УДК 541.124.127: 66.081

Д.С.ЛУЦКИЙ, *аспирант, denis.lutskii@gmail.com*
Т.Е.ЛИТВИНОВА, *канд. тех. наук, доцент, viritsa@mail.ru*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, viritsa@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

D.S.LUTSKIY, *post-graduate student, 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*
Saint Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Получены данные по экстракции церия (III), иттрия (III), самария (III), лантана (III) раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле. Показана возможность экстракционного разделения церия (III), иттрия (III), самария (III), лантана (III) методом жидкостной экстракции из нитратных сред.

***Ключевые слова*:** экстракция, редкоземельные металлы, разделение, лантанойды, РЗМ, карбоновые кислоты, олеиновая кислота.

SEPARATION OF CERIUM LANTHANIDES BY USING OLEIC ACID

Experimental data on solvent extraction of cerium (III), yttrium (III), lanthanum (III) by solutions of oleinic acid in o-dimethylbenzene was obtained. The possibility of extraction separation of cerium(III), yttrium(III), lanthanum (III) from nitrate media was shown.

***Key worlds*:** extraction, rare earth metals, separation, lanthanides, TR, carboxylic acids, oleic acid.

В течение прошедшего десятилетия потребности производства в редкоземельных металлах в значительной степени удовлетворялись за счет накопленных стратегических запасов. На нынешнем этапе Россия не располагает собственными месторождениями чисто редкоземельного сырья, такими, как бастнезит, монацит, ксенотим, на базе которых работает редкоземельная промышленность за рубежом. Устойчивый рост потребности промышленности в металлических индивидуальных лантаноидах и иттрии, а также в их чистых соединениях, требует вовлечения в переработку забалансовых месторождений, вторичного сырья. Поиск сравнительно дешевых и эффективных способов разделения суммы лантаноидов, таким образом, является актуальной задачей, направленной, в первую очередь, на снижение себестоимости конечной продукции, что должно способствовать расширению сфер применения.

Перспективными экстрагентами для извлечения и разделения редкоземельных металлов можно считать карбоновые кислоты, нашедшие широкое применение для экстракционной переработки растворов цветных металлов. Исследования, посвященные извлечению и разделению РЗМ карбоновыми кислотами [4-7], ограничиваются растворами с pH менее 3, в которых подавлены гидролиз катиона и образование свободных карбоксилат-ионов.

Задачей исследования являлось изучение экстракционных свойств олеиновой

кислоты по отношению к лантаноидам цериевой группы и иттрию в нитратной среде, как наиболее изученной для многих катионообменных экстрагентов, включая карбоновые кислоты.

Постановка эксперимента. Экстракция РЗМ осуществлялась из 0,01 М нитратных растворов для обеспечения минимального влияния комплексообразования в водной фазе. Растворы нитратов РЗМ приготовлялись разведением 0,1 М раствора нитрата соответствующего лантаноида, полученного растворением навески нитрата лантаноида марки х.ч. в дистиллированной воде. Молярная масса исследованной фракции олеиновой кислоты составила 282,5 г/моль. Брутто-формула – $C_{18}H_{34}O_2$. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной pK_d = 5,9 [3]. Растворы необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты олеиновой кислоты в о-ксилоле марки «х.ч.».

При экспериментальном исследовании экстракции катионов РЗМ поддерживалось мольное отношение олеиновая кислота – катион РЗМ близкое к стехиометрическому. Контакт фаз осуществлялся в термостатированной ячейке при помощи перемешивающего устройства ES-8300 (производства «Экрос»). Время контакта фаз составляло 20 мин. Разделение фаз проводилось на делительной воронке. Продолжительность разделения фаз составляла не более 15 мин. Были изучены влияние равновесного pH водной фазы при постоянстве концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе (0,5 М) и влияние концентрации экстрагента при постоянном pH = 5. Данное значение pH позволяет получить удовлетворительное извлечение катионов металлов в органическую фазу при сохранении низкой вязкости органической фазы. Необходимое значение pH задавалось введением в систему раствора гидроксида натрия. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH метра марки pH-150 М с комбинированным электродом. 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) [2].

Результаты эксперимента. Зависимости извлечения лантаноидов от pH получены при концентрации экстрагента 0,5 М для диапазона pH 3-5,5. При более низком значении pH водной фазы степень извлечения РЗМ не превышает 10 %, разделение элементов незначительно. При более высоких pH резкое увеличение вязкости органической фазы делает процесс экстракции затруднительным.

На рис.1 представлена зависимость коэффициентов распределения лантаноидов и иттрия от pH.

Как следует из рисунка, заметного извлечения лантаноидов в органическую фазу при pH < 4 не наблюдается. При росте pH степень извлечения увеличивается, вместе с этим появляется возможность экстракционного разделения лантаноидов и иттрия олеиновой кислотой, взятой в стехиометрическом количестве. Как видно из графика, при pH = 4,5 – 4,7 наблюдается отделение самария и церия от иттрия и лантана. При pH = 5,5 происходит достаточно эффективное разделение лантана и иттрия.

Зависимость распределения элементов от концентрации экстрагента была изучена в диапазоне концентраций олеиновой кислоты 0,1-0,5 М при pH = 5. Выбранное значение pH соответствует достаточному извлечению в органическую фазу исследованных элементов при одновременном отсутствии образования гидроксидов лантаноидов и иттрия (рис.2).

Коэффициент распределения при увеличении концентрации экстрагента закономерно увеличивается. С увеличением концентрации олеиновой кислоты в органической фазе наряду с ростом извлечения РЗМ в органическую фазу наблюдается улучшение разделения лантаноидов и иттрия.

Величина коэффициента разделения связана с pH водной фазы и концентрацией экстрагента. Зависимости представлены на рис.3.

Разделение самария и церия от уровня pH зависит незначительно. Коэффициенты разделения $\beta_{Sm/Ce}$ в среднем составляют 1,4.

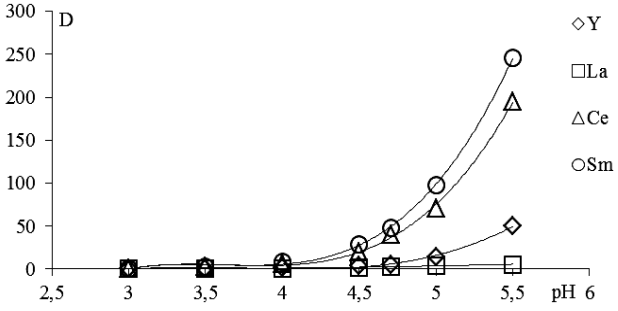


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения лантаноидов при экстракции 0,5 М раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле от pH

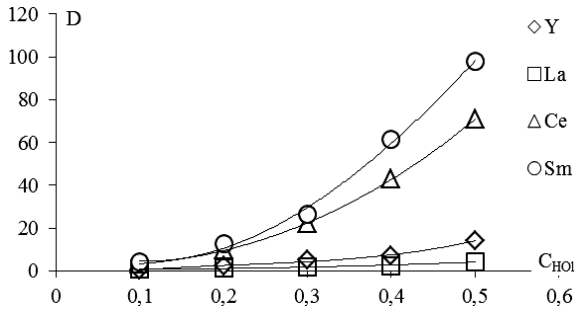


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения лантаноидов и иттрия от концентрации олеиновой кислоты при pH = 5

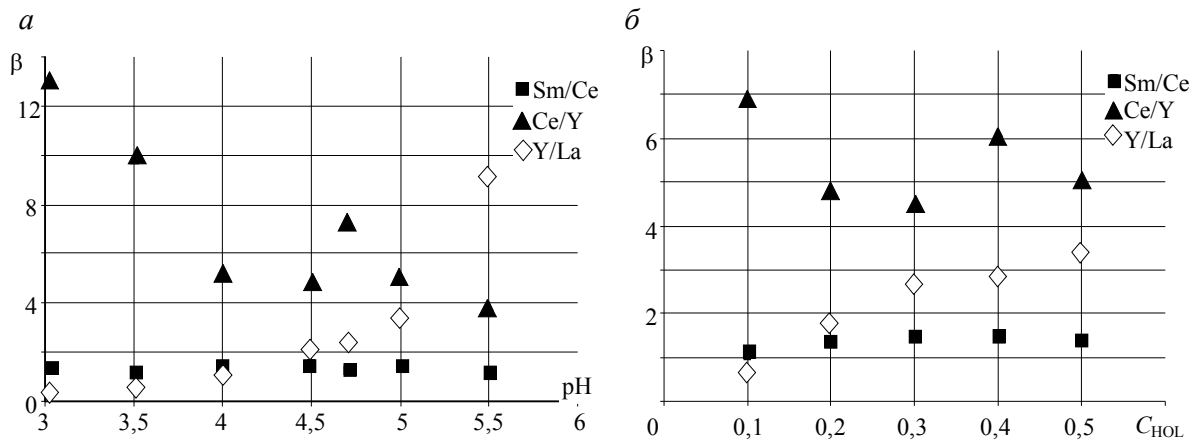


Рис.3. Зависимость коэффициентов разделения лантаноидов и иттрия от равновесного pH (*а*) водной фазы и концентрации экстрагента раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле (*б*)

Величина pH значительно влияет на разделение церия, иттрия и лантана. При увеличении pH от 3,5 до 5,5 $\beta_{Y/La}$ увеличивается с 0,13 до 8; коэффициент разделения церия и иттрия наоборот снижается с 13 до 4.

Коэффициенты разделения лантаноидов и иттрия при pH = 5 и концентрации экстрагента 0,5 М

Элемент	Y	Ce	Sm
	Коэффициент разделения		
La	3,4	17,0	23,4
Y		5,0	6,9
Ce			1,4

От концентрации экстрагента практически не зависят коэффициенты разделение самария и церия; $\beta_{Sm/Ce}$ в среднем составляют величину 1,4. При увеличении концентрации экстрагента от 0,1 до 0,5 М коэффициент разделения иттрия и лантана увеличивается с 0,69 до 3,4; церия и иттрия – наоборот несколько понижается с 6,9 до 5 (см.таблицу).

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

ЛИТЕРАТУРА

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

2. *Савин С.Б.* Арсеназо (III). М.: Атомиздат, 1966. 265 с.

3. *Хан И.* Химия флотационных реагентов / И.Хан, Ю.Габриэлова. М.: Наука. 1981. 278 с.

4. *Du Preez A.C.* The solvent extraction of rare earths metals by carboxylic acids / A.C.Du Preez, J.S.Preston // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V.10. 207 p.

5. *Miller F.* Carboxylic acids as metal extractants // Talanta Rev. 1974. V. 21. P. 685-703.

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

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

REFERENCES

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

2. *Savin S.B.* Arsinazo (III). Moscow: Aromizdat, 1966. 265 p.

3. *Han I.* Chemistry of float reagents / I.Han, J.Gabrielova // Moscow: Science, 1981. 278 p.

4. *Du Preez A.C.* The solvent extraction of rare earths metals by carboxylic acids / A.C.Du Preez, J.S.Preston // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. 207 p.

5. *Miller F.* Carboxylic acids as metal extractants // Talanta Rev. 1974. V.21. P.685-703.

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

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