УДК 541.124.127: 66.081

С.В.ЖУКОВ, *аспирант, spmi@mail.wplus.net*
Т.Е.ЛИТВИНОВА, *канд. техн. наук, доцент, spmi@mail.wplus.net*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, spmi@mail.wplus.net spmi@mail.wplus.net*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

S.V.ZHUKOV, *post-graduate student, spmi@mail.wplus.net*
T.E.LITVINOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, spmi@mail.wplus.net*
D.E.CHIRKST, *Dr. in chem. sc., профессор, spmi@mail.wplus.net*
National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III), АЛЮМИНИЯ И ЛАНТАНОИДОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Исследована экстракция железа (III) из нитратных сред раствором нафтеновых кислот в о-ксилоле. Изучено влияние pH равновесной водной фазы на коэффициенты распределения железа и алюминия. Определены условия разделения железа (III) и редкоземельных металлов.

***Ключевые слова*:** экстракция, ионы железа, разделение, лантаноиды, алюминий, карбоновые кислоты, нафтеновые кислоты.

SEPARATION OF IRON (III), ALUMINUM AND LANTHANIDES EXTRACTION BY NAPHTHENIC ACIDS

Extraction of iron (III) from nitrate solutions by acid in 1,2-dymethilbenzine was investigated. Dependences of pH and distribution coefficient was obtained. Optimal iron (III) and REM separation conditions was acquired.

***Key words*:** extraction, ions of iron, division, lanthanides, aluminum, carboxylic acids, naphthenic acid.

Эвдиалитовые руды являются перспективным сырьем для получения циркония. Так как наряду с цирконием в руде присутствуют редкоземельные металлы (РЗМ), предложена комплексная переработка эвдиалитовых руд с выделением как циркония, так и редкоземельных металлов. С применением солянокислотной [1-3] и сернокислотной [4] технологий вскрытия эвдиалитовых концентратов традиционные экстрагенты, такие как трибутилфосфат, неэффективны [5], поэтому изучается экстракция РЗМ и сопутствующих элементов карбоновыми кислотами [6-8].

В состав эвдиалитового концентрата входят, мас %: 9,0 ZrO_2; 0,9 Nb_2O_5; 1,5-2,0 Ln_2O_3; 45,8 SiO_2; 8,2 Al_2O_3; 4,0 $Fe_{общ}$. Экстракция редкоземельных металлов нафтеновыми кислотами изучена в работах [7, 8].

Данное исследование посвящено изучению разделения редкоземельных металлов и сопутствующих им железа и алюминия.

Экспериментальная часть проведена с модельными водными растворами с концентрацией по железу (III) ~0,013 моль·кг$^{-1}$ и ~0,01 моль·кг$^{-1}$ по алюминию. В качестве экстрагента использовался 0,5 М раствор нафтеновой кислоты в о-ксилоле. Нафтеновая кислота была получена перегонкой технического асидола-1 в интервале температур 165-190 °С при давлении 700-900 Па. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Показатель средней константы диссоциации $pK_\alpha = 5,1$. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составляла 226 г·моль$^{-1}$ [7]. Перемешивание фаз осуществлялось в лабораторном экстракторе в течение 30 минут при температуре 25 °С. Измерение pH проводилось посредством иономера марки pH-150МА с электродом ЭСКЛ-08М.1. Разделение фаз осуществлялось в делительной воронке объемом 250 мл.

Концентрацию железа в равновесной водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом с роданидом калия [9], а концентрацию алюминия с ксиленоловым оранжевым [10].

Содержание железа в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом соотношения масс фаз.

$$C_{org} = (C_0 - C_{aq})\frac{V_{aq}\rho_{aq}}{V_{org}\rho_{org}}, \qquad (1)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесные концентрации ионов металла в органической и водной фазах соответственно, моль·кг$^{-1}$; C_0 – исходное содержание железа в водной фазе, моль·кг$^{-1}$; $(V_{aq}\rho_{aq})/(V_{org}\rho_{org})$ – соотношение масс водной и органической фаз, которое в опытах составляло 10:1; ρ_{aq} и ρ_{org} – плотности водной и органической фаз, плотность органической фазы $0,86 \pm 0,01$ г·см$^{-3}$ согласно пикнометрическому определению.

Коэффициент распределения

$$D = C_{org}/C_{aq}. \qquad (2)$$

Степень извлечения

$$E = \frac{C_0 - C_{aq}}{C_0}100\%. \qquad (3)$$

Коэффициенты разделения

$$K_{разд} = \frac{D_2}{D_1}, \qquad (4)$$

где индекс 2 присвоен лучше экстрагируемому элементу.

На рис.1 представлены зависимости извлечения железа (III) и алюминия от pH равновесной водной фазы.

При увеличении pH степень извлечения железа и марганца возрастает (рис.1). Однако извлечение алюминия не превышает 10 % при pH = 3,5, в то время как извлечение железа составляет более 30 % при том же значении pH. Резкое возрастание степени извлечения как для железа, так и для алюминия наблюдается при pH > 4,0.

В соответствии с формулами (3) и (4) рассчитаны коэффициенты распределения и разделения железа (III), алюминия и некоторых редкоземельных элементов (табл.1 и 2).

Учитывая различную экстракционную способность нафтеновых кислот по отношению к исследуемым металлам, а также коэффициенты их разделения, предложена технологическая схема извлечения и разделения железа (III), алюминия и некоторых РЗМ (рис.2).

На первой стадии происходит очистка раствора от ионов железа при pH = 4,0, более высокое значение pH не рекомендовано вследствие интенсивного образования осадков гидроокиси железа. Очищенный от железа раствор направляется на извлечение церия и иттрия в коллективный экстракт (процесс следует проводить при pH = 4,5). Далее полученный рафинат поступает на извлечение самария совместно с алюминием при pH = 5,0. Полученный экстракт направляется на реэкстракцию раствором серной кислоты с последующим разделением самария и алюминия, а рафинат содержащий эрбий и лантан на следующую стадию экстракции. Разделение лантана и эрбия следует проводить при pH = 5,5 для наиболее полного их разделения. Полученные коллективные экстракты

РЗМ могут быть направлены на реэкстракцию с последующим разделением на индивидуальные продукты. Экстракт, полученный на первой стадии, также может быть подвергнут последующей переработке с целью получения чистых препаратов железа.

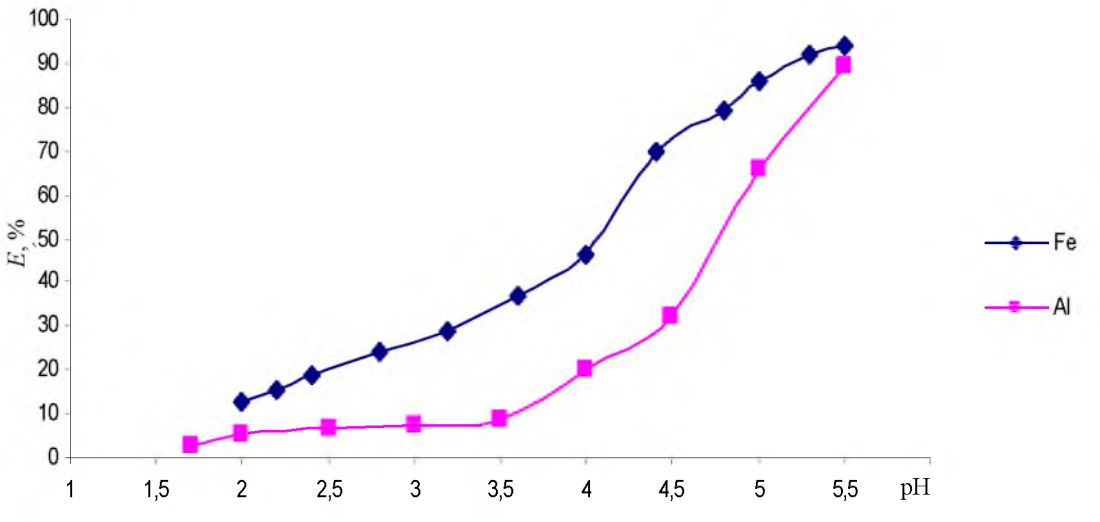


Рис.1. Зависимости степени извлечения железа и алюминия от pH рафината при экстракции 0,5 М раствором нафтеновых кислот в о-ксилоле

Таблица 1

Коэффициенты распределения железа (III), алюминия и некоторых РЗМ при различных значениях pH равновесной водной фазы

pH	*D*						
	Al	Fe	La	Ce	Y	Sm	Er
3,0	0,96	5,63	1,00	1,0	1,0	4,83	4,0
4,0	3,0	11,9	1,05	2,0	1,8	5,79	4,4
4,5	5,8	31,2	1,11	13,7	26,0	7,37	6,0
5,0	23,7	79,3	12,73	37,6	62,0	28,59	6,8
5,5	97,4	211,0	240,00	50,0	95,0	293,90	12,7

Таблица 2

Коэффициенты разделения железа (III), алюминия и некоторых РЗМ при различных значениях pH равновесной водной фазы

pH	$K_{разд}$									
	Fe/Ce	Fe/Y	Fe/Sm	Fe/La	Fe/Er	Ce/Al	Y/Al	Sm/Al	La/Al	Er/Al
3	5,60	5,60	1,16	5,60	1,40	1,04	1,04	5,03	1,04	4,17
4	5,95	6,61	2,06	11,34	2,70	0,67	0,60	1,93	0,35	1,47
4,5	2,28	1,20	4,23	28,08	5,20	2,36	4,48	1,27	0,19	1,03
5	2,11	1,28	2,77	6,23	2,33	1,59	2,62	1,21	0,54	1,44
5,5	4,22	2,22	0,72	0,88	6,19	0,51	0,98	3,02	2,46	0,35

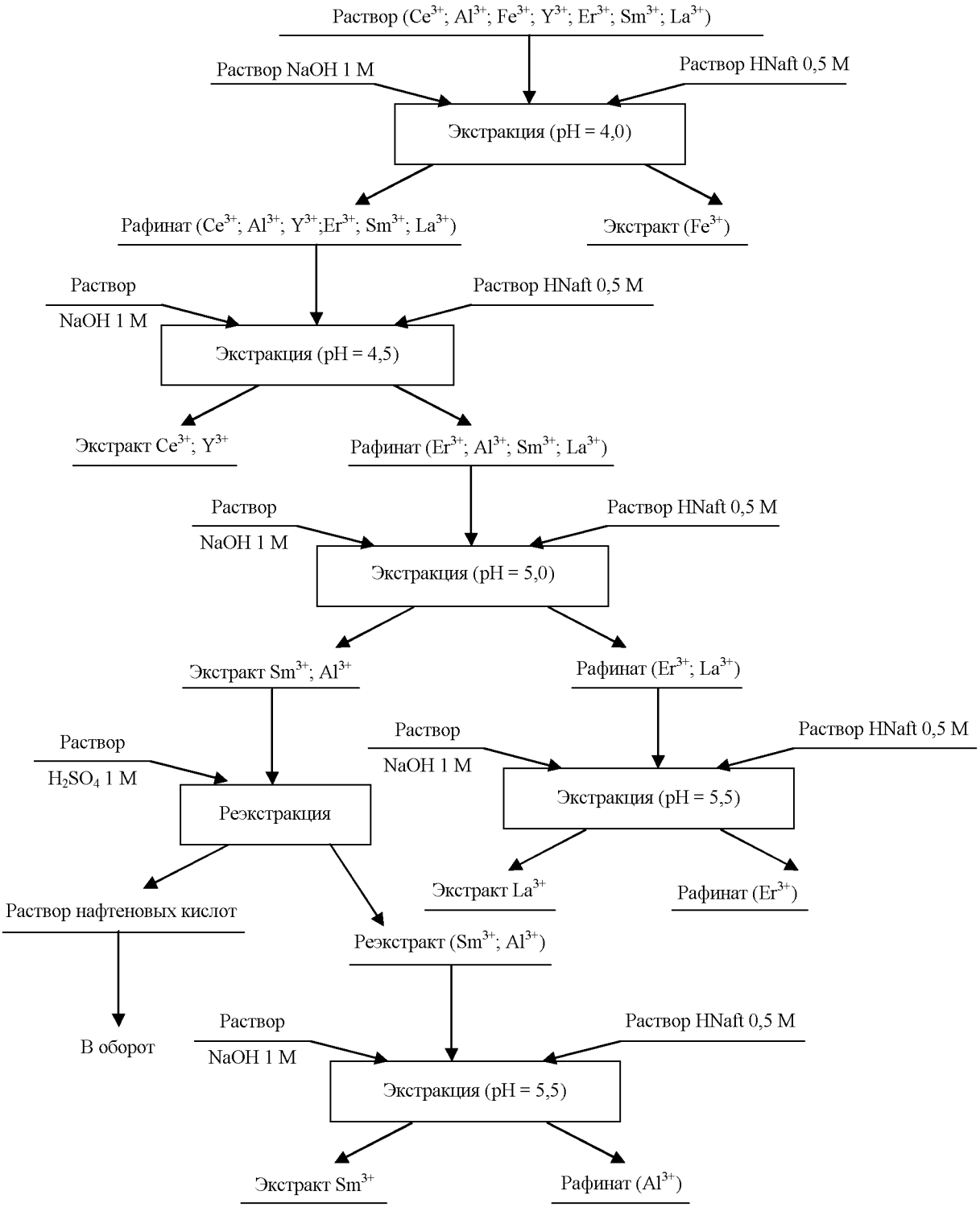


Рис.2. Технологическая схема извлечения и разделения железа (III), алюминия и некоторых РЗМ экстракцией растворами нафтеновых кислот

Предложенная технологическая схема может быть рекомендована для переработки растворов кислотного выщелачивания редкоземельного сырья с целью получения чистых оксидов РЗМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Захаров В.И., Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С.* и др. // Записки Горного института. СПб, 2005. Т.164. С.102-105.

2. *Лебедев В.Н., Маслобоев В.А.* // Химическая технология. 2003. № 3. С.26-30.

3. *Лебедев В.Н., Руденко А.В.* // Химическая технология. 2003. № 1. С.26-29.

4. *Коленкова М.А., Яшникова О.М., Сажина В.А., Романцева Т.И.* // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С.123-128.

5. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Девяткин П.Н., Жадовский И.Т.* // ЖПХ. 2004. Т.77. № 10. С.1630-1633.

6. *Воропанова Л.А., Яковлев В.Н.* // Записки Горного института. СПб, 2005. Т.164. С.63-65.

7. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С., Кучина В.И.* // ЖПХ. 2007. Т.79. Вып.7. С.1072-1076.

8. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С., Рощин Г.С.* // ЖПХ. 2007. Т.80. Вып.2. С.187-190.

9. *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеев В.И.* Основы аналитической химии. Т.1. М., 1999. 844 с.

10. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия // М., 1971. 266 с.

REFERENCES

1. Zakharov V.I., Voskoboinikov N.B., Skiba G.S. et all // Proceedings of the Mining Institute. Saint Petersburg, 2005. Vol.164. P.102-105.

2. *Lebedev V.N., Masloboev V.A.* // Chemical Technology. 2003. № 3. P. 26-30.

3. *Lebedev V.N.*, Rudenko A.V. Khim technology. 2003. № 1. P.26-29.

4. *Kolenkova M.A., Yashnikova O.M., Sazhin V.A., Romantsev T.I.* // Proceedings of the universities. Nonferrous metallurgy. 1982. № 1. P.123-128.

5. *Chirkst D.E., Litvinova T.E., Devyatkin P.N., Zhadovsky I.T.* // Zh. 2004. Vol.77. № 10. P.1630-1633.

6. *Voropanova L.A., Yakovlev V.N.* // Proceedings of the Mining Institute. Saint Petersburg, 2005. Vol.164. P.63-65.

7. *Chirkst D.E., Litvinova T.E., Starshinova V.S., Kuchin V.I.* // Zh. 2007. Vol.79. № 7. P.1072-1076.

8. *Chirkst D.E., Litvinova T.E., Starshinova V.S., Roshchin G.S.* // Zh. 2007. Vol.80. № 2. P.187-190.

9. *Zolotov Y.A., Dorokhov E.N., Fadeev V.I.* Fundamentals of Analytical Chemistry. Moscow, 1999. Vol.1. 844 p.

10. *Tikhonov V.N.* Analytical chemistry of aluminum // Moscow, 1971. 266 p.