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

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, МАРГАНЦА И ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Получены данные по экстракции алюминия и марганца раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле. Показана возможность экстракционного разделения алюминия, марганца и лантаноидов цериевой группы методом жидкостной экстракции из нитратных сред.

***Ключевые слова*:** экстракция, алюминий, марганец, разделение, лантаноиды, карбоновые кислоты, олеиновая кислота.

EXTRACTION SEPARATION OF ALUMINUM, MANGANESE AND CERIUM GROUP LANTHANIDES BY USING OLEIC ACID

The data on the extraction of aluminum and manganese by solution of oleic acid in o-xylene. The possibility of extraction separation of aluminum, manganese and cerium group lanthanides by solvent extraction from nitrate media.

***Key words*:** Extraction, aluminum, manganese, division, lantanides, carboxylic acids, oleic acid.

В связи с возросшим спросом на высокочистую редкоземельную продукцию металлургические предприятия вовлекают в переработку низкосортное и техногенное сырье. Проблемы переработки данного вида сырья могут быть решены с применением технологий, позволяющих извлечь каждый полезный компонент в индивидуальный продукт. К низкоконцентрированному сырью относятся эвдиалитовые руды Кольского полуострова с содержанием РЗМ ок. 1,0 масс. %. С применением солянокислотной [1-3] и сернокислотной [4, 5] 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 $Fe_{общ}$; 2,0 Mn. Данное исследование посвящено изучению разделения редкоземельных металлов и сопутствующих им алюминия и марганца.

Экспериментальная часть проведена с модельными водными растворами с концентрацией по металлам ~0,01 моль·кг$^{-1}$. В качестве экстрагента использовался 0,5 М раствор олеиновой кислоты в о-ксилоле. Перемешивание фаз осуществлялось в лабораторном экстракторе в течение 30 минут при температуре 25 °С. Измерение pH проводилось по-

средством иономера марки pH-150MA с электродом ЭСКЛ-08М.1. Разделение фаз осуществлялось в делительной воронке объемом 250 мл.

Концентрацию алюминия в равновесной водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым на фотоколориметре марки КФК-3 [9]. Концентрацию катионов марганца определяли спектральным методом на приборе Spectroscan U.

Содержание металлов в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом соотношения масс растворителей:

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

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

Коэффициент распределения

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

Степень извлечения

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

Коэффициенты разделения

$$K_{разд} = D_{Ln}/D_{Me}. \qquad (4)$$

В результате экспериментов получены зависимости коэффициентов распределения алюминия и марганца от pH при экстракции олеиновой кислотой. Данные представлены в табл.1. Экспериментальные зависимости степени извлечения алюминия и марганца от величины равновесного pH при экстракции олеиновой кислотой представлены на рис.1.

Таблица 1

Результаты исследования экстракции алюминия и марганца 0,5 М раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле (C_0 = 0,01 моль·кг$^{-1}$)

pH	Al			Mn		
	D	$(C_{Al})_{aq}$, моль·кг$^{-1}$	$(C_{Al})_{org}$, моль·кг$^{-1}$	D	$(C_{Mn})_{aq}$, моль·кг$^{-1}$	$(C_{Mn})_{org}$, моль·кг$^{-1}$
2,0	0,038	0,0099	0,0004	0,24	0,0098	0,0023
2,5	0,244	0,0098	0,0024	0,36	0,0097	0,0035
3,0	0,305	0,0097	0,003	0,49	0,0096	0,0047
3,5	0,908	0,0093	0,008	0,62	0,0095	0,006
4,0	2,09	0,0085	0,018	0,76	0,0094	0,0072
4,5	2,56	0,0083	0,021	1,19	0,0091	0,0108
5,0	8,47	0,0059	0,050	2,12	0,0085	0,0180
5,5	50,8	0,002	0,098	2,64	0,0082	0,0217

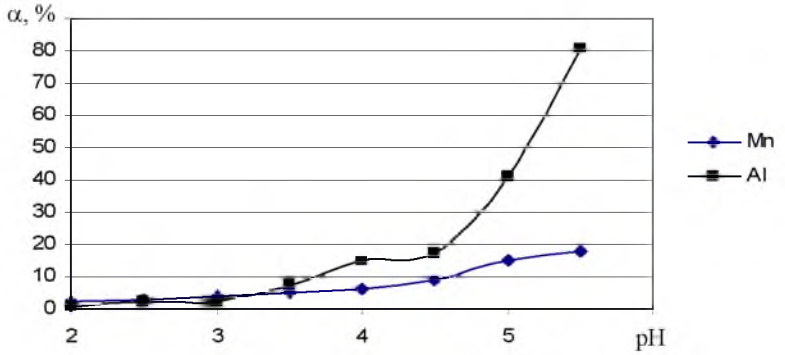


Рис.1. Зависимости степени извлечения марганца и алюминия от pH равновесной водной фазы при экстракции 0,5 М раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле

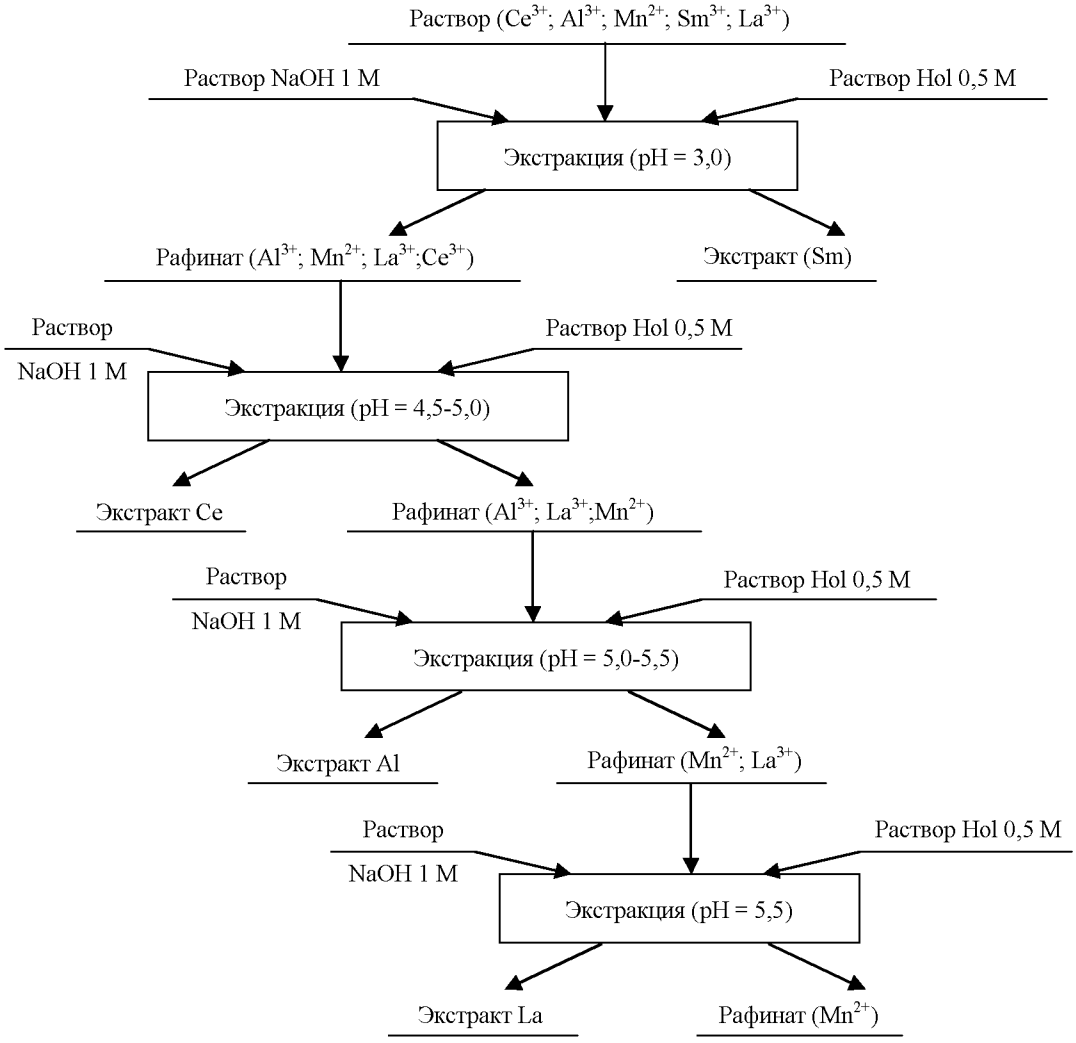


Рис.2. Технологическая схема разделения редкоземельных металлов цериевой группы, марганца и алюминия экстракцией растворами олеиновой кислоты

Таблица 2

Коэффициенты распределения и разделения алюминия, марганца и лантаноидов при различных значениях pH равновесной водной фазы при экстракции олеиновой кислотой

pH	*D*					$K_{разд}$					
	Al	Mn	La	Ce	Sm	La/Al	Ce/Al	Sm/Al	La/Mn	Ce/Mn	Sm/Mn
3,0	0,305	0,49	0,42	0,65	1,90	1,38	2,13	6,23	0,86	1,3	3,9
4,0	2,09	0,76	0,53	5,81	2,05	0,25	2,78	0,98	0,7	7,6	2,7
4,5	2,56	1,19	0,64	19,7	2,05	0,25	7,7	0,8	0,54	16,55	1,7
5,0	8,47	2,12	2,00	98,89	12,73	0,24	11,7	1,5	0,94	46,6	6,0
5,5	50,8	2,64	26,36	235	47,51	0,52	4,63	0,94	9,98	89	18,0

Как видно из табл.1, алюминий фактически не экстрагируется раствором олеиновой кислоты до pH = 3,5, тогда как марганец начинает значительно переходить в органическую фазу при pH = 5,5.

Учитывая данные показатели, алюминий и марганец можно не только отделять от редкоземельных металлов, но и выводить в отдельные полупродукты (рис.2). В табл.2 представлены коэффициенты распределения

и разделения алюминия, марганца и некоторых редкоземельных металлов цериевой группы.

Выводы

Из полученных экспериментальных данных следует, что алюминий экстрагируется лучше марганца раствором олеиновой кислоты. На основании рассчитанных коэффициентов распределения и разделения предложена схема разделения алюминия, марганца и лантаноидов цериевой группы при совместном их присутствии в растворе.

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. *Захаров В.И., Маслобоев В.А., Пономарев Н.Л.* Химическая технология редких металлов и минерального сырья. Апатиты, 1986. С.8-12.

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

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

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

9. *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. *Zakharov V.I., Masloboev V A., Ponomarev N.L.* Chemical technology of rare metals and minerals. Apatity, 1986. P.8-12.

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

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

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

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