 Уравнения экстракции, механизм экстракции.
4.3 Типы экстрагентов, требования, предъявляемые к экстрагентам, выбор экстрагента.
4.4 Коэффициент распределения, коэффициент разделения. Связь коэффициента распределения и константы равновесия.
4.5 Факторы, влияющие на коэффициент распределения.

5 РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

5.1 Бусев А.И., Типшова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Химия, 1978. - 432 с.
5.2 Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. - 380 с.
5.3 Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. - 232 с.

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве своем редкоземельные минералы содержат некоторое количество тория, иногда урана. Так, в основном источнике РЭМ монашите ((Ce,La,...)PO₄) содержится до 35 % ThO₂ и 0,1...0,3 % U, в допарите тория содержится порядка 0,5...0,6 %.

В технологии переработки минерального сырья удовлетворительно отработаны методы его разложения и перевода РЭЭ в водный раствор. Значительные трудности представляет извлечение РЭЭ из растворов, отделение их от обычных примесей и радиоактивных урана и тория. Широко используемые методы ступенчатой нейтритализации, осаждения двойных сульфатов и другие по своей сущности не могут обеспечить четкого и эффективного отделения РЭЭ и характеризуются «размазыванием» по фракциям или РЭЭ, или тория и урана. Последнее, в связи с ужесточением требований к содержанию радиоактивных элементов в продукции, совершенно недопустимо.

Наиболее перспективным способом решения этой задачи является экстракция, однако, практическая ее реализация также сопряжена с рядом трудностей. Например, для экстракционного извлечения РЭЭ ТБФ необходимыми нитратные растворы. В реальных растворах, получаемых при выщелачивании реакционной массы, содержатся ионы SO₄²⁻, PO₄³⁻, а во многих случаях и F⁻, затрудняющие экстракцию вследствие образования в водной фазе прочных комплексов с РЭЭ, ураном и торием (таблица 1).

Таблица 1 – Константы комплексообразования

| Реакция комплексообразования | Константа устойчивости |
|--|------------------------|
| Th ⁴⁺ + [H ₂ PO ₄] ⁻ = [ThH ₂ PO ₄] ³⁺ | 2·10 ⁴ |
| [ThH ₂ PO ₄] ³⁺ + [H ₂ PO ₄] ⁻ = [Th(H ₂ PO ₄) ₂] ²⁺ | 1,4·10 ⁸ |
| Th ⁴⁺ + F ⁻ = ThF ³⁺ | 4·10 ⁷ |
| ThF ³⁺ + F ⁻ = ThF ₂ ²⁺ | 3·10 ¹³ |
| ThF ₂ ²⁺ + F ⁻ = ThF ₃ ⁺ | 1·10 ¹⁶ |
| UO ₂ ²⁺ + F ⁻ = UO ₂ F ⁺ | 4·10 ⁴ |
| UO ₂ F ⁺ + 2F ⁻ = UO ₂ F ₃ ⁻ | 3·10 ¹⁰ |
| La ³⁺ + F ⁻ = LaF ²⁺ | 1,6·10 ³ |
| Ce ³⁺ + F ⁻ = CeF ²⁺ | 0,6·10 ³ |
| Al ³⁺ + F ⁻ = AlF ²⁺ | 1·10 ⁵ |
| Al ³⁺ + 6F ⁻ = AlF ₆ ³⁻ | 7·10 ¹⁹ |

Для удаления ионов SO₄²⁻ и PO₄³⁻ обычно используют конверсию их соединений в гидроксиды (оксалаты, карбонаты).

2.2.8 Проводят корректировку раствора резектракта по концентрации ионов NO₃⁻. Для этого к 30 мл резектракта добавляют 15 мл конденсированной азотной кислоты. Таким образом, концентрация HNO₃ составит 4 моль/л.

2.2.9 Из объединенного и скорректированного по концентрации нитрат-иона резектракта отбирают пробу и проводят фотометрическое определение суммы РЭЭ и тория согласно п.2.3.

2.2.10 К резектракту, содержащему РЭЭ и торий, добавляют 45 мл экстрагента - 30 %-ный раствор ТБФ (О:В=1:1), воронку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут (первая ступень экстракции тория).

2.2.11 После расслаивания фаз осторожно сливают в другую делительную воронку водную фазу, содержащую РЭЭ, отбирают пробы и проводят фотометрическое определение суммы РЭЭ и тория согласно п.2.3.

2.2.12 Затем в водную фазу снова добавляют экстрагент и повторяют операцию экстракции (вторая ступень экстракции тория). После расслаивания фаз водную фазу сливают в другую воронку, отбирают пробу и проводят фотометрическое определение суммы РЭЭ и тория согласно п.2.3.

2.2.13 Проводят очистку растворов ТБФ от продуктов деструкции путем последовательной промывки раствором Na₂CO₃ и 0,1н раствором HNO₃ при соотношении фаз О:В=2:1.

2.3 Выполнение анализа на содержание ЗРЭМ и Th

2.3.1 Для этого пробу объемом 0,2 мл помещают в мерную колбу 1 объемом 50 мл и разбавляют 0,01 н HCl до метки.

2.3.2 Из колбы 1 отбирают пробу 5 мл и переносят в мерную колбу 2 объемом 50 мл и далее выполняют анализ на содержание суммы РЭМ согласно методике фотометрического определения ЗРЭМ.

2.3.3 Определение содержания тория в рафинатах выполняют следующим образом: в колбу 3 объемом 50 мл отбирают 5 мл рафината из мерной колбы 1 и туда же добавляют растворы согласно методике фотометрического определения тория.

2.4 Обработка результатов

2.4.1 По среднему значению оптической плотности при помощи калибровочного графика находят содержание РЭМ и тория в каждой пробе.

2.2.2 В делительную воронку помещают 15 мл исходного раствора, содержащего нитраты РЗМ, тория и примесей, добавляют 15 мл экстрагента - 100 %-ый раствор ТБФ. Воронку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

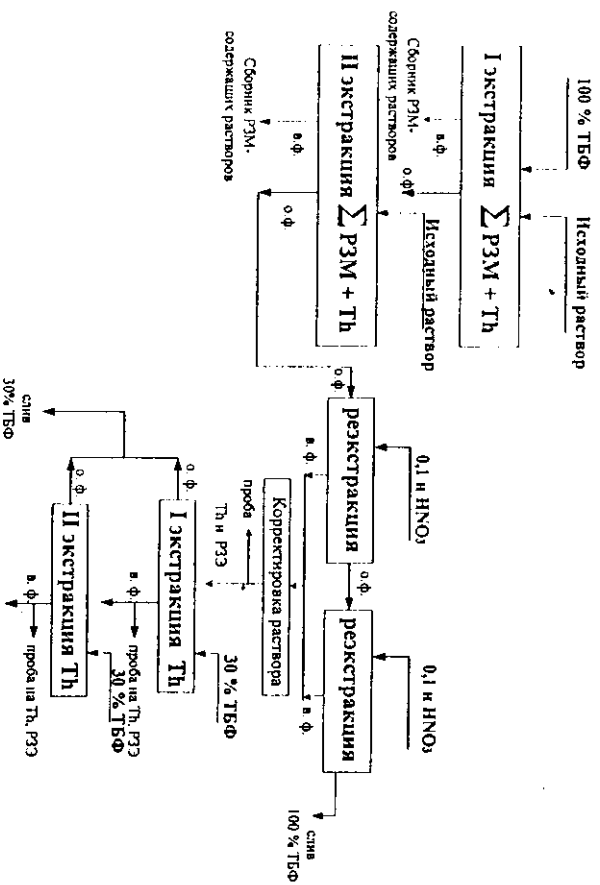


Рисунок 3 – Схема экстракционного разделения суммары РЗЭ от тория и сопутствующих примесей

2.2.3 Воронку оставляют до полного расслаивания фаз. После расслаивания фаз нижний водный слой (рафинат) осторожно сливают в стакан.

2.2.4 В делительную воронку добавляют новую порцию (15 мл) исходного раствора. Операцию экстракции повторяют.

2.2.5 К органической фазе, содержащей торий и РЗЭ, добавляют 15 мл 0,1 н HNO₃ (О:В = 1:1) и проводят первую ступень реэкстракции.

2.2.6 После расслаивания фаз водную фазу (реэкстракт) осторожно сливают в другую делительную воронку.

2.2.7 К органической фазе добавляют снова 15 мл 0,1 н HNO₃ (О:В = 1:1) и проводят вторую ступень реэкстракции. После расслаивания фаз водную фазу (реэкстракт) осторожно сливают в делительную воронку с реэкстрактом первой ступени.

Наиболее прочные комплексы РЗЭ, торий и уран образуют с ионом F⁻, удалить полностью его не удается и при конверсии их соединений, например, в гидроксиды. Мешающее действие ионов фтора можно устранить добавлением к раствору нитрата алюминия, образующего с ионом F⁻ более прочные комплексы. Для комплекса алюминия с общей формулой AlF_n³⁻ⁿ при изменении n от 1 до 6 константы увеличиваются от 1·10⁶ до 7·10¹⁹.

Использование алюминия представляется целесообразным, так как помимо связывания ионов фтора ионы алюминия наряду с ионами щелочных металлов, магния, железа, кальция экстрагируются плохо, но являются высаливателями по отношению к РЗЭ, торию и урану.

Таким образом, задача экстракции состоит в извлечении РЗЭ из растворов, отделении их от обычных примесей и радиоактивных урана и тория.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экстракция применяется для извлечения РЗЭ, отделения примесей других элементов, но особое значение она имеет как наиболее эффективный промышленный способ разделения и получения индивидуальных РЗЭ, в том числе и высокой степени чистоты. Для экстракции РЗЭ используются экстрагенты, обычно применяющиеся в системах жидкостной экстракции других элементов.

Наиболее широко для этих целей используются нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), среди которых перовосеппенное значение имеет ТБФ, применяемый для экстракции из нитратных растворов с различной концентрацией азотной кислоты. Экстракция РЗЭ трибутилфосфатом из хлоридных растворов малозффективна, но все же возможна при высокой концентрации соляной кислоты (> 8 моль/л).

Вторым типом экстрагентов являются фосфорорганические кислоты, среди которых наибольшей популярностью пользуется ди-2-этил-гексилфосфорная кислота (ДЭГФК), обеспечивающая высокие коэффициенты распределения РЗЭ; она довольно доступна. Алкилфосфорные кислоты могут использоваться в нитратной, хлоридной, сульфатной и других средах.

Реже и в меньших объемах используются такие экстрагенты, как органические основания (преимущественно соли четвертичных аммониевых оснований), монокарбонные кислоты, сульфоксиды, смеси НФОС с алкилфосфорными кислотами, смеси различных экстрагентов с комплексонами, использование которых позволяет повысить селективность экстракции.

Экстракция - это извлечение вещества из одной жидкой фазы

(обычно, водного раствора) в другую (обычно органическую). Экстракция представляет собой современный высокоэффективный процесс извлечение, разделение, концентрирования и очистки веществ, нашедший широкое применение в технологии, аналитической и препаративной химии.

Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют экстрагентом или экстракционным реагентом. Экстрагент образует с веществом, извлекаемым из водной фазы в органическую, комплексную соль или другое соединение. Это соединение называют экстрагирующим или экстракционным соединением. Как и экстрагент, экстракционное соединение малорастворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе, что приводит к переходу извлекаемого вещества из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты.

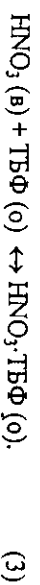
Органическую фазу, содержащую извлеченное из водной фазы вещество в виде ЭС, называют экстрактом.

Разбавитель – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств (уменьшения вязкости, уменьшения или увеличения плотности) органической фазы. Иногда применение разбавителя улучшает и экстракционные свойства органической фазы, например, селективность (избирательность) экстракции. Сам по себе разбавитель не способен экстрагировать извлекаемое из водного раствора вещество.

Экстракция РЭМ и тория из азотнокислых растворов трибутилфосфатом будет протекать по уравнениям:



При определенных условиях в органическую фазу экстрагируется и азотная кислота по уравнению:

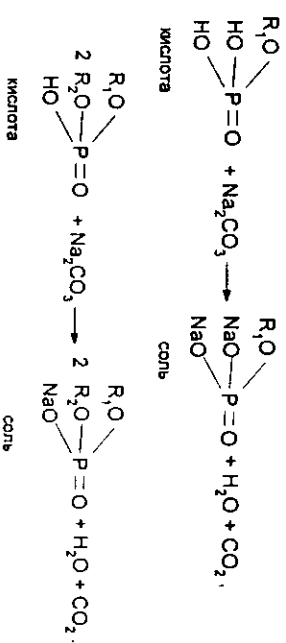


Экстракция характеризуется термодинамической константой экстракции K_e .

с торием и разделение их может быть проведено промывкой экстракта.

Удаление продуктов деструкции ТБФ. Продуктами деструкции ТБФ являются монобутил(МБФ)- и дибутилфосфаты (ДБФ). Они также являются экстрагентами, но их комплекс с металлами очень хорошо растворяются в водных растворах и вследствие этого удерживают значительное количество ценных компонентов. Поэтому перед работой из ТБФ необходимо удалить МБФ и ДБФ путем обработки раствором карбоната натрия, в котором эти продукты деструкции хорошо растворимы.

Удаление проходит по реакциям:



Образовавшиеся соли хорошо растворимы в водной фазе и поэтому легко удаляются из органической.

После удаления моно- и дибутилфосфатов экстрагент промывают и приводят в равновесие азотной кислотой такой концентрации, которая соответствует рабочим азотнокислым растворам.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и посуда

2.1.1 Посуда лабораторная: стаканы, делительные воронки, пипетки, колбы.

2.1.2 Азотная кислота, 0,1 н.

2.1.3 Азотная кислота, концентрированная.

2.1.4 Трибутилфосфат, 100 %.

2.1.5 Трибутилфосфат, 30 % в синтине.

2.1.6 Карбонат натрия, раствор 50 г/л.

2.2 Выполнение работы

2.2.1 Экстракционное отделение суммы РЭЭ от тория и сопутствующих примесей осуществляется по схеме, представленной на рисунке 3.

Максимальное значение $D = 0,7$ достигается при концентрации РЗЭ в водной фазе около 150 г/л; при дальнейшем ее увеличении вследствие уменьшения концентрации свободного ТБФ коэффициент распределения уменьшается, но возрастает коэффициент разделения.

При экстракции 100 %-ным ТБФ, исходя из молярной концентрации чистого ТБФ 3,66 моль/л и перехода в органическую фазу триольватов максимальной концентрации РЗЭ в ней около 1,2 моль/л (170...210 г/л в зависимости от того, какой элемент экстрагируется).

Такая концентрация соответствует полному насыщению экстрагента и может быть достигнута при очень больших концентрациях РЗЭ в водной фазе (до 500 г/л) (рисунок 2).

В присутствии высаливателей насыщение органической фазы наступает при меньших концентрациях РЗЭ в водной фазе. Например, при экстракции в присутствии нитрата алюминия этому отвечает равновесная водная фаза, содержащая около 2 моль/л $Al(NO_3)_3$, 150 г/л РЗЭ и 0,2 моль/л HNO_3 , которая добавляется для предотвращения гидролиза.

Влияние концентрации экстрагента. При разбавлении ТБФ инертным растворителем содержание РЗЭ в органической фазе и соответственно коэффициент распределения уменьшаются (рисунок 2).

Сравнение коэффициентов распределения урана, тория и РЗЭ показывает, что торий и уран значительно лучше экстрагируются, чем РЗЭ. Поэтому в начале в органическую фазу извлекают уран, торий и РЗЭ, оставляя в рафинате все сопутствующие примеси металлов. При этом для эффективного извлечения слабо экстрагируемых РЗЭ экстракцию ведут 100 %-ным ТБФ из слабых кислотных растворов 0,5...1,0 моль/л HNO_3 . В этих условиях в противоточном экстракторе (12...15 ступеней) практически полностью извлекаются РЗЭ, торий и уран с одновременным уменьшением содержания обычных примесей в 20...100 раз.

Для последовательного отделения ПРЗМ от тория и урана повторяют экстракцию из полученных ректратов, которую ведут из более кислых растворов 30 %-ным ТБФ.

Сравнение коэффициентов распределения урана, тория и РЗЭ также показывает, что при концентрации HNO_3 в водной фазе 2...4 моль/л коэффициенты распределения соответственно равны $n \cdot 10$, n , $n \cdot 10^2$ при экстракции ТБФ, где $n = 1-9$. Оптимальные условия для разделения РЗЭ и тория – концентрация HNO_3 4,0...4,5 моль/л. При такой концентрации азотной кислоты коэффициент разделения $\beta_{ТБФ/ВРЗЭ}$ в зависимости от общей концентрации РЗЭ и тория в растворе изменяется от 60 до 200. Это позволяет в 12-ти ступенчатом каскаде полностью извлечь торий. Относительное содержание РЗЭ после промывки органической фазы 4 моль/л HNO_3 не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ % каждого элемента. Уран экстрагируется вместе

Например, для реакции (1)

$$K_a = \frac{a_{Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ(г)}}{a_{Ln^{3+}(г)} \cdot a_{NO_3^-(г)}^3 \cdot a_{ТБФ(г)}^3} \quad (4)$$

Рассмотрим связь между практической D и термодинамической K_a характеристиками процесса экстракции нитратов лантаноидов трибутилфосфатом по реакции (1). Для этого прежде всего представим K_a , выраженное уравнением (4) как произведение концентрационной константы экстракции K_c и соответствующей ей функции коэффициентов активности K_f :

$$K_a = K_c \cdot K_f, \quad (5)$$

где

$$K_c = \frac{[Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ]_{(г)}}{[Ln^{3+}]_{(г)} [NO_3^-]_{(г)}^3 [ТБФ]_{(г)}^3}, \quad (6)$$

$$K_f = \frac{\gamma_{эс}}{\gamma_{\pm}^4 \gamma_{\pm}^3}. \quad (7)$$

Тогда

$$K_a = \frac{[Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ]_{(г)}}{[Ln^{3+}]_{(г)} [NO_3^-]_{(г)}^3 [ТБФ]_{(г)}^3} \cdot \frac{\gamma_{эс}}{\gamma_{\pm}^4 \gamma_{\pm}^3}, \quad (8)$$

где квадратные скобки, как обычно, обозначают равновесные концентрации;

$\gamma_{эс}$ и γ_{\pm} – коэффициенты активности, экстракционного соединения $Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$ и экстрагента ТБФ, соответственно;

γ_{\pm} – средний коэффициент активности $Ln(NO_3)_3$.

Коэффициент распределения лантаноидов при экстракции по реакции (1) может быть выражен следующим образом:

$$D = \frac{C_{Ln(г)}}{C_{Ln(в)}} = \frac{[Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ]_{(г)}}{[Ln^{3+}]_{(в)}}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получаем уравнение:

$$D = K_2 [NO_3^-]_{\text{в.п.}}^2 (TBF\Phi)_{\text{в.п.}}^2 \frac{\gamma^4 \gamma_2^2}{\gamma_{\text{эс}}} \quad (10)$$

Кроме понятия коэффициента распределения используют понятие коэффициента разделения. Например, коэффициент разделения РЭМ и тория при экстракции по уравнениям (1) и (2) имеет вид:

$$\beta = D_{\text{Тор}} / D_{\text{Эс}}$$

Выражение (10) позволяет провести анализ факторов, влияющих на значение коэффициента распределения.

Из уравнения следует, что экстракция РЭЭ сильно зависит от концентрации ионов NO_3^- в растворе, поставщиками которых могут быть: азотная кислота, высаливатели и сами нитраты РЭЭ.

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициентов распределения индивидуальных РЭЭ при различных концентрациях азотной кислоты для ряда La-Eu.

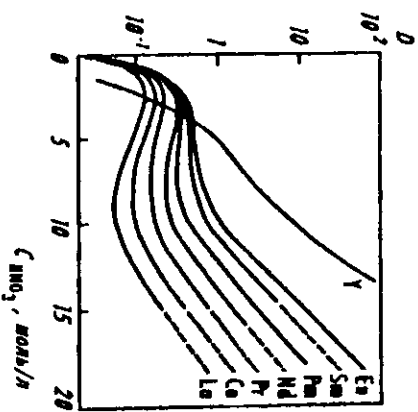


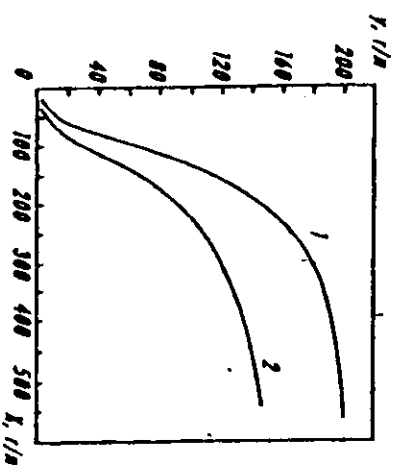
Рисунок 1 - Зависимость коэффициентов распределения микроконцентраций легких РЭЭ и итрия от концентрации HNO_3 при экстракции ТБФ

Из рисунка 1 видно, что влияние HNO_3 на коэффициент распределения РЭЭ неоднозначно. В области концентрации HNO_3 от 0 до 1...2 моль/л коэффициенты распределения растут с увеличением концентрации HNO_3 ,

что связано с высаливающим действием HNO_3 .

На кривых для легких РЭЭ в области концентраций HNO_3 3...9 моль/л происходит уменьшение коэффициента распределения, которое более существенно у элементов с меньшим номером. Уменьшение коэффициента распределения можно объяснить конкуренцией HNO_3 за ТБФ, а рост - при высоких концентрациях HNO_3 выше 9 моль/л - возможным образованием анионных комплексов $Nd(NO_3)_9 \cdot 3TBF\Phi$, хотя этой точки зрения придерживаются не все. Для тяжелых РЭЭ ход этой зависимости несколько иной, их экстракция с повышением концентрации азотной кислоты увеличивается непрерывно, что связано с возрастанием константы устойчивости комплексов $Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBF\Phi$ с увеличением порядкового номера элемента в ряду La-Lu.

Кроме того, высаливающее действие оказывают и сами нитраты РЭЭ. Как видно из рисунка 2, с ростом концентрации РЭЭ в водной фазе (γ) увеличивается концентрация РЭЭ в органической фазе (γ_2) и при концентрации РЭЭ в водной фазе 500 г/л достигается полное насыщение экстрагента, около 162 моль/л (170...210 г/л в зависимости от экстрагируемого элемента).



1 - при экстракции 100%-ным ТБФ
2 - при экстракции 70%-ным ТБФ

Рисунок 2 - Изотермы распределения суммы РЭЭ (исходный концентрат, %: 20 La, 40 Ce, 8,75 Pr, 30 Nd)

Исходя из молярной концентрации чистого ТБФ - 3,66 моль/л и перехода в органическую фазу триосоватов, максимальная концентрация РЭЭ в ней составляет около 1,2 моль/л.