

УДК 546.831:543.426.1

И.Р. УСТАКОВА, Е.В. ЗЛОБИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ЭКСТРАКЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

В качестве экстрагента циркония предложено использовать смесь ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в высших карбоновых кислотах технической фракции $C_{17}-C_{20}$. Температура плавления экстрагента составляет 57-60°C. При этой температуре цирконий количественно экстрагируется в органическую фазу в интервале концентрации соляной кислоты 0,1-2,0 М, при этом его можно практически полностью отделить от меди, алюминия, магния, марганца, хрома, железа и титана. Из полученных твёрдых экстрактов изготовлены образцы-излучатели для рентгенофлуоресцентного анализа. Разработана комбинированная экстракционно-рентгенофлуоресцентная методика определения циркония в рудах и минералах. Воспроизводимость и правильность методики подтверждены анализом стандартного образца циркониевой руды. Относительное стандартное отклонение методики составляет 0,017.

Рост потребления и расширение областей применения циркония в виде чистого металла, сплавов и соединений вызывает необходимость коренного изменения существующих и разработки новых методик анализа этого металла. Разнообразие решаемых задач определяет и новые требования, предъявляемые к методикам – широкий концентрационный интервал определяемых элементов от макроконцентраций до следовых количеств, экспрессность, высокую чувствительность, определение металлов в многокомпонентных пробах. Наиболее актуальным является разработка методик определения циркония в рудах, минералах, концентратах и промышленных продуктах.

Устранить влияние матрицы, снизить пределы обнаружения, улучшить метрологические характеристики аналитических методов можно за счет предварительного концентрирования и выделения металла. При анализе различных материалов на основе циркония широкое применение получил метод экстракционного концентрирования. Экстракция остается одним из самых эффективных методов в современной технологии промышленного получения особо чистого циркония [1].

Большое внимание уделяется поиску и синтезу новых экстракционных реагентов. Однако, по-прежнему актуальным остается более детальное исследование, а также расширение возможностей применения уже известных промышленных экстрагентов. Среди многочисленных экстракционных реагентов различных классов для циркония наиболее эффективными являются фосфорсодержащие катионообменные и нейтральные органические вещества [2,3,4]. Использу-

зование в качестве растворителей легкоплавких органических веществ позволяет улучшить кинетику экстракции, увеличить коэффициенты разделения металлов, избежать образования третьей фазы, а также решить проблему получения стандартных образцов для многих физических методов анализа. Твердые экстракты могут быть использованы для получения образцов-излучателей в рентгенофлуоресцентном анализе.

Цель настоящей работы заключалась в определении условий количественного экстракционного извлечения циркония расплавами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в легкоплавком разбавителе для разработки методики определения циркония непосредственно в органическом экстракте рентгенофлуоресцентным методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали реактивы марки х.ч. Раствор хлорида циркония (IV) готовили из соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с последующей стандартизацией гравиметрическим методом по методике [5].

Стандартные растворы железа, меди, алюминия, хрома, марганца, магния готовили растворением металлов высокой чистоты 99,999% в соответствующих кислотах по методикам [6]. Раствор титана готовили из TiO_2 и стандартизовали гравиметрически согласно [5]. Использовали только свежеприготовленные растворы.

В качестве экстракционного реагента использована ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). В качестве растворителей применяли высшие карбоновые кислоты (ВКК) технической фракции $C_{17}-C_{20}$ производства Шебекинского химкомбината.

Техническую Д2ЭГФК (ТУ 2435-259-05763458-98), содержащую наряду с основным веществом (64,6%) моно-2-этилгексилфосфорную кислоту (11,7%) очищали по методике, предложенной в работе [7]. Концентрацию Д2ЭГФК определяли потенциометрическим титрованием согласно [8]. ВКК очищали от примесей металлов путем многократной последовательной обработки их в расплавленном состоянии 2 моль/л HNO_3 и дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции [9].

Экстрагенты готовили путем добавления в расплавленные ВКК рассчитанного количества экстракционных реагентов. После охлаждения экстрагент представлял собой твердую гомогенную систему.

Техника эксперимента заключалась в следующем: в термостатируемый экстракционный суд помещали раствор соли циркония с заданным значением кислотности водной фазы, которое регулировали добавлением растворов кислоты или щелочного натра. По достижении необходимой температуры к исследуемому раствору добавляли навеску экстрагента и после его расплавления сосуды встряхивали в течение 3-х минут при соотношении объемов органической и водной фаз 1:10. Предварительными опытами было установлено, что этого времени достаточно для установления экстракционного равновесия в системе. Экстракцию расплавами проводили при температуре $57 \pm 2^\circ\text{C}$, поддерживаемой с помощью термостата U2°.

Разделение водной и органической фаз после охлаждения экстракционной системы проводили декантацией. Определяли равновесное значение pH и содержание металла в водной и органической фазах. Содержание циркония в водной фазе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на масс-спектрометре ICP MS фирмы «Agilent». Органическую фазу контролировали рентгенофлуоресцентным методом на Спектроскане МАКС-GV 4170 фирмы «Спектрон».

Концентрацию ионов водорода контролировали с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07, стандартизованным по буферным растворам.

Концентрацию сопутствующих металлов контролировали по водной фазе атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAS-1 фирмы

«Карл Цейс Йена» для железа и на масс-спектрометре ICP MS для остальных металлов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Исследование экстракции циркония ВКК и Д2ЭГФК.

Поскольку соли циркония проявляют большую склонность к гидролизу и образуют осадок гидратированной окиси при $\text{pH} > 2$, то исследования проводили из растворов соляной кислоты в интервале 0,1-3,0 моль/л и значений pH исходной водной фазы в интервале 0,1-1,5. Гидролиз соединений циркония неразрывно связан с процессами гидролитической полимеризации [10]. В виде мономеров цирконий присутствует в растворе при концентрации меньше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, поэтому концентрацию металла не повышали выше этого значения. Концентрация Д2ЭГФК составляла 0,3 моль/л.

Известно, что карбоновые кислоты являются эффективными катионаобменными экстрагентами многих металлов. Поэтому были изучены закономерности экстракционного извлечения циркония расплавами ВКК в зависимости от кислотности водной фазы.

Полученные данные представлены на рисунке 1. Как следует из рисунка при увеличении значений pH степень извлечения циркония увеличивается, причем количественное извлечение расплавом ВКК достигается при значениях pH выше 1,3. Экстракционная кривая имеет s-образный вид, характерный для катионаобменной экстракции. Введение в расплав ВКК ди-2-этилгексилфосфорной кислоты существенным образом влияет на степень извлечения и интервал кислотности водной фазы, при котором в расплав переходит более 95% металла. Наблюдается улучшение параметров экстракции при использовании расплава Д2ЭГФК-ВКК по сравнению с жидкостным вариантом экстракции, в котором в качестве разбавителя экстрагента использован керосин (Рис.1). При увеличении концентрации соляной кислоты в интервале 1-3 моль/л степень извлечения циркония раствором Д2ЭГФК-керосин уменьшается, в то время как расплав Д2ЭГФК-ВКК экстрагирует металл количественно. Изменение закономерностей экстракции циркония индивидуальными реагентами и их смесью, по-видимому, можно объяснить проявлением синергетического эффекта.

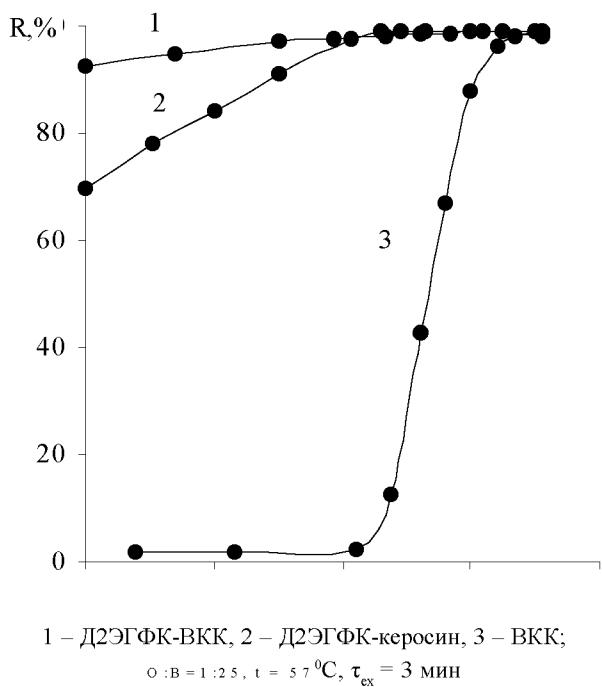


Рис.1. Зависимость степени извлечения циркония расплавом 0,3М Д2ЭГФК-ВКК от кислотности водной фазы

Следует отметить, что замена жидкого разбавителя керосина легкоплавкими карбоновыми кислотами сокращает время достижения экстракционного равновесия и время расслаивания фаз, предотвращает образование третьей фазы.

2. Влияние сопутствующих металлов на экстракцию циркония расплавом Д2ЭГФК-ВКК.

Цирконий образует около 20 минералов, кроме того, он в количестве до нескольких процентов может входить в виде изоморфной примеси в минералы, замещая Ti, Th, Fe (II) и РЗЭ. Для производства циркониевых продуктов промышленность использует два минерала – циркон ($ZrSiO_4$) и бадделеит (ZrO_2) [10]. Основными металлами, сопутствующими цирконию в минералах являются железо, титан, гафний, алюминий, хром, медь и некоторые другие.

Влияние сопутствующих металлов на экстракцию циркония было исследовано из модельных растворов, имитировавших состав растворов, полученных при разложении некоторых природных и промышленных цирконийсодержащих образцов. Составы цирконийсодержащих образцов и соответствующих модельных растворов приведены в таблицах 1 и 2. В модельные растворы не вводили соединения кремния и угле-

рода, поскольку при вскрытии анализируемых образцов оба элемента отделяются на стадиях спекания и выщелачивания.

Зависимости степени извлечения циркония и сопутствующих металлов от кислотности водной фазы из модельных растворов циркониевой руды и ферросиликоциркония представлены на рис. 2. Как следует из рисунка, цирконий количественно экстрагируется расплавом Д2ЭГФК-ВКК во всем исследуемом интервале кислотности водной фазы. При значениях pH равновесной водной фазы больше 0,5 начинается соэкстракция титана, железа, хрома, марганца и меди. Алюминий и магний в данных условиях не извлекаются. Следовательно, из растворов соляной кислоты в интервале концентраций 0,5-2,0 моль/л можно селективно извлекать цирконий.

Высокие степени извлечения циркония, отсутствие влияния примесных металлов позволяют использовать результаты экстракции циркония расплавом Д2ЭГФК-ВКК для разработки экстракционно-рентгенофлуоресцентного метода определения циркония в природных и промышленных объектах.

3. Вскрытие цирконийсодержащего минерального сырья.

Для вскрытия циркониевых руд и концентратов выбрано сплавление образца с карбонатом калия и последующее солянокислое выщелачивание полученного плава [11,12]. Сплавление циркониевой руды проводили в платиновом тигле при 900°C в течение 3 часов. Сплав выщелачивали соляной кислотой. В случае образования нерастворимого остатка повторное сплавление проводили с пиросульфатом калия при температуре не выше 450°C в течение 1 часа с момента расплавления пиросульфата калия. Плав вновь растворяли в соляной кислоте и присоединяли раствор к основному раствору.

4. Построение градиуровочного графика рентгенофлуоресцентного определения циркония

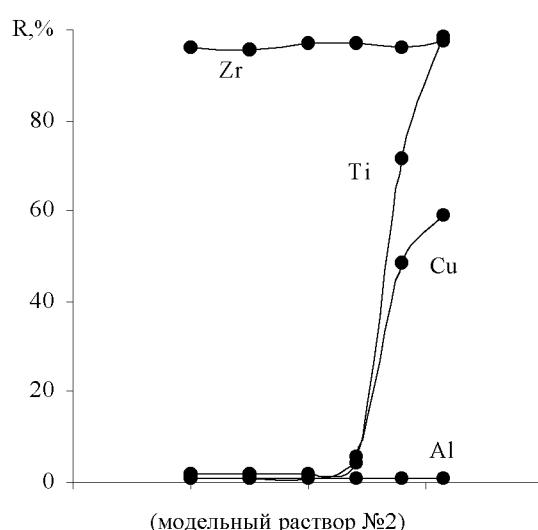
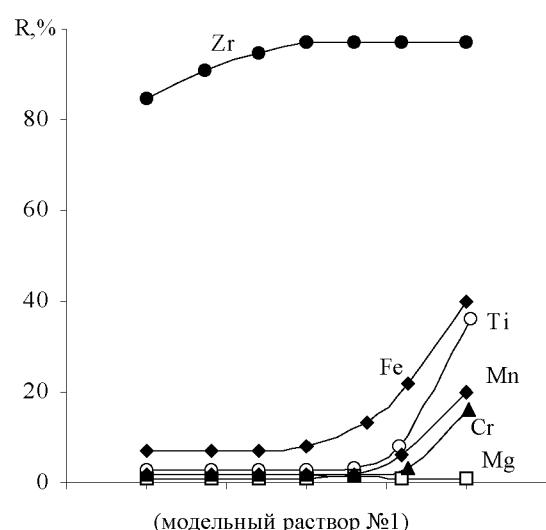
Для определения содержания циркония в экстрактах, полученных после извлечения металла расплавом Д2ЭГФК-ВКК, был использован рентгенофлуоресцентный метод. Полученные твердые экстракты, содержащие цирконий, полностью удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к образцам-излучателям для данного метода (они гомогенны, устойчивы при

Таблица 1. Составы ГСО СЦ-1 циркониевой руды (№ по госреестру 2273-82) и модельного раствора №1

ГСО СЦ-1 циркониевой руды 2273-82		Модельный раствор №1	
Массовая доля, %		Концентрация раствора, мкг/мл	
Fe ₂ O ₃	6,85±0,20	Fe	240,0
Zr	3,87±0,09	Zr	195,0
K ₂ O	0,06		
Na ₂ O	0,035±0,09		
SiO ₂	56,12±0,40		
TiO ₂	20,69±0,30	Ti	620,0
MnO	0,20±0,01	Mn	7,5
MgO	0,31±0,05	Mg	9,5
Cr	0,27±0,03	Cr	13,5

Таблица 2. Составы ферросиликоциркония и модельного раствора №2

Ферросиликоцирконий ФСЦр50 (Ф27)		Модельный раствор №2	
Массовая доля компонента, %		Концентрация раствора, мкг/мл	
Zr	49,7	Zr	99,4
Al	7,97	Al	15,94
Ti	0,228	Ti	0,456
Cu	1,54	Cu	3,08
Si	26,01		
P	0,042	P	0,084
C	0,112		



$c_{\text{дзЭГФК}} = 0,3 \text{ моль/л}, \text{O:B}=1:25, t = 57^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{ex}} = 3 \text{ мин}$

Рис. 2. Экстракция циркония и сопутствующих металлов из модельных растворов

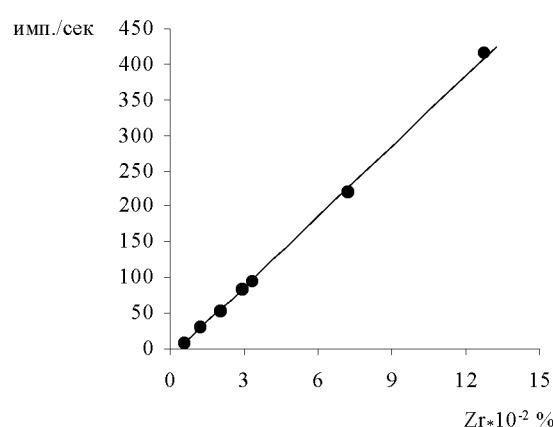


Рис. 3. Градуировочный график рентгенофлуоресцентного определения циркония

Таблица 3. Характеристики прецизионности экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики определения циркония. (Экстрагент – 0,3 моль/л Д2ЭГФК-ВКК)

C_x в ОО, мкг	S_r , n = 10	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Предел повторяемости r_{nm}	Предел воспроизводимости R_m	Δ
100	0,076	101 ± 6	19,42	16,62	6,00
250	0,045	255 ± 8	35,79	18,95	6,84
500	0,017	499 ± 6	23,96	17,06	6,16

Таблица 4. Метрологические характеристики экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики определения циркония в циркониевой руде (экстрагент – 0,3 моль/л Д2ЭГФК-ВКК; ГСО циркониевой руды 2273-82)

Аттестованное содержание циркония, %	Найдено предлагаемым методом, %	S_r	Предел повторяемости r_{nm}	Предел воспроизводимости R_m	Δ
3,87 ± 0,09	3,82 ± 0,19	0,017	18,70	11,74	12,15

хранении, позволяют легко получать образцы с гладкой поверхностью).

Для определения концентраций циркония из твердых экстрактов были приготовлены образцы-излучатели с известным содержанием металла. Полученная градуировочная зависимость приведена на рисунке 3.

5. Методика экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения циркония в минеральном сырье

Методика определения циркония в минеральном сырье включает следующие этапы:

1. Пробоподготовка (вскрытие образцов и переведение определяемого элемента в раствор).

Для переведения циркония в раствор использовалась предварительная кислотная обработка образцов и последующее сплавление нерастворившегося остатка с карбонатом калия. Выщелачивание полученного спека проводили раствором соляной кислоты.

2. Экстракционное извлечение, концентрирование и отделение циркония от сопутствующих металлов в оптимальных условиях экстракции.

3. Определение содержания циркония в твердых экстрактах рентгенофлуоресцентным методом.

6. Подтверждение точности и прецизионности разработанной методики.

Проверку прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики осуществляли анализом образцов оценивания, содержащих различные концентрации циркония. Результаты по

оценке повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 3.

Точность (прецизионность и правильность) разработанной экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики определения циркония в рудах была проверена сравнением результатов со стандартным образцом циркониевой руды (ГСО циркониевой руды 2273-82). Полученные результаты приведены в таблице 4.

Рассчитанный диапазон определяемых содержаний циркония разработанной комбинированной экстракционно-рентгенофлуоресцентной методикой в рудах составляет 0,08 – 8,0 %.

ЛИТЕРАТУРА

- Штуца М.Г., Филиппов В.Б., Конарулина Е.С. Экстракционная схема получения циркония ядерной чистоты // Хим. Технол. 1005. №4. С. 22-25.
- B Ramachandra Reddy, J.Rajesh Kumar, A.Varada Reddy, D.Neela Priya. Solvent extraction of zirconium (IV) from acidic chloride solutions using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A) // Hydrometallurgy, 2004. V.72. №3-4. P.303-307.
- Taichi Sato The extraction of zirconium (IV) from hydrochloric acid solutions by tri-n-butyl phosphate and di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid // Anal. Chim. Acta, 1970. V.52. №2. P.183-191.
- Umezawa H., Hara R. Studies on the extraction of zirconium with organophosphorus compounds // Analytica chimica acta. 1961. V.25. P. 360-365.
- Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. Москва: АН, 1962.-310с.
- Лазарев А.Н., Харламов И.П. Справочник химика-аналитика. Москва: Металлургия, 1976. 184с.

7. Зеликман А.Н., Нерезов В.М. Механизм экстракции молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из слабо-кислых растворов // Ж. неорган. химии. 1969. Т.14, вып.5. С.1307-1313.

8. Зеликман А.Н., Нерезов В.М. Экстракция минеральных кислот ди-2-этилгексилфосфорной кислотой // Ж. неорган. химии. 1967. Т.12. С.768-773.

9. Андреева Н.Н. Экстракция редкоземельных металлов расплавами монокарбоновых кислот и их смесями с парафином. Дис. канд. хим. Наук. Алма-Ата, 1981. 198с.

10. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС, 1999. 464с.

11. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю.Н. Книповича, Ю.В. Морачевского. Ленинград: Изд. Хим. Литературы, 1959. 1056 с.

12. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М.: Мир, 1968. 276 с.

Резюме

Цирконий үшін экстрагент ретінде ди-2-этилгексилфосфорқышқылының қоспасы мен C_{17} - C_{20} техникалық фракциялы жоғары карбон қышқылдары ұсынылған. Экстрагенттің балқу температурасы 57-60 °С-ты құрайды. Берілген температурада цирконий толығымен органикалық фазага тұз қышқылының 0,1-3,0 М концентрация аралығында экстракцияланады, осы жағдайда оны кедегі жасайтын мыстын, алюминийден, магнийден, марганецтен боліп алуға болады. Алынған қатты экстрактықтан рентгенофлуоресцентті талдау үшін үлгілер дайындалған. Минералдар мен кендерге цирконийді анықтаудың біркітірілген экстракциялырентгенофлуоресцентті әдістемесі өндөлген. Әдістеменің дұрыстығы мен қайталанымдылығы “қосу-алу” әдісімен, цирконий кенінің стандартты үлгісімен салыстыру арқылы тексерілген.

*Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, г.Алматы* *Поступила 1.11.2007 г.*