

А.С.ДАНИЛОВ, студент, *twixsek@mail.ru*

Н.В.ДЖЕВАГА, канд. хим. наук, ассистент, *dzhevaga331@mail.ru*

Л.В.ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук, доцент, *mango55@mail.ru*

О.Л.ЛОБАЧЕВА, канд. хим. наук, доцент, *olga-59@yandex.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

A.S.DANILOV, student, *twixsek@mail.ru*

N.V.DZHEVAGA, PhD in chem., assistant lecturer, *dzhevaga331@mail.ru*

L.V.GRIGORJEVA, PhD in chem., associate professor, *mango55@mail.ru*

O.L.LOBACHEVA, PhD in chem., associate professor, *olga-59@yandex.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ЭКСТРАКЦИЯ САМАРИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Исследован процесс экстракции в водных растворах самария (3+) из нитратных сред с додецилсульфатом натрия в качестве собирателя. Получены зависимости коэффициентов распределения от pH водной фазы при различных концентрациях Sm(III).

Ключевые слова: экстракция, коэффициент распределения, редкоземельные металлы.

SM (III) EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SODIUM DODECYLSULFATE

Extraction process in Sm³⁺ aqueous solutions from nitrate media by sodium dodecylsulfate as collector is investigated. Distribution coefficients on depending of the pH aqueous phase in different concentration of Sm³⁺ is obtained.

Key words: extraction, distribution coefficient, rare-earth metals.

Перспективным источником редкоземельных элементов (РЗЭ) являются эвдиалитовые руды, крупнейшее месторождение которых расположено на территории Ловозерского массива. Эвдиалит легко разлагается кислотами и содержит редкоземельные элементы как цериевой, так и иттриевой групп. Переработку растворов кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата предложено вести экстракционными методами с разделением лантаноидов цериевой и иттриевой групп [4, 6, 8, 9].

В настоящее время для экстракционного извлечения и разделения редкоземельных металлов используют трибутилфосфат или Д2ЭГФК [1, 3, 7, 17].

Для переработки эвдиалитового концентрата, который является бедным сырьем,

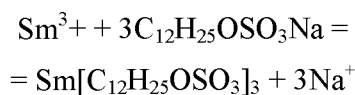
требуются более дешевые реагенты, чем вещества, традиционно используемые в гидрометаллургии редкоземельных металлов. В промышленной практике экстракция с трибутилфосфатом (ТБФ) является традиционной. При экстракции редкоземельных элементов трибутилфосфат используют как в чистом виде, так и в смеси с инертными разбавителями (керосином, додеканом и пр.). РЗЭ извлекаются трибутилфосфатом из нейтральных и кислых нитратных растворов, но при этом коэффициент распределения не превышает 1,5 [18]. Увеличение коэффициента распределения РЗЭ наблюдается при возрастании концентрации растворов экстрагента, однако их использованию препятствует высокая вязкость растворов. Разбавление ТБФ каким-либо инертным раз-

бавителем не влияет на извлечение, но приводит к снижению коэффициента распределения РЗЭ между органической и водной фазами [16]. Недостатками ТБФ являются высокая стоимость экстрагента и необходимость высаливателя, что требует затрат на очистку стоков.

Коэффициенты распределения РЗЭ при ионной флотации и флотоэкстракции с додецилсульфатом натрия значительно выше, чем при экстракции [2, 15]. Так, при ионной флотации максимальный коэффициент распределения самария равен 92, европия – 209, иттрия – 855 [14], но РЗЭ извлекаются в пенный продукт флотацией при одних и тех же значениях рН водной фазы (6,0-6,5), а флотоэкстракцией при рН = 7,0-8,0, т.е. отсутствует разделение элементов. Поэтому было предпринято изучение процесса экстракции в растворах РЗЭ, используя додецилсульфат натрия в качестве транспортно-агента.

Додецилсульфат натрия (NaDS) нерастворим в неполярных растворителях, также практически нерастворим в спиртах. В воде критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) NaDS – 0,008 М [5, 12]. Однако на практике требуется извлечение РЗЭ из более концентрированных растворов. В эксперименте NaDS в систему вводили твердым, а в качестве экстрагента использовали 2-октанол (C₈H₁₈O).

Эксперимент проводили в лабораторном экстракторе. Объем водного раствора исследуемого нитрата металла (V_{aq}) 200 мл. Исходная концентрация РЗЭ составляла 0,001-0,1 М, количество додецилсульфата натрия соответствовало стехиометрии реакции:



и составляло 0,003-0,3 М. Исследование проводили при рН = 3-6. Значение рН устанавливали добавлением раствора NaOH 0,95 н. или H₂SO₄ 1 н. Объем органической фазы (V_{org}) составлял 5 мл. Экстракцию проводили в течение 30 мин. Водную и органическую фазы разделяли в делительных воронках. Расслаивание фаз происходило от 3 до 5 сут. Водную фазу анализировали фото-

метрическим методом на содержание катионов РЗЭ на фотоколориметре КФК-3 [10, 13]. Содержание додецилсульфат-ионов определяли методом потенциометрического титрования 0,002 М раствором хлорида цетилтриметиламмония с ионоселективным электродом, состоящим из хлорсеребряного ЭВЛ-1МЗ, помещенного в раствор NaDS и NaCl, и мембраны, селективной к иону DS⁻. Мембрана была изготовлена в лаборатории ионометрии кафедры физической химии СПбГУ [11]. Методом ИКС определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе на спектрометре исследовательского класса Nicolet 6700.

В ходе эксперимента было установлено, что РЗЭ и додецилсульфат натрия переходят в органическую фазу в молярном соотношении 1:3, т.е. в виде нормальных додецилсульфатов – Sm(C₁₂H₂₅OSO₃)₃. Растворимость, по-видимому, можно объяснить ориентацией полярной группы к катиону и экранированием сольвата с внешней стороны неполярными радикалами. Следует отметить, что молекулы спирта также взаимодействуют с катионами РЗЭ, это подтверждается сдвигом частоты валентных колебаний $\nu_{\text{O-H}}$, а также отсутствием растворения додецилсульфатов лантаноидов в неполярных растворителях.

В отдельных опытах показано, что редкоземельные элементы плохо экстрагируются спиртами в отсутствие NaDS. Так, при экстракции катионов гольмия (III) при рН = 6,0 $K_{\text{распр}} = 4,46$, тогда как в присутствии додецилсульфата натрия он равен 360. Сольват (в нашем случае – Sm(C₁₂H₂₅OSO₃)₃) транспортируется через водную в органическую фазу в виде додецилсульфата лантаноида. Следовательно, можно заключить, что додецилсульфат натрия является отличным транспортным агентом для катионов лантаноидов и может быть использован в процессах экстракции в системе додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт.

Результаты экспериментального исследования экстракции самария (III), европия (III), гольмия (III) и эрбия (III) представлены на рис. 1 и в табл. 1.

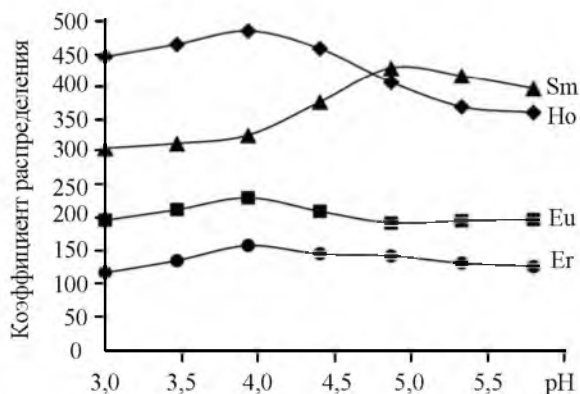


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения катионов самария (III), европия (III), гольмия (III) и эрбия (III) от pH раствора

При экстракции зависимость $K_{распр}$ от pH выражена слабо, максимальный $K_{распр}$ у Eu^{3+} и Ho^{3+} при $pH = 4,0$, у Sm^{3+} при $pH = 5,0$. Коэффициент распределения значительно выше, чем при экстракции карбоновыми кислотами. Извлечение возможно из кислых сред.

Таблица 1

Результаты экспериментального исследования экстракции катионов самария (III), $C_{исх} = 0,001$ М

pH	$[Sm^{3+}]_{aq} \cdot 10^4$ моль/кг	$[Sm^{3+}]_{org} \cdot 10^2$ моль/кг	$K_{распр}$
3,0	1,35	4,16	306,8
3,5	1,33	4,17	313,8
4,0	1,28	4,19	326,1
4,5	1,14	4,26	375,0
5,0	1,01	4,32	426,1
5,5	1,04	4,31	414,1
6,0	1,08	4,29	395,5

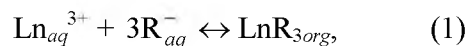
Таблица 2

Результаты экстракции Sm^{3+} с разными исходными концентрациями при $pH = 4,0$

$[Sm^{3+}]_{исх}$, моль/л	$[Sm^{3+}]_{aq} \cdot 10^3$, моль/л	$[Sm^{3+}]_{org}$, моль/л	$K_{распр}$	$[DS^-]_{aq} \cdot 10^3$, моль/л
0,1	16,48	4,02	243,6	0,57
0,01	1,36	0,42	306,8	0,68
0,001	0,13	0,04	326,1	0,76

Известно, что практическое значение имеет экстракция лантаноидов при более высоких концентрациях. Поэтому исследовали извлечение Sm^{3+} в системе NaDS – водная фаза – изооктиловый спирт при исходных концентрациях самария 0,01 и 0,1 М (табл.2).

Переход в органическую фазу соответствует стехиометрии реакции:



где R^- соответствует формуле $C_{12}H_{25}OSO_3^-$.

Константа равновесия рассчитывалась по формуле

$$K = \frac{K_{распр}}{[R^-]^3 \gamma_{\pm}^4}. \quad (2)$$

Результаты расчетов ионной силы, среднеионного коэффициента активности, константы равновесия и энергии Гиббса образования сольвата из ионов по реакции (1) при концентрации Sm 0,01 и 0,001 М следующие:

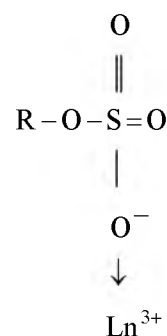
C_o , моль/кг	0,01	0,001
$I \cdot 10^3$, моль/кг	8,1	0,8
γ_{\pm}	0,75	0,91
K	$3,08 \cdot 10^{12}$	$1,08 \cdot 10^{12}$
ΔG° , кДж/моль	-71,28	-68,68

Коэффициент γ_{\pm} рассчитан по уравнению Дэвис. Средняя величина константы равновесия составила $K_{ср} = (2,08 \pm 0,50) \cdot 10^{12}$, а энергия Гиббса сольватации $\Delta_S G_{298}^\circ = -70,0 \pm 1,3$ кДж/моль.

Представленный (табл.3) ряд эффективности экстрагентов говорит о том, что додецилсульфат натрия имеет наиболее отрицательную энергию Гиббса сольватации $\Delta_S G_{298}^\circ$, соответственно и максимальный $K_{распр}$.

На рис.2 представлен ИК-спектр поглощения изооктилового спирта.

При насыщении изооктилового спирта додецилсульфатом натрия (табл.4) спектр не изменяется, что свидетельствует о нерастворимости NaDS в спирте:



Энергия Гиббса сольватации при экстракции Ce^{3+} и Y^{3+} различными экстрагентами

$\Delta_S G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	ТБФ [5]	ТАБАН [13]	HNaft [1]	Hol [7]	NaDS [наши данные]
Ce	$-4,1 \pm 0,2$	$-7,9 \pm 0,5$	$-27,6 \pm 0,4$	$-33,1 \pm 0,4$	–
Sm	–	–	$-22,2 \pm 0,5$	$-35,8 \pm 0,5$	$-70,0 \pm 0,5$

Примечание. ТБФ – трибутилфосфат; ТАБАН – триалкилбензил аммония нитрат; HNaft – нафтенная кислота; HOI – олеиновая кислота.

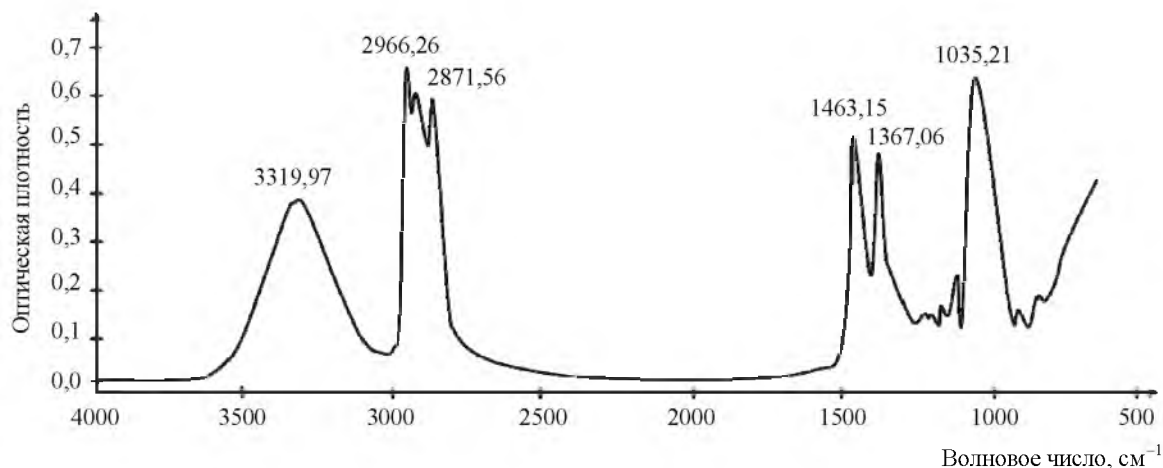


Рис.2. Спектр поглощения изооктилового спирта

Волновые числа колебаний изооктилового спирта

ν , cm^{-1}	I , %	Тип колебаний
1055,2	31,8	ν_{C-O} (валентные)
1120,1	33,7	δ_{C-O} (деформационные)
1367,1	41,2	δ_{O-H} (деформационные)
1378,7	41,5	δ_{CH_3} (деформационные, симметричные)
1463,2	44,1	δ_{CH_2} и δ_{CH_3} (деформационные, асимметричные)
2871,6	86,5	$\nu_{CH_3} + \nu_{CH_2}$ (валентные, симметричные)
2929,0	88,2	ν_{CH_2} (валентные, асимметричные)
2956,3	89,0	ν_{CH_3} (валентные, асимметричные)
3320,0	100,0	ν_{O-H} (при полимеризации за счет межмолекулярных H-связей)

Появление полос колебаний связей $S=O$ в ИК-спектрах экстрактов подтверждает, что NaDS входит в фазу спирта в составе сольватов.

Выводы

1. Предложен способ экстракции в системе додецилсульфат натрия – водный рас-

твор соли лантаноида – изооктиловый спирт. Додецилсульфат натрия транспортируется через водную в органическую фазу в форме додецилсульфата лантаноида. Коэффициент распределения варьируется от 120 до 480 при $pH = 3-6$.

2. Изучена экстракция самария (III) в системе NaDS – водная фаза – изооктиловый спирт. Коэффициент распределения 240-320 при исходной концентрации Sm

0,1±0,001 моль/л. Энергия Гиббса сольватации $\Delta_S G_{298}^\circ = -70,00 \pm 1,30$ кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (государственный контракт № 0622 от 05.10.2010 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М., 2003. 464 с.
2. Воропанова Л.А. Физико-химические закономерности жидкостной экстракции ионов меди из водных растворов смесью олеиновой кислоты и триэтанолamina / Л.А.Воропанова, В.Н.Яковлева // Известия вузов. Цветная металлургия. 2005. № 6. С.46-50.
3. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М., 1984. 144 с.
4. Дибров И.А. Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Журнал прикладной химии. 1996. Т.69. Вып.5. С.727-730.
5. Лобачева О.Л. Флотоэкстракция ионов никеля из разбавленных водных растворов // Записки Горного института. СПб, 2006. Т.169. С.156-158.
6. Маслобоев В.А. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки / В.А.Маслобоев, В.Н.Лебедев. КНЦ АН СССР. Апатиты, 1991. 152 с.
7. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М., 1987.
8. Пяртман А.К. Экстракция нитратов лантаноидов (III) и иттрия (III) нафтенатом триалкилбензил аммония в толуоле / А.К.Пяртман, А.А.Копырин, Д.А.Жихарев // ЖПХ. 2003. Т.76. Вып.1. С.57-61.
9. Разработка соляно-кислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба и др. // Записки Горного института. СПб, 2001. Т.164. С.102-105.
10. Савин С.Б. Арсеназо III. М., 1966. 265 с.
11. Тимофеев С.В. Электроодное поведение анионо-селективных мембран в растворах поверхностно-активных веществ / С.В.Тимофеев, С.В.Матерова, С.А.Архангельский // Вестник ЛГУ. Серия физика, химия. 1978. № 16. Вып.3. С.139-141.
12. Хан Г.А. Флотационные реагенты и их применение / Г.А.Хан, Л.И.Габриелова, Н.С.Власова. М., 1986. 271 с.
13. Чиркст Д.Э. Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия / Д.Э.Чиркст, О.Л.Лобачева, И.В.Берлинский // ЖФХ. 2009. Т.83. Вып.12. С.2221-2226.
14. Чиркст Д.Э. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия / Д.Э.Чиркст, О.Л.Лобачева, Н.В.Джевага // ЖПХ. 2011. Т.84. № 9. С.1424-1430.
15. Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред / Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова,

В.С.Старшинова, Г.С.Рощин // ЖПХ. 2007. Т.80. Вып.2. С.187-190.

16. Экстракция титана, ниобия, тантала из сернокислых растворов ТБФ и нефтяными сульфоксидами / А.И.Николаев, А.Г.Бабкин, Л.М.Золекин, Н.Л.Касикова // ЖПХ. 1984. Т.57. № 1. С.26-30.

17. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol.690. P.2426-2438.

18. Kraikaew J., Srimuttrakul W., Chayavadhanakur C. Solvent Extraction Study of Rare Earths from Nitrate Medium by the Mixtures of TBP and D2EHPA in Kerosene // Journal of Metals, Materials and Minerals. 2005. Vol.15 N 2. P.89-95.

REFERENCES

1. Voldman G.M., Zelikman A.N. The theory of hydrometallurgical processes. Moscow, 2003. 464 p.
2. Voropanova L.A., Yakovlev V.N. Physico-chemical regularities of liquid extraction of copper ions from aqueous solutions with a mixture of oleic acid and triethanolamine // Proceedings of the universities. Nonferrous metals. 2005. N 6. P.46-50.
3. Gindin L.M. Extraction processes and their application. Moscow, 1984. 144 p.
4. Dibrov I.A., Chirkst D.E., Litvinova T.E. Thermodynamic study of the acid opening eudialyte concentrate // Journal of Applied Chemistry. 1996. Vol.69. Issue 5. P.727-730.
5. Lobacheva O.L. Solvent sublation nickel ions from dilute aqueous solutions // Notes of the Mining Institute. Saint Petersburg, 2006. Vol.169. P.156-158.
6. Masloboev V.A., Lebedev V.N. Rare earth materials of the Kola Peninsula and the problems of its complex processing. Kola Research Center of the USSR. Apatity, 1991. 152 p.
7. Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev J.B. Rare-earth metals. Moscow, 1987.
8. Pyartman A.K., Kopyrin A.A., Zhikharev D.A. The extraction of lanthanide nitrates (III) and yttrium (III) naphthenate in toluene trialkylbenzyl ammoniya // Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol.76. Issue 1. P.57-61.
9. Zakharov V.I., Voskoboinikov N.B., Skiba G.S. et al. Development of hydrochloric acid technology of complex processing of eudialyte // Notes of the Mining Institute. Saint Petersburg, 2001. Vol.164. P.102-105.
10. Sawin S.B. Arsenazo III. Moscow, 1966. 265 p.
11. Timofeev S.V., Materova S.V., Archangelskiy S.A. Electrode behavior anionoselektiv membranes in solutions of surfactants // Vestnik LSY. Series of physics and chemistry. 1978. Vol.16. Issue 3. P.139-141.
12. Khan G.A., Gabrielova L.I., Vlasova N.S. Flotation reagents and their applications. Moscow, 1986. 271 p.
13. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskiy I.V. Thermodynamic properties and mechanism of hydroxocomplexes ion flotation of cerium, europium and yttrium // JPC. 2009. Vol.83. Issue 12. P.2221-2226.
14. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Ion flotation of rare earth metals with sodium dodecylsulfate // Journal of Applied Chemistry. 2011. Vol.84. N 9. P.1424-1430.

15. *Chirkst D.E., Litvinova T.E., Starshinova V.S., Roshchin G.S.* Extraction of cerium (III) oleic acid from nitrate media // *Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol.80. Issue 2. P.187-190.

16. *Nikolaev A.I., Babkin A.G., Zolekind L.M., Kasi-kova N.L.* The extraction of titanium, niobium, tantalum from sulfuric acid solutions by TBP and oil sulfoxide // *Journal of Applied Chemistry*. 1984. Vol.57. N 1. P.26-30.

17. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005. Vol.690. P.2426-2438.

18. *Kraikaew J., Srimuttrakul W., Chayavadhanakur C.* Solvent Extraction Study of Rare Earths from Nitrate Medium by the Mixtures of TBP and D2EHPA in Kerosene // *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2005. Vol.15. N 2. P.89-95.