УДК: 541.124.127: 66.081

Д.С.ЛУЦКИЙ, *канд. техн. наук, ассистент, denis.lutskii@gmail.com*
Т.Е.ЛИТВИНОВА, *канд. техн. наук, доцент, viritsa@mail.ru*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, viritsa@mail.ru*
В.А.ЛУЦКАЯ, *аспирантка, veronika.lit@mail.ru*
С.В.ХРУСКИН, *студент, (812) 328-84-92*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

D.S.LUTSKIY, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, denis.lutskii@gmail.com*
T.E.LITVINOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, viritsa@mail.ru*
D.E.CHIRKST, *Dr. in chem. sc., professor, viritsa@mail.ru*
V.A.LUTSKAIA, *post-graduate student, veronika.lit@mail.ru*
S.V.HRUSKIN, *student, (812) 328-84-92*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ КОЛИЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТА

Выявлена технологическая возможность извлечения и разделения лантаноидов цериевой группы с использованием растворов нафтеновой кислоты в инертном разбавителе при стехиометрическом расходе реагента без стадии предварительного окисления церия до четырехвалентного состояния. Получена последовательность извлечения лантаноидов: Eu > Sm > Ce > La.

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные металлы, разделение, лантаноиды, карбоновые кислоты.

EXTRACTION OF CERIUM LANTHANIDES BY USING STOICHIOMETRIC CONCENTRATION SOLUTION OF NAPHTENIC ACID

Technology of solvent extraction and separation of cerium lanthanides by solutions of naphthenic acid in o-dimethylbenzene was obtained. The sequence of extraction Eu > Sm > Ce > La from nitrate media was calculated.

Key words: extraction, rare earth metals, separation, lanthanides, carboxylic acids.

Применимость нафтеновой кислоты для выделения катионов редкоземельных металлов (РЗМ) из нитратных сред отмечена в работах [1-3, 5-7]. Для легких РЗМ при условии избытка экстрагента по отношению к металлу и pH водной фазы не более 3-4 отмечен следующий ряд экстрагируемости катионов РЗМ: La < Ce < Pr < Nd < Sm < Gd. В органической фазе образуются сольватные комплексы состава $LnR_3 \cdot 3HR$. Коэффициенты распределения и разделения лантаноидов при их экстракции нафтеновой кислотой при $pH \leq 3\text{-}4$ невысоки; экстрагент обычно используется для отделения суммы легких лантаноидов от иттрия. Уравнение экстракционного равновесия для катионов РЗМ имеет вид

$$Me^{3+}_{aq} + 3(HR)_{2,org} = MeR_3 \cdot 3(HR)_{org} + 3H^+_{aq}. \quad (1)$$

Для данного равновесия эффективная константа равновесия

$$K = \frac{\gamma^3_{H^+_{aq}}}{\gamma_{Me^{3+}_{aq}}} \frac{[H^+]^3_{aq}[MeR_3 3(HR)]_{org}}{[Me^{3+}]_{aq}[(HR)_2]^3_{org}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) преобразуется в известную логарифмическую форму:

$$\lg D = \lg \tilde{K} + 3\lg[(HR)_2] + 3pH, \qquad (3)$$

где в величину $\tilde{K}$ введен коэффициент активности катиона металла.

Повышение экономической эффективности практического применения и требования экологической безопасности требует использования минимально возможного количества экстрагента [3,5]. Увеличение pH водной фазы приводит к резкому росту экстрагируемости катионов металлов карбоновыми кислотами [1]. Данная работа направлена на изучение поведения лантаноидов и описанию экстракционных равновесий при стехиометрическом расходе экстрагента в диапазоне pH, близком к pH гидратообразования.

Экстракция РЗМ осуществлялась из 0,01 М нитратных растворов для обеспечения минимального влияния комплексообразования в водной фазе. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 226 г/моль. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной pK_d=5,1 [2]. Растворы необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты нафтеновой кислоты в оксилоле марки «ХЧ». Точную концентрацию растворов нафтеновой кислоты устанавливали методом титрования 0,1 н спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра марки pH-150М с комбинированным электродом.

При экспериментальном исследовании экстракции катионов РЗМ поддерживалось мольное отношение нафтеновая кислота – катион РЗМ, близкое к стехиометрическому в соответствии с уравнением (1). Контакт фаз осуществлялся в термостатированной ячейке при помощи перемешивающего устройства. Время контакта фаз составляло 20 мин. Разделение фаз проводилось на делительной воронке. Продолжительность разделения фаз составляла не более 15 мин. Было изучено влияние равновесного pH водной фазы при постоянстве концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе (0,5 М) и влияние концентрации экстрагента при pH = 5. Данное значение pH позволяет получить удовлетворительное извлечение катионов металлов в органическую фазу при сохранении ее низкой вязкости. Необходимое значение pH задавалось введением в систему раствора гидроксида натрия. Во всех сериях экспериментов поддерживалась постоянная ионная сила раствора путем добавления 1 М нитрата натрия.

Определение концентрации РЗМ в исходной и равновесной водной фазах было выполнено фотометрическим методом в присутствии индикатора арсеназо (III) [4].

Содержание РЗМ в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов фаз:

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha}, \qquad (4)$$

где C_{org} и C_{aq}– равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/л; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/л; α – отношение объемов органической V_{org} и водной V_{aq} фаз; в условиях эксперимента α = 0,1.

Коэффициент распределения

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}. \qquad (5)$$

Степень извлечения

$$E = \frac{\alpha D}{1 + \alpha D}. \qquad (6)$$

Коэффициент разделения лантаноидов

$$\beta_{Ce/Y} = \frac{D_2}{D_1}, \qquad (7)$$

где индекс 2 присвоен лучше экстрагируемому элементу.

Зависимости извлечения лантаноидов от pH получены при концентрации экстрагента 0,5 М для pH = 3-5,5. Влияние концентрации экстрагента на извлечение РЗМ в органическую фазу изучено в диапазоне концентраций экстрагента 0,1-0,5. При более низком значении pH водной фазы сте-

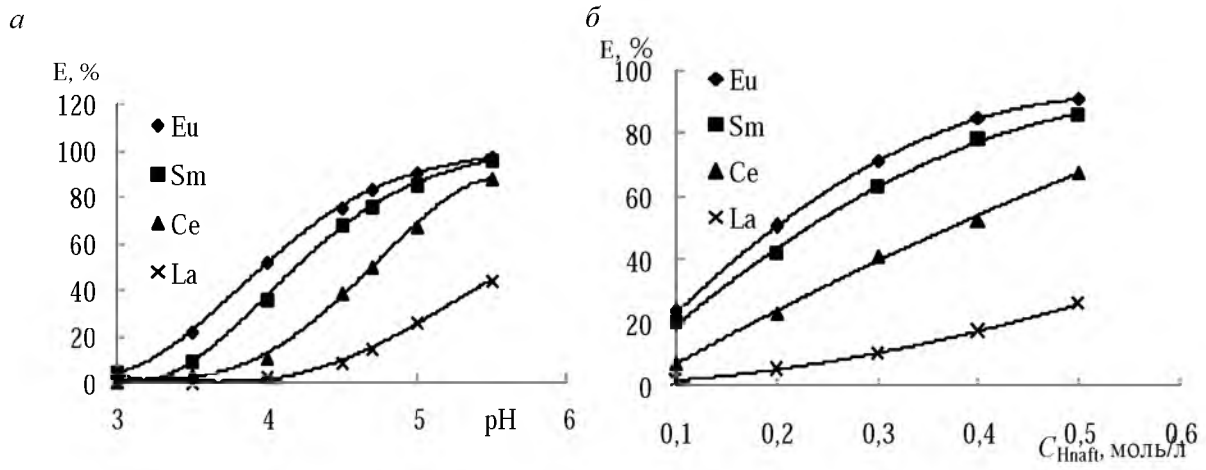


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения РЗМ от равновесного pH (*а*) и концентрации нафтеновой кислоты (*б*)

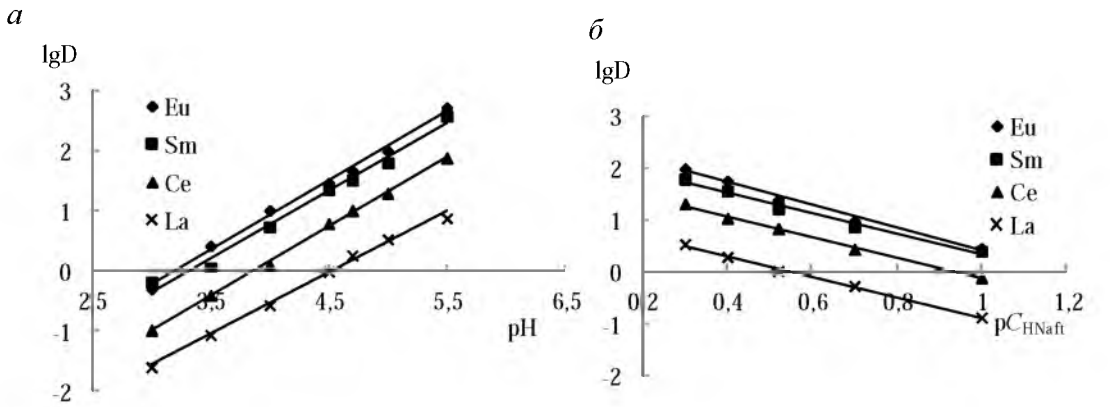


Рис.2. Зависимость логарифма коэффициента распределения лантаноидов от равновесного pH (*а*) и отрицательного логарифма концентрации нафтеновой кислоты (*б*)

пень извлечения РЗМ не превышает 10 %, разделение элементов затруднительно. При более высоком pH резкое увеличение вязкости органической фазы делает затрудняет процесс экстракции. Извлечение РЗМ в органическую фазу закономерно увеличивается при увеличении pH раствора и концентрации экстрагента (рис.1). Наблюдаемый порядок экстрагируемости не противоречит известным литературным данным: La < Ce < Sm < Eu.

Значения коэффициентов разделения β лантаноидов при pH=5 и концентрации экстрагента 0,5 М следующие:

$\beta_{Ce/La}$=11,21; $\beta_{Sm/La}$=18,19; $\beta_{Eu/La}$=30,89;

$\beta_{Sm/Ce}$=1,62; $\beta_{Eu/Ce}$=2,76; $\beta_{Eu/Sm}$=1,70.

Приведенные данные свидетельствуют об удовлетворительном разделении соседних лантаноидов и отделение лантана от других РЗМ цериевой группы.

Представляется возможным проведение извлечения и разделения изученных лантаноидов без предварительного окисления церия (III) до четырехвалентного состояния – приема, известного в технологии экстракционного разделения РЗМ при помощи трибутилфосфата или Д2ЭГФК. Разделение и извлечение лантаноидов возможно за счет последовательного увеличения pH водной фазы от 3,5 до 5 и концентрации экстрагента от 0,3 до 0,5 моль/л.

Согласно уравнению (3) и составу сольвата, полученному в условиях избыточного содержания экстрагента, угловые коэффициенты зависимостей логарифма коэффициента распределения от pH и логарифма концентрации экстрагента должны равняться 3.

Экспериментальные зависимости логарифма коэффициента распределения от pH водной фазы и концентрации экстрагента для нитратных сред показаны на рис.2.

Зависимости получаются линейные и описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg D_{La} = 1{,}0\,\mathrm{pH} - 4{,}7;$$
$$\lg D_{La} = -2\,\mathrm{p}C_{HNaft} + 1{,}1;$$

$$\lg D_{Ce} = 1{,}2\,\mathrm{pH} - 4{,}5;\quad \lg D_{Ce} = -2\,\mathrm{p}C_{HNaft} + 1{,}9;$$

$$\lg D_{Sm} = 1{,}2\,\mathrm{pH} - 4{,}2;$$
$$\lg D_{Sm} = -2\,\mathrm{p}C_{HNaft} + 2{,}5;$$

$$\lg D_{Eu} = 1{,}2\,\mathrm{pH} - 3{,}7;$$
$$\lg D_{Eu} = -2{,}2\,\mathrm{p}C_{HNaft} + 2{,}6.$$

Для исследованных лантаноидов угловой коэффициент зависимости логарифма коэффициента распределения от pH принимаем равным 1; от логарифма концентрации нафтеновой кислоты – 2.

По данным исследований поверхностного поведения катионообменных экстрагентов, в поверхностном слое димеризованные молекулы состава $(HR)_2$ адсорбироваться не могут и в нем присутствуют только HR и R^- [9-12].

Значение угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициента распределения от pH и концентрации экстрагента менее 3 может указывать на извлечение в органическую фазу гидроксокомплексов РЗМ [13,14] или на участие в экстракционном равновесии анионной формы нафтеновой кислоты.

Термодинамический расчет содержания ионно-молекулярных форм лантаноидов в зависимости от pH водной фазы показал, что основной формой существования РЗМ при pH = 3-6 является Ln^{3+}. С другой стороны, при увеличении pH растет доля анионной формы нафтеновой кислоты. Следовательно, при значении углового коэффициента менее 3 в экстракционном процессе анионной формы участвует и нафтеновая кислота.

С учетом угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициента распределения от pH и концентрации экстрагента, а также принципа электронейтральности процесс экстракции соответствует реакции

$$Ln^{3+}_{aq} + 2(NaR \cdot HR)_{org} = LnR_3 \cdot HR_{org} + 2Na^+_{aq} + H^+_{aq}.$$

Выявлена технологическая возможность экстракционного извлечения и разделения лантаноидов цериевой группы с использованием стехиометрического количества нафтеновой кислоты в инертном разбавителе с коэффициентами разделения лантаноидов не менее 1,4. Выявлена последовательность извлечения лантаноидов: Eu > Sm > Ce > La.

Методом анализа угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициентов распределения лантаноидов от pH и концентрации экстрагента получены уравнения экстракции нафтеновой кислотой самария, европия церия и лантана при стехиометрическом расходе экстрагента.

Работа выполнена в рамках АВЦП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проекты № 2.1.2/912, 2.1.1/973.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гиндин Л.М.* Экстракционные процессы и их применение. М., 1984. 144 с.

2. *Девяткин П.Н.* Развитие теории и практики применения процесса пенной флотоэкстракции для извлечения металлов из растворов / П.Н.Девяткин, И.А.Дибров, Н.Н.Воронин // Цветные металлы. 2003. № 7. С.52-57.

3. *Пискунов И.Н.* Роль экстракционных процессов в усовершенствовании методов комплексного использования руд // Записки ЛГИ. 1966. Т.46. Вып.3. С.89-94.

4. *Савин С.Б.* Арсеназо III. М., 1966. 255 с.

5. *Bauer D.J.* Naphthenic acid solvent extraction of Rare earth sulphates / D.J. Bauer, R.E. Lindstorm // Report RI 6396. Bureau of Mines U.S. Department of the Interior. Washington. 1964.

6. *Singh D.K.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / D.K. Singh, H.P. Singh, J.N. Mathur // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81. P. 174-181.

7. *Preston J.S.* Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. Vol.14. P.171–188.

8. *Fletcher A.W.* Equilibrium studies on the solvent extraction of some transition metals with naphthenic acid / A.W. Fletcher, D.S. Flett // J. Appl. Chem. 1964. Vol.14. P.250-257.

9. *Apostoluk W.* Estimation of properties of dialkylorganophosphorus acidic extractants in two-phase liquid systems

/ W.Apostoluk, B.Gajda, J.Szymanowski, M.Mazurkiewicz // Analytica Chimica Acta. 2000. Vol.405. P.321-333.

10. *Gaonkar A.G.* Interfacial activity, extractant selectivity and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems / A.G.Gaonkar, R.D.Neuman // J.Colloid Interface Sci. 1987. Vol. 119. P.251-261.

11. *Cote G.* Processing of interfacial tension data in solvent extraction studies. Interfacial properties of various acidic organophosphorus extractants / G. Gote, J. Szymanowski // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1992. Vol.54. P.319-329.

12. *Paatero E.* Phase behaviour in metal extraction systems / E. Paatero, J. Sjöblom // Hydrometarrurgy. 1990. Vol.25. P.231-256.

13. *Dongbei Wu.* Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanum (III) and gadolinium (III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions / Wu Dongbei, Niu Chunji, Li Deqian, Bai Yan // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 374. P. 442–446.

14. *Xiaobo Sun.* Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid / Sun Xiaobo, Zhao Junmei, Meng Shulan, Li Deqian // Analytica Chimica Acta. 2005. Vol.533. P.83-88.

REFERENCES

1. *Gindin L.M.* Extraction processes and technology. Moscow, 1984. 144 p.

2. *Deviatkin P.N.* Development of the theory and practice of application of processe of a foamy flotoex traction for extraction of metals from solution / P.N.Deviatkin, I.A.Dibrov, N.N.Voronin // Nonferrous metals. 2003. N 7. P.52-57.

3. *Piskunov I.N.* The role of solvent extraction process in development of methods of complex ores application // Proceeding of the Mining Institute. 1966. Vol.46. Is.3. P.89-94.

4. *Savin S.B.* Arsinazo (III). Moscow, 1966. 265 p.

5. *Bauer D.J.* Naphthenic acid solvent extraction of Rare earth sulphates / D.J. Bauer, R.E. Lindstorm // Report RI 6396. Bureau of Mines U.S. Department of the Interior. Washington. 1964.

6. *Singh D.K.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / D.K. Singh, H.P. Singh, J.N. Mathur // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81. P. 174-181.

7. *Preston J.S.* Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. Vol.14. P.171-188.

8. *Fletcher A.W.* Equilibrium studies on the solvent extraction of some transition metals with naphthenic acid / A.W.Fletcher, D.S.Flett // J.Appl. Chem. 1964. Vol.14. P.250-257.

9. *Apostoluk W.* Estimation of properties of dialkylorganophosphorus acidic extractants in two-phase liquid systems / W. Apostoluk, B. Gajda, J. Szymanowski, M. Mazurkiewicz // Analytica Chimica Acta. 2000. Vol.405. P.321-333.

10. *Gaonkar A.G.* Interfacial activity, extractant selectivity and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems / A.G.Gaonkar, R.D.Neuman // J.Colloid Interface Sci. 1987. Vol.119. P.251-261.

11. *Cote G.* Processing of interfacial tension data in solvent extraction studies. Interfacial properties of various acidic organophosphorus extractants / G.Gote, J.Szymanowski // J.Chem. Technol. Biotechnol. 1992. Vol.54. P.319-329.

12. *Paatero E.* Phase behaviour in metal extraction systems / E.Paatero, J.Sjöblom // Hydrometarrurgy. 1990. Vol.25. P.231-256.

13. *Dongbei Wu.* Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanum (III) and gadolinium (III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions / Wu Dongbei, Niu Chunji, Li Deqian, Bai Yan // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol.374. P.442-446.

14. *Xiaobo Sun.* Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid / Sun Xiaobo, Zhao Junmei, Meng Shulan, Li Deqian // Analytica Chimica Acta. 2005. Vol.533. P.83-88.