

ЭКСТРАКЦИЯ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ АЛКИЛФОСФИНОКСИДАМИ ГЕКСИЛ-ОКТИЛОВОГО РЯДА

© 2023 г. В. В. Туманов^а*, П. А. Стороженко^б, А. А. Грачёв^б, О. И. Федин^а

^аАО «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, 24, Подольск, 142100 Россия

^бГосударственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов, 38б, Москва, 105118 Россия

*e-mail: nejivlad@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Ранее методом Гриньяра были синтезированы образцы моно- и разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда. Изучена экстракция суммы редкоземельных металлов (РЗМ) при их одновременном присутствии из среды азотной кислоты. Получены изотермы экстракции всей суммы РЗМ, скандия и тория из среды азотной кислоты. Наибольшую эффективность в данных условиях проявляет тригексилфосфиноксид, наилучшую селективность относительно тяжелых РЗМ — триоктилфосфиноксид, что позволяет использовать его для выделения тяжелой фракции РЗМ. Кроме того, полностью экстрагируются скандий и торий, что свидетельствует о перспективах применения фосфиноксидов для их извлечения. Определены факторы разделения для всего ряда РЗМ.

Ключевые слова: нейтральные экстрагенты, редкоземельные металлы, жидкостная экстракция, азотная кислота, факторы разделения

DOI: 10.31857/S0044457X2260178X, EDN: FLMGBT

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что в мире имеется большой недостаток редкоземельных элементов ввиду интенсивного развития наукоемких технологий. Современная геополитическая обстановка вынуждает страны к поиску импортозамещающих технологий для выделения, очистки и рекуперирования редкоземельных металлов (РЗМ). Одним из основных методов переработки редкоземельных металлов является жидкостная экстракция [1]. Наиболее широко применяемыми экстрагентами в настоящее время являются фосфорорганические соединения: трибутилфосфат, разнорадикальные фосфиноксиды (ФОР), фосфорорганические кислоты и т.д., которые используются в промышленных и лабораторных экстракционных процессах [2].

Однако перечень используемых в экстракционных процессах алкилфосфиноксидов крайне мал. В большей степени рынок представлен зарубежными образцами экстрагентов: Суапех 921, Суапех 923 и Суапех 925 компании СУТЕС [3].

Авторами исследован процесс экстракции РЗМ с использованием Суапех 925 в нитратной среде [4]. Экстрагируемость металлов усиливается с увеличением атомного номера элемента

(уменьшение радиуса иона), кроме того, виден явный тетрадный эффект.

Большое количество работ посвящено экстракции различных металлов (как широко используемых в промышленности [5–12], так и редкоземельных [13–20] и актинидов в радиохимии [21–27]) фосфиноксидами. Однако в указанных работах исследуется экстракция преимущественно известными экстрагентами: триоктилфосфиноксидом (ТОФО), Суапех 921, Суапех 923, Суапех 925, трибутилфосфиноксидом, трифенилфосфиноксидом.

Представленные литературные данные и полученные в работе [28] результаты позволяют расценивать алкилфосфиноксиды как перспективные экстрагенты, однако стоит вопрос об экстракции отдельных элементов или групп элементов, в частности редкоземельных металлов при их совместном присутствии, чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфиноксидов проводили методом Гриньяра, который подробно описан нами в работе [28].

Таблица 1. Средний состав используемых образцов экстракционных смесей алкилфосфиноксидов [28]

Образец	Содержание компонентов, мас. %				$M_{\text{ср}}$, г/моль
	(Hex) ₃ PO	(Hex) ₂ (Oct)PO	(Hex)(Oct) ₂ PO	(Oct) ₃ PO	
ТГФО	96.6	—	—	—	302.50
ДГОФО	27.3	38.2	21.2	5.4	331.96
ГОФО	10.8	33.0	33.9	11.6	345.10
ГДОФО	2.9	17.8	38.6	28.6	360.22
ТОФО	—	—	—	89.3	386.64
Суанех 923 [29]	8.5	30.4	37.4	16.1	354.16

Основными примесями в синтезированных образцах являются непрореагировавшие алкилглогениды, тетрагидрофуран, толуол, следы магния и соляная кислота. Очистку от соляной кислоты и магния проводили отмывкой органической смеси 5%-ным раствором карбоната натрия, затем трехкратной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия следов хлора. Анализ выполняли титриметрически с использованием автоматического титратора 906 Titrando с ионоселективными электродами.

Далее осуществляли отгонку растворителя и воды на вакуумном ротационном испарителе. Анализ состава полученных алкилфосфиноксидов проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000” на колонках из нержавеющей стали длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, наполненных 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0.25–0.315 мм). Газ-носитель – гелий. Детектор – катарометр.

В качестве экстрагентов использовали тригексилфосфиноксид (ТГФО), дигексилотилфосфиноксид (ДГОФО), гексилотилфосфиноксид (ГОФО), гексилдиотилфосфиноксид (ГДОФО) и триотилфосфиноксид (ТОФО) синтезированные ранее [28]. Состав экстрагентов приведен в табл. 1.

В ходе исследований по экстракции использовали азотную кислоту (HNO₃) марки “ос. ч. 18-4” (ГОСТ 11125-84), нефрас С2 80/120 (высший сорт, ГОСТ 443-76), мультиэлементный стандарт-1 Agilent (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb) в среде 5%-ной азотной кислоты (~0.8 М). Для экстракции РЗМ, скандия, иттрия и тория применяли мультиэлементный стандарт $C_{\text{РЗЭ}} = 10$ мг/л каждого металла (выбранная концентрация металлов обусловлена усредненным фракционным составом, схожим с составами растворов переработки отработавшего ядерного топлива и других техногенных объектов (фосфогипс, красный шлам и т.д.)), раствор экстрагента в нефрасе ($C_{\text{экстрагента}} = 0.25$ М).

Процесс экстракции проводили следующим образом. Эквивалентные объемы водной и органической фаз (по 10 мл каждой) контактировали

в делительной воронке в течение 5 мин. После разделения фаз и центрифугирования водную фазу анализировали на остаточное содержание металлов. Концентрация азотной кислоты для проведения экстракции, равная 0.8 М, была выбрана на основании данных, полученных нами ранее [28]. Коэффициент распределения (D) находили как отношение концентрации металла в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Содержание металла в органической фазе принимали как разницу концентрации металла в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию определяли на масс-спектрометре Agilent 7900 с индуктивно связанной плазмой с относительной погрешностью 1% и доверительной вероятностью 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нами получены данные по экстракции всего ряда редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория. Кривые распределения в процессе экстракции представлены на рис. 1 (за исключением тория). Данные по экстракции и коэффициентам распределения приведены в табл. 2.

На рис. 1 видно, что наибольшие значения коэффициента распределения достигаются при экстракции РЗМ ТГФО. В то же время селективность относительно тяжелой подгруппы РЗМ (Tm, Yb, Lu) выше при экстракции ТОФО. Такая степень селективности позволяет выделить наиболее востребованные тяжелые РЗМ из концентратов РЗМ, а применение ТГФО дает возможность количественно отделить легкие РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) на стадии получения этого концентрата. Данную зависимость можно, по-видимому, объяснить малым радиусом ионов ТРЗМ, меньшей стереодоступностью ТОФО и, как следствие, более прочными комплексами в органической фазе, поскольку ионы с меньшим радиусом проще связываются с более массивными молекулами ТОФО, в то время как для ТГФО коэффициенты распределения ТРЗМ ниже.

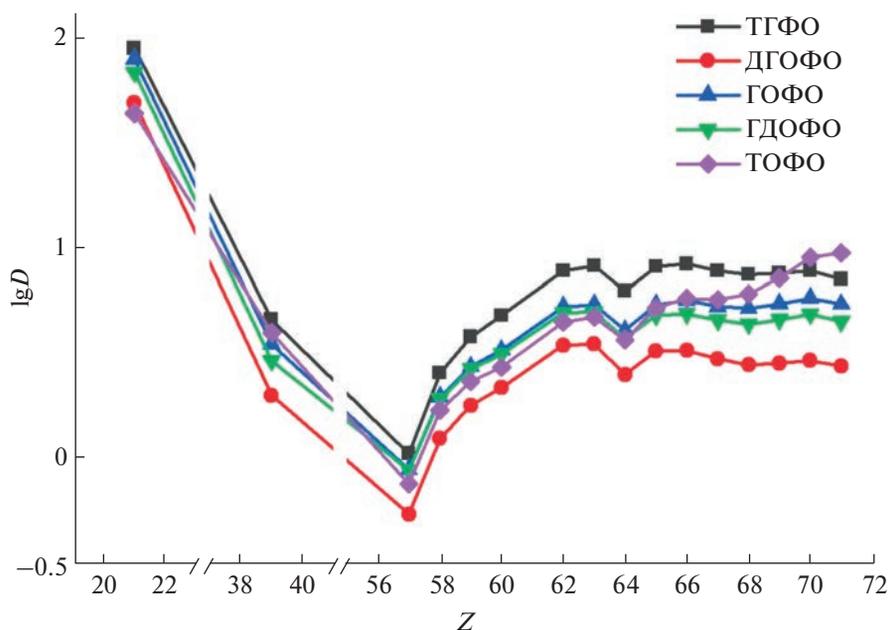


Рис. 1. Сравнительные кривые распределения экстракции скандия, иттрия и РЗМ моно- и разнорадикальными фосфиноксидами гексил-октилового ряда. $C_M = 10$ мг/л каждого, $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$ М в нефрасе, $C_{\text{HNO}_3} = 0.8$ М.

Обнаружен факт высокой степени экстракции скандия (рис. 1) и тория. В ходе эксперимента торий был количественно экстрагирован каждой экстракционной смесью, что указывает на высокую степень сродства представленных фосфи-

ноксидов по отношению к торью (и, предположительно, к подгруппе актиноидов) и может быть использовано в технологиях переработки невосстановленного ядерного материала, ядерных отходов и отработавшего топлива. В данных системах

Таблица 2. Коэффициенты распределения (D) редкоземельных металлов, иттрия, скандия и тория при экстракции алкилфосфиноксидами. $C_M = 10$ мг/л каждого, $C_{\text{HNO}_3 \text{ вод}} = 0.8$ М, $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$ М в нефрасе

Элемент	$D_{\text{TГФО}}$	$D_{\text{ДГОФО}}$	$D_{\text{ГОФО}}$	$D_{\text{ГДОФО}}$	$D_{\text{ТОФО}}$
Sc	89.9	49.5	79.6	68.9	43.8
Y	4.6	2.0	3.5	2.9	4.0
La	1.1	0.5	0.9	0.9	0.8
Ce	2.5	1.2	2.0	1.9	1.7
Pr	3.9	1.8	2.7	2.7	2.3
Nd	4.8	2.2	3.3	3.1	2.7
Sm	7.8	3.4	5.3	4.9	4.5
Eu	8.2	3.5	5.4	5.0	4.7
Gd	6.3	2.5	4.1	3.7	3.7
Tb	8.2	3.2	5.4	4.8	5.2
Dy	8.4	3.3	5.6	4.9	5.8
Ho	7.8	3.0	5.3	4.6	5.7
Er	7.5	2.8	5.2	4.4	6.1
Tm	7.6	2.8	5.4	4.6	7.2
Yb	7.8	2.9	5.8	4.9	9.0
Lu	7.1	2.7	5.4	4.5	9.5
Th	99750.0	9815.0	9901.0	5014.0	50.3

иттрий экстрагируется аналогично неодиму. Наилучший результат при экстракции скандия показал ТГФО, что может быть использовано в технологиях извлечения скандия из природных и техногенных объектов. Полученные данные подтверждают выдвинутое ранее предположение о влиянии стереодоступности и радиуса ионов металлов на процесс экстракции, а также свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность проявляет ТГФО. При экстракции этим соединением наблюдается высокая селективность в отношении среднетяжелой подгруппы РЗЭ, что в дальнейшем может позволить использовать его в технологиях фракционирования. В свою очередь, ТОФО проявляет высокую селективность в отношении тяжелой подгруппы РЗЭ, этот факт позволяет предположить, что при комбинировании экстракционных систем на базе данных фосфиноксидов возможно фракционирование суммы РЗЭ на легкую, среднюю и тяжелую фракции.

Кроме того, наблюдается ярко выраженный тетрадный эффект, характерный для лантаноидов, с минимумом коэффициентов распределения на ЛРЗЭ и гадолинии. Данный факт можно объяснить с точки зрения уменьшения ионных радиусов лантаноидов с ростом атомного номера (так называемое лантаноидное сжатие) с максимальными ионными радиусами у ЛРЗЭ (0.117–0.109 нм) и особенно у гадолиния (0.115 нм) по сравнению с СРЗЭ и ТРЗЭ (0.106–0.100 нм), что способствует образованию более прочных сольватных комплексов в органической фазе. Высокая экстрагируемость иттрия и особенно скандия также объясняется их малыми ионными радиусами (Y^{3+} – 0.104 нм, Sc^{3+} – 0.089 нм). Данный факт подтверждается и крайне высокой экстрагируемостью иона Th^{4+} , ионный радиус которого равен 0.098 нм [30]. Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), в свою очередь, имеют высокую степень сродства к урану, плутонию, торью (особенно трибутилфосфат). Известно, что торий экстрагируется три-изо-амилфосфиноксидом с весьма высокими коэффициентами распределения (на уровне с ураном), что говорит о высоком сродстве НФОС к актиноидам, прочности их комплексов в органической фазе, в особенности с металлами в степенях окисления от +4 до +6.

Ранее полагали, что большее сродство фосфиноксидов по отношению к ТРЗМ и актиноидам объясняется донорными свойствами кислорода фосфорильной группы с учетом заместителей при атоме фосфора [31–33]. Однако в работе [34] проанализировано комплексообразование с редкоземельными металлами для нейтральных фосфорорганических соединений и установлено, что увеличение экстракционных свойств в ряду фосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды обусловлено в первую очередь стерическим эффектом

нежели снижением основности фосфорильной группы. Полученные в нашей работе данные указывают на справедливость такого объяснения изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ТОФО < ГДОФО < ГОФО < ТГФО для легких и средних РЗМ с учетом их большого ионного радиуса. С другой стороны, для ТРЗМ и актиноидов наблюдается иная зависимость изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ГДОФО < ГОФО < ТОФО < ТГФО. Выдвинутые предположения также подтверждаются в работе [35].

Не до конца понятна и высокая степень экстракции РЗМ тригексилфосфиноксидом с учетом имеющихся современных данных о влиянии длины линейных алкильных радикалов на степень экстракции, а также стерического эффекта и степени основности фосфорильной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены коэффициенты распределения при экстракции всей суммы редкоземельных металлов, скандия, иттрия и тория из азотнокислого раствора при их совместном присутствии, получены коэффициенты распределения и факторы разделения для всего ряда РЗМ. Обнаружено, что наибольшей эффективностью обладает ТГФО, позволяя отделить ЛРЗМ от общей группы металлов, а наибольшей селективностью по отношению к ТРЗМ обладает ТОФО. Полученные результаты указывают на возможность применения алкилфосфиноксидов для фракционирования РЗМ.

Установлено, что алкилфосфиноксиды крайне эффективно экстрагируют скандий, что может быть использовано для его выделения из природных и техногенных объектов. Кроме того, алкилфосфиноксидами количественно экстрагируется торий, что позволяет предположить их сродство с актиноидами, что, в свою очередь, можно использовать в технологиях переработки отработавшего ядерного топлива и его фракционирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer London, 2016. P. 259. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
3. Rickelton W.A., Robertson A.J. Process for solvent extraction using phosphine oxide mixtures. US4909939A USA. 1990. Int. Cl. B01D 11/04.
4. Li W., Wang X., Zhang H. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 82. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1002/jctb.1680>

5. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2017. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1291682>
6. *Navarro R., Saucedo I., Ávila M. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. V. 25. № 2. P. 273.
<https://doi.org/10.1080/0736629060116938>
7. *Kašpárek F., Trávníček Z., Posolda M. et al.* // *J. Coord. Chem.* 1998. V. 44. P. 61.
<https://doi.org/10.1080/00958979808022880>
8. *Huang T., Huang C., Chen D.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1997. V. 15. № 5. P. 837.
<https://doi.org/10.1080/07366299708934509>
9. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 169. P. 585.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>
10. *Zhang L., Ji L., Li L. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2021. V. 204. № 105718.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105718>
11. *Xia X., Zhang G., Guan W. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2022. V. 208. № 105818.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105818>
12. *Zou D., Chen J., Li D.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 277. № 119470.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119470>
13. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V.* // *Solv. Ext. Ion Exch.* 1999. V. 17. № 6. P. 1423.
14. *Chhatre M.H., Shinde V.M.* // *Solv. Ext. Ion Exch.* 2000. V. 18. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1080/07366290008934671>
15. *Aly H.F., Khalifa S.M., Zakareia N.* // *Solv. Ext. Ion Exch.* 1984. V. 2. № 6. P. 887.
<https://doi.org/10.1080/07366298408918480>
16. *Padhan E., Sarangi K.* // *Miner. Process. Extr. Metall.* 2017. V. 128. № 3. P. 168.
<https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1381815>
17. *Ali A.* // *Radiochim. Acta.* 2004. V. 92. № 12. P. 925.
<https://doi.org/10.1524/ract.92.12.925.55102>
18. *Batchu N.K., Li Z., Verbelen B. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 205. № 117711.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>
19. *Jesus K.D., Rodriguez R., Baek D.L. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 333. № 116006.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116006>
20. *Alcaraz L., Largo O.R., Alguacil F.J. et al.* // *Metals.* 2022. V. 12. P. 378.
<https://doi.org/10.3390/met12030378>
21. *Harmon H.D., Peterson J.R.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. V. 38. P. 155.
22. *Mishra S., Chakravorty V., Vasudeva Rao P.R.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1995. V. 201. № 4. P. 325.
23. *Jianchen W., Chongli S.* // *Solv. Ext. Ion Exch.* 2001. V. 19. № 2. P. 231.
<https://doi.org/10.1081/SEI-100102693>
24. *Wang J., Song C., Liu B.* // *J. Nucl. Radiochem.* 1995. V. 17. № 3. P. 129.
25. *Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 325. № 115098.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115098>
26. *Annam S., Gopakumar G., Rao C.V.S.B.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 256. P. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.063>
27. *Donat R., Tavsan E.* // *Heliyon.* 2022. V. 8. № e09258.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09258>
28. *Tumanov V.V., Storozhenko P.A., Magdeev K.D. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 6. P. 1327.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422060279>
29. *Dziwinski E., Szymanowski J.* // *Solv. Ext. Ion Exch.* 1998. V. 16. P. 1515.
<https://doi.org/10.1080/07366299808934592>
30. *Кнуняни И.Л.* *Химическая энциклопедия.* В 5 т. Т. 4: Полимерные материалы — Трипсин. М.: Большая Рос. энцикл., 1995. 639 с.
31. *Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R.* *Complexation of Metal Ions in Principles of Solvent Extraction.* N.Y.: M. Dekker, 1992. P. 71.
32. *Mastryukova T.A., Kabachnik M.I.* // *J. Org. Chem.* 1971. V. 336. P. 1201.
33. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. Вып. 11. С. 1052.
34. *Schurhammer A., Erhart V., Troxler L. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1999. V. 2. P. 2423.
35. *Nagaphani Kumar B., Zheng L., Bram V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 225. P. 117711.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>