

УДК 544-971; 669.85/.86

## Сорбция координационных соединений редкоземельных элементов

О.В.ЧЕРЕМИСИНА<sup>1</sup>, Е.ЧЕРЕМИСИНА<sup>2</sup>, М.А.ПОНОМАРЕВА<sup>1</sup>, А.Т.ФЕДОРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> K1-MET GmbH, Линц, Австрия

**Как цитировать эту статью:** Сорбция координационных соединений редкоземельных элементов / О.В.Черемисина, Е.Черемисина, М.А.Пономарева, А.Т.Федоров // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 474-481. DOI: 10.31897/ PMI.2020.4.10

**Аннотация.** Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются ценными и стратегически важными для многих технологических областей, таких как лазерная техника, медицина и металлургия. Основными методами выделения РЗЭ являются осаждение, экстракция и сорбция, в частности ионный обмен с использованием различных сорбентов, которые позволяют проводить селективное извлечение и отделение элементов от сопутствующих компонентов, а также проводить разделение близких по своим химическим свойствам редкоземельных металлов.

В работе изучен процесс извлечения иттербия в виде координационных соединений с трилоном Б на слабоосновном анионите D-403 из нитратных растворов. Для определения термодинамических параметров сорбции анионных комплексов иттербия ионообменный процесс проводили из модельных растворов при постоянной ионной силе за счет введения NaNO<sub>3</sub>, оптимальном соотношении масс твердой и жидкой фаз, уровне pH, температурах 298 и 343 К методом переменных концентраций. Описание термодинамического равновесия проводилось с использованием закона действующих масс, записанного для уравнения ионного обмена и математически преобразованного в линейную форму. Рассчитаны значения констант ионообменного равновесия, энергии Гиббса, энタルпии и энтропии сорбционного процесса. На основании рассчитанных значений энергии Гиббса получен сорбционный ряд комплексных ионов РЗЭ с трилоном Б на анионите D-403 из нитратных растворов при температуре 298 К. Получены сорбционные характеристики анионита: полная емкость, предельная сорбция комплексного иона, полная динамическая емкость и динамическая емкость до проскака.

**Ключевые слова:** термодинамика сорбции и ионного обмена; константа и энергия Гиббса ионообменного равновесия; иттербий; редкоземельные металлы

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства», поддержанного Русским научным фондом в конкурсе 2019 г. «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» от 22.04.2019 г.

**Введение.** Редкоземельные металлы являются неотъемлемой частью многих высокотехнологичных отраслевых секторов, таких как лазерная промышленность, военная техника, медицина, электроника, металлургия и автомобилестроение.

В результате анализа рынка добычи редкоземельных металлов (РЗМ) можно сделать вывод, что в 2014-2017 гг. объем добычи РЗМ сохранялся на достаточно стабильном уровне, а с 2018 г. значительно увеличился с 132 до 170 тыс.т [3]. По ресурсам основным лидером в последнее десятилетие остается Китай с долей 37,89 %, за ним следуют Бразилия и Вьетнам с равными долями в 18,94 %. Россия занимает не последнюю позицию в данном списке с долей 10,33 %. Также стоит отметить такие страны как Австралия, США, Малайзия и Индия, в которых также оцениваются запасы РЗМ [3].

В настоящее время Россия является не производителем редкоземельных элементов (РЗЭ), а импортером, что отрицательно влияет на экономику страны и производственный сектор в частности.

Основной целевой источник РЗЭ в России расположен в Мурманской области на Ловозерском месторождении. Также имеется попутная добыча РЗМ в виде компонента других руд и из отходов производств [6, 15, 16]. Однако в РФ отсутствуют производства по глубокой переработке, что делает невозможным получение конечной продукции в виде индивидуальных РЗМ. В связи с этим добываемые РЗМ экспортуются в виде дешевых коллективных концентратов.

Основными способами получения РЗЭ являются осаждение, экстракция и сорбция [5, 8, 12, 13, 18]. Сорбционные процессы – наиболее перспективный метод селективного извлечения РЗМ

из растворов сложносолевого состава, который позволяет проводить отделение элементов от сопутствующих компонентов, а также проводить разделение близких по химическим свойствам РЗМ [10].

Авторами работы [7] изучено извлечение Nd, Gd и Ho на синтезируемых смолах, имеющих функциональную группу в виде первичных аминогрупп (primary amine surface groups) с лигандами, имеющими сродство к РЗМ: фосфоуксусная кислота (PAA), N,N-бис (фосфонометил), глицин (BPG) и диэтилентриаминпентауксусный диангидрид (DTPADA). Для определения термодинамических характеристик проводили серию экспериментов с растворами, содержащими 0,3-300 мг/л РЗЭ при постоянной концентрации HCl 0,5 моль/л и фиксированном значении pH. Растворы перемешивали при 300 об/мин в течении 24 ч с ионообменной смолой 10 г/л при трех значениях температуры: 20, 60 и 100 °C. Изотермы сорбции получали при постоянном присутствии NaCl 0,5 моль/л и фиксированных значениях pH в зависимости от синтезируемого анионита: 6,5 – для амина, PAA, BPG или 2,5 – для DTPADA при температурах 20, 60 и 100 °C. Термодинамическое описание проводилось моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. В результате авторами были рассчитаны значения констант равновесия, энергии Гиббса, энталпии и энтропии процесса извлечения Nd, Gd и Ho.

В работе [14] изучалось разделение металлов на основе ионообменного вытеснения ионов металлов (Se, Re, Mo, La, Sc, Ce (IV)) из твердой фазы на ионообменных смолах Purolite A170, Lewatit M500 и Lewatit SP112. Эффективное разделение церия (IV) и лантана наблюдалось на Lewatit MonoPlus SP 112 ( $\text{Na}^+$ ). Насыщение ионита проводилось в динамических условиях раствором нитрата лантана. Далее проводилось элюирование раствором нитрата церия (IV). В ходе эксперимента было отмечено, что церий (IV) вытеснил лантан из твердой фазы смолы на 96-97 %. Процесс фронтально-градиентного вытеснения лантана церием (IV) является частью разработанной технологии. Общий коэффициент разделения церия и лантана с использованием разработанного метода разделения составил 4300. Коэффициенты распределения для церия и лантана составляли 1000 и 0,23 соответственно. Данный метод позволяет получать церий (IV) с чистотой 99,99 %.

Также для извлечения таких металлов как торий (IV) и уран (IV) в работе [17] применялись твердые сорбенты с матрицей смолы в виде мономера 2, 4, 6-триформилфлороглюцин и 2,5-диаминобензолсульфоновая кислота (COF) и функциональными группами COF-SO<sub>3</sub>H и  $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-]$ . В работе оценивали влияние pH на сорбционную емкость тория (IV) в интервале 1-2,8. Сделан вывод, что для сорбента  $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-]$  при увеличении pH значение емкости увеличилось с 98,8 (pH = 1) до 168 мг/г (pH = 2,8). Похожая тенденция наблюдалась и для сорбента COF-SO<sub>3</sub>H, однако при понижении pH наблюдается уменьшение значения емкости. При исследовании кинетических зависимостей отмечено, что при проведении процесса в течение 10 мин. значение емкости достигло величины 232 мг/г из раствора с концентрацией тория (IV) 125 ppm при pH = 2,8 на сорбенте  $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-]$  и 100 мг/г на сорбенте COF-SO<sub>3</sub>H. Изотермы сорбции, полученные в интервале концентраций 50-400 ppm, были проанализированы с использованием модели Ленгмюра. Полученное значение емкости для сорбента  $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-]$  выше, чем для сорбента COF-SO<sub>3</sub>H. Авторами было проведено разделение тория (IV), урана (IV), церия (III) и европия (III) и получены следующие коэффициенты разделения элементов: S<sub>Th/U</sub> = 9,4, S<sub>Th/Eu</sub> = 9,4 и S<sub>Th/Ce</sub> = 10,3.

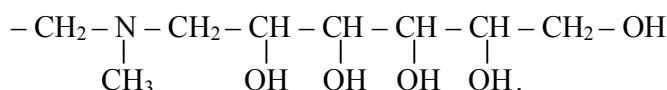
**Постановка проблемы.** Анализируя содержание литературных источников, можно сделать вывод, что извлечение РЗМ из сложносолевых систем [11] в силу комплексного характера редкоземельных источников является актуальным. Значения полученных термодинамических характеристик процесса сорбции, в частности ионного обмена, определяют как условия проведения процесса, так и технологические параметры ионообменных установок для разделения РЗЭ и отделения их от примесных компонентов. На основании величин энергии Гиббса ионообменного процесса возможен прогноз эффективности извлечения лантаноидов из водно-солевых растворов. Учитывая, что извлечение РЗЭ, как правило, проводят из растворов минеральных неорганических кислот, используемых в качестве растворов выщелачивания фосфогипса или иного сырья, содержащего РЗМ, в работе изучено извлечение иттербия в виде анионных комплексов с трилоном Б на слабоосновном анионите D-403 из растворов азотной кислоты.

**Методология эксперимента.** Исследование сорбции в статических условиях. Исследование процесса сорбции РЗЭ проводилось из модельных растворов, содержащих анионные комплексы иттербия с трилоном Б (ЭДТАиттербиат-ионов), полученных добавлением раствора трилона Б к раствору нитрата иттербия в точном мольном соотношении 1:1 по стехиометрии реакции [9].



Применялся метод переменных концентраций при соотношении ж:т = 5 (раствора – 20, анионита – 4 см<sup>3</sup>), pH = 3 и постоянной ионной силе I, равной 1 моль/кг (NaNO<sub>3</sub>). Сорбцию проводили при температурах T, равных 298 и 343 К в интервале концентраций иттербия 0,1082–0,0056 моль/кг.

В качестве ионообменной смолы применялся анионит D-403 в нитратной форме (Китай), являющийся полистирольным хелатным анионитом с дивинилбензолстирольной матрицей и функциональной группой в виде третичного атома азота с оксигидрильными группами в β, γ, δ положениях, снижающими подвижность неподеленной пары электронов азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта [9]:



Раствор с анионитом перемешивали со скоростью 120 об/мин в терmostатированном шкафу GFL (Германия) в течение 5–6 ч до наступления равновесия. Концентрацию иттербия в исходных и равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо (III) и рентгенофлуорисцентным методом на приборе Epsilon 3 производства PANalytical.

*Исследование сорбции в динамических условиях.* Для подтверждения значения предельной сорбции проводилось насыщение анионита D-403 ЭДТАиттербиат-ионами в динамических условиях. Эксперимент осуществлялся в сорбционной колонке диаметром 1,2 и высотой слоя анионита 31,5 см, масса анионита составляла 11,3 г. Раствор, содержащий ЭДТАиттербиат-ионы концентрацией 0,0398 моль/л, пропускали через колонку со скоростью 1 мл/мин с использованием перистальтического насоса LOIP LS-301 (АО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия). На выходе из колонки отбирали порции раствора по 5 до проскока и 10 мл после проскока до достижения значения исходной концентрации.

**Результаты эксперимента.** Расчет константы ионообменного равновесия, энергии Гиббса ионного обмена и полной емкости анионита. Полученные данные процесса сорбции при температурах 298 и 343 К представлены в табл. 1. Значение сорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty)V}{m}, \quad (2)$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>∞</sub> – исходные и равновесные концентрации комплексных ионов в растворе, моль/кг; V – объем, мл; m – масса сухого анионита, г.

Таблица 1

Экспериментальные данные сорбции ЭДТАиттербиат-ионов на анионите D-403 в нитратной форме при pH = 3

298 К			343 К		
C <sub>0</sub> , моль/кг	C <sub>∞</sub> , моль/кг	Γ, моль/кг	C <sub>0</sub> , моль/кг	C <sub>∞</sub> , моль/кг	Γ, моль/кг
0,1082	0,0901	0,2786	0,1082	0,0822	0,4066
0,0947	0,0768	0,2642	0,0947	0,0690	0,3950
0,0863	0,0722	0,2587	0,0863	0,0634	0,3893
0,0749	0,0607	0,2442	0,0749	0,0544	0,3791
0,0678	0,0522	0,2322	0,0678	0,0425	0,3624
0,0525	0,0392	0,2111	0,0525	0,0302	0,3392
0,0433	0,0303	0,1936	0,0433	0,0225	0,3195
0,0311	0,0204	0,1697	0,0311	0,0131	0,2838
0,0173	0,0094	0,1311	0,0173	0,0040	0,2120
0,0110	0,0048	0,1267	0,0110	0,0010	0,1784
0,0079	0,0020	0,0778	0,0079	0,0004	0,1110
0,0056	0,0009	0,0590	0,0056	0,0002	0,0853

Изотермы сорбции приведены на рис.1.

Для получения термодинамических данных проводилось математическое преобразование закона действующих масс

$$K = \frac{\Gamma_{\text{YbTr}^-} a_{\text{NO}_3^-}}{\Gamma_{\text{NO}_3^-} a_{\text{YbTr}}} = \frac{\Gamma_{\text{YbTr}^-} [\text{NO}_3^-] \gamma_{\text{NO}_3^-}}{\Gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{YbTr}^-] \gamma_{\text{YbTr}^-}}, \quad (3)$$

используемого для уравнения ионного обмена



где  $K$  – константа ионообменного равновесия;  $\Gamma_{\text{YbTr}^-}$ ,  $\Gamma_{\text{NO}_3^-}$  – значение концентрации ионов в твердой фазе анионита, моль/кг;  $a_{\text{NO}_3^-}$ ,  $a_{\text{YbTr}}$  – активности нитрат- и ЭДТАиттербиат-ионов, моль/кг;  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{YbTr}^-]$  – концентрации нитрат- и ЭДТАиттербиат-ионов, моль/кг;  $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ ,  $\gamma_{\text{YbTr}^-}$  – коэффициенты активности нитрат- и ЭДТАиттербиат-ионов;  $R$  – органическая матрица ионитов.

Считая, что предельная сорбция складывается из величин равновесной сорбции нитрат- и ЭДТАиттербиатионов:

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{\text{NO}_3^-} + \Gamma_{\text{YbTr}^-} \rightarrow \Gamma_{\text{NO}_3^-} = \Gamma_\infty - \Gamma_{\text{YbTr}^-}, \quad (5)$$

закон действующих масс привели к линейному виду, аналогичному изотерме сорбции Ленгмиора

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{YbTr}^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{[\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm \text{NaNO}_3}^2}{K \Gamma_\infty [\text{YbTr}^-] \gamma_{\pm \text{NaYbTr}}^2}, \quad (6)$$

где  $f(C) = \frac{[\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm \text{NaNO}_3}^2}{[\text{YbTr}^-] \gamma_{\pm \text{NaYbTr}}^2}$  – концентрационная абсцисса;  $\frac{1}{\Gamma_{\text{YbTr}^-}}$  – ордината обратной сорбции,

$\gamma_{\pm}$  – среднеионные коэффициенты активности электролитов, выраженные через коэффициенты активности индивидуальных ионов:

$$\gamma_{\pm \text{NaNO}_3} = \sqrt{\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-}} \rightarrow \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{\gamma_{\pm \text{NaNO}_3}^2}{\gamma_{\text{Na}^+}}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\pm \text{NaYbTr}} = \sqrt{\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{YbTr}^-}} \rightarrow \gamma_{\text{YbTr}^-} = \frac{\gamma_{\pm \text{NaYbTr}}^2}{\gamma_{\text{Na}^+}}. \quad (8)$$

Среднеионные коэффициенты активности рассчитывали с использованием справочных данных и математического описания зависимостей коэффициентов активности от ионной силы раствора. Для соединения  $\text{NaYbTr}$   $\gamma_{\pm}$  принимали равными для  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при данной ионной силе из-за основной зависимости коэффициентов активности от заряда ионов и ионной силы раствора, а также слабой зависимости от индивидуальной природы аниона, в том числе комплексного иона. Известно, что комплексные ионы не проявляют каких-либо особенностей в поведении коэффициентов активности по сравнению с простыми электролитами [4].

С учетом влияния температуры коэффициенты активности пересчитывали по формуле

$$\lg \gamma_{\pm,343} = \frac{A_{343}}{A_{298}} \lg \gamma_{\pm,298}, \quad (9)$$

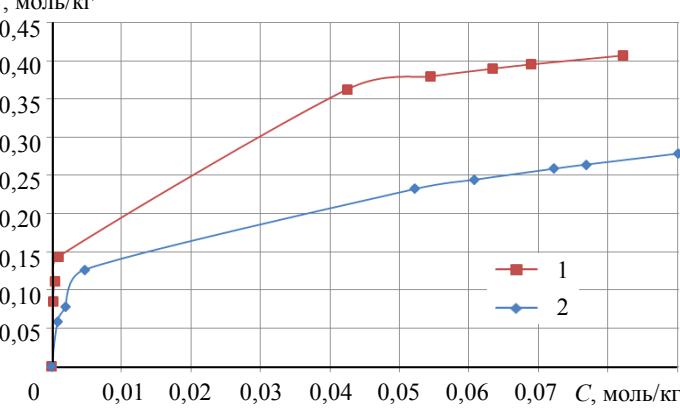


Рис.1. Изотермы сорбции анионных комплексов иттербия с трилоном Б на анионите D-403 в нитратной форме при  $\text{pH} = 3$  и температурах 298 и 343 К  
1 – 343; 2 – 298 К

где  $\gamma_{\pm,343}$  и  $\gamma_{\pm,298}$  – значение среднеионных коэффициентов активности при соответствующих температурах;  $A_{343}$  и  $A_{298}$  – коэффициенты уравнения Дебая – Хюккеля для температур 343 и 298 К, соответственно ( $A_{343} = 0,5562$ ,  $A_{298} = 0,5107$  [1]).

Расчетные и полученные экспериментальные данные для математического описания линейных форм изотерм сорбции иттербия на анионите D-403 из нитратных растворов при температурах 298 и 343 К представлены в табл.2.

Таблица 2

Данные для построения линейных форм изотерм сорбции ЭДТАиттербиат-ионов на анионите

1/ $\Gamma$ , кг/моль	$I$ , моль/кг	[ $\text{NO}_3^-$ ], моль/кг	[ $\text{YbTr}^-$ ], моль/кг	$\gamma_{\pm,\text{NaYbTr}}$	$\gamma_{\pm,\text{NaNO}_3}$	$f(C)$
298 К						
3,5890	1,1082	1,3328	0,0901	0,7677	0,5183	6,7415
3,7856	1,0947	1,2923	0,0768	0,7670	0,5214	7,7740
3,8652	1,0863	1,2654	0,0722	0,7666	0,5234	8,1758
4,0942	1,0749	1,2312	0,0607	0,7660	0,5261	9,5645
4,3064	1,0678	1,2105	0,0522	0,7656	0,5278	11,0200
7,8927	1,0110	1,0358	0,0048	0,7628	0,5431	110,3377
12,8593	1,0079	1,0262	0,0020	0,7627	0,5440	262,7363
343 К						
2,4594	1,1082	1,3520	0,0822	0,7474	0,4880	7,014542
2,5318	1,0947	1,3111	0,0690	0,7462	0,4912	8,23391
2,5689	1,0863	1,2831	0,0634	0,7455	0,4935	8,871151
2,6380	1,0749	1,2463	0,0544	0,7446	0,4965	10,1794
2,7592	1,0678	1,2299	0,0425	0,7440	0,4979	12,95437
2,9477	1,0525	1,1810	0,0302	0,7427	0,5021	17,89694
5,6054	1,0110	1,0434	0,0010	0,7393	0,5150	495,4003
9,0053	1,0079	1,0313	0,0004	0,7391	0,5162	1125,44

Линейные формы изотерм сорбции представлены на рис.2.

По уравнениям аппроксимации линейных форм (рис.2) рассчитали значения констант ионообменного процесса, энергии Гиббса, полной емкости анионита, а также предельной сорбции комплексного ЭДТАиттербиат-иона (рис.3).

Термодинамические и сорбционные характеристики:

$T, \text{К}$	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции $R^2$	$K$	$\Delta_r G_T^0, \text{кДж/моль}$	$\Gamma_x, \text{моль/кг}$	$\Gamma_{\text{YbTr}^-}, \text{моль/кг}$
298	$y = 0,0355x + 3,6573$	0,9956	$103,02 \pm 5,15$	$-11,48 \pm 5,74$	$0,27 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
343	$y = 0,0058x + 2,6024$	0,9961	$448,69 \pm 22,43$	$-17,42 \pm 8,71$	$0,38 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$

1/ $\Gamma$ , кг/моль

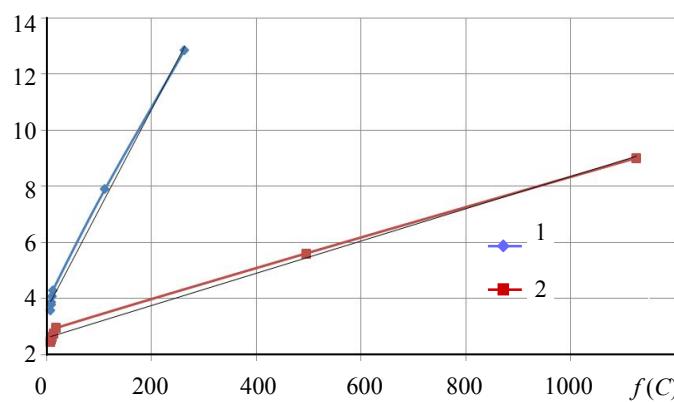


Рис.2. Линейные формы изотерм сорбции ЭДТАиттербиат-ионов на анионит D-403 при температурах 298 и 343 К  
1 – 298; 2 – 343 К

*Расчет значений энталпии и энтропии сорбции.* По полученным значениям констант ионообменного равновесия в интервале температур 298–343 К рассчитали значение энталпии ионного обмена по уравнению изобары

$$\Delta H_{(T_2-T_1)}^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (10)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры проведения процесса сорбции,  $K_1$  и  $K_2$  – константы ионообменного равновесия при соответствующих температурах и значение энтропии ионного обмена

$$\Delta S_T^0 = \frac{1}{T} (\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0). \quad (11)$$

Получены значения:

$$\Delta H_{(T_2-T_1)}^0 = 13,88 \pm 6,94 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 85,08 \pm 4,25 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$\Delta S_{343}^0 = 91,23 \pm 4,56 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Расчет полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и динамической обменной емкости (ДОЕ). Значение предельной сорбции комплексного иона в статических условиях при 298 К согласно результатам, представленным на рис.2, составило  $0,279 \pm 0,014$  моль/кг. Кривая сорбции в динамических условиях представлена на рис.3.

Значения ПДОЕ и ДОЕ рассчитываются по формулам:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{m} \sum_{C_n=0}^{C_n=C_0} (V_{n+1} - V_n)(C_0 - C_n); \quad (12)$$

$$\text{ДОЕ} = \frac{1}{m} C_0 V_{\text{пп}}, \quad (13)$$

где  $m$  – масса сорбента, г;  $C_0$  и  $C_n$  – исходная и текущая концентрации иттербия на выходе из колонки, мг/мл;  $V_{n+1}$ ,  $V_n$  – объем раствора, соответствующий концентрации иттербия на выходе из колонки  $C_{n+1}$  и  $C_n$ , мл;  $V_{\text{пп}}$  – объем раствора до проскара.

ПДОЕ и ДОЕ составили  $0,12 \pm 0,01$  и  $0,09 \pm 0,01$  моль/кг соответственно.

**Обсуждение экспериментальных результатов.** Согласно полученным значениям энергии Гиббса ионообменного процесса при температуре 298 К ЭДТАиттербиат-ионы имеют большее химическое сродство к твердой фазе ионообменной смолы по сравнению с РЗЭ легкой группы:

ЭДТАРЗМ-ион	$[\text{CeTr}]^-$	$[\text{YTr}]^-$	$[\text{ErTr}]^-$	$[\text{YbTr}]^-$
$-\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль	$0,15 \pm 0,01$	$4,82 \pm 0,15$	$9,24 \pm 4,62$	$11,48 \pm 5,74$

Это обусловлено специфической особенностью координации лиганда относительно иона РЗЭ легкой и тяжелой групп [2]. Внутренняя сфера комплексов  $[\text{YbTr}]^-$ ,  $[\text{ErTr}]^-$  образуется из двух атомов азота и четырех карбоксильных групп, в то время как комплексы  $[\text{CeTr}]^-$  и  $[\text{YTr}]^-$  содержат по два атома азота и только три карбоксильные группы (рис.4). Повышение эффективного отрицательного заряда комплексного иона эрбия и иттербия приводит к увеличению электростатических взаимодействий с матрицей ионообменной смолы. И, как следствие, с уменьшением атомного радиуса и увеличением эффективного заряда комплекса возрастает химическое сродство к твердой фазе анионообменной смолы.

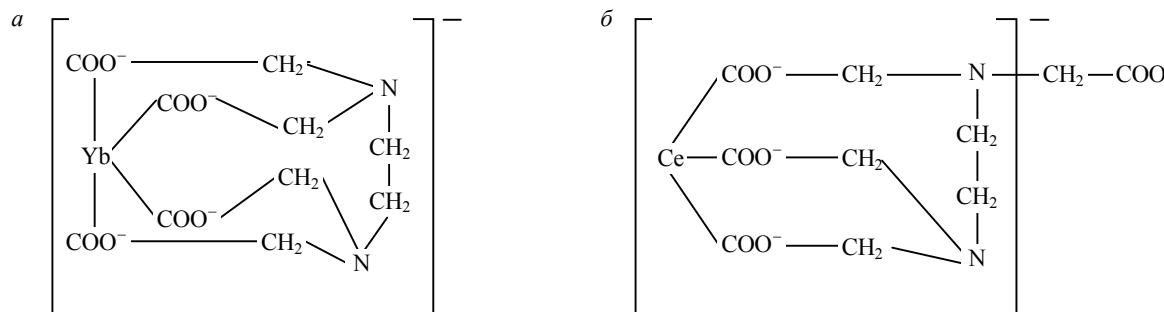


Рис.4. Координационное соединение иттербия (a) и церия (b) с трилоном Б

Уменьшение энергии Гиббса в ряду церий-эрбий-иттербий коррелирует с лантаноидным сжатием, уменьшением атомного радиуса и увеличением эффективного заряда комплекса, что приводит к большему сродству и усилению электростатических взаимодействий с анионитом и повышению селективности.

Значение предельной сорбции комплексного иона совпало со значениями полной емкости анионита при обеих температурах. С увеличением температуры величина сорбции увеличивается в соответствии со смещением равновесия в сторону вытеснения нитрат-ионов из матрицы ионообменной смолы ЭДТАиттербиат-ионами.

Величина энталпии составила положительное значение, однако определяющим фактором понижения энергии Гиббса  $\Delta G_T^0 < 0$  процесса ионного обмена с ростом температуры является энтропийный критерий. Полученные термодинамические данные характеризуют избирательность процесса ионного обмена ЭДТАиттербиат-ионов в ряду РЭ на  $\text{NO}_3^-$  с поверхности ионита. Недостижение значения сорбции комплексного иона величины предельной сорбции объясняется большим геометрическим размером ЭДТАиттербиат-иона.

**Заключение.** В работе изучен процесс сорбции иттербия в виде анионных комплексов с трилоном Б из нитратных растворов при постоянной ионной силе, равной 1 моль/кг,  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{ж:т} = 5$  и температурах 298 и 343 К на слабоосновном анионите D-403.

Получены значения предельной сорбции комплексного ЭДТАиттербиат-иона, равные  $0,28 \pm 0,01$  при температуре 298 и  $0,41 \pm 0,02$  моль/кг при 343 К в статических условиях, а также ПДОЕ  $0,12 \pm 0,01$  и ДОЕ  $0,09 \pm 0,01$  моль/кг в динамических условиях.

Рассчитаны значения полной емкости анионита при температурах 298 и 343 К:  $\Gamma_\infty = 0,27 \pm 0,01$  и  $\Gamma_\infty = 0,38 \pm 0,02$  моль/кг соответственно.

Проведено математическое преобразование закона действующих масс, приведенного к линейной форме, аналогичной уравнению Ленгмюра, графическое решение которого позволило рассчитать термодинамические параметры ионообменного процесса.

Значения констант ионообменного равновесия и энергии Гиббса ионного обмена при температурах 298 и 343 К составили  $K_{298} = 103,02 \pm 5,15$ ;  $\Delta_r G_{298}^0 = 11,45 \text{ кДж/моль}$ ;  $K_{343} = 448,69 \pm 22,43$  и  $\Delta_r G_{343}^0 = -17,42 \pm 8,71 \text{ кДж/моль}$ .

По значениям энергий Гиббса рассчитали энталпию и энтропию процесса ионного обмена:  $\Delta H_{(T_2-T_1)}^0 = 13,88 \pm 6,94 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S_{298}^0 = 85,08 \pm 4,25$ ,  $\Delta S_{343}^0 = 91,23 \pm 4,56 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . Полученные термодинамические данные характеризуют эффективность использования анионообменной смолы D-403 для извлечения РЭ и разделения на индивидуальные компоненты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
2. Мартыненко Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов (III) // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1969-1998.
3. Мировой рынок редкоземельных металлов и соединений 2019-2025 (9 издание): Аналитическое исследование; Группа аналитиков по изучению рынков сырья, металлов и продукции из них. International Metallurgical Research Group. 2019. 104 с. URL: <https://docplayer.ru/134894766-Mirovoy-gupok-redkzemelnyh-metallov-i-soedineniy-9-izdanie.html> (дата обращения 27.01.2020).
4. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 240 с.
5. Иваник С.А. Флотационное выделение элементарной серы из золотосодержащих кеков / С.А.Иваник, Д.А.Илюхин // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 202-208. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.202
6. Современное физико-химическое описание равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  и ее аналогах / В.М.Сизяков, Т.Е.Литвинова, В.Н.Бричкин, А.Т.Федоров // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 298-306. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.298
7. Adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for functionalized lanthanide-chelating resins / J.C.Callura, K.M.Perkins, J.P.Baltrus, N.R.Washburn, D.A.Dzombak, A.K.Karamalidis // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 557. P. 465-477. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.08.097
8. A facile process for enhanced rare earth elements separation from dilute solutions using N, N-di(2-ethylhexyl)-diglycolamide grafted polymer resin / H.Cui, X.Feng, J.Sh, W.Liu, N.Yan, G.Rao, W.Wang // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 234. 116096. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116096
9. Cheremisina O.V. Thermodynamic Characteristics of Sorption Extraction and Chromatographic Separation of Anionic Complexes of Erbium and Cerium with Trilon B on Weakly Basic Anionite / O.V.Cheremisina, M.A.Ponomareva, V.N.Sagdiev // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90 (3). P. 664-670. DOI: 10.1134/S0036024416030079

10. Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene oxide and optimization with response surface methodology and central composite design / N.Manousi, B.Gomez-Gomez, Y.Madrid, E.A.Deliyanni, G.A.Zachariadis // Microchemical Journal. 2020. Vol. 152. 104428. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104428

11. Development of a solvometallurgical process for the separation of yttrium and europium by Cyanex 923 from ethylene glycol solutions / N.K.Batchu, B.Dewulf, S.Riaño, K.Binnemans // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 235. 116193. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116193

12. Extraction of Rare-Earth Elements (III) from Nitric Acid Solutions with Diethyl 2-[(Diphenylphosphoryl)methoxy]-5-ethylphenylphosphonate / A.N.Turanov, V.K.Karandashev, V.E.Baulin, D.V.Baulin, V.A.Khvostikov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. Vol. 64(10). P. 1297-1303. DOI: 10.1134/S0036023619100164

13. Improving the selective extraction of lanthanides by using functionalised ionic liquid / L.Maria, A.Cruz, J.M.Carretas, B.Monteiro, C.Galinha, S.S.Gomes, M.F.Araújo, I.Paiva, J.Marçalo, J.P.Leal // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 237. 116354. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116354

14. Removal of Impurities from Saturated Ion-Exchange Resins by Frontal-Gradient Purification in Schemes for Recovery of Nonferrous, Rare, and Rare Earth Metals / E.I.Gedgagov, S.V.Zakharyan, O.M.Sinyanskaya, D.V.Zakharyan // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52 (5). P. 920-927. DOI: 10.1134/S0040579518050111

15. *Kuskov V.B.* Research of physical and mechanical properties of briquettes, concentrated from loose high-grade iron ores / V.B.Kuskov, Y.V.Kuskova // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, 29 June – 5 July 2017. Vol. 17. Iss. 11. P. 1011-1016. DOI: 10.5593/sgem2017/11/S04.129

16. Review and new life cycle assessment for rare earth production from bastnäsite, ion adsorption clays and lateritic monazite / G.Bailey, P.J.Joyce, D.Schrijvers, R.Schulze, A.M.Sylvestre, B.Sprecher, E.Vahidi, W.Dewulf, K.Van Acker // Resources, Conservation and Recycling. 2020. Vol. 155. 104675. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104675

17. Selective extraction of thorium from uranium and rare earth elements using sulfonated covalent organic framework and its membrane derivate / X.H.Xiong, Y.Tao, Z.W.Yu, L.X.Yan, L.J.Sun, Y.L.Fan, F.Luo // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 384. 123240. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123240

18. *Swain N.* Hydrometallurgical route for recovery and separation of samarium (III) and cobalt (II) from simulated waste solution using tri-n-octyl phosphine oxide – A novel pathway for synthesis of samarium and cobalt oxides nanoparticles / N.Swain, S.Mishra, M.R.Acharya // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 815. 152423. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152423

**Авторы:** О.В.Черемисина, профессор, заведующий кафедрой, Cheremisina\_OV@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Е.Черемисина, PhD, постдок в области металургических процессов, elizaveta.cheremisina@kl-met.com (KL-MET GmbH, Линц, Австрия), М.А.Пономарева, ассистент, Ponomareva\_MA@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), А.Т.Федоров, ассистент, bers10@bk.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 27.01.2020.

Статья принята к публикации 22.05.2020.