

И



005009577

ДЖЕВАГА Наталья Владимировна

Джевага

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕТОДАМИ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ
И ЭКСТРАКЦИИ В ВИДЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

2 6 ЯНВ 2012

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2011**

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии химико-металлургического факультета Санкт-Петербургского государственного горного университета.

Научный руководитель –

доктор химических наук, профессор

Чиркст Дмитрий Эдуардович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Тойка Александр Матвеевич

Санкт-Петербургский государственный университет

доктор химических наук, профессор

Пак Вячеслав Николаевич

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена

Ведущая организация – Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита диссертации состоится 16 февраля 2012 г. в 15 ч на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004 Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д.41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М.Горького СПбГУ.

Автореферат разослан 13 января 2012 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета
канд. хим. наук, доцент



Н.Г.СУХОДОЛОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: для развития физической химии актуально экспериментальное исследование и выявление закономерностей процессов распределения вещества в гетерогенных системах. Имеет значение термодинамическое обоснование явлений образования гидроксосоединений и конкурентного комплексообразования в водных растворах. В качестве объекта исследований были выбраны имеющие большое практическое значение процессы извлечения и разделения лантаноидов методами ионной флотации и экстракции. Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет особый научный интерес вследствие близости их химических свойств. Существующие технологии получения индивидуальных соединений лантаноидов и иттрия связаны с большими затратами. Высокая стоимость соединений РЗЭ ограничивает их использование. Поэтому актуальна разработка новых способов получения редкоземельной продукции на основе изучения физико-химических характеристик и закономерностей процессов, протекающих при извлечении и разделении лантаноидов.

Работа выполнена в рамках АВИП Минобрнауки «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2012 годы», проект № 2.1.1/10089, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы», ГК № 14.740.11.0622.

Цель работы: определение параметров и повышение эффективности процессов ионной флотации и экстракции в гетерогенных системах с целью выявления закономерности распределения и разделения лантаноидов.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

- определение термодинамических характеристик образования гидроксосоединений лантаноидов аналитическим и экспериментальным методами, расчет констант нестойкости гидроксокомплексов и хлорокомплексов, произведений растворимости гидроксидов;

- изучение зависимостей коэффициентов распределения и разделения лантаноидов в процессе ионной флотации и экстракции от pH водной фазы и ее анионного состава;

- исследование влияния хлоридов на ионную флотацию РЗЭ на основе принципа конкурентного комплексобразования;
- экспериментальное исследование экстракции РЗЭ в гетерогенной системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт;
- разработка методов извлечения и разделения РЗЭ ионной флотацией и экстракцией с использованием ПАВ и экспериментальным обоснованием коэффициентов распределения и разделения.

Научная новизна работы:

- экспериментально обоснованы термодинамические параметры образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана и гольмия в водных растворах;
- экспериментально и аналитически обоснована зависимость коэффициентов распределения лантаноидов при ионной флотации и экстракции от pH и концентрации Cl⁻-ионов в водной фазе;
- предложен метод экстракции лантаноидов с использованием додецилсульфата натрия и изооктилового спирта в качестве экстрагента;
- изучен химический состав сольватов лантаноидов в органической фазе и пенном продукте с использованием современных методов анализа.

Практическая значимость:

- экспериментально и аналитически обоснованы термодинамические параметры ионной флотации в хлоридных средах при варьировании pH с целью максимального извлечения редкоземельных элементов. Термодинамические характеристики, полученные впервые, могут быть рекомендованы к включению в справочные издания;
- предложен метод повышения коэффициентов разделения лантаноидов при ионной флотации путем добавления в систему хлоридов;
- предложен метод извлечения лантана и гольмия из нитратных сред ионной флотацией с применением в качестве поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия NaDS, обеспечивающий извлечение основных компонентов на 99,8%;

- предложен метод извлечения РЗЭ экстракцией в системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт.

Методы исследований.

Объекты исследований – пенный продукт, камерный остаток, органическая и водная фазы всесторонне изучались с использованием оригинальных методик и современных инструментальных методов: фотометрия, ИК спектроскопия, оптическая эмиссионная спектроскопия, кондуктометрия, потенциометрия, комплексонометрия, меркуриметрия.

Положения, выносимые на защиту:

- На основе определения методом комбинированного кондуктометрического и потенциометрического титрования значений рН образования гидроксокомплексов и гидратообразования могут быть рассчитаны энергии Гиббса образования гидроксосоединений РЗЭ.

- При ионной флотации с додецилсульфатом натрия добавление хлорид-ионов в водную фазу смещает рН извлечения РЗЭ в сторону больших значений и повышает коэффициенты разделения.

- Экстракция РЗЭ в системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт протекает в результате перехода додецилсульфатов РЗЭ в органическую фазу с коэффициентами распределения более 300.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на конференциях: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); XVIII Международная конференция по химической термодинамике в России, RCCT (Самара, 2011); 25th European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT (Санкт-Петербург, 2011); Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011); XI Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011); V Всероссийская конференция «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); Всероссийский (с международным участием)

форум «Изобретатели и инновационная политика России» (Санкт-Петербург, 2010); Freiburger Forschungsforum 62. Technische Universität Bergakademie Freiberg (Фрайберг, 2011); IV Международная научно-практическая конференция «Наука и современность» (Новосибирск, 2010); XV Международная экологическая конференция с элементами научной школы "Экология России и сопредельных территорий" (Новосибирск, 2010); XI Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2010); XIX Международная научно-практическая конференция «Экология и жизнь» (Пенза, 2010); Международная научно-практическая интернет-конференция «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2011»; ежегодная научная конференция молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (Санкт-Петербург, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и тезисы 15 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 179 наименований. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 53 таблицы и 49 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 представлен анализ литературных источников о получении и применении соединений РЗЭ. Рассмотрены классификация адсорбционно-пузырьковых и экстракционных методов извлечения РЗЭ, факторы, влияющие на процесс ионной флотации и экстракции. Охарактеризовано образование гидроксо соединений в растворах РЗЭ.

В главе 2 описаны постановка экспериментов и аналитические методы исследования.

В главе 3 представлены результаты экспериментального определения термодинамических характеристик (энергии Гиббса образования гидроксидов и гидроксокомплексов, рН гидратообразования и образования гидроксокомплексов) гидроксоединений лантана (III) и гольмия (III) методом комбинированного кондуктометрического и потенциометрического титрования раствором NaOH с последующим расчетом термодинамических величин.

В ходе эксперимента снимали одновременно две кривые титрования:

а) на основании изменения характера зависимости удельной электропроводности от объема раствора NaOH, наблюдаемой на кривой кондуктометрического титрования, определено начало и окончание процессов гидроксообразования;

б) по кривой, полученной при потенциометрическом титровании, определяли соответствующие значения рН растворов.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости удельной электропроводности и рН растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ от объема раствора NaOH.

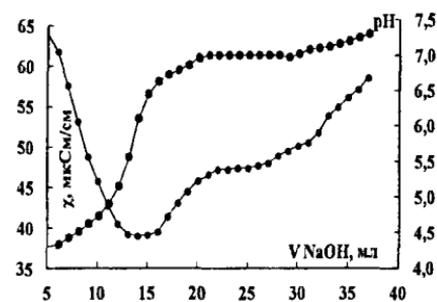
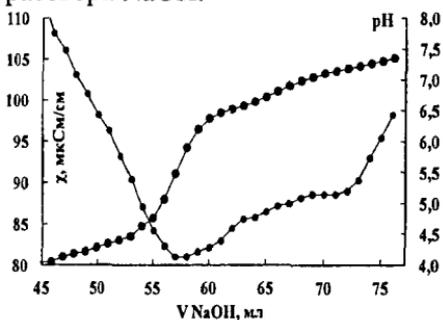


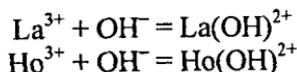
Рис.1. Зависимости удельной электропроводности (χ) и рН раствора $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ от объема раствора NaOH

Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности (χ) и рН раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ от объема раствора NaOH.

На кривых кондуктометрического титрования выделяются 5 участков.

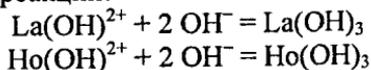
1. Линейное понижение χ вследствие нейтрализации азотной кислоты NaOH.

2. При $pH = 5,6$ в растворе $La(NO_3)_3$ и $5,5$ в растворе $Ho(NO_3)_3$ наблюдается резкий излом с переходом к почти горизонтальному участку, что свидетельствует о связывании добавляемых анионов гидроксидов в гидросокомплексы. По количеству мэкв израсходованной на этом участке $NaOH$ можно определить, что в случае La и Ho образуются моногидросокомплексы. Указанные значения pH приняты за pH начала комплексообразования pH_{compl} . Следующие уравнения отвечают протеканию реакций на данном участке кривой:



3. По окончании комплексообразования в растворах $La(NO_3)_3$ и $Ho(NO_3)_3$ наблюдается участок кривой титрования, на котором χ растет вследствие накопления избытка $NaOH$.

4. При $pH = 7,0$ в растворе $La(NO_3)_3$ и $6,6$ в растворе $Ho(NO_3)_3$ начинается 2-ой почти горизонтальный участок кривой титрования, отвечающий образованию гидроксидов. Указанные значения pH были приняты в качестве pH гидратообразования (pH_{hydr}). Количество мэкв $NaOH$, израсходованной на этих участках, отвечало протеканию реакций:



5. Далее на кривых титрования наблюдается почти линейный рост χ , обусловленный избытком $NaOH$.

Произведения растворимости гидроксидов рассчитывали по формуле:

$$L = [Ln^{3+}] \cdot a_{OH^-}^3 \cdot \gamma_{Ln^{3+}} \quad (1)$$

где концентрация катионов металлов в опытах принималась с учетом разбавления в ходе титрования моль/кг.

$\gamma_{Ln^{3+}}$ рассчитывали по формуле:

$$\gamma_{Ln^{3+}} = \frac{\gamma_{\pm LnX_3}^4}{\gamma_{\pm NaX}^3} \quad (2)$$

Энергию Гиббса образования гидроксидов вычисляли по уравнению:

$$\Delta_f G_{298}^0 \{Me(OH)_3\} = \Delta_f G_{298}^0 \{Me_{aq}^{3+}\} + 3 \cdot \Delta_f G_{298}^0 \{OH_{aq}^-\} + RT \ln L \quad (3)$$

Константу нестойкости моногидроксикомплексов вычисляли по формуле:

$$K_n = \frac{[Ln^{3+}] \cdot a_{OH^-}}{[Ln(OH)^{2+}]} \cdot \Pi_\gamma \quad (4)$$

Значение $pH_{1/2}$ принимали равным значению pH на середине участка кривой кондуктометрического титрования, отвечающему равенству концентраций $[Ln^{3+}] = [Ln(OH)^{2+}]$.

Π_γ рассчитывали по формуле:

$$\Pi_\gamma = \frac{\gamma_{\pm LnX_1}^4}{\gamma_{\pm NaX} \cdot \gamma_{\pm Ln(OH)X_2}^3} \quad (5)$$

Энергии Гиббса образования моногидроксикомплексов вычисляли по уравнению:

$$\Delta_f G_{298}^0 \{Me(OH)^{2+}\} = \Delta_f G_{298}^0 \{Me_{aq}^{3+}\} + \Delta_f G_{298}^0 \{OH_{aq}^-\} + RT \ln K_n \quad (6)$$

Таблица 1

Результаты экспериментального определения термодинамических характеристик гидроксикомплексов и гидроксидов La и Ho

Соединение	$pH_{1/2}$	K_n	$\Delta_{comp} G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
La(OH) ²⁺	6,28±0,26	1,90·10 ⁻⁸	-44,07±1,46	-884,31±2,55
Ho(OH) ²⁺	6,19±0,19	1,60·10 ⁻⁸	-44,50±1,06	-887,73±2,12
Соединение	pH_{hydr}	L	$\Delta_s G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
La(OH) ₃	7,00±0,02	2,65·10 ⁻²⁵	140,28±0,34	-1295,21±2,12
Ho(OH) ₃	6,57±0,17	5,85·10 ⁻²⁷	149,73±2,91	-1307,64±3,44

Значение $\Delta_f G_{298}^0$ Ho(OH)₃ -1307,64±3,44 кДж/моль в пределах погрешности согласуется с базой данных под ред. В.П. Глушко (-1309,51±2,38 кДж/моль). Значение $\Delta_f G_{298}^0$ La(OH)₃ на 10 кДж/моль более отрицательно по сравнению с известными данными. При перекристаллизации по Оствальду осадки гидроксидов становятся более устойчивыми в среднем на 11,7 кДж/моль. Кристаллизация Ln(OH)₃ в наших экспериментах протекала из раствора с концентрацией (1÷3)·10⁻⁴ моль/кг. При этом образуются крупные

кристаллы, как при старении осадка. Этим объясняется полученное низкое значение $\Delta_f G_{298}^0$ La(OH)₃. В работах других авторов при осаждении La(OH)₃ концентрация растворов составляла от 0,005 до 0,3 моль/кг.

Полученные нами значения $\Delta_{\text{сопр1}} G_{298}^0$ на 7-19 кДж/моль ниже данных литературы. Значения рН_{1/2} комплексообразования, рассчитанные по литературным данным, равны соответственно 9,0 и 7,8 и противоречат меньшим величинам рН гидратообразования. Причина – в высокой концентрации Ln 0,2÷0,8 моль/кг, приводящей к образованию полиядерных гидроксокомплексов. Согласно полученным нами результатам, образование гидроксокомплексов протекает при рН ниже рН гидратообразования и предшествует осаждению гидроксидов.

В главе 4 приведены результаты исследований распределения катионов РЗЭ между пенным продуктом и камерным остатком в нитратной среде и в присутствии хлорида натрия с концентрацией 0,01 и 0,05 М. В качестве модельных использовали растворы нитратов Ce (III), Sm (III), Eu (III), Er, Y, Yb (III), Ho и La с концентрацией 0,001 М. В качестве поверхностно-активного вещества использовали додецилсульфат натрия (NaDS) с общей формулой C₁₂H₂₅OSO₃Na, сочетающий в себе свойства вспенивателя и собирателя. Концентрация NaDS соответствовала стехиометрии реакции $\text{Me}^{3+} + 3\text{DS}^- = \text{Me}(\text{DS})_3$ и равнялась 0,003 М. Флотировали в лабораторной флотационной машине марки 137 В-ФЛ в течение 5 минут. Пенный продукт разрушали H₂SO₄ 2 н. Камерный остаток и разрушенный пенный продукт анализировали на содержание катионов РЗЭ фотометрическим методом, додецилсульфат-ионов потенциометрическим методом и хлорид-ионов меркуриметрическим методом. Коэффициент распределения катионов металлов рассчитывали по отношению $[\text{Me}^{3+}]$ в пенном продукте к концентрации $[\text{Me}^{3+}]$ в камерном остатке соответственно формуле $K_{\text{распр}} = C_{\text{орг}} / C_{\text{ақ}}$.

Извлечение РЗЭ ионной флотацией протекает при рН выше значений, отвечающих образованию гидроксокомплексов, в виде основных додецилсульфатов. Поэтому влияние хлорид-ионов на

коэффициент распределения объяснили путем сравнения констант нестойкости хлорокомплексов и гидроксокомплексов (таблица 2).

Первые были рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_f G_{298}^0 \{MeCl_{aq}^{2+}\} = \Delta_f G_{298}^0 \{Me_{aq}^{3+}\} + \Delta_f G_{298}^0 \{Cl_{aq}^{-}\} + RT \ln K_n \quad (7)$$

На рис. 3-6 представлены зависимости $K_{распр}$ РЗЭ от pH при различных концентрациях Cl⁻-ионов (на примере Ce, Yb, Y, Er).

Выразив из уравнения константу нестойкости, получили:

$$K_n = e^{\frac{\Delta_{смп1} G_{298}^0}{RT}} \quad (8)$$

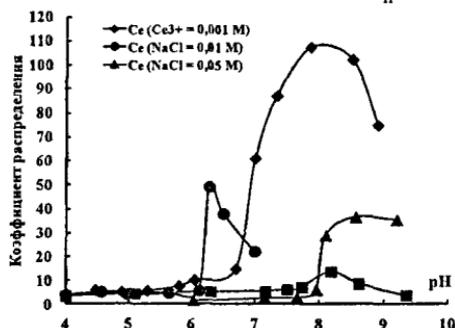


Рис. 3. Зависимость $K_{распр}$ церия от pH при различных концентрациях хлоридов

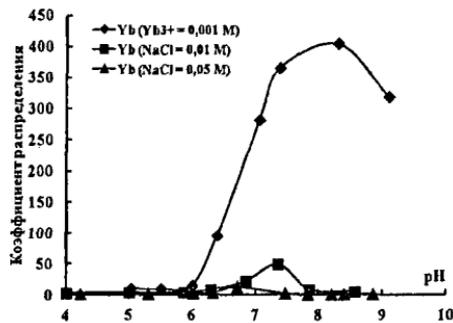


Рис. 4. Зависимость $K_{распр}$ иттербия от pH при различных концентрациях хлоридов

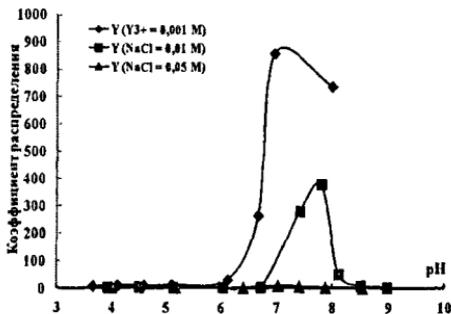


Рис. 5. Зависимость $K_{распр}$ иттрия от pH при различных концентрациях хлоридов

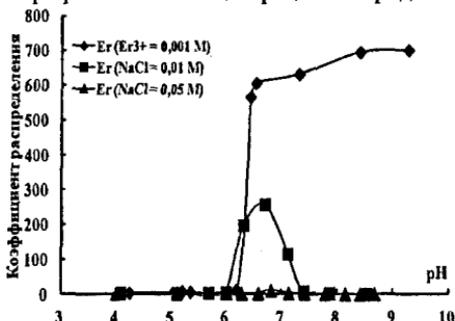


Рис. 6. Зависимость $K_{распр}$ эрбия от pH при различных концентрациях хлоридов

При добавлении хлоридов часть лантаноидов связывается в хлорокомплексы, которые не флотируются. Понижение доли гидроксокомплексов приводит к подавлению флотации и к смещению максимального извлечения в область более высоких

значений pH. Для расчета концентраций хлоро- и гидрохлорокомплексов запишем систему уравнений:

$$C_{Ln} = [Ln^{3+}] + [LnCl^{2+}] + [LnOH^{2+}] \quad (9)$$

$$K_{n,Cl} = \frac{[Ln^{3+}] \cdot [Cl^-]}{[LnCl^{2+}]} \quad (10)$$

$$K_{n,h} = \frac{[Ln^{3+}] \cdot [OH^-]}{[LnOH^{2+}]} \quad (11)$$

Подставим уравнения (10) и (11) в балансовое:

$$C_{Ln} = [Ln^{3+}] + [Ln^{3+}] \cdot [Cl^-] / K_{n,Cl} + [Ln^{3+}] \cdot [OH^-] / K_{n,h} \quad (12)$$

Концентрацию гидрохлорокомплексов выразим из формул (9) и (12):

$$[LnOH^{2+}] = \frac{C_{Ln}}{1 + K_{n,h} / [OH^-] + K_{n,Cl} [Cl^-] / K_{n,Cl} [OH^-]} \quad (13)$$

где $K_{n,h}$ и $K_{n,Cl}$ - константы нестойкости соответственно гидрокси- и хлорокомплексов лантаноидов, приведенные в табл. 2.

Расчеты показали, что доля гидрохлорокомплексов при pH=6, отвечающем началу флотации, понижается в случае церия от 59,5 % в нитратной системе до 57,1 %, 48,9 % и 41,5 % при концентрациях хлорид-ионов 0,01 М, 0,05 М и 0,1 М соответственно. В случае Sm снижение доли гидрохлорокомплексов в 1,5 раза больше, чем у церия. В результате создаются условия для разделения церия и самария.

Согласно таблице 2, константы нестойкости гидрохлорокомплексов элементов цериевой группы (Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) и лантана уменьшаются в соответствии с порядковыми номерами, следовательно, у Eu^{3+} наиболее прочный гидрохлорокомплекс. Константы нестойкости хлорокомплексов Sm^{3+} и Eu^{3+} имеют практически одинаковые значения. Наименее прочным хлорохлорокомплексом является $CeCl^{2+}$. В опытах было доказано, что хлорид-ионы не флотируются. Поэтому чем ниже устойчивость хлорохлорокомплексов и чем выше прочность гидрохлорокомплексов, тем эффективнее извлечение РЗЭ ионной флотацией. Этим объясняется

возрастание $K_{распр}$ Sm^{3+} и Eu^{3+} при концентрации хлоридов 0,01 М по сравнению с нитратной средой и значительное подавление флотации при 0,05 М NaCl, а также смещение рН максимального извлечения в область больших значений при увеличении концентрации Cl^- -ионов.

Таблица 2

Константы нестойкости гидроксикомплексов и хлорокомплексов РЗЭ цериевой и иттриевой групп и лантана

Соединение	K_n	$\Delta_{сomp} G_{298}^0$, кДж/моль	Соединение	K_n	$\Delta_{сomp} G_{298}^0$, кДж/моль
$LaCl^{2+}$	0,077	- 6,34	$La(OH)^{2+}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	- 44,35
Цериевая группа					
$CeCl^{2+}$	0,092	- 5,91	$Ce(OH)^{2+}$	$6,80 \cdot 10^{-9}$	- 46,62
$SmCl^{2+}$	0,072	- 6,52	$Sm(OH)^{2+}$	$5,04 \cdot 10^{-9}$	- 47,36
$EuCl^{2+}$	0,076	- 6,37	$Eu(OH)^{2+}$	$4,92 \cdot 10^{-9}$	- 47,42
Иттриевая группа					
YCl^{2+}	0,054	- 7,22	$Y(OH)^{2+}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$	- 44,56
$HoCl^{2+}$	0,094	- 5,85	$Ho(OH)^{2+}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	- 44,83
$ErCl^{2+}$	0,083	- 6,16	$Er(OH)^{2+}$	$4,09 \cdot 10^{-9}$	- 47,88
$YbCl^{2+}$	0,110	- 5,46	$Yb(OH)^{2+}$	$4,99 \cdot 10^{-9}$	- 47,39

Среди элементов Y-группы также наблюдается закономерность в уменьшении величины K_n гидроксикомплексов с ростом порядкового номера. K_n хлорокомплексов возрастают в ряду от Y^{3+} к Yb^{3+} , что свидетельствует об уменьшении прочности хлорокомплексов в этом ряду. Этим объясняется значительное понижение $K_{распр}$ при ионной флотации Y^{3+} , т. к. его катионы связываются в прочный хлорокомплекс, который не флотируется, и понижение значений рН начала извлечения и рН максимального извлечения у Yb^{3+} при увеличении концентрации хлоридов.

Ввиду различной устойчивости хлорокомплексов и гидроксикомплексов происходит различное смещение рН извлечения и подавление флотации, следовательно, появляются условия для разделения близких по свойствам РЗЭ. Чем прочнее хлорокомплекс и слабее гидроксикомплекс, тем значительнее сдвиг в сторону больших значений рН извлечения (таблица 3).

На основе $K_{распр}$ различных пар РЗМ был произведен расчет коэффициентов разделения ($K_{разд}$) при определенных значениях рН в зависимости от концентрации хлорид-иона. Результаты

представлены в таблице 4. Отметим наиболее значительное влияние хлорид-ионов на увеличение $K_{\text{разд}}$. При концентрации $\text{NaCl} = 0,01 \text{ M}$ $K_{\text{Eu/Ce}}$ возрос с 3,43 в нитратной среде до 41,52 при $\text{pH} = 7,0$; $K_{\text{Sm/Y}}$ – с 0,31 до 25,73 при $\text{pH} = 6,6$; $K_{\text{Eu/Er}}$ – с 0,33 до 25,16 при $\text{pH} = 7,3$; $K_{\text{Eu/Y}}$ – с 0,77 до 99,45 при $\text{pH} = 6,7$; $K_{\text{Sm/Er}}$ – с 0,13 до 54,13 при $\text{pH} = 7,5$; $K_{\text{Y/Er}}$ – с 1,06 до 110,03 при $\text{pH} = 7,9$; $K_{\text{Y/Yb}}$ – с 1,82 до 49,73 при $\text{pH} = 7,8$. При концентрации $\text{NaCl} = 0,05 \text{ M}$ $K_{\text{Ce/Er}}$ возрос с 0,15 в нитратной среде до 37,25 при $\text{pH} = 8,6$; $K_{\text{Ce/Yb}}$ – с 0,25 до 60,15 при $\text{pH} = 8,6$; $K_{\text{Ce/Y}}$ – с 0,15 до 32,41 при $\text{pH} = 8,6$; $K_{\text{Sm/Yb}}$ – с 0,20 до 25,45 при $\text{pH} = 8,4$.

У лантана с ростом концентрации NaCl наблюдается устойчивый рост pH max извлечения в область больших значений от 7,9 в нитратной среде до 8,7 при концентрации хлоридов 0,05 М. При этом максимальный $K_{\text{распр}}$ наблюдается при концентрации NaCl 0,01 М и равен 513.

Среди элементов Се-группы наблюдается закономерность в росте pH максимального извлечения в область больших значений с ростом концентрации NaCl при максимальном $K_{\text{распр}}$ при концентрации хлоридов 0,01 М. Так у самария pH максимального извлечения возрос от 6,7 в нитратной среде до 8,7 при концентрации NaCl 0,05 М, а у европия – от 7,0 до 8,7. Исключение составил церий, у которого наблюдается снижение $K_{\text{распр}}$ при увеличении концентрации хлорида натрия от 107 в отсутствие хлоридов до 37 при концентрации хлорид-ионов 0,05 М и смещение pH максимального извлечения с 7,8 в отсутствие хлоридов до 6,3 при концентрации NaCl 0,01 М и до 8,6 при концентрации хлорида натрия 0,05 М.

У элементов иттриевой группы не проявилось общей закономерности в смещении pH максимального извлечения и $K_{\text{распр}}$. Так, у иттрия с ростом концентрации хлоридов pH максимального извлечения изменяется от 7,0 в нитратной среде до 7,8 при концентрации NaCl 0,01 М и до 7,0 при концентрации NaCl 0,05 М, а максимальный $K_{\text{распр}}$ снижается от 856 в нитратной среде до 9 при концентрации хлорид-ионов 0,05 М. У иттербия $K_{\text{распр}}$ снижается с ростом концентрации хлорида натрия от 403 до 12 при концентрации NaCl 0 и 0,05 М соответственно, а pH максимального

извлечения также смещается в область меньших значений с 8,3 в нитратной среде до 6,7 при концентрации хлорид-ионов 0,05 М.

Таблица 3

Значения pH образования гидроксосоединений, максимальных коэффициентов распределения и pH извлечения РЗЭ ионной флотацией

Символ элемента	Цериевая группа				Иттриевая группа			
	La	Ce	Sm	Eu	Y	Ho	Er	Yb
pH _{соедн} MeOH ²⁺	6,3	5,9	5,8	5,8	6,3	6,2	5,7	5,8
pH _{соедн} Me(OH) ₂ ⁺	-	-	-	-	7,0	-	6,2	6,3
pH _{гидр}	7,0	6,4	6,5	6,5	7,2	6,6	6,4	6,6
C _{NaCl} = 0								
коэффициент распределения	125,5	107,4	81,9	208,9	855,6	22,8	606,2	403,7
pH максимального извлечения	7,9	7,8	6,7	7,0	6,9	7,0	6,5	8,3
pH нач. извлечения	6,2	6,7	6,0	6,2	6,1	6,2	6,2	6,0
C _{NaCl} = 0,01 М								
коэффициент распределения	513,3	49,2	358,1	916,7	379,5	27,0	257,1	48,3
pH максимального извлечения	8,6	6,3	7,5	7,1	7,8	7,0	6,7	7,4
pH нач. извлечения	7,8	6,1	6,3	5,9	6,7	6,2	6,0	5,9
C _{NaCl} = 0,05 М								
коэффициент распределения	20,5	36,7	21,3	8,7	9,4	9,3	11,2	12,4
pH максимального извлечения	8,7	8,6	8,7	8,7	7,0	7,0	6,8	6,7
pH нач. извлечения	8,2	7,6	7,4	8,4	6,4	6,0	6,6	6,0

Добавление хлоридов на pH max извлечения катионов Ho и Er повлияло незначительно. У Ho pH максимального извлечения при различных концентрациях Cl⁻-ионов и в их отсутствии равен ≈ 7,0, а у Er ≈ 6,5-6,8. K_{распр} эрбия снизился с 606 в нитратной среде до 11 при концентрации хлоридов 0,05 М. Ho³⁺ отличился наименьшей величиной K_{распр} при различных концентрациях NaCl. Так, K_{распр} гольмия в нитратной среде равен 23, при концентрации NaCl 0,01 М – 27, а при концентрации NaCl 0,05 М – 9.

При флотации редкоземельных элементов в нитратно-хлоридной среде коэффициенты разделения возрастают в 3 – 30 раз в зависимости от pH и концентрации Cl⁻-ионов. В нитратной среде K_{разд}, как правило, ниже (таблица 4).

Таблица 4

Максимальные коэффициенты разделения лантаноидов

K _{разд}	C _{NaCl} = 0		C _{NaCl} = 0,01 М		C _{NaCl} = 0,05 М	
	K _{разд}	pH	K _{разд}	pH	K _{разд}	pH
Разделение элементов церисвой группы						
K _{Sm/Ce}	5,5	6,7	7,5	7,0	1,5	7,6
K _{Eu/Ce}	13,8	6,7	41,5	7,0	1,4	7,6
K _{Eu/Sm}	1,1	6,0	14,6	6,3	0,9	7,4
K _{Ce/La}	1,6	7,0	6,3	6,2	3,6	9,2
K _{Sm/La}	3,4	6,6	9,8	7,1	5,6	9,4
K _{Eu/La}	8,5	6,5	53,8	7,1	3,4	9,4
Разделение элементов иттриевой группы						
K _{Er/Yb}	5,9	6,4	27,1	6,3	4,1	7,8
K _{Y/Er}	2,5	6,2	110,0	7,8	4,3	7,4
K _{Y/Yb}	3,0	7,0	49,7	7,8	8,6	7,8
K _{Er/Ho}	29,9	7,3	46,5	6,2	1,7	6,7
K _{Y/Ho}	89,7	7,9	38,8	7,8	1,0	7,0
K _{Yb/Ho}	164,7	9,1	4,6	7,3	1,8	6,7
Разделение элементов между группами						
K _{Er/Ce}	40,9	6,7	6,8	6,5	2,3	6,0
K _{Ce/Yb}	0,7	6,0	6,7	6,3	60,1	8,6
K _{Ce/Y}	0,5	4,5	9,8	6,5	32,4	8,6
K _{Sm/Er}	3,9	4,0	54,1	7,5	17,1	8,7
K _{Sm/Yb}	1,3	5,4	7,5	7,8	25,4	8,4
K _{Sm/Y}	1,6	3,5	25,7	6,6	13,7	8,4
K _{Eu/Er}	1,5	5,5	25,2	7,3	7,0	8,8
K _{Eu/Yb}	1,2	6,1	20,7	6,3	7,6	8,9
K _{Eu/Y}	0,9	4,6	99,4	6,7	3,5	8,4
K _{Sm/Ho}	9,9	7,9	34,2	7,4	10,5	8,4
K _{Eu/Ho}	88,1	9,1	34,0	7,1	2,7	8,3
K _{Er/La}	25,1	6,5	20,8	6,7	1,3	6,8
K _{La/Y}	0,4	6,2	61,2	8,5	18,1	8,7
K _{La/Yb}	0,8	6,2	128,4	8,6	33,6	8,7
K _{La/Ho}	36,2	9,2	149,2	8,6	9,2	8,2

Исключениями являются следующие пары РЗЭ: Eu/Ce, Er/Ce, Eu/Ho, Y/Ho, Yb/Ho, Er/La. Наибольшие значения K_{разд} проявляются при концентрации хлоридов 0,01 М. Исключением является пара Er/Ce. При концентрации NaCl 0,05 М K_{разд} понижаются в различной степени, исключения: Ce/Yb, Ce/Y, La/Yb и Sm/Yb.

Для максимальных K_{разд} у определенных пар РЗЭ наблюдается тенденция к смещению величины pH в область более высоких

значений при увеличении концентрации Cl^- -ионов: Sm/La, Eu/La, Er/La, La/Y, La/Yb. Обратная зависимость проявилась у пар Er/Ce, Y/No, Yb/No, La/No. Для пар Er/Yb, Y/Er и Y/Yb при концентрации хлоридов 0,01 М рН максимального разделения сместился в область больших значений, а при концентрации 0,05 М – в область меньших значений по сравнению со значением рН при отсутствии Cl^- -ионов. Для пар Ce/No, Sm/No, Ce/La, Er/No, Eu/No при концентрации хлоридов 0,01 М характерно смещение рН max разделения в область меньших значений, а при концентрации 0,05 М – в область больших значений по сравнению с нитратной средой.

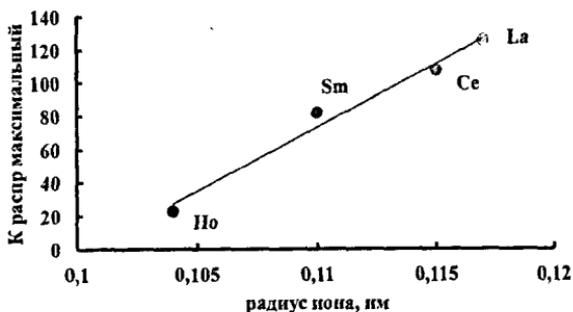


Рис. 7 Зависимость max $K_{\text{распр}}$ от радиуса иона Ln^{3+} в нитратной среде

В ряду Ho, Sm, Ce, La наблюдается рост $K_{\text{распр}}$ с увеличением радиуса элементов, который можно объяснить понижением (по модулю) энергии гидратации ионов ΔH_{hydr}^0 : -4943,81 кДж/моль (Ho^{3+}), -4764,73 кДж/моль (Sm^{3+}), -4632,5 кДж/моль (Ce^{3+}), -4592,4 кДж/моль (La^{3+}). При уменьшении энергии гидратации додецилсульфат-ион DS^- легче вытесняет воду из гидратной оболочки Ln^{3+} .

Исключения составляют Y, Er и Yb, имеющие максимальные $K_{\text{распр}}$ 855,6, 606,2 и 403,7 соответственно, поскольку образуют дигидроксокомплексы $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, которые лучше флотируются, так как требуют одного DS^- -иона, а не 2-х. Европий занимает также особое положение, так как имеет наполовину заполненный f^7 подуровень.

В главе 5 представлены результаты исследования возможности применения NaDS при экстракции РЗЭ в системе:

додецилсульфат натрия — водный раствор соли лантаноида — изооктиловый спирт. Использовали 0,001 М модельные растворы нитратов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} . Экстракцию проводили в течение 30 минут. Водную фазу анализировали фотометрическим методом на содержание катионов РЗЭ. Методом ИК спектроскопии определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе. Объем органической фазы ($V_{\text{орг}}$) равен 5 мл, а водной ($V_{\text{ақ}}$) 200 мл, т. е. соотношение $V_{\text{орг}} : V_{\text{ақ}} = 1 : 40$.

На рис. 8 и 9 представлены зависимости $K_{\text{распр}}$ катионов самария (III) и гольмия (III) от pH раствора.

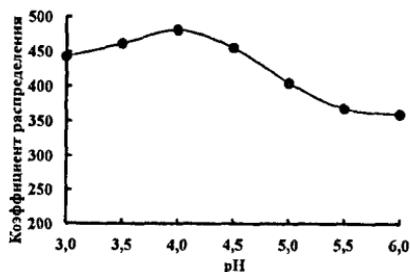
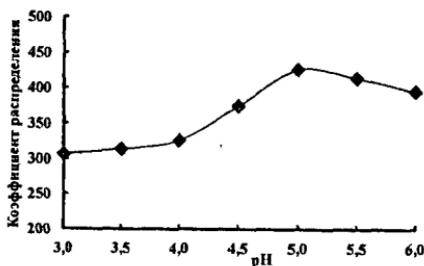


Рис. 8. Зависимость $K_{\text{распр}}$ катионов самария (III) от pH раствора

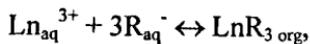
Рис. 9. Зависимость $K_{\text{распр}}$ катионов гольмия (III) от pH раствора

Практическое значение имеет экстракция лантаноидов при более высоких концентрациях. Поэтому исследовали извлечение Sm^{3+} с различными исходными концентрациями при $\text{pH} = 4,0$. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Sm^{3+} , моль/л	$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{ақ}} \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{орг}}$, моль/л	$K_{\text{распр}}$	$[\text{DS}]_{\text{ақ}} \cdot 10^3$, моль/л
0,1	16,48	4,02	243,6	0,57
0,01	1,36	0,42	306,8	0,68
0,001	0,13	0,04	326,1	0,76

Переход в органическую фазу соответствует стехиометрии реакции:



где R^- соответствует формуле $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$.

Константа равновесия рассчитана по формуле:

$$K = \frac{K_{\text{распр}}}{[R^-]^3 \cdot \gamma_{\pm}^4} \quad (14)$$

В таблице 6 представлены результаты расчетов ионной силы, среднеионного коэффициента активности, константы равновесия и энергии Гиббса образования сольвата из ионов при концентрации Sm 0,01 и 0,001 M.

Таблица 6

С ₀ , моль/кг	I·10 ³	γ _±	K	ΔG°, кДж/моль
0,01	8,1	0,75	3,08·10 ¹²	- 71,28
0,001	0,8	0,91	1,08·10 ¹²	- 68,68

Коэффициент γ_± рассчитан по уравнению Дэвис. Средняя величина константы равновесия составила K_{ср} = (2,08 ± 0,50) · 10¹², а энергии Гиббса сольватации Δ_SG⁰_{ср} = -70,00 ± 1,30 кДж/моль.

В предложенном способе экстракции извлечение осуществляли в системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт. Сольват транспортируется через водную в органическую фазу в форме додецилсульфата лантаноида. K_{распр} варьируется от 120 до 480 в интервале pH = 3÷6.

В заключении приведены характеристики термодинамических свойств лантана и гольмия, формы извлечения РЗЭ, тенденция влияния хлорид-ионов на извлечение и разделение лантаноидов, метод экстракции РЗЭ в системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт.

ВЫВОДЫ

1. На основании всестороннего изучения гетерогенной системы обоснованы термодинамические параметры образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана и гольмия. Подтвердилось отличие термодинамических свойств соединений лантана от лантаноидов и его аналогия с иттрием, что соответствует теории С.А. Щукарева о кайносимметрии. Энергия Гиббса растворения гидроксида лантана, не являющегося кайносимметриком, на 10 кДж/моль ниже соответствующих значений лантаноидов, которые одинаковы и равны 149,83±0,90 кДж/моль.

2. Установлено, что при концентрации РЗЭ менее 10^{-4} моль/кг образование дигидроксикомплексов характерно для тяжелых лантаноидов, начиная с эрбия, а у легких лантаноидов образуются только моногидроксикомплексы. Определенные значения pH_{compI} и pH_{hydr} для лантана и гольмия полностью согласуются с принципом ступенчатого комплексообразования.

3. Установлено, что РЗЭ флотируются в виде основных додецилсульфатов, pH начала извлечения и pH максимального извлечения соответствуют pH образования гидроксикомплексов. Иттрий, эрбий и иттербий образуют дигидроксикомплексы и имеют большие $K_{\text{распр}}$, т. к. требуется меньшее количество DS^- -ионов для образования солей. Для лантана, церия, самария и гольмия наблюдается линейная зависимость $K_{\text{распр}}$ от радиуса иона, а элементы, образующие дигидроксикомплексы, отличаются аномально высокими $K_{\text{распр}}$ и «выпадают» из ряда.

4. Избыток хлоридов снижает $K_{\text{распр}}$ вследствие конкурентного комплексообразования лантаноидов с хлорид- и гидроксид-ионами. Из-за различной устойчивости хлорокомплексов эта тенденция к снижению $K_{\text{распр}}$ различна у разных лантаноидов.

5. Экспериментально и теоретически обоснован способ экстракции в системе: додецилсульфат натрия – водный раствор соли лантаноида – изооктиловый спирт. Додецилсульфат натрия транспортируется через водную в органическую фазу в форме додецилсульфата лантаноида. Коэффициент распределения варьируется от 120 до 480 в интервале $pH = 3 \div 6$.

6. Изучена экстракция самария (III) в системе: $NaDS$ – водная фаза – изооктиловый спирт. Коэффициент распределения равен $240 \div 320$ при исходной концентрации Sm $0,1 \div 0,001$ моль/л. Энергия Гиббса сольватации $\Delta_S G^\circ_{298} = -70,00 \pm 1,30$ кДж/моль.

Список основных работ по теме диссертации

В журналах, рекомендованных ВАК:

1. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксикомплексов лантана (III) и гольмия (III) / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2011-2014.

2. Влияние хлоридов на ионную флотацию церия и самария / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, И.В. Берлинский, Н.В. Джевага // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84. Вып. 2. С. 345-348.

3. Ионная флотация церия (III) и самария (III) из нитратно-хлоридных сред / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20. № 4. С. 66-70.

4. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1424-1430.

5. Извлечение самария (3+) и церия (3+) из нитратных и хлоридных сред методом ионной флотации / Н.В. Джевага, Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Л.В. Григорьева // Записки Горного института. 2012. Т. 196. С. 151-154.

В других изданиях:

6. Thermodynamics and ion flotation of lanthanides / O.L. Lobacheva, N.V. Dzhevaga, D.E. Chirkst // Journal of materials science and engineering. A. № 1. 2011. P. 1-4.

7. Ионная флотация иттербия (III) из нитратных сред / О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, Н.В. Джевага // Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования». г. Москва. 2011. Тез. докл. С. 362.

8. Ионная флотация гольмия (3+) из нитратно-хлоридных сред / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Волгоград. 2011. Тез. докл. С. 341.

9. Gibbs energies of formation of the hydroxocomplexes of lanthanides / О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, Н.В. Джевага // XVIII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCCT-2011). г. Самара. 2011. Тез. докл. С. 198-199.

10. Foam separation of Sm (III) and Ce (III) from aqueous solutions with chloride ions / N.V. Dzhevaga, O.L. Lobacheva, D.E. Chirkst // Freiburger Forschungsforum 62. Technische Universitat Bergakademie Freiberg. 2011. P. 70-73.

РИЦ СПбГУ. 23.12.2011. З.733 Т.100экз.

199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2