

УДК 546.633:542.61:661.718.1:548.75

МОНИТОРИНГ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ

А.Г. Широкова, О.В. Корякова*, С.П. Яценко
 Институт химии твердого тела УрО РАН,
 620219, Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91
 *Институт органического синтеза УрО РАН
 620219, Екатеринбург, ГСП-147, С. Ковалевской, 20
 linnikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 07 октября 2003 г.

Синтезированы ТВЭКСы, содержащие трибутилфосфат, дибензо-18-краун-6 и их смесь. Изучена экстракция этими ТВЭКСами скандия из раствора серной кислоты с концентрацией 6 моль/л. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что при экстракции скандия ТВЭКС-ДБ18К6 ионы Sc^{3+} включаются в полость макроцикла, образуя комплекс типа "хозяин-гость". Механизм извлечения скандия ТВЭКС-ТБФ – гидратно-солеватный: $[ТБФ \cdot H_2O]_x^+ [Sc(SO_4)_y] \cdot zHSO_4^-$. Установлено, что при синтезе ТВЭКС-ДБ18К6/ТБФ имеет место взаимодействие экстрагентов с получением аддукта ДБ18К6ЧТБФ, а при экстракции им скандия наблюдается антисинергетный эффект и образуется тройной комплекс ТБФЧДБ18К6Сс.

Широкова Алла Геннадьевна – старший научный сотрудник лаборатории соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия, координационная химия.

Автор более 50 публикаций.

Яценко Сергей Павлович – заведующий лабораторией соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ.

Область научных интересов: физическая химия растворов, неорганическая химия.

Автор более 100 патентов и авторских свидетельств и более 600 публикаций.

Корякова Ольга Васильевна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия органических, неорганических и координационных соединений.

Автор более 120 публикаций.

Твердые экстрагенты (ТВЭКСы), нашедшие в последнее время применение в гидрометаллургии редких, цветных и благородных металлов [1], как было установлено, влияют на экстракционные характеристики входящих в их состав экстрагентов, увеличивая обменную емкость последних [2], изменяя соотношения между экстрагируемыми формами [3]. Задачу повышения эффективности извлечения металлов невозможно решить без знания механизмов экстракционных процессов. Для изучения химизма таких процессов применяются методы ИК- и ЯМР-спектроскопии [4-11]. Борьба за улучшение экологической ситуации путем ликвидации техногенных месторождений создает необходимость извлечения металлов из неординарных сред, условия которых не позволяют использовать традиционные экстрагенты. Востребованность для этих целей ТВЭКСов, до сих пор мало изученных, рождает необходимость исследования экстракционных процессов в новых условиях для решения практических вопросов их контроля и регулирования. Ранее нами был успешно использован метод ИК-спектроскопии для изучения экстракционных комплексов, образующихся при извлечении металлов ТВЭКСами, содержащими ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и ее смесь с дибензо-18-краун 6 (ДБ18К6) [12]. К настоящему времени

методом суспензионной полимеризации [13] нами синтезированы ТВЭКсы, содержащие трибутилфосфат (ТБФ), ДБ18К6 и их смесь. Фосфорорганические соединения признаны наиболее подходящими для извлечения скандия из хлорнокислых, солянокислых и азотнокислых растворов из-за высокого сродства Sc^{3+} к фосфатным группировкам и прочности образующихся комплексов [14, 15]. Выбор краун-эфира обоснован его эффективностью при экстракции переходных металлов из сульфатных сред [16].

Спектры записывали на спектрофотометрах Specord IR-75 и Specord M-80 в области 4000-400 и 2000-700 cm^{-1} , соответственно. Образцы для съемки спектров твердых веществ готовили в виде суспензии в вазелиновом масле, а жидкие экстрагенты исследовали в виде тонких слоев чистого вещества, зажатых между пластинами КВг. Спектр раствора ДБ18К6 в хлороформе снимали в неразборных жидкостных кюветах из КВг с толщиной слоя 0,507 мм.

Были сняты ИК-спектры для ТВЭКсов, содержащих ТБФ (ТВЭКС-ТБФ-I), ДБ18К6 (ТВЭКС-ДБ18К6-II) и их смесь (ТВЭКС-ДБ18К6/ТБФ-III) до и после экстракции ими скандия с концентрацией 0,08 г/л в 6 моль/л растворе H_2SO_4 .

На рис. 1 приведены ИК-спектры растворенного в хлороформе и твердого ДБ18К6. Известно [17], что различия в спектрах ДБ18К6 в зависимости от агрегатного состояния связаны с повышением симметрии макроцикла при растворении. ИК-спектр (II) (рис. 1, в) указывает на симметрию макроцикла в ТВЭКСе, соответствующую твердому состоянию краун-эфира (рис. 1, б).

После экстракции в ИК-спектре (II) (рис. 1, г) происходит изменение интенсивности полос C-O-C связей: $C_{ар}-O-C_{алк}$ – 1250, 1225 cm^{-1} и $C_{алк}-O-C_{алк}$ – 1120, 1000 cm^{-1} и небольшое понижение частот на (5-10 cm^{-1}) для первых двух. В конформационно-чувствительной области спектра краун-эфира, где проявляются колебания C-C и C-H связей, происходит перераспределение интенсивностей (900-1100 cm^{-1}) и дополнительное расщепление полосы 730 cm^{-1} . Это свидетельствует о включении скандия в полость ДБ18К6, приводящем к изменению симметрии макроцикла [17]. С другой стороны, в спектре проявляются слабые полосы 860, 580 cm^{-1} и 1160 cm^{-1} , которые могут соответствовать колебаниям свободного тетраэдрического иона SO_4^{2-} и малоинтенсивные полосы 3600, 3480 и 1660 cm^{-1} слабо связанной воды. Таким образом, экстракция скандия происходит, вероятно, в виде включенных в полость макроцикла ионов Sc^{3+} , т.е. с образованием комплекса

типа "хозяин-гость". Ионы SO_4^{2-} и вода остаются во внешней сфере, образуя сольватно разделенную ионную пару: $[ДБ18К6-Sc](OH_2)_n \cdot SO_4$.

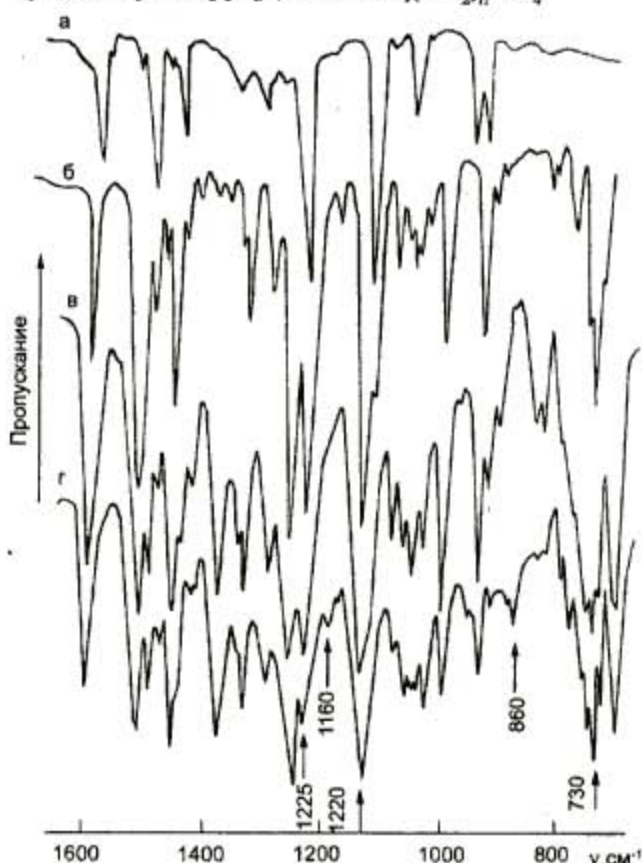


Рис.1. ИК-спектры: а – раствор ДБ18К6 в хлороформе; б – твердый ДБ18К6; в – ТВЭКС (II); г – ТВЭКС (II) после экстракции скандия.

На рис.2 приведены ИК-спектры индивидуального ТБФ и ТВЭКсов на его основе (I) и (III) до и после экстракции. Спектр ТВЭКСа (I) представляет собой суперпозицию спектров сополимера и ТБФ и свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия ТБФ с полимерной матрицей. Это согласуется с данными о капельно-жидком состоянии ТБФ в полимере [2].

После экстракции Sc^{3+} в спектре наблюдаются значительные изменения (рис.2). Появление интенсивных полос 1305, 1155, 875, 840, 600, 565 и 440 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в системе бидентантного иона SO_4^{2-} и связей S-O-H [16]. Широкое поглощение от 2000 до 3500 cm^{-1} с максимумами при 2480 и 2600 cm^{-1} и полосу 1710 cm^{-1} можно считать доказательством присутствия иона оксония. Фосфорильная полоса ТБФ смещается до 1220 cm^{-1} , вероятно, за счет взаимодействия $P=O \dots H_3O^+$. Претерпевают изменения и полосы P-O-C связей 980, 1020 и 1055 cm^{-1} : помимо небольшого смещения частот (5-10 cm^{-1}) в коротковолновую область происходит перераспределение их интенсивностей. Это может быть след-

ствием: во-первых, наложения с полосами поглощения иона SO_4^{2-} , появляющимися в этой области; во-вторых, искажением молекул ТБФ в целом в результате экстракции. На основании таких изменений в спектрах можно сделать вывод, что ТБФ, содержащийся в полимерной матрице, так же как и в растворителе [2], экстрагирует скандий по гидратно- сольватному механизму $[\text{ТБФ} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3] \cdot \text{zH}_2\text{SO}_4$.

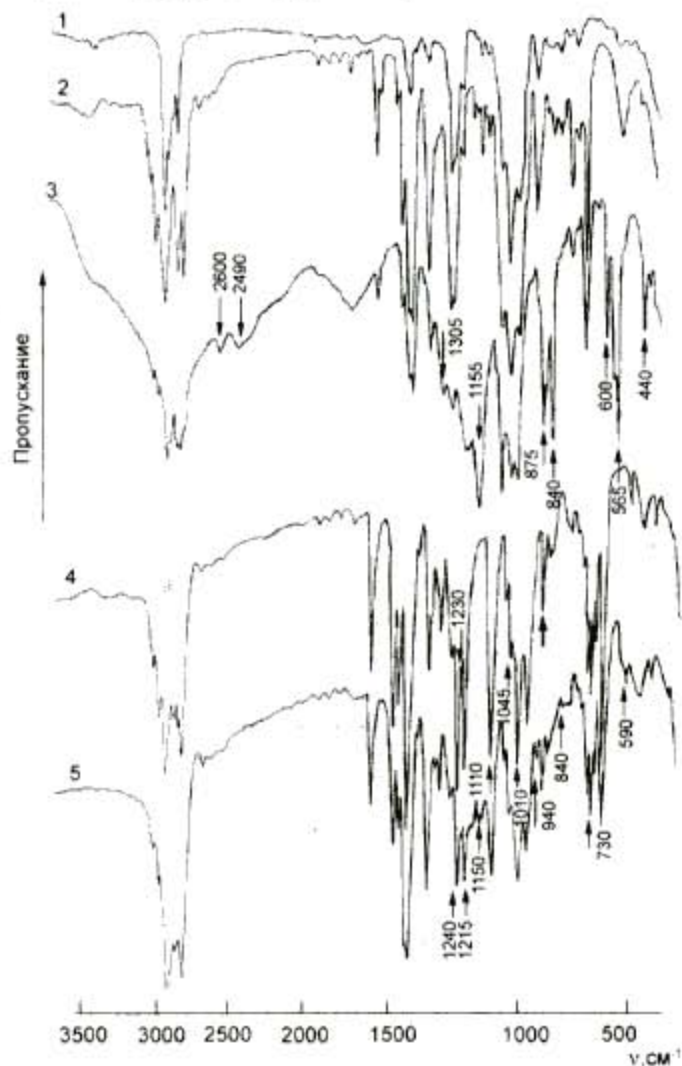


Рис.2. ИК-спектры: а – ТБФ; б – ТБФС (I); в – ТБФС (II) после экстракции скандия; г – ТБФС (III); д – ТБФС (III) после экстракции скандия

ИК-спектр ТБФСа (III), как видно из рис.2, г, не является суперпозицией спектров ТБФСа (I) и (II); понижаются частоты колебаний P-O-C связей 1055 до 1045 cm^{-1} и 1020 до 1010 cm^{-1} . Максимум полосы поглощения фосфорильной группы P=O (1260 cm^{-1}) в спектре (III) проявляется в виде уступа 1230 cm^{-1} на фоне двух интенсив-

ных полос $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ группировок краун-эфира 1250-1225 cm^{-1} , которые практически не меняются по сравнению со спектром ТБФСа (II). Полосы же $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп, а также C-C и C-H связей претерпевают смещение максимумов: 1120 до 1110, 1085 до 1065, 1050 до 1040. Кроме того, обращает на себя внимание ослабление полосы 920 cm^{-1} и расщепление 730 cm^{-1} , что наблюдалось для комплекса со скандием.

Таким образом, можно заключить, что между ДБ18К6 и ТБФ имеет место взаимодействие, приводящее к образованию аддукта ДБ18К6·ТБФ за счет координации атома фосфора кислородом $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп с изменением конформации макроцикла.

После экстракции скандия этим ТБФСом в спектре экстрагента обнаруживается понижение частот $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп ДБ18К6 – 1250 до 1240 и 1225 до 1215 с уменьшением интенсивности первой из них, в то время как частота полосы $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп не меняется. Не обнаружены и изменения полос поглощения ТБФ. Это указывает на то, что скандий включается в кольцо ДБ18К6, координируясь при этом атомами кислорода $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп, не меняя более конформацию макроцикла. При этом фосфорильная связь ТБФ дезактивируется взаимодействием фосфора с атомами кислорода $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ и в экстракции не участвует, вызывая антисинергетный эффект. В этом случае мы имеем дело с тройным комплексом ТБФ·ДБ18К6·Sc, во внешней сфере которого находятся слабоискаженные ионы SO_4^{2-} , о чем свидетельствует наличие полос 1150, 840, 590, 610 и 940 cm^{-1} .

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии установлен гидратно-сольватный механизм извлечения скандия ТБФС-ТБФ: $[\text{ТБФ} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3] \cdot \text{zH}_2\text{SO}_4$. Обнаружено, что при экстракции скандия ТБФС-ДБ18К6 ионы Sc^{3+} включаются в полость макроцикла, образуя комплекс типа "хозяин-гость". Сопоставление экстракционной активности и данных ИК-спектра позволило сделать вывод, что образование аддукта ДБ18К6·ТБФ в порах полимера, приводящее к блокированию активных центров, необходимых для успешного проведения экстракции, снижает экстракционную способность ТБФСа по отношению к металлу. Это подтверждается данными по экспериментальному определению степени извлечения скандия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин В.Ю. Синтез, свойства и применение ТБФСа / В.Ю.Коровин, С.Б.Рандаревич // Хим.тех. нол.1991. №5. С.3-10.
2. Коровин В.Ю. Экстракция скандия из сернокис-

- лых растворов ТБФ и ТВЭКС-ТБФ по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / В.Ю.Коровин, С.Б.Рандаревич, С.В.Бодарцкий и др. // Журн.неорг.химии. 1990. Т.35, №9. С.2404-2408.
3. Коровин В.Ю. Экстракция Sc жидким и введенным в полимерную матрицу твердого экстрагента трибутилфосфатом из солянокислых растворов по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / В.Ю.Коровин, С.Б.Рандаревич, Ю.Н.Погорелов и др. // Координац.химия. 1996. Т.22, № 8. С.633-640.
4. Петрова В.А. Изучение экстракции Sc алкилфосфорными кислотами из сернокислых растворов методами ЯМР и ИК-спектроскопии / В.А.Петрова, А.А.Палант, В.А.Резниченко // Журн.неорг.химии. 1993. Т.38, №8. С.1373-1379.
5. Коровин В.Ю. Состояние ТБФ в полимерной матрице твердого экстрагента (ТВЭКС-50% ТБФ) по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C / В.Ю.Коровин, И.А.Пластун, Ю.Н.Погорелов // Журн.неорг.химии. 1993. Т.38, №11. С.1866-1869.
6. Коровин В.Ю. Экстракция Sc твердым экстрагентом (ТВЭКС-ТБФ) из отходов титано-магниевого производства / В.Ю.Коровин, Ю.Н.Погорелов, А.И.Чикоданов и др. // Журн.приклад.химии. 1993. Т.66, Вып.8. С.1744-1750.
7. Бережко П.Г. Экстракция Sc и сопутствующих элементов из сернокислых растворов ТБФ / П.Г.Бережко, А.М.Резник, С.С.Коровин и др. // Журн.неорг.химии. 1973. Т.18, №6. С.1650-1653.
8. Бережко П.Г. О механизме экстракции скандий-перхлоратных комплексов ТБФ / П.Г.Бережко, Б.А.Гранат, С.С.Коровин и др. // Журн.неорг.химии. 1973. Т.18, Вып.8. С.2193-2194.
9. Коровин В.Ю. Экстракция ниобия из солянокислых сред ТБФ и ТВЭКС-ТБФ по данным ЯМР ^{31}P и ^{93}Nb / В.Ю.Коровин, С.Б.Рандаревич, Ю.Г.Шестак // Журн.неорг.химии. 1991. Т.36, Вып.12. С.3167-3172.
10. Смирнов А.Л. Механизм экстракции Sc алкилфосфорными кислотами из сильно кислых хлоридных растворов / А.Л.Смирнов, П.С.Черняк, О.Н.Костромина и др. // Журн.неорг.химии. 1977. Т.22, Вып.10. С.2801-2809.
11. Романова А.Д. Исследование состава и природы связи в комплексах ScCl_3 с ТБФ методом ИК-спектроскопии / А.Д.Романова, Л.В.Фаворская, В.Д.Пономарев // Журн.неорг.химии. 1967. Т.12, Вып.1. С.996-998.
12. Широкова А.Г. Использование метода ИК-спектроскопии для контроля экстракционных процессов в твердых экстрагентах / А.Г.Широкова, О.В.Корякова, Л.Н.Баженова и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №4. с.379-382.
13. Кузовов Ю.И. Синтез нового типа сорбента на основе стирол-дивинилбензольного сополимера и трибутилфосфата / Ю.И.Кузовов, Ю.Ф.Коровин, Л.К.Кодубенко и др. // Труды МХТИ. 1977. Вып.97. С.43-47.
14. Бережко П.Г. Экстракция скандия из смесей хлорной и серной кислот трибутилфосфатом / П.Г.Бережко, С.С.Коровин, А.М.Резник и др. // Изв.Вузов. Химия и хим.технология. 1971. Т.14. С.987-989.
15. Коровин С.С. Экстракция скандия трибутилфосфатом из растворов минеральных кислот и их смесей / С.С.Коровин, П.Г.Бережко, А.М.Резник // Под.ред. А.М.Розена. Химия процессов экстракции. М.: Наука. 1972. 127 с.
16. Якшин В.В. Перспектива экстракции металлов краун-эфирами из сульфатных растворов / В.В.Якшин, О.М.Вилкова // Докл.акад.наук. 1996. Т.350, №6. С.792-794.
- Цивадзе А.Ю. Координационные соединения металлов с краун-лигандами / А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. М.: Наука, 1991. 390 с.

* * * * *

MONITORING OF EXTRACTION PROCESSES IN SOLID EXTRACTANTS
A.G.Shirokova, O.V.Koryakova, S.P.Yatsenko

Solid-phase extractants (TVEKS) containing tributyl phosphate (TBP), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and their mixture were prepared. The extraction of scandium by these extractants from a sulfuric acid solution with a concentration of 6 mol/l was studied. It was found by IR spectroscopy that in the extraction of scandium by TVEKS-DB18C6 the Sc^{3+} ions were incorporated into macrocycle cavities to form a host-guest complex. The extraction of scandium by TVEKS-TBP occurred by hydration-salvation mechanism: $[\text{TBF} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2] \cdot z\text{HSO}_4^-$. It was established that during TVEKS-DB18C6/TBP synthesis the crown ether and TBP interacted with formation adduct DB18C6TBP to result in an anti-synergetic effect in the extraction of scandium and triple complex $\text{TBP}_4\text{DB18C6}_4\text{Sc}$ was obtained.