

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ БИНАРНЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ N,N-ДИОКТИЛАМИДА ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИОКТИЛАМИНА

© 2019 г. В. В. Белова^{1, *}, М. М. Мартынова¹, В. Е. Баулин^{2, 3}, Д. В. Баулин²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

³Институт физиологически активных веществ РАН,
Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр-д, 1

*E-mail: belova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 10.02.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Исследована экстракция хлорида и нитрата лантана из нейтральных хлоридных и нитратных растворов бинарным экстрагентом (R_3NHA) на основе эквимолярной смеси N,N-диоктиламида дигликолевой кислоты и три-*n*-октиламина. Показано, что экстракция хлорида лантана экстрагентом R_3NHA протекает в соответствии с механизмом бинарной экстракции солей с образованием в органической фазе экстрагируемого соединения LaA_3 . При экстракции нитрата лантана в органической фазе образуются комплексы другого состава с отношением концентрации металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равным 1 : 1. Показано, что экстрагируемость РЗМ в системе с изученным бинарным экстрагентом увеличивается с ростом атомного номера металла.

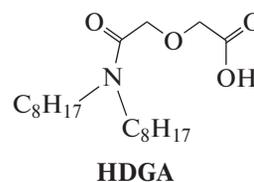
Ключевые слова: хлориды и нитраты РЗМ, N,N-диоктиламид дигликолевой кислоты, три-*n*-октиламин, бинарные экстрагенты, ионные жидкости, изотермы экстракции, межфазное распределение

DOI: 10.1134/S0044457X19080026

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются не только в традиционных отраслях промышленности, но и в современном производстве, так как они обладают люминесцентными, электронными, магнитными и другими полезными свойствами. В большинстве случаев необходима высокая степень чистоты используемых РЗМ, однако из-за близости их химических и физических свойств разделение этих металлов затруднено. Среди известных способов разделения одним из наиболее эффективных методов извлечения, разделения и очистки РЗМ является экстракция [1], а наиболее известными коммерческими экстрагентами являются фосфорорганические реагенты, например ди-2-этилгексилфосфорная и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфониевая кислоты [2]. Однако фосфорорганические экстрагенты – это токсичные соединения, загрязняющие окружающую среду, так как при их утилизации образуются фосфорсодержащие отходы. Экстрагенты на основе производных карбоновых кислот, состоя-

щие только из атомов С, Н, О и N, не содержат фосфора и с точки зрения экологии являются перспективными экстрагентами для создания новых технологических процессов извлечения РЗМ. В работах [3–5] изучена экстракция ряда РЗМ из нитратных и хлоридных растворов N,N-диоктиламидом дигликолевой кислоты (HDGA).



Показано, что с увеличением pH водной фазы наблюдается повышение коэффициентов распределения РЗМ в соответствии с катионообменным механизмом экстракции. В отличие от известных экстрагентов – производных карбоновых кислот, содержащих только атомы С, Н и О (например, Versatic 10), которые экстрагируют

лантаноиды из нейтральных сред [6], практически количественное извлечение РЗМ в системе с HDGA наблюдается из слабокислых растворов ($1 \leq \text{pH} \leq 3$), т.е. эффективность экстракции экстрагентом HDGA сопоставима с экстракцией фосфорорганическими кислотами. Определена стехиометрия экстракции в системах с HDGA (НА) и показано, что РЗМ из нитратных растворов извлекаются с образованием комплексов состава LnA_3 [3, 4], а из хлоридных сред, например в случае эрбия, возможно также образование экстрагируемых соединений состава LnA_2Cl [5].

Наряду с традиционными экстрагентами для извлечения и разделения РЗМ применяются бинарные экстрагенты, которые можно классифицировать как ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре [7–17]. В литературе описаны экстракционные системы с использованием ИЖ на основе N,N -диоктиламида дигликолевой кислоты и четвертичных аммониевых оснований [18–20]. В работах [18, 19] показано, что межфазное распределение нитратов лантаноидов в системах с ИЖ – солью HDGA и триоктилметиламмония (R_4NA) отличается от экстракции этих металлов смесью исходных экстрагентов. Согласно [19], экстракция нитрата европия растворами R_4NA в додекане протекает с образованием сольватов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{R}_4\text{NA})_3$. Экстрагируемый комплекс аналогичного состава образуется при экстракции неодима из нитратных растворов растворами R_4NA в додекане [19]. Однако при использовании в качестве растворителя ионной жидкости нитрата триоктилметиламмония и в присутствии высаливателя NaNO_3 меняется стехиометрия экстракции и неодим извлекается в органическую фазу в виде соединений $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{R}_4\text{NA}$ [18]. При увеличении концентрации NaNO_3 повышаются коэффициенты распределения лантаноидов, и при очень высоких концентрациях нитрат-ионов экстракция металлов ионной жидкостью протекает по анионообменному и координационному механизмам [18, 19].

Отмечается, что ИЖ на основе HDGA имеют более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью исходных экстрагентов при одинаковых равновесных значениях pH [18]. Представляло интерес исследовать экстракцию солей лантаноидов из нитратных и хлоридных растворов новым бинарным экстрагентом на основе HDGA и три-*n*-октиламина (ТОА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы нитрата и хлорида лантана готовили растворением навесок солей $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) в дистиллированной воде. Исходные растворы нитратов Nd,

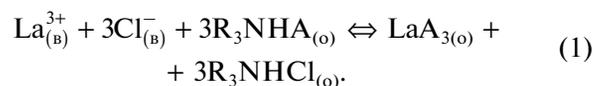
Eu и Er готовили растворением навесок оксидов этих металлов квалификации “х. ч.” в концентрированной HNO_3 с последующим многократным упариванием растворов с водой на водяной бане для удаления избытка кислоты. Экстрагент N,N -диоктиламид дигликолевой кислоты был синтезирован по методике [3]. Бинарный экстрагент ТОА-HDGA готовили растворением эквимольных количеств три-*n*-октиламина (Fluka) и N,N -диоктиламида дигликолевой кислоты в толуоле.

Перемешивание фаз осуществляли при 20°C в пробирках с пришлифованными пробками в течение 15 мин, этого времени было достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения лантаноидов.

Концентрацию лантаноидов в исходных растворах и водных фазах после экстракции определяли трилонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым. Концентрацию лантаноидов в органических фазах определяли по разности между концентрациями в исходном растворе и в водной фазе после экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракцию РЗМ бинарным экстрагентом на основе ТОА и HDGA (R_3NHA) исследовали на примере солей лантана. Для установления стехиометрии межфазного распределения были изучены изотермы экстракции хлорида лантана из 0.5 М растворов NaCl , а также нитрата лантана из водных растворов без добавления высаливателя и из 0.5 М растворов NaNO_3 в системе с 0.01 моль/л раствором R_3NHA в толуоле (рис. 1). Из данных, представленных на рис. 1 (кривая 1), видно, что при экстракции LaCl_3 из хлоридных растворов в условиях насыщения органической фазы отношение экстрагента к металлу близко к 3, что свидетельствует об образовании экстрагируемой соли LaA_3 (A^- – анион HDGA). Можно предположить, что распределение хлорида лантана в системе с R_3NHA в общем виде без учета возможных взаимодействий компонентов в органической фазе описывается уравнением бинарной экстракции солей:



Изотерма экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ из водных растворов в отсутствие высаливателя (рис. 1, кривая 2) имеет плато при отношении концентрации металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равном 1 : 1. Можно предположить, что в органической фазе в системе с R_3NHA образуются соединения, в состав

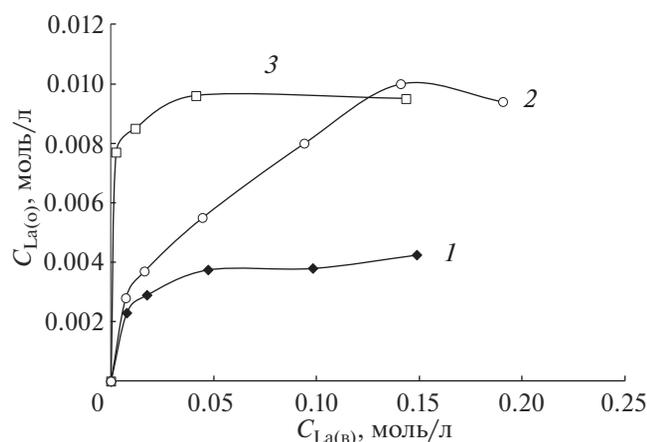
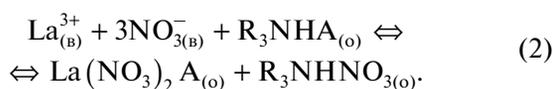
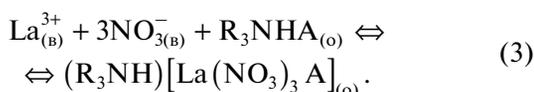


Рис. 1. Изотермы экстракции хлорида лантана из 0.5 М раствора NaCl (1) и нитрата лантана из водных растворов в отсутствие NaNO₃ (2) и в присутствии 0.5 М NaNO₃ (3) 0.01 М раствором R₃NHA в толуоле.

которых входят металлсодержащие анионы со смешанными лигандами, как это наблюдалось, например, при экстракции нитратов лантаноидов диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония [15]. Образование соединений такого состава можно объяснить более сильными комплексообразующими свойствами нитрат-ионов по сравнению с хлорид-ионами, а также меньшим значением энергии гидратации NO₃⁻ в водной фазе. Процесс экстракции нитрата лантана бинарным экстрагентом в этом случае описывается уравнением с образованием двух экстрагируемых соединений:



Известно, что при экстракции лантаноидов из нитратных растворов нитратами триоктиламмония образуются экстрагируемые соединения с металлсодержащими анионами [21], поэтому можно предположить также процесс экстракции с образованием одного экстрагируемого соединения:



Параллельно с процессом бинарной экстракции при высоких концентрациях нитрат-иона в водной фазе могут извлекаться сольваты в соответствии с уравнением:

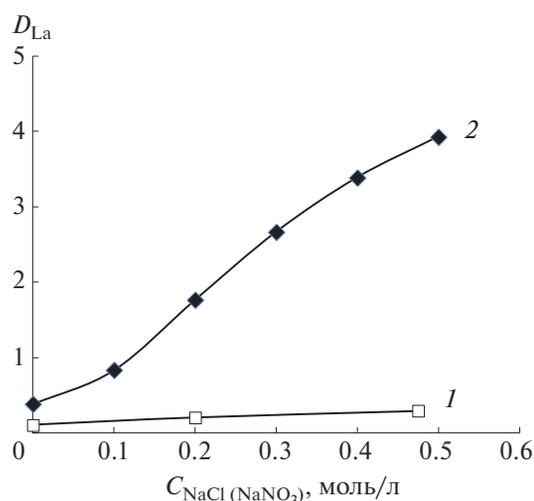


Рис. 2. Зависимость экстракции хлорида лантана от концентрации NaCl (1) и нитрата лантана от концентрации NaNO₃ (2) 0.01 М раствором R₃NHA в толуоле; C_{La(исх)} = 0.01 моль/л.

При избытке экстрагента экстрагируемые соединения могут сольватироваться молекулами бинарного экстрагента или нитрата триоктиламмония.

Экстракция нитрата лантана из нитратных растворов (рис. 1, кривая 3) протекает более эффективно, чем из водных растворов в отсутствие высаливателя, и тем более в сравнении с хлоридом лантана. В условиях насыщения отношение исходной концентрации экстрагента к концентрации лантана в органической фазе равно 1, как и при экстракции из растворов без добавления высаливателя.

Изучено влияние концентрации NaCl и NaNO₃ на экстракцию хлорида и нитрата лантана соответственно (рис. 2). Из данных, представленных на рис. 2 (кривая 1), следует, что увеличение концентрации NaCl сопровождается незначительным увеличением коэффициентов распределения хлорида лантана в соответствии с уравнением (1). Увеличение концентрации NaNO₃ приводит к существенному повышению извлечения нитрата лантана (рис. 2, кривая 2), что также подтверждает соэкстракцию нитрат-ионов с лантаном и присутствие их в экстрагируемом комплексе в соответствии с уравнениями (2)–(4).

Проведено сравнение экстракции нитратов РЗМ из водных растворов в отсутствие NaNO₃ и в присутствии 0.5 М NaNO₃ в системе с 0.01 М раствором R₃NHA в толуоле (рис. 3). Из полученных результатов видно, что экстрагируемость РЗМ увеличивается с ростом атомного номера металла, это характерно также для систем с

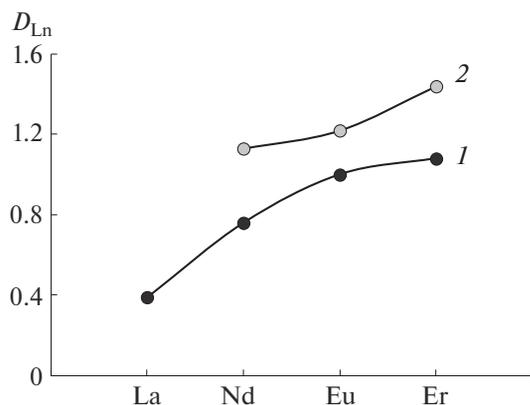


Рис. 3. Коэффициенты распределения нитратов РЗМ из водных растворов в отсутствие NaNO_3 (1) и в присутствии 0.5 М NaNO_3 (2) при экстракции 0.01 М раствором R_3NHA в толуоле; $C_{\text{Ln(исх)}} = 0.01$ моль/л.

бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфорных [11, 12] и диалкилфосфиновых кислот [13, 14].

Проведенные исследования показали высокую емкость бинарного экстрагента TOA-HDGA по отношению к нитратам лантаноидов, что может иметь практическое значение. Кроме того, в системах с данным бинарным экстрагентом в условиях проведенных экспериментов не наблюдалось образования осадков ($C_{\text{Ln(o)}} \leq 0.01$ моль/л), тогда как при экстракции бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфорных кислот растворимость экстрагируемых соединений не превышает 0.006 моль/л [11, 12]. Полученные результаты показывают перспективность экстракционных систем на основе TOA-HDGA для использования, например, в процессах жидкостной хроматографии и в комбинированных экстракционно-хроматографических процессах разделения [22–25]. Бинарный экстрагент на основе TOA и HDGA может найти применение также в процессах экстракции с использованием принципа жидких мембран [26–30]. Это обусловлено тем, что перечисленные процессы не требуют использования больших количеств экстрагентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Часть исследований выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН и ИФХЭ РАН в области фундаментальных научных исследований, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-03-00263 и 18-29-24069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D. et al. // *Miner Eng.* 2014. V. 56. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- Wang X.L., Li W., Meng S.L. et al. // *J. Chem. Technol. Bio.* 2006. V. 81. P. 761. <https://doi.org/10.1002/jctb.1532>
- Shimojo K., Naganawa H., Noro J. et al. // *Anal. Sci.* 2007. V. 23. P. 1427. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1427>
- Shimojo K., Aoyagi N., Saito T. et al. // *Anal. Sci.* 2014. V. 30. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.2116/analsci.30.263>
- Safarbalı R., Yafitian M.R., Zamani A. // *J. Rare Earths.* 2016. V. 34. № 1. P. 91. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60583-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60583-4)
- Kubota F., Shinohara K., Shimojo K. et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2001. V. 24. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00215-X)
- Sun X., Ji Y., Hu F. et al. // *Talanta.* 2010. V. 81. P. 1877. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.041>
- Yang H.L., Wang W., Cui H.M. et al. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2011. V. 39. P. 1561. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(10\)60475-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(10)60475-6)
- Guo L., Chen J., Shen L. et al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 8. P. 1968. <https://doi.org/10.1021/sc400541b>
- Kubota F., Baba Y., Goto M. // *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2012. V. 19. P. 17. <https://doi.org/10.15261/serdj.19.17>
- Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалева М.А. // *Цветные металлы.* 2011. № 3. С. 51.
- Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 151. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.013>
- Egorova N.S., Belova V.V., Voshkin A.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 50. № 11. P. 1781. [Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50. № 11. С. 1902.]
- Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 97. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.004>
- Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Kholkin A.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 4. P. 629. [Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 4. С. 679.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610040224>
- Zakhodyaeva Yu.A., Belova V.V., Egorova N.S., Kholkin A.I. // *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 1. С. 23.
- Belova V.V., Zakhodyaeva Yu.A., Kholkin A.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 526. <https://doi.org/10.1134/S0036023615040026>
- Rout A., Binnemans K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 6500. <https://doi.org/10.1021/ie404340p>

19. *Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R.* // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 95. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.020>
20. *Qiu L., Pan Y., Zhang W., Gong A.* // PLOS ONE. 2018. V. 13. P. 1. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0201405>
21. *Sahoo A., Swain J., Bhatta B.C.* // OSR J. Appl. Chem. 2017. V. 10. № 10. P. 52. <https://doi.org/10.9790/5736-1010015258>
22. *Kostanyan A., Martynova M., Erastov A., Belova V.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1560. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.032>
23. *Kostanyan A., Erastov A.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1572. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.039>
24. *Kostanyan A.E., Erastov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.074>
25. *Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N.* // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1347. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.064>
26. *Belova V.V., Kostanyan A.E., Zakhodyaeva Y.A. et al.* // Hydrometallurgy. 2014. V. 150. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.011>
27. *Kostanyan A.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 287. [*Костанян А.Е.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1666. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120170>]
28. *Kostanyan A.E., Safiulina A.M., Tananaev I.G., Myasoe-dov B.F.* // Dokl. Chem. 2005. V. 404. № 4–6. P. 203. [*Костанян А.Е., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Докл. АН. 2005. Т. 404. № 6. С. 778.]
29. *Костанян А.Е., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г.* // Хим. технология. 2006. Т. 7. № 8. С. 35.
30. *Костанян А.Е.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 6. С. 376.