

УДК 541.124.127:66.081

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗМ НА ЭКСТРАКЦИЮ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Свахина Я.А., студент гр. ТХН-17, III курс

Научный руководитель: Жадовский И.Т., к.х.н., доцент

Санкт-Петербургский горный университет

г. Санкт-Петербург

В современной промышленности наблюдается резкое увеличение спроса на редкоземельные металлы (далее – РЗМ) ввиду их широкого вовлечения в нефтехимическое и стекольное производство, в металлургические и нефтехимические процессы, при производстве лазерной техники и др. В металлургии применение РЗМ в качестве легирующих добавок позволяет улучшить механические свойства, прочность и коррозионную стойкость некоторых сплавов металлов, например, производство специальных марок чугуна и стали [1]. Легкие РЗМ также используются для приготовления катализаторов крекинга углеводородов нефти на основе алюмосиликата с массовой долей лантаноидов $\approx 1,7\text{-}2,0\%$ [2-3]. Изготовление стекольной продукции с добавлением окисей различных РЗМ делает ее устойчивой к пропусканию инфракрасных и ультрафиолетовых лучей, а также к действию радиации [4].

Современной тенденцией в области охраны окружающей среды является рециклинг техногенных и бытовых отходов с целью получения ценных компонентов. Перспективным направлением извлечения РЗМ из вторичных источников является метод жидкостной экстракции. В качестве экстрагентов возможно применение жидких карбоновых кислот с числом атомов углерода в молекуле кислоты более 5-ти [5]. В сравнении с другими экстрагентами, например, солями аммониевых оснований, карбоновые кислоты менее токсичными и являются менее дорогостоящим продуктом.

Экстракция редкоземельных металлов из растворов сложного анионного состава, поступающего после переработки РЗМ-содержащего сырья, в большинстве случаев ведется из нитратных сред. Однако некоторые анионные примеси способны воздействовать на процесс извлечения РЗМ.

Присутствие галогенид-ионов в водной фазе оказывает влияние на основные показатели экстракции: степень извлечения металла и коэффициент распределения металла между водной и органической фазами.

Объектом исследования данной работы являлись модельные растворы нитратов церия (III), европия (III) и гадолиния (III) с концентрацией 0,01 моль/л, содержащими различные по концентрации примеси бромид- и хлорид ионов.

Условия протекания процесса были подобраны на основании

результатов однофакторных экспериментов, в ходе которых определены зависимости степени извлечения металла от концентрации карбоновой кислоты, кислотности среды и температуры. Максимальная степень извлечения металла в органическую фазу наблюдалась при кислотности среды равной $5,5 \pm 0,1$ единиц рН, концентрации экстрагента 0,5 моль/л и температуре 25°C. В качестве экстрагента была выбрана нафтеновая кислота, разбавленная в инертном разбавителе – о-ксилоле. Также было установлено, что температура не оказывает существенного влияния на процесс извлечения металла. Выбор соотношения $V_{aq}/V_{org} = 10$, в результате которого обеспечивается достаточно большая поверхность контакта фаз, является наиболее оптимальным.

Контроль эффективности процесса проводился путем измерения концентрации РЗМ в водной фазе после экстракции. Содержание галогенид-ионов определялось при помощи ионоселективного электрода до и после процесса экстракции. Результаты полученных данных указывают на то, что галогенид-ионы не входят в состав экстрагируемого сольватата.

На рис. 1-2 приведена зависимость коэффициента распределения РЗМ между водной и органической фазами от концентрации галогенид-ионов в водной фазе.

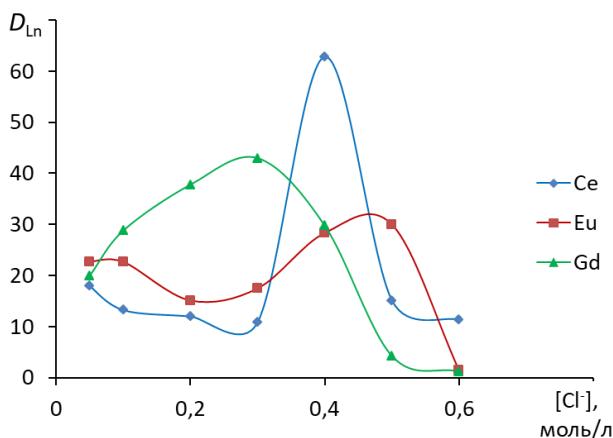


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения церия (III), европия (III) и гадолиния (III) от концентрации хлорид-ионов.

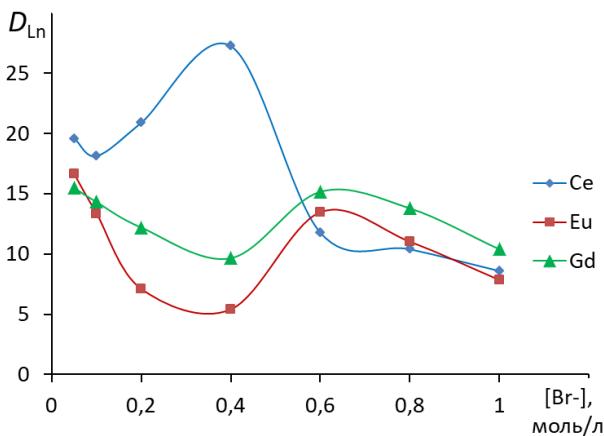
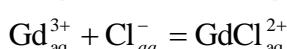
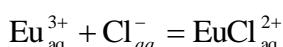
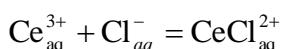


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения церия (III), европия (III) и гадолиния (III) от концентрации бромид-ионов.

Зависимость коэффициента распределения лантаноида от концентрации галогенид-ионов является нелинейной. Характер этой зависимости определяется термодинамическими свойствами металла [6].

Влияние галогенидов на показатели процесса экстракции связано с тем, что комплексные соединения РЗМ, образуемые анион-лигандами, не входят в состав экстрагируемого сольваты [7].

Образование галогенидных комплексов РЗМ идет в соответствии со следующими уравнениями:



В результате влияния галогенид-ионов наблюдается положительный анионный синергетический эффект для церия и отрицательный для европия и гадолиния. Отрицательный синергетический эффект для европия и гадолиния объясняется достаточной высокой степенью извлечения их катионов в отсутствии каких-либо добавок, ввиду низкой гидратации данных РЗМ. Проявление синергетического эффекта может быть связано с образованием гидроксокомплексов редкоземельных металлов в растворе.

Таким образом, введение в нитратные растворы редкоземельных металлов церия (III), европия (III) и гадолиния(III), следующие на экстракцию карбоновыми кислотами, примесей в виде галогенид-ионов разной концентрации оказывает воздействие на основные показатели данного процесса: степень извлечения и коэффициент распределения металла.

Список литературы:

1. Найдек, В. Л. Некоторые размышления о механизме образования шаровидного графита в чугуне/В. Л. Найдек, А. М. Верховлюк //Процессы литья. – 2014. – №. 1. – С. 47-54.
2. Доронин, В. П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // Рос. хим. ж. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 23–28.
3. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. – М.: Колос, 2004. – 456 с.
4. Кондратьев В.Б. Глобальный рынок редкоземельных металлов // «Горная промышленность» №4 (304), 2017. – С. 48-54.
5. 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.
6. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ в 6 томах М.: Наука. 2004 г.
7. Dezhi Qi /Hydrometallurgy of Rare Earths. Separation and Extraction/ Cambridge, MA: Elsevier, 2018. 880 p