



ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭКСТРАКЦИЮ ЦЕРИЯ (III) И ИТТРИЯ (III) НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ РАСХОДЕ ЭКСТРАГЕНТА

С.В. Хрускин, О.В. Черемисина, Д.С. Луцкий, Т.Е. Литвинова

Санкт-Петербургский горный университет, Россия, 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, e-mail: viritsa@mail.ru

Аннотация. Изучена экстракция церия и иттрия из нитратных, хлоридных и сульфатных сред раствором нафтеновой кислоты в инертном разбавителе при молярном соотношении нафтенная кислота/катион РЗМ близком к стехиометрическому. Показано, что растворы нафтенной кислоты пригодны для извлечения иттрия и лантаноидов не только в нитратных, но и в хлоридных и сульфатных средах. Получены термодинамические характеристики процесса. Установлено, что в ряду неорганических анионов-лигандов нитрат-хлорид-сульфат уменьшается константа равновесия процесса экстракции, что связано с ростом доли анионных комплексов РЗМ в ряду нитрат-хлорид-сульфат. При переходе по ряду лигандов нитрат-хлорид-сульфат наблюдается увеличение фактора разделения церия и иттрия от 1,7 в нитратном растворе до 2,1 в хлоридном растворе и 4,4 в сульфатном.

Ключевые слова: редкоземельные металлы; экстракция; нафтенная кислота; термодинамика.

Введение

В большинстве случаев экстракцию редкоземельных металлов ведут из нитратных сред, т.к. именно в этом случае экстрагенты, обычно применяемые на практике (трибутилфосфат, кислые эфиры фосфорной кислоты) наиболее эффективны. Чаще всего для разложения редкоземельного сырья применяют серную или соляную кислоты. Для извлечения и разделения редкоземельных металлов в этом случае необходимо применять многостадийные промежуточные операции, включающие, например, осаждение РЗМ в виде карбонатов или оксалатов и перевод осажденной формы в раствор в виде нитратных солей. Назначение промежуточных операций преследует решение ряда задач: возможно более полно удалить хлоридный или сульфатный лиганды, получить промежуточный концентрат солей РЗМ, более пригодный для разделения фосфатными экстрагентами, отделить на стадии осаждения примесные элементы. В конечном итоге получают кислотные растворы сложного анионного состава. Поэтому изучение влияния присутствия сульфатов или хлоридов на извлечение и разделение РЗМ является актуальной задачей.

Обзор литературы

При применении избыточного по отношению к катиону металла количества экстрагента, процесс экс-

тракции карбоновыми кислотами описывается уравнением

$$\ln_{(aq)}^{3+} + \frac{3+s}{2}(\text{HR})_{2(org)} =$$
$$= \{\text{MeR}_3 \cdot s\text{HR}\}_{(org)} + 3\text{H}_{(aq)}^+ \quad (1)$$

Уравнение (1) учитывает существование карбоновой кислоты в фазе экстрагента в виде димера и сольватацию карбоксилата металла молекулами экстрагента в органической фазе. При избыточном содержании экстрагента сольватное число s при экстракции лантаноидов обычно равно трем [1, 2, 3].

По величине линейного члена логарифмической формы уравнения баланса масс

$$\lg D = \lg K + \frac{3+s}{2} \lg[(\text{HR})_2] + 3\text{pH} \quad (2)$$

можно определить величину общей константы равновесия. Угловые коэффициенты логарифмических зависимостей коэффициента распределения от pH и концентрации экстрагента дают значение сольватного числа.

Согласно реакции (1) основным фактором, влияющим на извлечение цветных металлов и РЗМ карбоновыми кислотами, является pH. Тем не менее, природа аниона минеральной кислоты в водной фазе влияет на ход зависимости $\lg D = f(\text{pH})$, что связано с различной способностью катионов к комплексообразованию [4, 5]:

$$\lg D = \lg K + \frac{3+s}{2} \lg[(HR)_2] + 3pH - \lg(1 + \sum_i \beta_i [L]^i) \quad (3)$$

где β_i – константа нестойкости комплекса металла состава $LnAn_i^{(3-i)}$ с неорганическим лигандом; $[L]$ – концентрация неорганического аниона-лиганда в водном растворе.

Согласно уравнению (3) при увеличении концентрации неорганического аниона-лиганда должно наблюдаться снижение извлечения катиона лантаноида в состав экстракта. Уравнение применимо для описания экстракции цветных металлов при условии избыточного, по сравнению со стехиометрическим, содержания экстрагента и аниона-лиганда.

Применимость нафтеновой кислоты для извлечения и разделения цветных и редкоземельных металлов широко известна [1, 6]. Закономерности экстракции нафтеновой кислотой детально изучены для широкого диапазона РЗМ в условиях применения избыточного количества реагента. Для переработки растворов, обедненных по содержанию РЗМ применение избыточного количества нецелесообразно как с позиций экономики, так и с точки зрения снижения техногенного воздействия на окружающую среду.

Цель работы

Работа направлена на изучение зависимости поведения лантаноидов от природы неорганического аниона-лиганда в ряду нитрат-хлорид-сульфат и описание экстракционных равновесий при расходе экстрагента, приближенном к стехиометрическому и в диапазоне рН, близком к рН гидратообразования катионов РЗМ.

Методика эксперимента

Экстракцию РЗМ вели растворами нафтеновой кислоты в инертном разбавителе (ксилол). Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 226 г/моль, средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$; константа диссоциации характеризовалась величиной $pK_d = 5,1$ [7].

Для имитации состава раствора кислотного разложения эвдиалитового концентрата исходная концентрация катиона каждого из изученных лантаноидов в водном растворе составила 0,01 моль/л.

При экспериментальном исследовании экстракции катионов РЗМ молярное отношение нафтеновая кислота – катион РЗМ было равно стехиометрическому согласно уравнению (1).

Контакт фаз осуществляли при помощи Parallel Auto-MATE® Reactor System производства компании HEL с автоматическим поддержанием заданного значения рН.

Разделение фаз выполнено на центрифуге производства Koehler K61002. Отмечено, что увеличение рН приводит к росту продолжительности разделения фаз.

Зависимости коэффициента распределения от рН водного раствора получены при постоянной концентрации нафтеновой кислоты в составе экстрагента 0,5 моль/л. Зависимости коэффициента распределения от концентрации нафтеновой кислоты в составе экстрагента получены при рН водного раствора, равном пяти. Зависимости коэффициента распределения от концентрации неорганического аниона-лиганда получены при постоянном значении рН водного раствора, равном 5 и концентрации нафтеновой кислоты в составе экстрагента, равной 0,5 моль/л.

Анализ концентрации ионов лантаноидов в водном растворе до и после экстракции выполнен методом комплексонометрического титрования трилоном Б в присутствии индикатора с арсеназо (III) при помощи автоматического титратора марки Mettler Toledo T70 с фоточувствительным электродом Mettler Toledo DP 5 Phototrode.

Содержание лантаноида в органической фазе было рассчитано по разности концентраций в водном растворе до и после экстракции с учетом соотношения объемов фаз:

$$C_{org} = (C_0 - C_{aq}) / \alpha, \quad (4)$$

где C_{org} и C_{aq} – концентрация лантаноида в экстракте и равновесной водной фазе соответственно, моль/л; C_0 – исходная концентрация РЗМ в водном растворе, моль/л; α – соотношение объемов органической V_{org} и водной V_{aq} фаз, в условиях эксперимента $\alpha = 0,1$.

Коэффициент распределения был вычислен по уравнению:

$$D = C_{org} / C_{aq}. \quad (5)$$

Коэффициент разделения лантаноидов вычислен по уравнению:

$$\beta_{2/1} = D_2 / D_1, \quad (6)$$

где индекс 2 присвоен лучше экстрагируемому элементу.

Коэффициенты реакции экстракции и значение общей константы равновесия получены на основании величин угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициента распределения от концентрации экстрагента и рН водного раствора.

Результаты эксперимента

Изменение концентрации нитрата в водном растворе не привело к заметным изменениям коэффициента распределения. Увеличение концентрации хлорид-иона и сульфат-иона приводит к снижению извлечения иттрия и церия в органическую фазу. Для иттрия ход зависимости более ярко выражен, чем для церия.

При низких значениях рН различия в извлечении церия (III) и иттрия (III) нафтеновой кислотой не сказываются из-за отсутствия извлечения металла в органическую фазу. При увеличении рН происходит закономерное увеличение степени извлечения и, соответственно, проявляются различия в поведении церия (III) и иттрия (III) в различных средах (рис. 1).

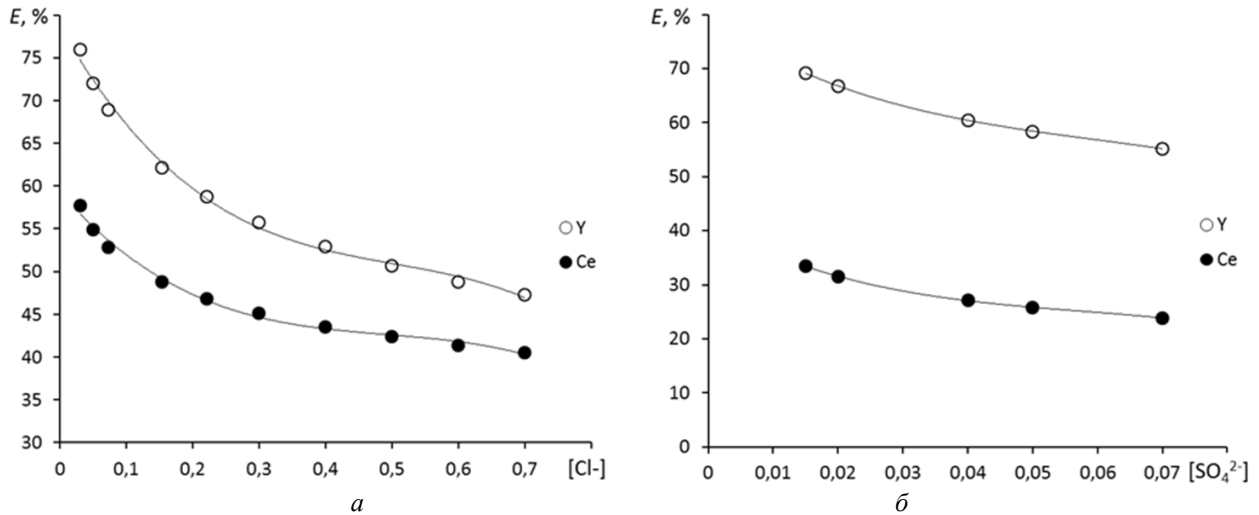


Рис. 1. Зависимость степени извлечения церия (III) и иттрия (III) от молярной концентрации хлорид-иона (а) и сульфат-иона (б) в водном растворе.

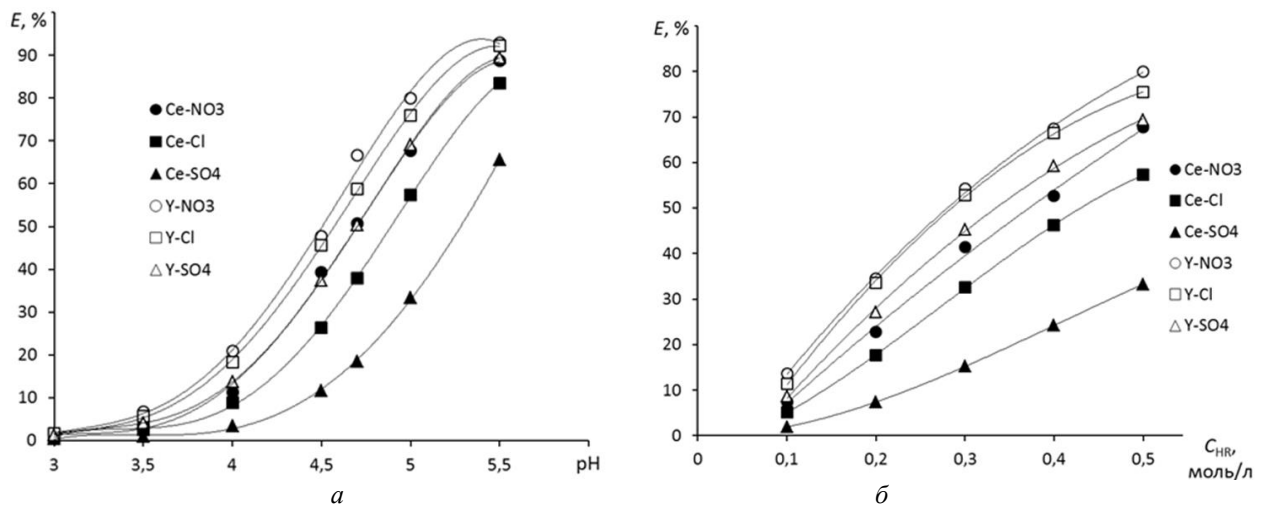


Рис. 2. Зависимость степени извлечения церия (III) и иттрия (III) от pH водной фазы (а) и концентрации нафтеновой кислоты в составе экстрагента (б).

С ростом концентрации экстрагента извлечение в органическую фазу повышается.

По мере роста «жесткости» неорганического аниона-лиганда pH полуизвлечения увеличивается. Для церия (III) pH полуизвлечения в нитратной среде равен 4,7; в присутствии солей хлоридов – 4,9 и в сульфатной среде – 5,3. Извлечение иттрия в состав экстракта происходит лучше, чем для церия. pH полуэкстракции иттрия (III) из нитратной среды равен 4,5, из хлоридной – 4,6 и из сульфатной – 4,7. В присутствии хлорид-иона и сульфат-иона снижается извлечение лантаноидов в органическую фазу. Причем влияние сульфата более значительно, чем влияние хлорида, особенно заметно это сказывается на примере иттрия, для которого экстракция из нитратной среды мало отличается от экстракции из хлоридной среды.

Обсуждение результатов эксперимента

Логарифмические зависимости коэффициента распределения от концентрации аниона-лиганда, по-

казанные на рис. 4, являются линейными и описываются эмпирическими уравнениями

$$\lg D_{\text{Ce}} = 0,2pC_{\text{Cl}^-} + 0,8; \quad (7)$$

$$\lg D_{\text{Y}} = 0,4pC_{\text{Cl}^-} + 0,9; \quad (8)$$

$$\lg D_{\text{Ce}} = 0,3pC_{\text{SO}_4^{2-}} + 0,14; \quad (9)$$

$$\lg D_{\text{Y}} = 0,4pC_{\text{SO}_4^{2-}} + 0,6. \quad (10)$$

Значение углового коэффициента логарифмических зависимостей коэффициента распределения от концентрации аниона-лиганда, близкое к нулю, свидетельствует об отсутствии экстракции хлоридных или сульфатных комплексов церия и иттрия. Анализ содержания анионов хлорида, нитрата и сульфата показал полное отсутствие их перехода в органическую фазу, следовательно, экстракция может протекать только с участием Ln^{3+} или его гидролизованной формы LnOH^{2+} .

Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения церия (III) и иттрия (III) от pH и концентрации нафтеновой кислоты в составе экстрагента (рис. 3) показал, что зависимости можно описать линейными уравнениями:

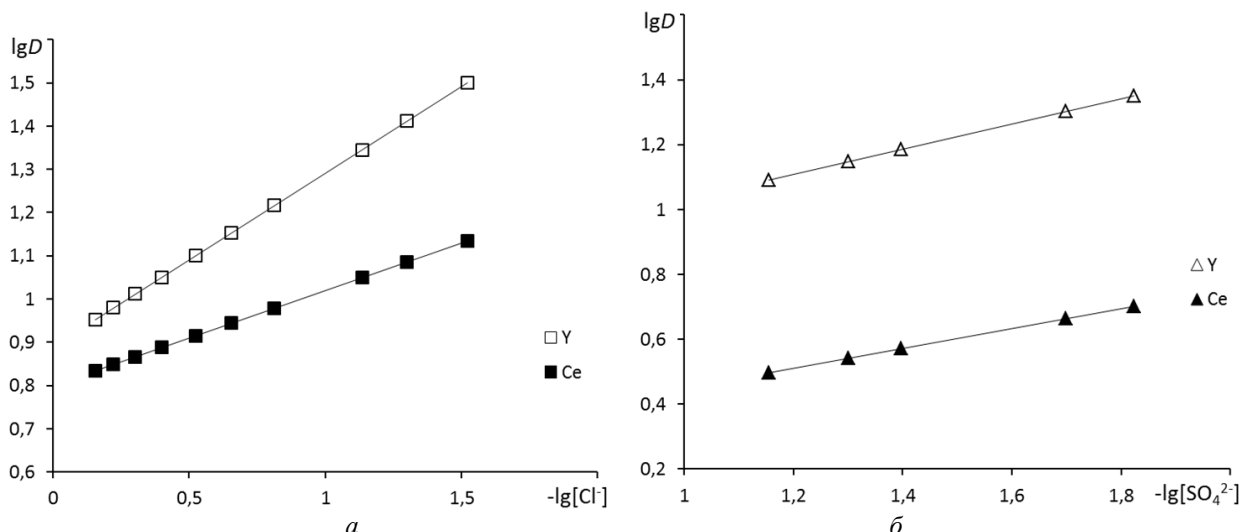


Рис. 3. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения церия (III) и иттрия (III) от содержания хлорид-иона (а) и сульфат-иона (б).

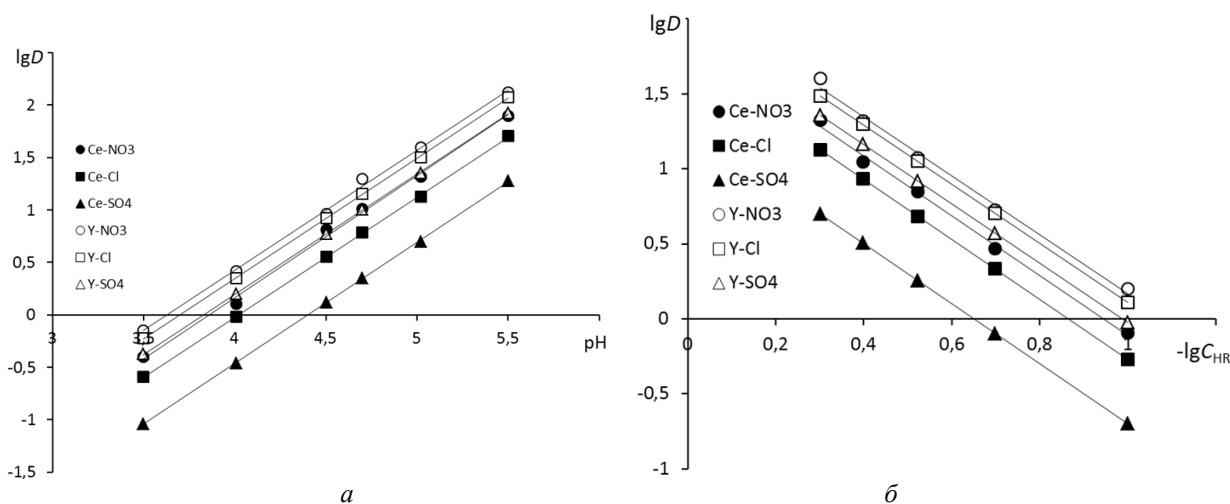


Рис. 4. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения церия (III) и иттрия (III) от pH водной фазы (а) и концентрации нафтенной кислоты в составе экстрагента (б).

$$\lg D = 1,2\text{pH} + A; \quad (11)$$

$$\lg D = 2\lg[\text{HR}] + B. \quad (12)$$

Близкие значения угловых коэффициентов уравнений (6) и (7), полученных для различных сред свидетельствуют о едином механизме экстракционного равновесия.

Отличие величины углового коэффициента от литературных данных, где при избыточном количестве карбоновых кислот он равен 3, указывает на отличия в экстракции при расходе экстрагента, близком к стехиометрическому отношению, и свидетельствует о возможном участии в экстракционном равновесии нейтрализованных до натриевой формы молекул нафтенной кислоты.

Величина свободного члена линейного уравнения, характеризующего зависимость коэффициента распределения от pH или концентрации экстрагента связана со значением эффективной константы равновесия образования карбоксилата катиона металла:

$$\lg D = \lg K_{\Sigma} + 1,2\text{pH} + 2\lg C_{\text{HR}}, \quad (13)$$

где

$$\lg K_{\Sigma} = B - 1,2\text{pH} = A - 2\lg C_{\text{HR}}, \quad (14)$$

и складывается из константы равновесия экстракции катиона лантаноида K , и суммы констант равновесия реакций, связанных с димеризацией и кислотно-основными свойствами экстрагента K' :

$$K_{\Sigma} = K \cdot K'. \quad (15)$$

Значения эмпирических констант равновесия, вычисленных по уравнению (14), показаны в табл. 1.

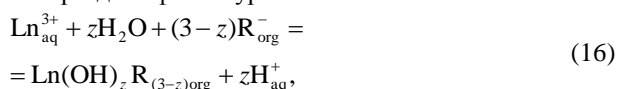
При переходе от нитратной среды к хлоридной и, далее, к сульфатной наблюдается снижение общей константы равновесия.

Таблица 1

Значения коэффициентов A и B логарифмических зависимостей коэффициента распределения от pH и концентрации нафтенной кислоты в составе экстрагента

Анион	Коэфф. A		Коэфф. B		$-\lg K_{\Sigma}$	
	Ce	Y	Ce	Y	Ce	Y
NO_3^-	-4,49	-4,16	1,88	2,13	4,01	3,72
Cl^-	-4,61	-4,24	1,73	2,08	4,14	3,78
SO_4^{2-}	-5,09	-4,39	1,30	1,95	4,60	3,92

С учетом возможных процессов гидролиза катиона и поверхностной диссоциации карбоновой кислоты, образование наftenата РЗМ протекает на поверхности раздела фаз по уравнению:



материальный баланс которого может быть представлен в виде:

$$\begin{aligned} \lg D = \lg K + z\text{pH} - (3-z)\lg(1 + a_{\text{H}^+} / K_d) + \\ + (3-z)\lg[C_S - (3-z)C_{\text{org}}] + \lg \gamma_{\text{Ln}^{3+}} \end{aligned} \quad (17)$$

Величина линейного члена зависимости логарифма коэффициента распределения от функции рН

$$\begin{aligned} j_{\text{pH}} = z\text{pH} + (3-z)\lg[C_S - (3-z)C_{\text{org}}] - \\ - (3-z)\lg(1 + a_{\text{H}^+} / K_d) \end{aligned} \quad (18)$$

пропорциональна эффективной константе равновесия:

$$\lg D = \lg \tilde{K} + j_{\text{pH}} \quad (19)$$

По величине линейного члена (b) зависимости логарифма коэффициента распределения от функции равновесной концентрации экстрагента

$$j_{C_{\text{org}}} = \lg[C_S - (3-z)C_{\text{org}}] \quad (20)$$

значение эффективной константы равновесия может быть вычислено по уравнению:

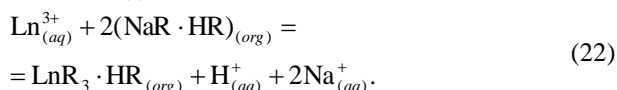
$$\lg \tilde{K} = b - z\text{pH} - (3-z)\lg(1 + a_{\text{H}^+} / K_d) \quad (21)$$

Критерием справедливости модели является совпадение констант экстракции и энергий Гиббса, определенных для данного значения z по уравнениям (19) и (21), что было получено для z = 0.

Средние значения дифференциальной энергии Гиббса образования наftenата иттрия равны -20,9 кДж/моль в нитратной, -20,3 кДж/моль в хлоридной и -19,4 кДж/моль в сульфатной среде.

Средние значения дифференциальной энергии Гиббса образования наftenата церия равны -18,3 кДж/моль в нитратной, -17,4 кДж/моль в хлоридной и -14,0 кДж/моль в сульфатной среде.

С учетом угловых коэффициентов эмпирических зависимостей логарифмов коэффициентов распределения лантаноидов от рН и логарифма концентрации наftenовой кислоты, а также с учетом правила электронейтральности, уравнение экстракции можно представить в виде:



Различия во внешнем виде зависимостей согласуются с результатом расчета мольной доли равновесных форм существования в водном растворе церия (III) и иттрия (III).

В нитратной среде церий (III) и иттрий (III) существуют в форме простого катиона Ln^{3+} (рис. 5).

Увеличение рН водного раствора закономерно приводит к росту доли гидролизованной формы как церия, так и иттрия, но в изученном диапазоне рН их доля намного меньше доли простого катиона Ln^{3+} .

При увеличении концентрации хлорид-иона возрастает доля моно-хлоридных комплексов LnCl^{2+} . При концентрации хлорид-иона не более 0,2 моль/л обе

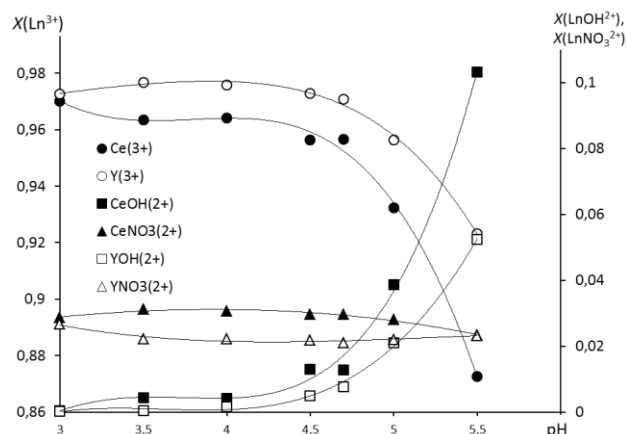


Рис. 5. Зависимость мольной доли основных форм существования церия и иттрия в нитратной среде от рН водного раствора.

формы существования (Ln^{3+} и LnCl^{2+}) находятся в сопоставимых количествах (рис. 6-а). Нитратные комплексы практически отсутствуют. Основной формой существования иттрия (III) является его монохлоридный комплекс, содержание которого резко увеличивается при росте концентрации хлорид-иона в растворе. При концентрации хлорид-иона, близкой к стехиометрической, в сопоставимых количествах присутствуют как ионы Y^{3+} , так и YCl^{2+} . При небольшой концентрации хлорид-иона в растворе церий (III) существует в основном в форме простого катиона Ce^{3+} (рис. 5). При увеличении концентрации хлорида происходит перераспределение церия между формой простого катиона и его хлоридными комплексами. До концентрации хлора в растворе 1 моль/л из хлоридных форм преобладающей является CeCl^{2+} .

С ростом концентрации сульфат-иона (рис. 6-б) закономерно увеличивается доля сульфатных комплексов состава LnSO_4^+ и $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$. При содержании сульфат-иона менее 0,4 моль/л преобладает моносульфатная форма, при большей концентрации сульфат-иона - дисульфатная форма. С увеличением концентрации сульфат-иона резко возрастает доля моноссульфатных комплексов иттрия, являющаяся основной формой существования иттрия в присутствии сульфат-иона. Для церия с увеличением концентрации сульфат-иона происходит постепенная замена моноссульфатного комплекса на дисульфатный. Хотя основное количество как церия (III), так и иттрия (III) в сульфатном растворе в данном диапазоне концентраций сульфат-иона находится в форме моноссульфатного комплекса LnSO_4^+ (рис. 6-б), количество простых катионов, способных участвовать в реакции экстракции карбоновыми кислотами в случае церия (III) несколько больше, чем для иттрия (III).

Увеличение рН до 5 - 5,5 (рис. 7) не приводит к заметному росту содержания гидролизованной формы в виде моногидроксокомплекса.

В сульфатной среде в изученном диапазоне рН и концентраций аниона-лиганда основное количество церия и иттрия находится в форме моноссульфатных комплексов LnSO_4^+ и относительно небольшое количе-

ство металла существует в виде простого иона или в форме дисульфатного комплекса. В хлоридной и нитратной средах преобладает Ln^{3+} , чем и объясняется хорошее распределение.

Разница в устойчивости хлоридных и сульфатных комплексов церия и иттрия, следовательно, разница в доле катионов металла, связанных в ацидокомплекс в зависимости от концентрации неорганического аниона-лиганда в системе, приводит к снижению фактора

разделения церия и иттрия нефтяной кислотой (рис. 8).

Церий (III) имеет меньший коэффициент распределения, но увеличение концентрации аниона-лиганда в растворе на экстракцию церия сказывается менее интенсивно. Катион иттрия ($\eta = 20,6$) является более жесткой кислотой по Пирсону, чем катион церия ($\eta = 8,28$), соответственно, он проявляет большую склонность к образованию прочных комплексов с более «жесткими» лигандами – сульфат или хлорид-

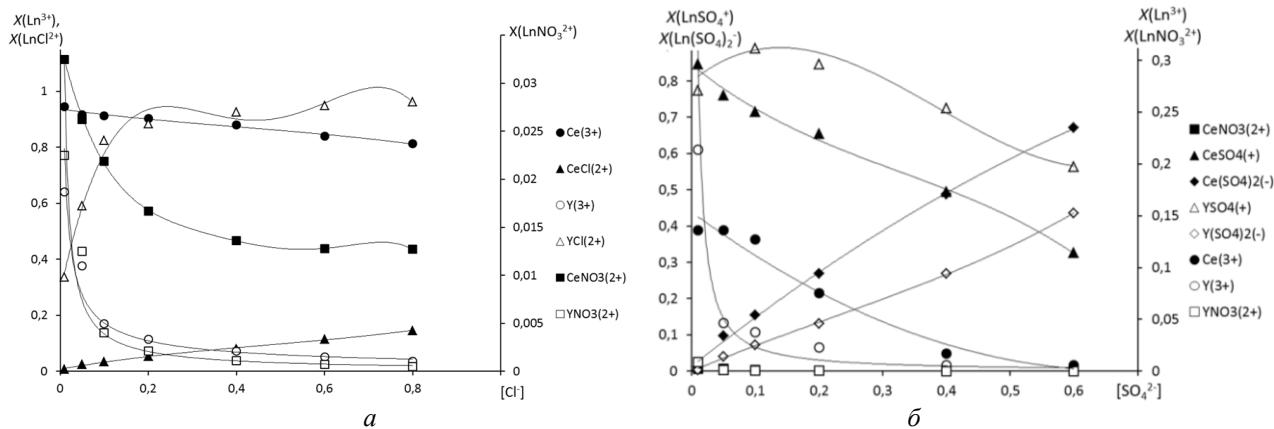


Рис. 6. Распределение церия (III) и иттрия (III) по равновесным формам существования в зависимости от молярной концентрации хлорид-иона (а) и сульфат-иона (б) при pH = 3.

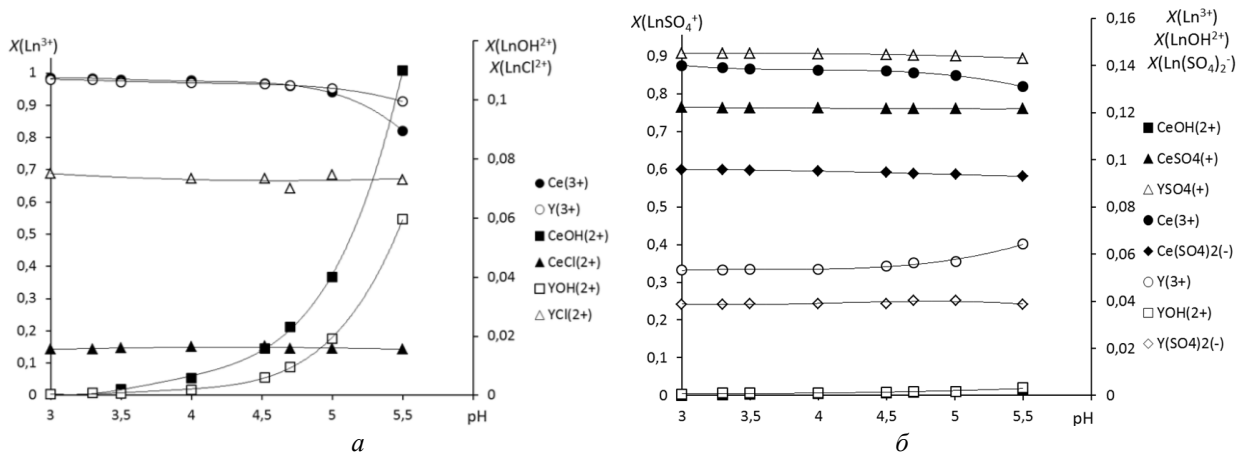


Рис. 7. Распределение церия (III) и иттрия (III) по равновесным формам существования в хлоридной (а) и сульфатной (б) среде в зависимости от pH.

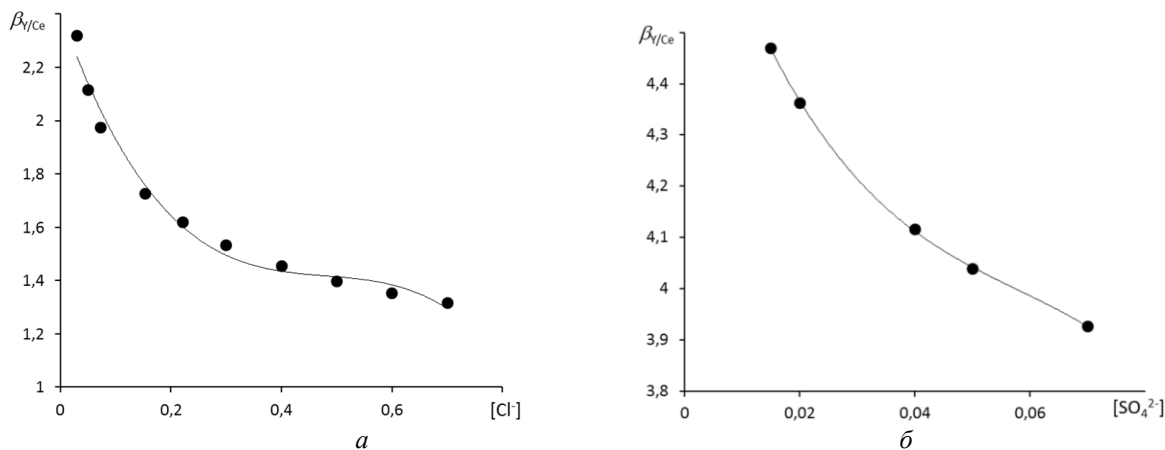


Рис. 8. Влияние концентрации хлорид-ионов (а) и сульфат-ионов (б) на разделение церия (III) и иттрия (III) при экстракции 0,5 М раствором нефтяной кислоты в о-ксилоле при pH = 5.

ионами, что и приводит к большему снижению извлечения иттрия (III) нафтенной кислотой в сульфатных и хлоридных средах и, как следствие, снижению фактора разделения.

Выводы

В нитратной и хлоридной среде основная форма существования церия (III) – катион Ce^{3+} ; в сульфатной среде – моносulfатный комплекс $CeSO_4^{2+}$. В хлоридных и сульфатных средах иттрий существует преимущественно в форме хлоридных YCl^{2+} и сульфатных YSO_4^+ комплексов.

В силу того, что экстракция карбоновыми кислотами протекает с участием катионов металла, уменьшение доли свободных катионов приводит к снижению степени извлечения и к увеличению pH полуэкстракции церия и иттрия.

Увеличение концентрации сульфат- или хлорид-иона приводит к снижению фактора разделения церия и иттрия нафтенной кислотой.

Литература

1. **Иллюниева, Г.В.** Экстракционные свойства нафтенных кислот // Записки ЛГИ. 1966. – Т. 46. Вып. 3. – С. 95-109.

2. **Ashbrook, A.W.** A review of the use of carboxylic acids as extractants for the separation of metals in commercial liquid-liquid extraction operations // *Materials Science and Engineering*. 1973. – V. 5. № 3. – P. 169-180.
3. **Du Preez, A.C.** The solvent extraction of rare earths metals by carboxylic acids / A.C. Du Preez, J.S. Preston // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. – V. 10. – P. 207-214.
4. **Jaycock, M.J.** Solvent extraction using carboxylic acids and their salts as extractants / M.J. Jaycock, A.D. Jones, C. Robinson // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1974. – Vol. 36. – P. 887-898.
5. **Preston, J.S.** Solvent extraction of metals by carboxylic acids // *Hydrometallurgy*. 1985. – V. 14. – P. 171-188.
6. **Корпусов, Г.В.** Закономерности экстракции редкоземельных элементов нафтенными кислотами / Г.В. Корпусов, Н.А. Данилов, В.Я. Шварцман, Ю.С. Крылов // *Радиохимия*. 1975. –Т. 17. № 3. – С. 356–362.
7. **Девяткин, П.Н.** Развитие теории и практики применения процесса пенной флотэкстракции для извлечения металлов из растворов / П.Н. Девяткин, И.А. Дибров, Н.Н. Воронин // *Цветные металлы*. 2003. – № 7. – С. 52-57.

INFLUENCE OF THE NATURE OF ANION ON EXTRACTION OF CERIUM (III) AND YTTRIUM (III) BY NAPHTHENIC ACID AT THE STOICHIOMETRIC RATE OF EXTRAGENT

S.V. Hruskin, O.V. Cheremisina, D.S. Lutskiy, T.E. Litvinova

The solvent extraction of cerium and yttrium from nitrate, chloride and sulphate media by naphthenic acid solution in inert dissolvent at stoichiometric amount of extractant was investigated. It is shown, that naphthenic acid solutions are suitable for solvent extraction of cerium and yttrium not only from nitrate media, but from chloride and sulphate aqueous solutions too. Thermodynamic characteristics of solvent extraction for different nature of inorganic anion were obtained. It was determined what in sequence of inorganic anion-ligand nitrate-chloride-sulphate the value of equilibrium constant is decrease with increasing of anion complexes mole fraction in row nitrate-chloride-sulphate. At transfer by ligand row from nitrate to sulphate the value of separation coefficient is increase from 1,7 in nitrate media till 2,1 in chloride solution and 4,4 at solvent extraction from sulphate media.

Keywords: rare earth metals; solvent extraction; naphthenic acid; thermodynamic.