

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

ФИАЛКОВСКИЙ Игорь Сергеевич



**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ
ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент
Т. Е. Литвинова

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЗМ. ТЕНДЕНЦИИ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ЭКСТРАКЦИЯ РЗМ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	9
1.1 Нахождение РЗМ в природе.....	9
1.3 Техногенные источники РЗМ.....	12
1.4 Переработка РЗМ-содержащего сырья	17
1.5 Электронное строение и основные тенденции изменения свойств в ряду лантаноидов	18
1.6 Процессы комплексообразования в водном растворе	21
1.6.1 Аквакомплексы РЗМ.....	23
1.6.2 Механизмы образования комплексов с неорганическими лигандами.....	26
1.6.3 Внешнесферные и внутрисферные комплексы	27
1.6.4 Сульфатные комплексы РЗМ	30
1.6.5 Фосфатные комплексы	31
1.6.6 Карбонатные комплексы	31
1.6.7 Нитратные комплексы РЗМ	33
1.6.8 Гидроксокомплексы РЗМ	34
1.6.9 Фторидные комплексы РЗМ.....	37
1.6.10 Хлоридные комплексы РЗМ.....	38
1.6.11 Бромидные комплексы РЗМ.....	39
1.7 Жидкостная экстракция.....	40
1.8 Экстракция карбоновыми кислотами.....	42
1.8.1 Нафтенная кислота, общая характеристика, свойства и применение в экстракционных процессах	43
1.8.3 Омыление нафтенной кислоты	48
1.9 Факторы, влияющие на экстракцию РЗМ.....	53
1.9.2 Влияние аниона в водной фазе на экстракцию	55
1.9.3 Стерический эффект	55
1.10 Экстракция примесных металлов нафтенной кислотой	57
1.11 Выводы по главе 1	59
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОСНОВЫ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	61
2.1 Потенциометрия.....	61
2.2 Экстракция.....	63
2.3 Методики анализа водной фазы.....	64

2.3.1 Фотометрия	64
2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)	65
2.3.3 Комплексометрическое титрование	66
2.3 Моделирование равновесного состава	66
2.4. Выводы по главе 2.....	69
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	71
3.1 Потенциометрическое определение	71
3.2 Моделирование.....	82
3.3 Выводы по главе 3.....	94
ГЛАВА 4. ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЗМ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК.....	96
4.1 Экстракция нафтенной и олеиновой кислотами	96
4.2 Разделение РЗМ с помощью галогенидных добавок	108
4.3 Выводы по главе 4.....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Редкоземельные металлы являются важными составляющими для развития современной промышленности, а также разработки устройств и улучшения передовых технологий, используемых в нашей повседневной жизни. Данные металлы играют важную роль в развитии энергосберегающих технологий, спрос на которые продолжает расти. Они используются в транспортных средствах с гибридным двигателем, различных аккумуляторных батареях, мобильных телефонах, ветряных турбинах, панелях с плоским экраном, компактных флуоресцентных лампах, компьютерах, жестких дисках, катализаторах, сплавах, полировальных порошках, в качестве добавок при варке стекла и т.д.

Несмотря на то, что редкоземельные металлы присутствуют в земной коре в достаточном количестве, они являются рассеянными элементами. В настоящий момент, они обнаружены более чем в 300 минералах, однако в большинстве из них концентрация настолько мала, что их добыча является экономически невыгодной. Основными природными источниками РЗМ считаются бастнезит, монацит и ксенотим. Также возрастает роль вторичных источников РЗМ, то есть их извлечение из продуктов и устройств с истекшим сроком службы.

Поскольку физические и химические свойства у редкоземельных элементов практически идентичны, процессы, используемые для их разделения, сложны и обладают высокими эксплуатационными расходами. Одним из основных способов разделения РЗМ является жидкостная экстракция. С целью разработки экономически целесообразных и экологически безопасных процессов проводятся исследования по извлечению и разделению редкоземельных металлов из растворов выщелачивания сложного состава (хлорид, нитрат, сульфат и т.д.) с использованием различных катионных, анионных и сольватирующих экстрагентов. Наиболее часто используемыми экстрагентами являются карбоновые кислоты.

Экстракция карбоновыми кислотами хорошо изучена: основы подробно рассмотрены в работах Михайличенко А.И., Зеликмана А.Н., Гиндина Л.М.,

Захарова В.И., Вольдмана Г.М., Пяртмана А.К. Preston с коллегами подробно описал влияние пространственного строения и состава кислоты на степень извлечения металла. Влияние среды на процессы экстракции карбоновыми кислотами изучено в меньшей степени.

Для того чтобы понять природу химического равновесия, которое существует в системе из двух несмешивающихся фаз, содержащих одно или несколько растворенных веществ, необходимо понимать состав и количество каждого из представленных соединений. Важность и необходимость определения константы устойчивости обосновывается наличием одного или нескольких растворенных компонентов, представленных в виде комплексов в водной фазе.

Анализ литературных данных показал, что константы устойчивости для различных лантаноидов с органическими лигандами сформировали полноценную базу термодинамических данных. Однако для неорганических лигандов, имеющих слабую тенденцию к комплексообразованию, таких как хлориды и бромиды, доступно только незначительное количество данных, хотя эти комплексы имеют большой интерес с точки зрения процессов равновесия в жидкостной экстракции.

Цель и задачи

Развитие теории влияния природы неорганического аниона-лиганда на технологические показатели экстракционных процессов на примере извлечения и разделения иттрия и лантаноидов с использованием карбоновых кислот.

Основные задачи исследования:

1. Определение констант устойчивости и энергии Гиббса образования бромидных комплексов РЗМ.
2. Анализ влияния природы неорганического аниона-лиганда на показатели экстракционных равновесий в системах Ln(III) - катионообменный экстрагент - инертный растворитель.
3. Получение и анализ физико-химических закономерностей экстракционного извлечения и разделения РЗМ из растворов сложного водно-солевого состава.

4. Моделирование равновесных составов сложных водно-солевых растворов и процессов комплексообразования в них.

5. Разработка технических решений, направленных на увеличение фактора разделения лантаноидов при применении метода жидкостной экстракции.

Научная новизна

1. Определены константы устойчивости ряда бромидных комплексов лантаноидов, значения которых отсутствуют в литературе (CeBr^{2+} , SmBr^{2+} , NdBr^{2+}).

2. Разработан способ расчёта констант устойчивости комплексов лантаноидов с неорганическими анионами-лигандами.

3. Вычислены энергии Гиббса образования для всего ряда бромидных комплексов РЗМ.

4. Установлено распределение форм существования для РЗМ с различными неорганическими лигандами в растворах сложного водно-солевого состава.

5. Показано, что немонотонный характер зависимостей коэффициентов распределения и разделения при экстракции РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами от концентрации бромид-аниона и хлорид-аниона в растворе связан с изменением формы существования РЗМ в растворе.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработанная методика расчёта устойчивости комплексов лантаноидов с неорганическими анионами-лигандами позволяет проводить моделирование равновесного ионно-молекулярного состава растворов при отсутствии необходимых сведений в известных базах данных.

2. Определено влияние природы неорганического аниона-лиганда на экстракцию иттрия и лантаноидов: выявлена зависимость извлечения РЗМ от концентрации галоген-аниона в водной фазе.

3. Показана эффективность и применимость бромидных и хлоридных добавок для локального увеличения характеристик процессов извлечения и разделения РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами.

4. Полученные значения для констант устойчивости и энергий образования Гиббса могут быть рекомендованы для включения в справочные данные.

Методология и методы исследований

В данной работе использовалась совокупность экспериментальных и теоретических методов исследований: физические, химические, физико-химические методы изучения состава исходных и равновесных фаз. В работе применялись методы математического моделирования на ЭВМ. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном масштабе. На разных этапах исследования применялись: фотометрический, рентгенофлуоресцентный, титрометрический и потенциометрический методы анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально и с применением математического моделирования установлены значения констант устойчивости и энергии Гиббса образования бромидных комплексов РЗМ.

2. Добавление бромида или хлорида к нитратному раствору РЗМ вызывает локальное увеличение коэффициента распределения при экстракции редких земель карбоновыми кислотами, что приводит к росту степени разделения лантанидов.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов обусловлена большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, применением современных методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их сходимостью с литературными данными, а также применением методов математического моделирования к изучаемым процессам.

Материалы диссертации были представлены на научных конференциях и семинарах: научная конференция «Полезные ископаемые России и их рациональное использование» (Санкт-Петербург, 2016 г СПГУ), научно-практическая конференция «Ключевые проблемы III тысячелетия» (Научный центр «Олимп», 2017), международная научно-практическая конференция

«Научные механизмы решения проблем инновационного развития» (Научный центр Омега Сайнс, 2017), международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования 2018» (Санкт-Петербург, 2018 г СПбГУ), международный коллоквиум молодых ученых «День горняка и металлурга» (Фрайберг (Германия), 2018 г Фрайбергская Горная Академия).

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных трудах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы из 125 наименований. Общий объем работы 137 страниц машинописного текста, в том числе 40 таблиц, 64 рисунка.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Литвиновой Т.Е., руководству Горного университета, коллективу факультета переработки минерального сырья и кафедры физической химии за поддержку и создание условий, благоприятных для работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЗМ. ТЕНДЕНЦИИ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ЭКСТРАКЦИЯ РЗМ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

1.1 Нахождение РЗМ в природе

Название редкие является не вполне правильным в том смысле, что РЗМ достаточно часто встречаются в природе и их общая массовая доля составляет около 0,01 %. В основном РЗМ в достаточно маленькой концентрации равномерно распределены в земной коре. Содержание РЗМ в земной коре показаны в таблице 1.

Согласно ИЮПАК, РЗМ подразделяют на легкие и тяжелые РЗМ. Легкие РЗМ включают: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий и самарий с атомными номерами от 57 до 62. Тяжелые РЗМ включают в себя: европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций с атомными номерами от 63 до 71. Легкие РЗМ имеют более высокую концентрацию, чем тяжелые в окружающей среде и являются более распространенными элементами.

Таблица 1 - Содержание РЗМ в земной коре [115]

Элемент	Атомный номер	Содержание в земной коре (ppm)
Лантан	57	30
Церий	58	64
Празеодим	59	7,1
Неодим	60	26
Прометий	61	-
Самарий	62	4,5
Европий	63	0,88
Гадолиний	64	3,8
Тербий	65	0,64
Диспрозий	66	3,5
Гольмий	67	0,80
Эрбий	68	2,3
Тулий	69	0,33

Продолжение таблицы 1

Иттербий	70	2,2
Лютеций	71	0,32
Скандий	21	13,6
Иттрий	39	22

В настоящее время, мировой запас РЗМ оценивается более чем в 120 миллионов тонн. Общая распространенность РЗМ в земной коре оценивается как 9,2 ppm (частиц на миллион). Что касается добычи и переработки РЗМ, то Китай является их крупнейшим производителем, порядка 105 000 тонн добывается на месторождениях – это примерно 83%, на втором месте находится Австралия с 11% от общего числа. Оставшиеся несколько процентов производителей РЗМ приходится на три страны: Россию, Бразилию и Индию [75,85].

1.2 Редкоземельные минералы

Благодаря своей электронной конфигурации РЗМ химически активны и не встречаются в природе в чистом виде. На данный момент известно более 300 редкоземельных минералов [64]. Однако только около десяти из них имеют промышленное значение. В таблице 2 приведены основные РЗМ-содержащие минералы: бастнезит, монацит, ксенотим, флуоцерит, парисит, фергусонит, гадолинит, эсхинит, синхизит, самарскит, поликраз и лопарит. Первые четыре из перечисленных являются основными промышленными редкоземельными минералами [64,66].

В основном РЗМ находят в рудных месторождениях бастнезита $(\text{RE})\text{FCO}_3$ и монацита $(\text{RE})\text{PO}_4$. Массовая доля РЗМ в рудах обычно составляет от 5 до 15 %. Около 90 % РЗМ добывается из этих двух минералов, 70 % из бастнезита и 20 % из монацита [41,64,65]. Добыча и переработка монацита сейчас значительно сократились как вследствие поступления на рынок других видов сырья из Китая, так и по экологическим соображениям (ввиду содержания в нем радиоактивного тория и продуктов его распада).

В дополнение к редкоземельным минералам в таблице 2 представлены ионно-адсорбционные глины, являющиеся основным источником производства

тяжелых РЗМ. Данные глины впервые были обнаружены в китайской провинции Цзянси в 1969 году. РЗМ адсорбируются на поверхности глин в виде ионов. РЗМ не растворяются и не гидролизуются на поверхности глин, но при этом следуют законам ионного обмена. Содержание РЗМ в глине ионно-адсорбционного типа 0,05-0,3%. Из них до 60% составляют тяжелые редкоземельные элементы. К глинистым минералам относятся галлуазит, иллит, каолинит и монтмориллонит [34,66].

Таблица 2 - Минералы, содержащие РЗМ и их характеристика [65]

Минерал	Химическая формула	РЗМ, %	Средняя плотность г/см ³	Цвет
Фосфатные минералы				
Монацит	(Re, Th)PO ₄	65,1	5.15	Коричневый, бесцветный, зеленоватосерый, белый, желтый
Ксенотим	Y(PO ₄)	62,0	4,75	Желтовато-коричневый, Зеленовато-коричневый, серый, красновато-коричневый, коричневый
Фторкарбонатные минералы				
Бастнезит	Re[(CO ₃)F]	74,8	4,97	Желтый, красно-коричневый
Флуоцерит	(Ce, La)F ₃	83,4	6,13	Бледно-желтый, желтовато-коричневый, красновато-коричневый
Парисит	Re ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	60,3	4,36	Коричневый, серовато-желтый, желтый
Силикаты и оксиды				
Фергюсонит	YNbO ₄	39,9	5,05	Черный, коричневый, серый, желтый
Гадолинит	Y ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	48,3	4,25	Коричневый, зеленый, зеленовато-черный, светло-зелёный, черный
Эсхинит Aeschynite	(Y, Ca, Fe) (Ti, Nb) ₂ (O, OH) ₆	24,6	4,99	Черный, коричневатый-черный, коричневый, коричневатый-желтый, желтый

1.3 Техногенные источники РЗМ

Благодаря особым физическим и химическим свойствам РЗМ широко применимы в различных областях промышленности. Около 85 % от общего потребления РЗМ приходится на долю металлургии, машиностроения, стекольной, нефтяной и химической индустрии, где их традиционно используют в виде сплавов, а также индивидуальных или коллективных редкоземельных оксидов и солей. Высокотехнологичные области, такие как производство люминофоров, постоянных магнитов, сверхпроводящих материалов, батарей, требуют высокочистых монометаллических оксидов. В таблице 3 представлено распределение элементов РЗМ по областям применения.

Таблица 3 - Распределение элементов РЗМ по областям применения [64,85]

Элемент	Области применения
La	Аккумуляторы, сплавы, катализаторы, топливные присадки, полировальные порошки, добавки в стекло, люминофоры, керамика и оптика
Ce	Аккумуляторы, сплавы, катализаторы (контроль выбросов), топливные присадки, полировальные порошки, добавки в стекло, люминофоры, керамика
Pr	Аккумуляторы, сплавы, катализаторы, полировальные порошки, добавки в стекло, цветная керамика
Nd	Постоянные магниты, аккумуляторы, сплавы, катализаторы, добавки в стекло, керамика
Pm	для производства радиоизотопных источников тока, добавка в радиолюминофоры
Sm	Постоянные магниты, керамика, медицинские приборы и лекарственные препараты от рака
Eu	Люминофоры, дисплейные панели, стержни управления ядерных реакторов и сплавов.
Gd	Керамика, ядерная энергетика, медицина, высокопрочные сплавы, люминофоры
Tb	Люминофоры, магниты для высокотемпературных процессов
Dy	Постоянные магниты, стержни управления ядерными реакторами и гибридных автомобилей.
Ho	Постоянные магниты, ядерная энергия, медицина
Er	Ядерная энергетика, оптоволокно, цветные стекла
Tm	Рентгеновские лучи в медицине, лазеры
Yb	Препараты для лечения онкологических заболеваний, легированные стали
Lu	Катализаторы
Y	Аккумуляторы, сплавы, люминофоры, керамика
Sc	Высокопрочные сплавы

Металлургия и машиностроение

Из-за высокой химической активности редкоземельные металлы и их сплавы могут быть использованы для очистки расплавленного металла от таких примесей, как кислород и сера. Добавка РЗМ в сплавы уменьшает размер и количество включений, делает сплав более мелкозернистым. Данное воздействие улучшает механические свойства сплава и улучшает коррозионную устойчивость. Добавка РЗМ в чугун превращает графит в сферические частицы. Чугуны с шаровидным графитом имеют лучшие, по сравнению с обычным, механические свойства и обрабатываемость. Считается, что наиболее эффективной добавкой к сплавам, в таком случае, является церий [34].

Добавка РЗМ в сплавы цветных металлов значительно улучшает их обрабатываемость и физические свойства. Содержащие 0,15–0,25 % РЗМ, проводники РЗМ – Al – Zr широко применимы в качестве высокоамперных проводников, которые выдерживают ток в 1,6 – 2 раза больший, чем чистый алюминиевый провод. Другим примером является проводник Al–Mg–Si–РЗМ, который широко используется в качестве материала для изготовления высоковольтных линий электропередачи благодаря своей отличной прочности на разрыв. В аэрокосмической и автомобильной промышленности применяют сплавы Mg-РЗМ благодаря их превосходным механическим свойствам и низкой плотности [72,122].

Нефтяная и химическая промышленность

В нефтяной и химической промышленности РЗМ используются в форме неорганических соединений (оксидов или солей) и органических комплексов. При нефтяном крекинге РЗМ играют роль молекулярно-ситового катализатора. Применение РЗМ при крекинге позволяет увеличить производительность установки на 20–30 % .

Добавка органических комплексов РЗМ в бензин и дизель улучшает их сгорание, производительность силовых установок и снижает расход топлива и выбросы. Применение оксидов и других соединений РЗМ в смазочных материалах повышает их стойкость к истиранию и окислению. В установках

очистки выхлопных газов автомобилей широко используется диоксид церия [9]. РЗМ катализаторы, такие как $[(C_5Me_3)_2LaH]_2$ и $[(C_5Me_5)_2NdH]_2$, используются в резиновой промышленности. Цис-1,4-полибутадиеновая резина, произведенная с использованием катализаторов на основе РЗМ, обладает повышенной усталостной стойкостью, низким динамическим износом и теплообразованием по сравнению с традиционными сортами. Силикаты РЗМ также используются в производстве пластмассовых изделий для окраски и в качестве термостабилизаторов [72,122].

Стекло и керамика

Из-за их собственных кристаллических структур, высокой химической активности и цвета некоторых катионов, РЗМ широко применяются при осветлении стекла, обесцвечивании или окрашивании и полировке керамики и стекол. РЗМ, используемые в этих областях, включают церий, лантан, празеодим, неодим, самарий, эрбий и иттрий [58,72]. Добавка диоксида церия, обладающего хорошими осветляющими и обесцвечивающими свойствами, при производстве стекол, увеличивает их прозрачность. Такие виды стекол используются в качестве экранов телевизоров и компьютеров, а также оптического стекла [58,64]. Оксиды РЗМ придают стеклу и керамике различные цвета: оксид празеодима – зеленый, а оксид неодима - красный.

Добавка лантана в силикатное стекло позволяет достичь очень высоких показателей преломления, с низкой дисперсией и хорошей химической стабильностью. Стекло с добавкой лантана используется для изготовления оптических линз. Цериевое стекло также широко используется в военной и телевизионной индустрии благодаря своим антирадиационным свойствам. Подобные стекла могут сохранить свою прозрачность даже под действием ядерного излучения. Самарий в алюмосиликатном стекле может значительно улучшить его плотность, микротвердость, термический коэффициент расширения и химическую стойкость. Неодимовое стекло очень хороший лазерный материал, используется в крупномасштабных и мощных лазерных устройствах. Смеси оксидов РЗМ на основе церия широко используются в качестве материалов для полировки стекла. Основное применение подобные полироли находят при

полировке экранов ТВ и компьютеров, линз для оптических приборов, ювелирных изделий и монокристаллов [34,58,74].

Соединения РЗМ в керамике и эмалях придают богатые и яркие цвета, а также, позволяют увеличить сопротивление растрескиванию. Например, добавление 3–5% красителя празеодим-циркониевого желтого в эмаль на основе силиката циркония придает её поверхности яркий лимонно-желтый оттенок. Кроме того, это увеличивает яркость, стойкость к истиранию и термостойкость. После стабилизации оксидом иттрия оксид циркония становится высокоструктурированной керамикой, используемой при изготовлении специального режущего инструмента и механических деталей, которые требуют высокой твердости и высокой стойкости к истиранию [121].

Люминофоры

Производство люминофоров – основная отрасль промышленности требующая, применения высокочистых монометаллических оксидов РЗМ. Высокочистые оксиды иттрия, европия и тербия (более 99,99%) используются для изготовления красных люминофоров, которые используются в цветных дисплеях. Люминофоры для трехцветных люминесцентных ламп требуют использования высокочистых оксидов иттрия, европия, тербия и церия (более 99,99%). Оксиды лантана, церия и гадолиния используются для изготовления люминофоров для рентгеновских усилительных экранов [63].

Постоянные магниты

В состав редкоземельных постоянных магнитов входят сплавы Sm – Co и Nd – Fe – В. Магнитные свойства редкоземельных постоянных магнитов значительно превосходят традиционные магниты. Редкоземельные постоянные магниты используются в двигателях, катушках для колонок, МРТ (магнитно-резонансной томографии) и ветряных турбинах [64,65]. Ветряная турбина мощностью 3 МВт может использовать до 2700 кг магнитов Nd-Fe-B. РЗМ, используемые в постоянных магнитах, включают празеодим, неодим, самарий, тербий и диспрозий [41,112]. РЗМ также широко применяются в оборонной

промышленности для изготовления систем наведения ракет, систем противоракетной обороны, космических спутников и систем связи [64,85].

Ni-MH аккумуляторы

Ni-MH аккумуляторы, в основном используются для зарядки гибридных двигателей. Энергетическая емкость этих батарей приближается к литийионным аккумуляторам, а мощность в 2-3 раза превышает мощность Ni-Cd аккумуляторов такого же размера. Ni-металл гидридный аккумулятор работает за счет окисления водорода в гидридном сплаве. РЗМ в гидридном сплаве используется в целях ускорения процессов сорбции и десорбции водорода [71].

В целях снижения стоимости производства аккумулятора иногда используют не сплавы индивидуальных РЗМ, а их смесь (мишметалл – смесь цериевой группы РЗМ). Отработанные батареи содержат 36-42% никеля, 3 – 4% кобальта и 8 – 10% мишметалла, состоящего из лантана, церия, празеодима и неодима [82].

В таблице 4 представлено общее распределение РЗМ по сферам применения на 2017 год [76].

Таблица 4 - Общее распределение РЗМ по сферам применения в тоннах за 2017 год

Сфера применения	Используемые металлы	Категории продуктов	Доля, в %	Тонны в год
Магниты	Nd, Pr, Tb, Dy	Жесткий диск, оптические приводы, динамики, смартфоны, ветряные турбины, электрические гибридные двигатели	30	51 000
Люминофоры	Eu, Y, Ce, Gd, Tb, La	Дисплеи, LEDs, лампы	3	5000
Металлические сплавы и аккумуляторы	La, Ce, Pr, Nd	Никель-металл гидридные аккумуляторы, топливные элементы	18	31000
Стекло	Ce, La, Y	Цветные стекла	6	9500
Катализаторы	Ce, La	Катализаторы химических процессов	18	30000

Продолжение таблицы 4

Полировальные порошки	Ce, La, Y	полировальные порошки	14	22000
Керамика	Ce, La, Y	Керамика	5	8500
Прочее	-		6	10500
Общее	-		100	167500

1.4 Переработка РЗМ-содержащего сырья

В условиях дефицита ресурсов, а также перехода многих стран на эффективное ресурсопотребление, очевидно, что значительное количество РЗМ может и должно быть повторно использовано. Вторичные источники (лом, промышленные отходы, продукты, отслужившие свой срок) на данный момент имеют большой потенциал и являются приоритетными, в том числе и по экологическим причинам [34,64,73,82,85].

Переработку РЗМ можно разделить на два вида: 1) вторичная переработка, которая влечет за собой переработку редкоземельных элементов из товаров с истекшим сроком службы и 2) вторичная переработка до использования, включающая переработку производственного лома. На первом этапе обработки продукты с истекшим сроком службы собираются и очищаются, происходит демонтаж и отделение интересующих элементов от общей массы. На заключительном этапе применяются металлургические методы получения РЗМ.

Существуют различные методы утилизации легких редкоземельных металлов из вторичных источников, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Гидрометаллургический и пирометаллургический методы - два наиболее часто используемых способа переработки редкоземельных элементов [2,3,6].

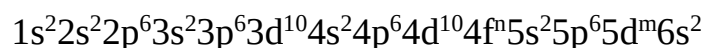
В гидрометаллургии происходит селективное разделение редкоземельных элементов, для этого сплавы РЗМ в больших количествах растворяются минеральными кислотами. Выщелачивание также можно проводить с использованием микроорганизмов (биовыщелачивание). Гидрометаллургия включает 1) выщелачивание, 2) жидкостную экстракцию, 3) ионный обмен и 4) осаждение [63,85].

Пирометаллургия используется при высокотемпературном восстановлении металлов. Пирометаллургический метод объединяет высокие температуры и в основном подходит для продуктов с истекшим сроком годности, содержащих высокие концентрации редкоземельных элементов.

Действующие в мировой практике технологии глубокой переработки редкоземельных концентратов основаны на разделении иттрия и лантаноидов методами сорбции или жидкостной экстракции. Характерными чертами существующих методов являются невысокие коэффициенты распределения и разделения, значительный расход экстрагента, многостадийность процесса, большое число единиц оборудования и производственных площадей. Перечисленные черты не являются существенными при переработке концентрированных растворов иттрия и лантаноидов, получаемых, как правило, через стадию осаждения коллективного гидроксида, фосфата или оксалата РЗМ. Однако при работе с небогатыми источниками РЗМ извлечение и разделение осуществляется из разбавленных растворов, что неизбежно создает дополнительные затраты и делает технологический процесс менее выгодным.

1.5 Электронное строение и основные тенденции изменения свойств в ряду лантаноидов

РЗМ включают в себя: Sc, Y и лантаноиды. Первый член семейства лантаноидов – лантан (La) имеет атомный номер $Z=57$; последний – лютеций (Lu) с $Z=71$. Лантаноиды занимают особенное место в периодической системе химических элементов, что связано с последовательным заполнением внутренних атомных орбиталей 4f подуровня. Все лантаноиды имеют сходные электронные конфигурации атомов и катионов, отличающиеся числом электронов на 4f-орбитали. В общем виде электронные конфигурации для атомов лантаноидов можно записать следующим образом:



причем n изменяется от 0 до 14, а m принимает только значения 0 или 1 (явление «провала электрона») [28].

Относительная энергия орбиталей редкоземельных элементов может быть объяснена следующим образом: при добавлении протонов к ядру орбитали $4f$ быстро сжимаются и становятся более стабильными, чем $5d$. Заполнение f орбитали начинается с Ce, он имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$. Следующий элемент Pr имеет конфигурацию $[\text{Xe}]6s^2 4f^3$, его $5d$ орбиталь остается незаполненной, а дополнительный электрон переходит на $4f$ орбиталь. Все остальные редкоземельные элементы имеют конфигурации $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$, исключением является Gd, у которого дополнительная стабильность наполовину заполненной оболочки $4f$ такова, что следующий электрон добавляется на $5d$ орбиталь. Электронная конфигурация Gd, таким образом, принимает вид $[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$. Последний лантаноид, Lu имеет конфигурацию $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^{14}$ [72].

У ионизированных атомов проявляется тенденция к упрочнению связи $4f$ -электронов с ядром по сравнению с $5d$ -электронами. Поэтому трижды ионизированные атомы редкоземельных металлов содержат только $4f$ -электроны, в то время как $5d$ и $6s$ – электроны, как менее прочно связанные, удаляются [28]. Таким образом, 15 трехвалентных лантаноидов, или f -блок, ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} и Lu^{3+} , которые можно совместно обозначить Ln^{3+} , являются наиболее распространенной, химически сходной группой ионов металлов. Постепенное заполнение $4f$ -орбиталей от La^{3+} до Lu^{3+} сопровождается плавным уменьшением $r(M)$ с увеличением атомного номера, вследствие все более сильного притяжения электронов ядром на f -орбиталях, эффект называемый «лантаноидное сжатие» [70].

На рисунке 1 приведено изменение атомного и ионного радиусов по ряду лантаноидов. Из графика видно, что ионные радиусы линейно уменьшаются, в то время как для атомных присутствует аномалия на Gd [17,54].

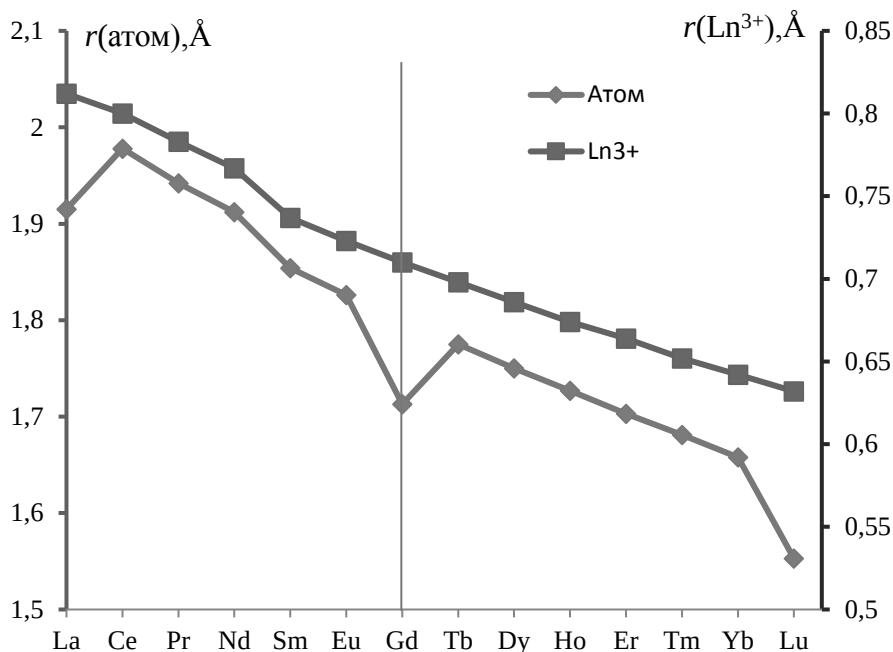


Рисунок 1 - Зависимости атомного и ионного радиусов лантаноидов от атомного номера

В химии лантаноидов в значительной степени преобладает степень окисления $3+$, за исключением:

1. Ce, который может потерять все четыре внешних электрона, чтобы сформировать ион $\text{Ce}^{4+} [\text{Xe}]4f^0$. Аналогичное поведение наблюдается с Pr^{4+} и Tb^{4+} (особенно в оксидах).

2. Eu, который может потерять только два электрона, чтобы сформировать $\text{Eu}^{2+} [\text{Xe}]4f^7$ из-за стабилизации полупустой оболочки $4f$. Аналогичное поведение наблюдается и с $\text{Sm}^{2+} [\text{Xe}]4f^6$ [19].

3. Yb, который также теряет только два электрона, образует $\text{Yb}^{2+} [\text{Xe}]4f^{14}$ из-за стабилизации полной оболочки $4f$.

Интересно сравнить изменение энергетических уровней $4f$ и $5d$ у элементов, принадлежащих к лантаноидному ряду. Следующие замечания справедливы для всех структур, в которые включены редкоземельные элементы:

- Уровни $5d$ имеют относительно постоянную энергию (около $+0.5$ эВ от Ce до Lu) [11].

- Уровни $4f$ демонстрируют резкое изменение, и зигзагообразная кривая наблюдается, как показано на рисунке 2 для ионов Ln^{3+} . Зигзагообразное

изменение всегда одинаково с минимальным значением энергии для $n=7$ (Gd) и 14 (Lu). Разница в энергии между уровнями $4f$ и $5d$ сильно зависит от действия лигандов [72].

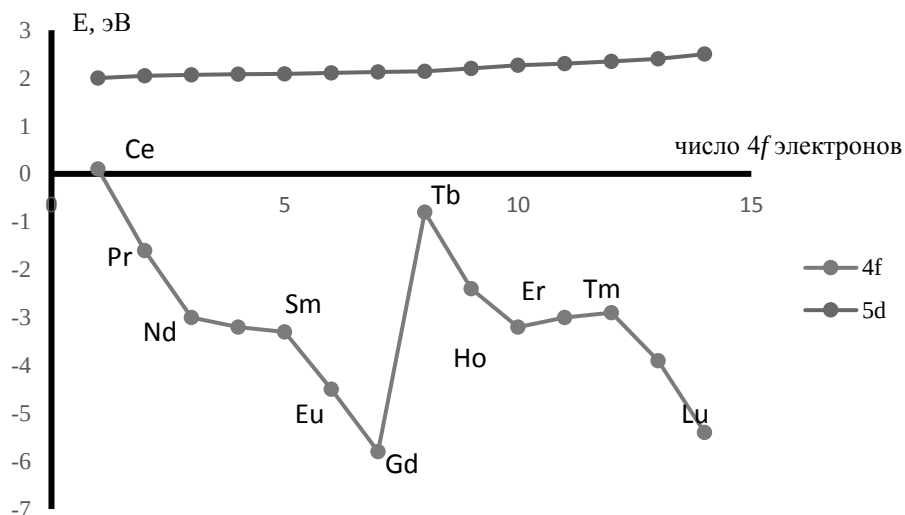


Рисунок 2 - Относительное энергетическое положение $4f$ и $5d$ орбиталей в электронных конфигурациях лантаноидов

Если говорить о состоянии ионов лантаноидов в твердых кристаллах, то следует отметить, что $5d$ -орбитали ионов РЗМ сильно взаимодействуют с окружающими лигандами. Это зависит от симметрии участка, природы лиганда (кислород, сульфид...), колебаний решетки хозяина и структурного беспорядка (как в аморфных твердых телах). Заметим, что для ионов РЗМ орбитали $5d$ заполняются только после возбуждения конфигурации $4f$. В этом случае они заполнены только одним электроном. Количество $5d$ уровней также зависит от симметрии [54].

1.6 Процессы комплексообразования в водном растворе

Полноценной теории, которая бы описывала и предсказывала все процессы, происходящие во время образования комплексов в растворе, на данный момент не существует.

Если посмотреть на процесс комплексообразования с точки зрения теории Пирсона, то все вещества можно разделить на 2 большие группы – кислоты и основания [86–88]. В этом Пирсон был солидарен с Бьеррумом и Льюисом,

однако Пирсон разделил каждую из этих групп на две подгруппы: мягкие и жесткие кислоты и мягкие и жесткие основания соответственно. К жестким кислотам были отнесены вещества, склонные к взаимодействию с фтором и кислородсодержащими лигандами, к мягким – вещества и элементы, реагирующие преимущественно с йодными, серосодержащими, фосфиновыми и цианидными лигандами [89].

Согласно Пирсону все редкоземельные элементы относятся к классу «жестких» кислот. Это достаточно хорошо согласуется с известными экспериментальными данными, потому что наиболее прочные и устойчивые комплексы катионы Ln^{3+} образуют с «жесткими» основаниями F^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Причем, как правило, при взаимодействия иона Ln^{3+} с наиболее «жесткими основаниями» комплексообразование идет до образования нерастворимого в воде осадка. Так, соединения с фтором и карбонатом, а также гидроксиды для всех редкоземельных элементов нерастворимы в воде, в то время как менее «жесткие» сульфаты, хлориды и нитраты образуют растворимые соединения, причем с уменьшением «жесткости» увеличивается растворимость.

Связи, образованные между катионами Ln^{3+} и жесткими анионами, такими как F^- и CO_3^{2-} , имеют преимущественно электростатический характер, и $\log \beta_1$ (константа устойчивости) стремится к линейной функции от обратной суммы катионного и анионного радиусов, т.е. $\frac{1}{r_c + r_a}$. $4f$ -электроны, по-видимому, не участвуют в значительной степени в связи. Это прямо противоположно случаю для переходных металлов первого ряда, где эффекты поля лигандов из-за участия $3d$ -орбиталей оказывают значительное и хорошо известное влияние на природу образующихся комплексов. При этом существуют небольшие отклонения последовательного поведения констант образования некоторых комплексов РЗМ от электростатической модели, которые были описаны в работах [83,84,92] и названы «тетрадным», «двойным-двойным» или «нефелаксетическим» эффектом. Выражением этого эффекта является группировка термодинамических данных, таких как коэффициенты распределения жидкость-жидкость и $\log (\beta)$ комплексов

РЗМ для данного лиганда, в четыре набора по четыре в зависимости от атомного номера, причем наиболее заметное отклонение встречается у Gd, иногда в литературе этот эффект называют «разрыв гадолиния» [81]. Этот эффект, тем не менее, трудно обнаружить для большинства геологически важных лигандов при 25 °С, и, вероятно, он мало влияет на поведение РЗМ в низкотемпературных геологических жидкостях.

Другое объяснение устойчивости комплексов заключается в том, что лучше комплексообразование лантаноидов происходит с неорганическими анионами, включающими большое число кислородных атомов, способных образовывать несколько высокоэнергетичных Ln-O связей (CO_3^{2-} PO_4^{2-}) [44,68,84,118]. По этой причине комплексы лантаноидов с бескислородными жесткими основаниями, такими как хлорид Cl^- и бромид Br^- ионами известны, но они обладают малой устойчивостью. Существование комплексов лантаноидов с экстремально мягкими основаниями HS и CN в водных растворах не установлено [118].

1.6.1 Аквакомплексы РЗМ

В водном растворе ионы лантаноидов гидратированы и существуют в виде аквакомплексов. Знание свойств гидратированного иона – фундаментально важно для понимания химии этих ионов в водном растворе. Многие f – элементы образуют соли, которые обладают относительно высокой энергией кристаллической решетки и хорошо растворимы в воде, по причине сильного взаимодействия между катионом металла и молекулами воды. В свою очередь сильная гидратация конкурирует с процессами комплексообразования, поскольку лиганд замещает одну или несколько молекул воды [47].

Одной из наиболее успешных моделей для описания гидратации, считается модель [107]. Сольватная оболочка иона согласно данной модели включает в себя четыре зоны. Зона А является первой гидратной оболочкой, в которой число молекул растворителя N – является первым гидратным числом. Зона В состоит из молекул воды, входящих во вторую гидратную оболочку, которые компенсируют остаточный заряд катиона металла. Количество молекул воды в этой зоне, обозначается Н, и сильно зависит от поверхностного заряда катиона. Общее число

молекул воды образующих гидратную оболочку обозначается h и определяется как $H+N$ [62]. Зона D – самая дальняя зона, в которой молекулы воды связаны между собой водородными связями, зона C – зона в которой молекулы воды расположены хаотично, которая образована взаимодействием катион-ориентированных молекул зоны B с молекулами зоны D. Ионы у которых низкая плотность поверхностного заряда являются разрушителями структуры воды (зоны $A+B < C$). Ионы с высокой плотностью поверхностного заряда упорядочивают структуру воды (зоны $A+B > C$).

Число молекул воды в первой гидратной оболочке соответствует координационному числу [62].

В некоторых исследованиях предполагалось, что число гидратации для РЗМ в водном растворе равняется 6. В ряде работ предполагали, что характерным числом для РЗМ является 8. В работе [56,57] предположили, что число гидратации для ионов Ln^{3+} в водных растворах изменяется от 9 у легких РЗМ до 8 у тяжелых, с переходной областью от Sm до Gd, Такое изменение гидратного числа, достаточно хорошо согласуется с данными по термодинамике гидратации [56,57], спектрами комбинационного рассеяния [50,56], нейтронографических исследований [56], рентгеноструктурные исследования водных растворов [45], теоретических расчетов [123] и других измерений.

Окончательно вопрос координации катионов РЗМ в аквакомплексах был решён Перссоном и коллегами. Перссон, используя EXAFS-спектроскопию и квантово-механический расчет, определил координационное число и длину связи между катионом РЗМ и кислородом в молекуле воды. Длина связи М-О используется для определения ионного радиуса металла, причем длину связи необходимо измерить именно в водном растворе, чтобы избежать влияния кристаллической решетки и других энергий упаковки. Кроме длины связи была определена структура образованного аквакомплекса и его геометрическая форма [93,94]. Определенные в ходе исследования ионные радиусы оказались сопоставимы со значениями, полученными в классической работе Шеннона

[110]. В таблице 5 приведены значения для длины связи М-О, ионные радиусы, координационные числа и форма аквакомплекса [93].

Таблица 5 - Значения для длины связи М-О, ионные радиусы, координационные числа и форма аквакомплекса

Аквакомплекс	КЧ	Длина связи М-О, А	Радиус иона	Радиус иона по Шеннону	Форма комплекса
$\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$	8	2,17	0,83	0,87	Квадратная антипризма
$\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$	8	2,36	1,02	1,019	Квадратная антипризма
$\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,52	1,18	1,216	Треугольная тригональная призма
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,54	1,2	1,196	Треугольная тригональная призма
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,5	1,16	1,179	Треугольная тригональная призма
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,49	1,15	1,163	Треугольная тригональная призма
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,46	1,12	1,132	Треугольная тригональная призма
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,425	1,085	1,062	Треугольная тригональная призма
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,415	1,075	1,053	Треугольная тригональная призма
$\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,39	1,05	1,04	Треугольная тригональная призма
$\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	9	2,37	1,03	1,027	Треугольная тригональная призма
$\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_{8,91}^{3+}$	8,91	2,36	1,02	1,015	Треугольная тригональная призма
$\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_{8,96}^{3+}$	8,96	2,35	1,01	1,004	Треугольная тригональная призма

Продолжение таблицы 5

$\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_{8,7}^{3+}$	8,7	2,33	0,99	0,994	Треугольная тригональная призма
$\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_{8,5}^{3+}$	8,5	2,32	0,98	0,985	Треугольная тригональная призма
$\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{8,2}^{3+}$	8,2	2,31	0,97	0,977	Треугольная тригональная призма

На рисунке 3 представлены геометрические формы аквакомплексов РЗМ.

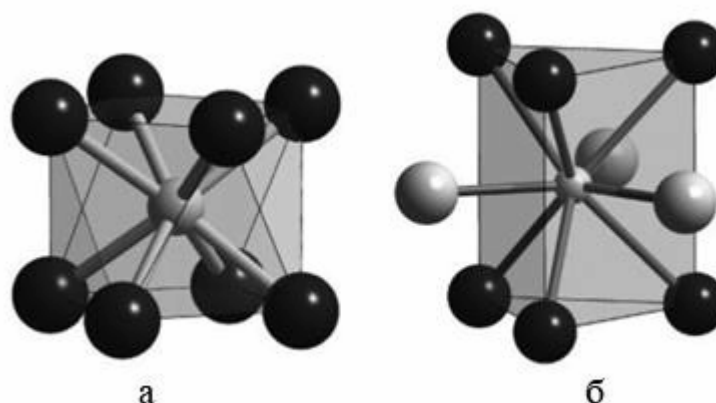
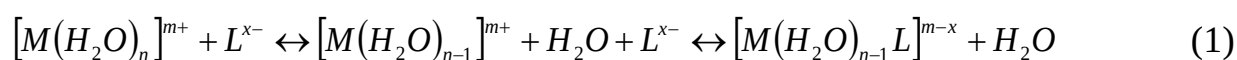


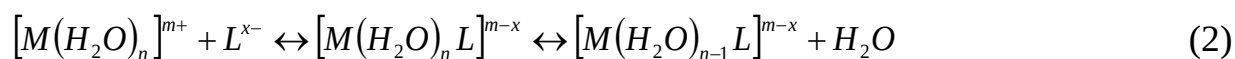
Рисунок 3 - а. Квадратная антипризма; б. Треугольная тригональная призма

1.6.2 Механизмы образования комплексов с неорганическими лигандами

При комплексообразовании в водных растворах замещение молекул воды в аквакомплексах металла может происходить по двум механизмам [70]. В первом случае сначала происходит частичная диссоциация аквакомплекса с образованием комплекса с меньшим числом ассоциированных молекул воды, с последующим внедрением лиганда в данный комплекс (D-механизм) (1):

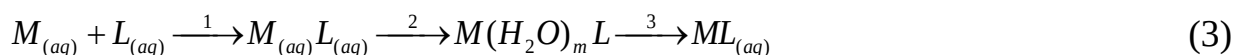


Во втором случае сначала происходит ассоциация существующего аквакомплекса с лигандом, а затем отщепление молекул воды (А-механизм) (2):



Где М – катион металла-комплексобразователя; L – лиганд.

Образование и диссоциация комплексов катионов f -элементов с большинством неорганических и простых органических лигандов происходит довольно быстро по сравнению со скоростями аналогичных комплексов d -элементов в той же степени окисления. Эта быстрая кинетика объясняется сильно ионной природой связи f -элементов. В общем, последовательность реакции описывается механизмом Бигена-Тамма [44] и может быть записана согласно уравнению (3).



Более быстрым шагом является определяемое диффузией образование $M_{(aq)}L_{(aq)}$ (1). На этапе (2) образуется комплекс внешней сферы, который может перейти к образованию внутрисферного комплекса на этапе (3). Скорость шагов (2) и (3) может быть сравнима в простейших системах, тогда как для комплексообразования с полидентатными лигандами стадия (3) проходит медленнее [44].

1.6.3 Внешнесферные и внутрисферные комплексы

Под внешнесферным комплексом обычно понимают устойчивое соединение иона-комплексообразователя и лигандов, взаимодействие между которыми осуществляется через разделяющую их гидратную оболочку. Взаимодействие в такой паре, в основном обусловлено электростатическими силами [45,47,48].

К внутрисферным комплексам относят соединения в которых взаимодействие центрального атома с лигандами происходит непосредственно, без разделяющей гидратной оболочки [8].

Обычные методы анализа химических равновесий не позволяют отличить внешнесферные и внутрисферные комплексы. Для разделения комплексов на внешнесферные и внутрисферные обычно используют понятия энтальпийного и энтропийного факторов. Для внешнесферных комплексов характерны значительные изменения энтальпии, тогда как изменение энтропии незначительно [8,45]. Для внутрисферного комплекса наблюдается обратная ситуация. Для того чтобы это понять, необходимо обратиться к предложенной модели ионных растворов. В исследовании инфракрасной спектроскопией было показано, что

La^{3+} имеет большую внутреннюю зону А+В и небольшую среднюю зону С, следовательно, катионы РЗМ упорядочивают структуру воды [107].

Энтальпийный и энтропийный факторы отражают локальное разрушение структуры растворителя, а также ассоциацию ионов при комплексообразовании. Эндотермическое изменение энтальпии обусловлено разрушением структуры растворителя, а экзотермическое изменение связано с образованием связи металл-лиганд [43]. Во внешнесферных комплексах, таких как LnNO_3^{2+} , гидратная оболочка нарушена только частично, что обуславливает экзотермическое изменение энтальпии. В то же время изменение энтропии отрицательно, по причине упорядочения ионов без значительного разрушения гидратных оболочек ионов.

Во внутрисферных комплексах зона гидратации нарушается в большей степени, что приводит к эндотермическому изменению энтальпии. При образовании внутрисферных комплексов лиганды вытесняют молекулы воды из внутренней гидратной оболочки, что приводит к положительному изменению энтропии [42,45].

Все авторы сходятся на том, что комплексы РЗМ с внутренней сферой в водных растворах при 25°C образуются с F^- . Большинство считает, что SO_4^{2-} также образуют преимущественно комплексы с внутренней сферой [118]. Однако, в некоторых работах приводятся обратные данные по SO_4^{2-} , характеризующие сульфаты как внешнесферные комплексы [29].

К внешнесферным, как правило, относят комплексы типа LnX^{2+} , где X представляет собой Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_3^- и SCN^- . При этом мнение о природе комплексов NO_3^- с РЗМ разделилось, часть авторов предполагают преимущественно внешнюю сферу [48], часть относит этот комплекс к промежуточному варианту [114] и часть к преимущественно внутрисферным комплексам [35]. По-видимому, Cl^- и Br^- образуют преимущественно внешнесферные комплексы с РЗМ [44,47,56,57,114,118]. Однако в растворителях с более низкой диэлектрической проницаемостью, чем в воде, таких как этанол или метанол [1], или в растворах с высокой концентрацией более 3-5 М Cl^- , Cl^- может

образовывать внутрисферные комплексы с РЗМ [47]. Логично предположить то же самое для Br^- . Хлорид и бромид - не слишком хорошо акватированные ионы, которые относят к ионам, разрушающим структуру воды, хотя считается, что хлорид все же акватирован в лучшей степени. Изменение энтропии при внешнесферном комплексообразовании изменяется в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, что, очевидно, определяется акватацией аниона [70].

В литературе мало обсуждается природа комплексов РЗМ с CO_3^{2-} , HCO_3^- и PO_4^{3-} . Однако в работе [43] показано, что тенденция к образованию внутрисферных комплексов с РЗМ коррелирует с основностью лиганда. Лиганды, у которых показатель кислотности pK_A больше нуля при 25°C , склонны образовывать внутрисферные комплексы. Исходя из этого, можно предположить, что карбонат и фосфат образуют внутрисферные комплексы с РЗМ. Существуют некоторые спектроскопические доказательства, подтверждающие этот вывод в случае карбоната [46].

При повышении температуры диэлектрическая проницаемость водного раствора резко снижается, и поэтому прогнозируется, что лиганды, подобные Cl^- , должны смещаться от координации внешней сферы к внутренней сфере. Этот прогноз подтверждается измерением флуоресцентного поведения растворов DyCl_3 при температурах до 200°C , проведенным в работе [32]. Предполагается, что при повышенной температуре Cl^- входит в первичную координационную сферу Dy^{3+} .

Переходы от внешней к внутренней сфере могут привести к изменениям в термодинамических свойствах водных форм РЗМ в растворе, независимо от того, являются ли эти переходы результатом изменения температуры, концентрации лиганда или других параметров окружающей среды.

На стереохимию комплексов Ln^{3+} мало влияют направленные эффекты, исходящие из металлического центра, и вместе с координационным числом существенное влияние оказывает природа лиганда [18,70]. Далее рассмотрим её подробнее.

1.6.4 Сульфатные комплексы РЗМ

Сульфатные комплексы, видимо, являются наиболее изученными из всех комплексов редкоземельных металлов с неорганическими лигандами. В работах [77,108] достаточно подробно описаны комплексы вида LnSO_4^+ и $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$. Константы устойчивости для комплекса LnSO_4^+ различных лантаноидов при 25°C и нескольких ионных силах были описаны в большом количестве исследований. Эти константы устойчивости были получены с использованием различных методов, включая кондуктометрию, потенциометрию, спектрофотометрию, жидкостную экстракцию, калориметрию, ионный обмен и т. д. [118]. Чуть менее подробно, но также при помощи различных методов изучен комплекс $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$.

В таблице 6 приведены данные по моно- и дисульфатным комплексам собранные из нескольких источников литературы, в крайнем столбце приведено значение выбранное для дальнейших расчетов.

Таблица 6 - термодинамические константы устойчивости моно- и дисульфатных комплексов РЗМ при 25°C

РЗМ	[36]	[66]	Выбранное значение	[36]
	$\log k_1$	$\log k_1$	$\log k_1$	$\log k_2$
La	3,62	3,21	3,415	5,29
Ce	3,62	3,29	3,455	-
Pr	3,62	3,27	3,445	4,92
Nd	3,65	3,26	3,455	5,15
Pm	3,66	3,34	3,5	5,33
Sm	3,66	3,28	3,47	5,24
Eu	3,37	3,67	3,52	5,42
Gd	3,66	3,25	3,455	5,2
Tb	3,63	3,2	3,415	5,13
Dy	3,83	3,15	3,49	5,03
Ho	3,6	3,16	3,38	4,9
Er	3,59	3,15	3,37	5,05
Tm	3,6	3,07	3,335	5,15
Yb	3,59	3,06	3,325	5,18
Lu	3,6	3,01	3,305	5,39
Y	3,4	-	3,4	4,9

Некоторые авторы также утверждают, что имеют доказательства наличия комплекса $\text{Ln}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. По-видимому, данный комплекс может образовываться в

области высоких концентраций сульфат-аниона. Существование кислых комплексов типа LnHSO_4^{2+} и $\text{Ln}(\text{HSO}_4)_2^-$ на данный момент неизвестно [118].

1.6.5 Фосфатные комплексы

Образование фосфатных комплексов достаточно подробно изучено в работах [33,104]. Согласно этим исследованиям в растворе образуются комплексы вида: $\text{LnH}_2\text{PO}_4^{2+}$, LnHPO_4^+ , LnPO_4^0 и $\text{Ln}(\text{HPO}_4)_2^-$. Большинство авторов сходятся на том, что преобладающий комплекс РЗМ в кислых фосфатных растворах принимает форму $\text{LnH}_2\text{PO}_4^{2+}$. Согласно некоторым публикациям для pH больше 4 более активно начинают образовываться комплексы типа LnHPO_4^+ , так в работе [33] доказано наличие GdHPO_4^+ при $\text{pH} > 4,0$.

Данные по константам устойчивости для различных фосфатных комплексов приведены в таблице 7.

Таблица 7 - константы устойчивости для различных фосфатных комплексов с РЗМ

РЗМ	$\log k_1$ H_2PO_4^-	$\log k_1$ HPO_4^{2-}	$\log k_2$ HPO_4^{2-}	$\log k_1$ PO_4^{3-}	$\log k_2$ PO_4^{3-}
La	2,5	5,1	8,4	10,96	17,6
Ce	2,5	5,2	8,7	11,35	18,5
Pr	2,45	5,4	8,9	11,6	19,08
Nd	2,4	5,4	9,1	11,8	19,5
Pm	2,4	5,5	9,2	11,95	19,96
Sm	2,35	5,6	9,4	12,1	20,4
Eu	2,4	5,7	9,6	12,2	20,66
Gd	2,4	5,7	9,6	12,2	20,7
Tb	2,4	5,8	9,7	12,4	21
Dy	2,4	5,8	9,8	12,5	21,2
Ho	2,3	5,8	9,9	12,6	21,3
Er	2,4	5,9	10	12,7	21,4
Tm	2,5	5,9	10,1	12,8	21,6
Yb	2,4	6	10,2	12,9	21,9
Lu	2,5	6	10,3	13	21,9
Y	2,4	5,9	9,9	12,6	21,4

1.6.6 Карбонатные комплексы

Карбонатные комплексы являются достаточно устойчивыми. На данный момент хорошо известно об образовании комплексов типа LnCO_3^+ , $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ и LnHCO_3^{2+} , образование последнего из данных комплексов, сильно зависит от pH

среды. Кроме того по-видимому LnCO_3^+ и LnHCO_3^{2+} находятся в равновесии, и в более кислых средах преобладает протонированная форма комплекса [39,40,69]. Также некоторые авторы указывают на образование полимерных карбонатных комплексов при концентрации РЗМ больше чем 0,05 М.

Несмотря на разнообразные схемы видообразования, выявленные в различных исследованиях, большинство ученых предположили существование комплексов формы LnCO_3^+ в некотором диапазоне рН и P_{CO_2} . Фактор CO_2 , который поглощается водой из воздуха может быть достаточно важным и пока слабо оценен. Имеющиеся данные для $\log\beta_1$ для комплекса LnCO_3^+ , по-видимому, находятся в относительно хорошем согласии, если рассматривать их как функцию, как ионной силы, так и конкретного рассматриваемого иона РЗМ.

Изучению существования комплекса $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ посвящено меньшее количество работ. Значения $\log\beta_2$, измеренные на данный момент для этого комплекса, более разбросаны, чем значения $\log\beta_1$ [36,40].

Результаты исследований позволяют предположить присутствие дополнительных видов, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ или $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ при более высоких концентрациях карбоната. Однако, термодинамика высших карбонатных комплексов $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ практически не изучена по сравнению с термодинамикой низших карбонатных комплексов LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$. В таблице 8 представлены данные по константам устойчивости карбонатных комплексов [118].

Таблица 8 - Константы устойчивости карбонатных и гидрокарбонатных комплексов

РЗМ	$\log k_1 \text{CO}_3^{2-}$	$\log k_2 \text{CO}_3^{2-}$	$\log k_1 \text{HCO}_3^-$
La	7,3	11,8	2,3
Ce	7,5	12,5	2,2
Pr	7,55	12,55	2,15
Nd	7,6	12,6	2,12
Pm	7,7	12,7	2,1
Sm	7,8	12,8	2,1
Eu	7,9	12,9	2,1
Gd	7,8	13,1	2,1
Tb	7,9	13,1	2,1
Dy	7,95	13,2	2,15

Продолжение таблицы 8

Ho	8	13,3	2,17
Er	8,05	13,4	2,2
Tm	8,1	13,5	2,25
Yb	8,15	13,6	2,25
Lu	8,2	13,8	2,3
Y	8,05	13,3	2,3

Комплексообразование РЗМ в присутствии карбоната сильно зависит от pH. Например, при концентрации карбонат-аниона 10^{-4} моль/л, при $\text{pH} < 6$, преобладающей формой РЗМ будет катион Ln^{3+} , с увеличением значения pH основной формой в растворе станет LnCO_3^+ . Когда значение pH станет выше 9 комплекс $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ начинает становиться значимым. Соотношение форм может меняться с увеличением концентрации карбоната [39,40].

1.6.7 Нитратные комплексы РЗМ

Большинство исследователей сходится на том, что нитратные комплексы могут быть как внешнесферными так и внутрисферными [45,114,118].

Значения $\log\beta_1$ для комплекса LnNO_3^{2+} находятся в разумном согласии друг с другом и располагаются в диапазоне от -0,22 до 1,25, в зависимости от иона РЗМ и ионной силы [35,79,81,118]. Значения $\log\beta_1$ для нитратных комплексов, как правило, близки к значениям хлоридных комплексов. Однако, в отдельных исследованиях, в которых измерены константы устойчивости, как для нитратных, так и для хлоридных комплексов с использованием одних и тех же методов, показывают, что нитратные комплексы являются более устойчивыми [35,79,118]. Константы устойчивости комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{2+}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3^0$ также получены и представлены в литературе.

В ряду РЗМ в образовании нитратных комплексов наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплекса с увеличением атомного номера, зависимость представлена на рисунке 4. Исключения составляют Pm и Lu, которые образуют более устойчивые комплексы.

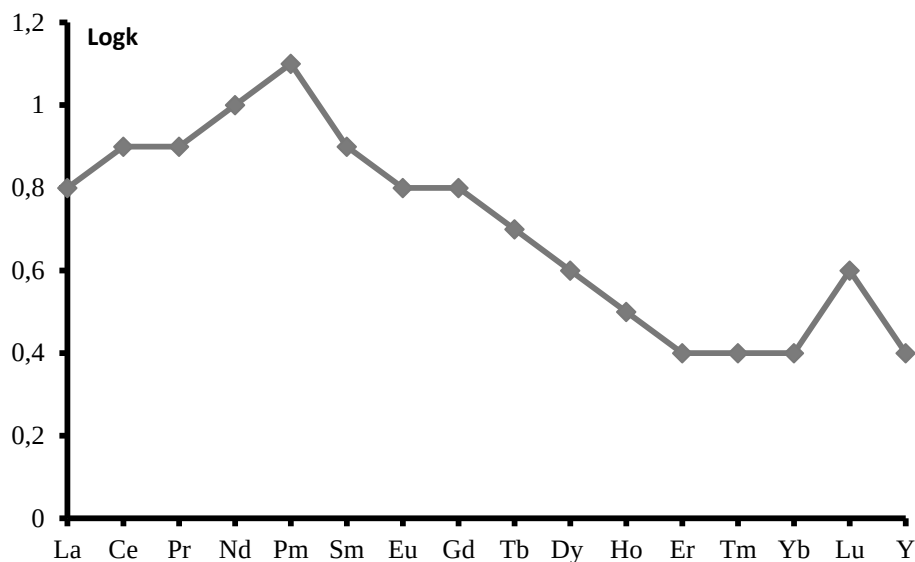


Рисунок 4 - Зависимость константы устойчивости нитратных комплексов от номера лантаноида (+иттрий)

Различия в комплексообразовании РЗМ с нитратами могут быть использованы для их разделения.

1.6.8 Гидроксокомплексы РЗМ

Образование гидроксоформ может происходить двумя способами. Первый – это взаимодействие катиона металла с гидроксид-анионами (4).



В таблице 9 приведены значения для термодинамических констант устойчивости гидроксокомплексов с РЗМ для первых трех форм [79,118].

Таблица 9 - Термодинамические константы устойчивости гидроксокомплексов с РЗМ

РЗМ	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$
La	5,4	9,8	14
Ce	5,65	10,4	14,8
Pr	5,8	10,8	15,4
Nd	5,9	11,1	15,6
Pm	6	11,2	15,8
Sm	6,1	11,5	16,1
Eu	6,2	11,6	16,8
Gd	6	11,8	17,5
Tb	6,1	11,7	16,9
Dy	6,05	11,8	17,3
Ho	6,1	11,9	17,5

Продолжение таблицы 9

Er	6,13	12,1	17,8
Tm	6,25	12,1	17,8
Yb	6,35	12,3	18
Lu	6,4	12,3	18,1
Y	6,3	11,6	16

Некоторые авторы, наряду с общепринятыми формами $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$ допускают существование достаточно экзотических, $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$, $\text{Ln}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Ln}(\text{OH})_6^{3-}$, $\text{Ln}(\text{OH})_5^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^{4+}$, а также полимерных форм $\text{Ln}_2(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Ln}_3(\text{OH})_3^{6+}$, $\text{Ln}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Ln}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Ln}_5(\text{OH})_9^{6+}$ и $\text{Ln}_6(\text{OH})_{10}^{8+}$. В таблице 10 приведены значения для термодинамических констант устойчивости для некоторых высших и полиформ.

Таблица 10 - Термодинамических констант устойчивости для некоторых высших и полиформ

P3M	Ln(OH) ₄ ⁻	Ln ₂ (OH) ₂ ⁺⁴	Ce ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	La ₅ (OH) ₉ ⁶⁺
La	-	5	36,5	54,8
Ce	-	-		
Nd	18,9	14,1		
Sm	19,1	-		
Gd	22,1			
Dy	22,5			
Er	23,4			
Yb	23,3			
Y	19,5	13,8		

Второй способ образования гидроксоформ – это гидролиз. Несмотря на многочисленные исследования гидролиза катионов РЗМ [5,30,38], данные в значительной степени разобщены. Все авторы согласны с существованием продукта гидролиза LnOH^{2+} , однако даже по этой форме, значения логарифма первой константы гидролиза ($\log K_{h1}$), которые были измерены, находятся в диапазоне от -10 до -6 для каждого РЗМ в диапазоне ионных сил и нет систематической связи в отношении ионной силы.

Основная масса измеренных первых констант гидролиза согласуется со значительным гидролизом трехвалентных ионов РЗМ в околонеutralных растворах. Поэтому гидролиз необходимо учитывать, как минимум с $\text{pH} > 6$.

Однако данные измерений настолько противоречивы друг другу, что затруднительно выбрать наилучшие значения для термодинамики гидролиза РЗМ. Константы гидролиза приведены в таблице 11 ниже [106].

Природа высших продуктов гидролиза, особенно в относительно концентрированных растворах РЗМ неясна.

Таблица 11 - Константы гидролиза РЗМ

Форма	T, °C	I	Logk
La(OH)^{2+}	21,5	1	-8,6
	25	0,1	-8,4
	25	0	-8,5
La(OH)_2^+	21,5	1	-17,9
La(OH)_3^0	21,5	1	-27,3
Ce(OH)^{2+}	25	1	-8,1
	25	0,001	-9
Ce(OH)_2^+	25	1	-16,3
Ce(OH)_3^0	25	1	-26
Pr(OH)^{2+}	25	0,3	-8,57
	25	0,001	-9
Nd(OH)^{2+}	21,5	1	-8,1
	25	0,3	-8,45
	25	0	-8
Nd(OH)_2^+	21,5	1	-16,2
Nd(OH)_3^0	21,5	1	-24,3
Sm(OH)^{2+}	25	1	-7,5
	25	0,3	-8,36
	25	0,001	-8,9
Sm(OH)_2^+	25	1	-15
Sm(OH)_3^0	25	1	-22,7
Eu(OH)^{2+}	25	1	-8,12
	25	0,3	-8,33
	25	0,001	-8,9
Gd(OH)^{2+}	25	1	-7,3
	25	0,3	-8,37
Tb(OH)^{2+}	25	0,3	-8,18
Dy(OH)^{2+}	25	0,3	-8,12
Ho(OH)^{2+}	25	0,3	-8,06
Er(OH)^{2+}	21,5	1	-6,3
	25	0,3	-9
Er(OH)_2^+	21,5	1	-14,5
Er(OH)_3^0	21,5	1	-23,1
Tm(OH)^{2+}	25	0,3	-7,97
Yb(OH)^{2+}	21,5	1	-7,7
	25	0,3	-7,94

Продолжение таблицы 11

$\text{Yb}(\text{OH})^{2+}$	25	0,001	-8,4
$\text{Yb}(\text{OH})_2^+$	21,5	1	-15,5
$\text{Yb}(\text{OH})_3^0$	21,5	1	-23,2
$\text{Lu}(\text{OH})^{2+}$	25	0,3	-7,92
$\text{Y}(\text{OH})^{2+}$	25	0,3	-8,36
$\text{Y}(\text{OH})_2^+$	25	0,001	-8,7

1.6.9 Фторидные комплексы РЗМ

Фторидные комплексы РЗМ наряду с хлоридными являются наиболее изученными из всех галогенидных комплексов. На данный момент достоверно известно, что РЗМ образуют с фтором комплексы типа: LnF^{2+} , LnF_2^+ , LnF_3^0 и LnF_4^- .

Исследования комплексообразования фторидов РЗМ осложняются низкой растворимостью LnF_3 (тв.). Несмотря на это существует достаточно много исследований по измерению $\log\beta_1$ для комплекса LnF^{2+} . Согласие между большинством измеренных значений является хорошим, особенно с учетом поправки на различную ионную силу в экспериментах [78,81,116]. Согласно обзору [118] наиболее полный набор термодинамических данных для образования комплексов LnF_2^+ - это данные работы [116], которые включают все РЗМ, кроме Рm, а также данные об энтальпии комплексообразования по первой ступени, которые требуются для экстраполяции на более высокие температуры.

В таблице 12 сведены имеющиеся в литературе данные по фторидным комплексам.

Таблица 12 - Фторидные комплексы РЗМ

РЗМ	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$
La	3,4	6,76	8,83	10,52
Ce	3,6	7,35	9,63	11,55
Pr	3,7	7,42	9,78	11,7
Nd	3,8	7,64	10	11,99
Pm	3,8	-	-	-
Sm	3,8	7,72	10,15	12,14
Eu	3,9	7,79	10,29	12,28
Gd	4,1	7,64	10,21	12,28
Tb	4,2	8,23	10,81	12,94
Dy	4,2	8,23	10,88	13,02

Продолжение таблицы 12

Ho	4,3	8,38	11,03	13,16
Er	4,3	8,38	11,03	13,24
Tm	4,3	8,45	11,1	13,31
Yb	4,3	8,61	11,33	13,54
Lu	4,3	8,52	11,22	13,46
Y	4,3	-	-	-

В отличие от сульфатных комплексов, фторидные комплексы демонстрируют устойчивое увеличение стабильности с увеличением атомного номера (уменьшение ионного радиуса). $\log \beta_1$ уменьшается с - 3,4 для La до - 4,3 для Lu. Таким образом, комплексообразование с фтором может привести к разделению РЗМ в водных растворах, если все другие факторы поддерживаются постоянными.

1.6.10 Хлоридные комплексы РЗМ

На данный момент хорошо известно, что Cl^- способен образовывать с Ln^{3+} комплексы вида LnCl^{2+} , LnCl_2^+ , LnCl_3 и даже LnCl_4^- . Наиболее полные данные по константам устойчивости хлоридных комплексов представлены в работах [8,35,55,81,91,108].

Согласно литературным данным [8], хлоридные комплексы легких РЗМ более устойчивы, чем комплексы тяжелых РЗМ. Эта тенденция подтверждается и исследованием ионного обмена в работе [51] и потенциометрическими исследованиями [55]. Такую тенденцию можно понять, если вспомнить, что ион Cl^- является переходным лигандом согласно теории Пирсона [86,87,90] и, таким образом, Cl^- способен к некоторой ковалентности связи. Легкие РЗМ, которые имеют большие ионные радиусы, являются относительно более поляризуемыми (более мягкими), чем тяжелые РЗМ [51]. Комплекс LnCl_2^+ менее исследован, однако многие исследователи [31,49,53] уверены в его существовании в водном растворе. Этот комплекс малоустойчив и образуется только в растворах с высокой концентрацией хлора. С ростом температуры прочность хлоридных комплексов увеличивается. Так, например, в работе [119] исследуют изменение констант

устойчивости хлоридных комплексов неодима в диапазоне температур от 25 до 225°C.

Как и для фторидных комплексов, данные для комплексов типа LnCl_2^+ , LnCl_3 и LnCl_4^- в основном получены с помощью моделирования и не всегда подтверждены экспериментально. В таблице 13 представлены данные по термодинамическим константам для хлоридных комплексов.

Таблица 13 - Данные по термодинамическим константам устойчивости для хлоридных комплексов

РЗМ	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$
La	0,38	-0,02	-0,36	-0,77
Ce	0,4	-0,06	-0,36	-0,69
Pr	0,3	-0,06	-0,28	-0,69
Nd	0,35	-0,05	-0,28	-0,69
Pm	0,34	-	-	-
Sm	0,4	-0,02	-0,36	-0,77
Eu	0,34	-0,02	-0,43	-0,84
Gd	0,3	-0,39	-0,8	-1,22
Tb	0,3	-0,02	-0,43	-0,84
Dy	0,3	-0,02	-0,43	-0,84
Ho	0,3	-0,02	-0,43	-0,84
Er	0,27	-0,02	-0,43	-0,84
Tm	0,26	-0,02	-0,43	-0,84
Yb	0,2	-0,08	-0,56	-0,98
Lu	0,1	-0,6	-1,16	-1,72
Y	0,3	-	-	-

1.6.11 Бромидные комплексы РЗМ

Данных по бромидным комплексам в литературе практически нет, однако ряд авторов сходится на том, что образуются комплексы вида LnBr^{2+} [28,43,59,81]. Проведенные ранее исследования говорят, что, по-видимому, бром, как и хлор, вступает в образование комплекса с Ln^{3+} по первой ступени, и возможно иногда по второй [59].

Имеющиеся в литературе значения констант устойчивости для бромидных комплексов по первой ступени сопоставимы с хлоридными и представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Данные по термодинамическим константам устойчивости для хлоридных комплексов

РЗМ	$\log k_1$
Ce	0,38
Eu	0,25
Gd	0,23
Tb	0,21
Dy	0,16

Наибольший ряд значений для констант устойчивости был получен группой авторов во главе с Мулином, исследования велись экстракцией и рН-метрией [81], Хсин определил ряд значений с помощью потенциометрии, причем в этой работе авторы говорят о существовании LnBr_2^+ [59].

1.7 Жидкостная экстракция

Разделение РЗМ с помощью методов жидкостной экстракции основано на распределении отдельных металлов (в катионной форме, в виде сложных анионов или сложных катионов) между двумя несмешивающимися жидкими фазами, которые находятся в контакте друг с другом. Одна из жидкостей обычно представляет собой водный раствор, как правило, содержащий минеральную кислоту или неорганический высаливающий агент, и в некоторых случаях органическую кислоту или анион, который действует как хелатирующий агент. Для оценки эффективности извлечения ценного компонента используют коэффициент распределения (D), который рассчитывается по формуле (5) [2,3,6]:

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

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/л

Для определения числа стадий экстракций для достижения необходимой степени разделения продуктов из бинарной системы или для разделения более сложной смеси на две менее сложные смеси (обе из которых содержат меньше указанного количества компонентов другого набора) определяют коэффициент разделения (β). Коэффициент разделения вычисляют по формуле (6). К

сожалению, за исключением очень низких концентраций, коэффициенты распределения и, следовательно, коэффициенты разделения заметно меняются в зависимости от состава и концентрации в системах [2,6,15].

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

- где индекс 2 присвоен лучше извлекаемому компоненту.

Обычная схема разделения заключается в выщелачивании первичной руды или концентратов и использовании полученного раствора, содержащего редкоземельные элементы, в качестве исходного сырья для проведения жидкостной экстракции. Обычно жидкостная экстракция смеси РЗМ в выщелоченном растворе разделяет их на концентраты легких (La, Ce, Pr, Nd и т. д.), средних (Sm, Eu, Gd и т. д.) и тяжелых (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) РЗМ [14,15].

Дальнейшее разделение на индивидуальные элементы из смесей легких, средних и тяжелых РЗМ также проводят с помощью жидкостной экстракции. Количество каскадов или батарей для экстракции зависит от требуемой конечной чистоты индивидуального редкоземельного элемента. Дальнейшая очистка индивидуальных РЗМ до высокой степени чистоты обычно проводится с помощью ионного обмена и (или) хроматографических методов. В концентрированном, очищенном растворе редкоземельного элемента после экстракции производится осаждение РЗМ щавелевой кислотой в виде оксалата, из которого после прокаливания образуется оксид редкоземельного элемента [3,6].

Экстракционные системы могут быть классифицированы по типу экстрагента, избирательности по отношению к конкретному иону, природе водной фазы. Выбор экстрагента является одним из основных этапов проектирования будущей технологии извлечения и разделения РЗМ.

Промышленный экстрагент должен удовлетворять ряду требований [6,103]:

1. Иметь по меньшей мере одну функциональную группу, которая может образовывать комплексы с ионами экстрагируемых металлов. Обычно подобные функциональные группы содержат кислород, азот, фосфор и/или серу.

2. Иметь достаточно длинную углеводородную цепь или содержать в своей структуре бензольное кольцо. Это приводит к повышению растворимости металлорганических комплексов в органической фазе.
3. Обладать селективностью по отношению к извлекаемому иону.
4. Обладать высокой термической и химической устойчивостью.
5. Не должен образовывать эмульсии с водной фазой при взаимном перемешивании.
6. Иметь малую плотность и вязкость, при этом, обладать большим межфазным поверхностным натяжением.

Основными промышленными экстрагентами, используемыми для разделения редкоземельных элементов методом жидкостной экстракции, являются ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ), карбоновые кислоты и амины [10,14]. Кроме перечисленных, многие другие экстрагенты были исследованы и описаны в литературе в поисках улучшения экстракции и разделения отдельных редкоземельных элементов. В данной работе подробно рассмотрена экстракция с применением карбоновых кислот.

1.8 Экстракция карбоновыми кислотами

Применение карбоновых кислот в качестве экстрагентов широко описано в литературе. Первые масштабные исследования, включающее в себя экстракцию ионов металла с помощью карбоновых кислот было сделано Вестом с коллегами [117]. Они провели качественное исследование по экстракции металлов с помощью алифатических карбоновых кислот. С тех пор огромное количество различных карбоновых кислот было предложено для экстракции различных металлов, однако в настоящий момент большая часть из них не используется.

Большое количество карбоновых кислот является побочным продуктом нефтепереработки (нафтенная или версатиковая), что делает их недорогими и достаточно экологичными экстрагентами. Нафтенные кислоты имеют общую формулу RCOOH , где R представляет собой радикал, являющийся производным от циклопентана или его гомолога..

Добавление хелатирующего реагента в водную фазу, такого как ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), увеличивает коэффициенты разделения для соседних элементов иттриевой группы. Добавление ДТПА (диэтилентриаминпентауксусной кислоты) приводит к еще большему увеличению коэффициента разделения для соседних элементов группы церия.

Подробно жидкостная экстракция карбоновыми кислотами была рассмотрена Престоном в работах [99–102]. Он описал экстракцию для большого количества катионов металлов, в том числе РЗМ из нитратных сред, растворами неodeкановой (2-этил-2-метилгептановой кислоты), нафтеновой, 2-бромдекановой и 3,5-диизопропилсалициловой кислотами в ксилоле. Последние две кислоты экстрагируют катионы металлов в более кислых условиях, $pH \approx 1 - 2$. Для неodeкановой кислоты порядок извлечения иттрия и лантаноидов составляет $La < Ce < Nd < Gd < Y < Ho < Yb$, а для нафтенowych кислот - $La < Ce < Y < Nd < Gd \approx Ho \approx Yb$, Лантаноиды имеют тенденцию образовывать комплексы преимущественно ионной природы. В случае неodeкановой кислоты устойчивость комплексов увеличивается равномерно с атомным номером из-за увеличения электростатической энергии в результате уменьшения ионного радиуса. Разветвленная нафтеновая кислота позволяет образовывать комплексы с высоким координационным числом. Для металлов от La до Nd оно равно девяти, с постепенным уменьшением до шести, с уменьшением ионного радиуса металла.

В данной работе экстракция проводилась нафтеновой и олеиновой кислотами, поэтому далее рассмотрим их подробнее.

1.8.1 Нафтеновая кислота, общая характеристика, свойства и применение в экстракционных процессах

Нафтеновая кислота - это одноосновная карбоновая кислота. Она обычно продается в виде смеси с основными примесями производных циклопентана, циклогексана и др. Структура молекулы нафтеновой кислоты представлена на рисунке 5 и выглядит следующим образом:

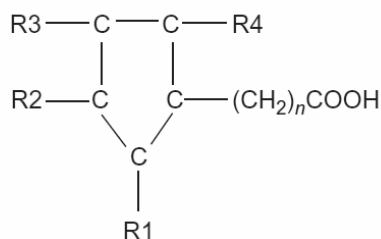


Рисунок 5 - Структура молекулы нафтеновой кислоты

Очищенная нафтеновая кислота представляет собой светло-желтую или коричневую вязкую жидкость. Физические свойства приведены в таблице 15 [61,105].

Таблица 15 - Физические свойства нафтеновых кислот

Плотность (г/см ³ , 20/4°С)	0,943-0,982
Показатель преломления (n ²⁰)	1,475-1,476
Кислотное число (мг КОН/г)	180-300
Средняя молярная масса	200-300
Водосодержание	< 0,05%
Растворимость в воде (при pH=4)	<0,09%
Точка вспышки	149°С

Карбоксильная группа способна диссоциировать с образованием катиона водорода из-за своего электронного строения и порядка связи атомов в ней. Из-за пи-связи C=O в карбоксильной группе нафтеновой кислоты атом углерода является электронодефицитным. Этот углерод также непосредственно связан и находится в сопряжении со вторым атомом кислорода, соединенным с атомом водорода. Такое электронное расположение позволяет осуществлять потерю протона и ионизацию, поскольку электронная плотность “вытягивается” из гидроксильного водорода через сопряженную карбоксильную группу (1), а заряд, образующийся при ионизации (в сопряженном основании), стабилизируется резонансной делокализацией. Стабилизация сопряженного основания (карбоксилат-аниона) резонансом показана ниже на рисунке 6. и, вероятно, лучше всего представлена “комплексной” резонансной структурой. В основном,

благодаря этой стабилизации, карбоновые кислоты проявляют кислотные свойства с pK_a , как правило, в диапазоне от 3 до 5 [105]:

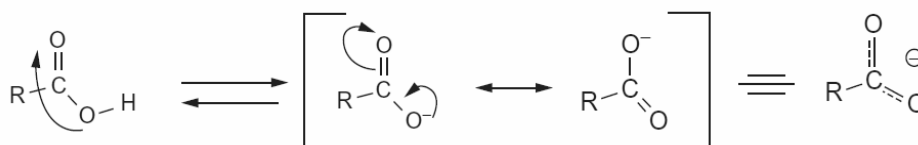


Рисунок 6 - Стабилизация сопряженного основания (карбоксилат-аниона)

pK_a нафтеновой кислоты составляет 3,9, т.е. $K_a=12,56 \cdot 10^{-5}$.

Карбоновая кислота считается полярным органическим веществом. Эта полярность обусловлена наличием поляризованной карбонильной ($C=O$) группы и гидроксильной (OH) группы. Когда сильно электроотрицательный атом кислорода образует ковалентную связь с атомом углерода или водорода, создается сильный постоянный диполь, иллюстрация представлена на рисунке 7. OH -группа карбоновых кислот более поляризована, чем у спиртов, из-за присутствия сопряженной $C=O$ связи. Эти структурные особенности не только повышают дипольный момент, но и отвечают за кислотность нафтеновой кислоты:

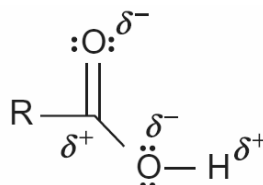


Рисунок 7 - Эффективные заряды на атомах карбоксильной группы

Диполи, присутствующие в карбоновых кислотах, позволяют этим соединениям участвовать в энергетически благоприятных взаимодействиях с образованием водородной связи (H -связи) между своими молекулами и водой, являясь одновременно донорами и акцепторами водородной связи, как показано на рисунке 8:

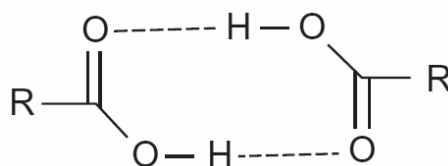


Рисунок 8 - Межмолекулярные водородные связи в димере карбоновой кислоты

Нафтенная кислота существует в виде димера в неполярных растворителях, таких как, бензол, керосин, о-ксилол и т.д., при этом тенденция к димеризации значительно снижается в полярных растворителях, таких как спирты [7,101].

Нафтенная кислота и ее соли, особенно соли щелочных металлов и аммония, хорошо растворимы в воде. Для снижения их растворимости при экстракции и разделении РЗМ предполагается использовать нафтенную кислоту с более чем девятью атомами углерода.

1.8.2 Экстракция РЗМ нафтенной кислотой

Механизм экстракции

Нафтенная кислота существует как димер в неполярном растворителе, таком как керосин, толуол, бензол, CCl_4 и т.д. Но в промышленных условиях проведения экстракции обычно стараются избегать димеризации кислоты в органической фазе [109].

Простое выражение для реакции экстракции представлено в уравнении (7)



Константу экстракционного равновесия можно рассчитать по формуле (8):

$$K = \frac{a(\text{LnA}_3)_{org} \cdot a^3(\text{H}^{+})_{aq}}{a(\text{Ln}^{3+})_{aq} \cdot a^3(\text{HA})_{org}} \quad (8)$$

где K - константа экстракционного равновесия, а экстрагент - НА, мономер. $a ()$ обозначает активности веществ.

Заменим активности на соответствующие им концентрации и коэффициенты активности в уравнении (8), получим выражение (9):

$$K = \frac{[\text{LnA}_3]_{org} \cdot \gamma_{\text{LnA}_3} \cdot a^3(\text{H}^{+})_{aq}}{[\text{Ln}^{3+}]_{aq} \cdot \gamma_{\text{Ln}^{3+}} \cdot [\text{HA}]_{org}^3 \gamma_{\text{HA}}^{3+}} \quad (9)$$

Если коэффициенты активности каждого вещества в органической фазе остаются постоянными и ионная сила в равновесной водной фазе не меняется, то коэффициент активности в уравнении (9) является константой, а значит можно записать выражение (10):

$$K' = K \cdot \frac{\gamma_{Ln^{3+}} \cdot \gamma_{HA}^3}{\gamma_{LnA_3}} = D \cdot \frac{a_{H^+}^3}{[HA]_{org}^3} \quad (10)$$

где K' - кажущаяся константа реакции экстракции, а D -отношение концентрации одного редкоземельного элемента в органической фазе к концентрации этого элемента в водной фазе или коэффициент распределения, γ – коэффициент активности.

Прологарифмируем обе части уравнения (10) и получим выражение (11):

$$\lg D = \lg K' + 3 \lg [HA]_{org} + 3pH \quad (11)$$

Концентрация свободного экстрагента может быть вычислена через уравнения (12):

$$[HA]_{org} = [HA]^0 - 3[LnA_3] \quad (12)$$

$[HA]^0$ – начальная концентрация экстрагента.

Для проверки истинности соотношения (7) проводят эксперимент по экстракции и строят график в координатах $\lg D - 3 \lg (HA)_{(org.)}$ от pH, если тангенс угла наклона прямой, построенной в результате эксперимента получается близкий к 3, то это доказывает, что соотношение нафтенной кислоты к Ln^{3+} в экстрагированной форме относится как 3:1, что согласуется с результатами, полученными методом насыщения [109].

Отношение нафтенной кислоты к Ln^{3+} начинает быть < 3 , когда pH выше 5,6; причина заключается в том, что Ln^{3+} начинает гидролизироваться и извлеченная форма может быть гидроксокомплексом (13)



Механизм экстракции карбоновой кислотой ионов металлов очень сложен, и уравнение (7) - это упрощенная реакция экстракции, которая является правильной для омыленной нафтенной кислоты с добавлением спирта в качестве модификатора.

Хуанг и коллеги [61] изучили экстракцию редкоземельных элементов нафтенной кислотой и структуру экстрагируемого комплекса. Они обнаружили, что $LnCl_3$ может быть экстрагирован нафтенной кислотой через нейтральный

координационный механизм при более низком pH и высокой концентрации LnCl_3 , как показано по реакции (14):



LnCl_3 также может быть экстрагирован нафтенной кислотой, когда она частично омылена, механизм экстракции при этом выглядит следующим образом (15):



Нафтенная кислота является эффективным экстрагентом для отделения иттрия от смеси редкоземельных элементов. При этом разделить пару La /Y с помощью нафтенной кислоты достаточно трудно. Ху с коллегами [111] обнаружили, что нафтенная кислота может быть использована для извлечения и разделения La и Y, когда иттрий является основным компонентом в водном растворе, а лантан - более экстрагируемым компонентом. Ряд авторов высказали предположение о том, что для смеси La/Y образуется коэкстракционный комплекс. Позже Хуангу с соавторами удалось определить состав двухъядерного экстракционного комплекса иттрия и лантана $\{[\text{LaY}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH})_4] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3\}_n$ [60,111].

Таким образом, в экстракционных процессах при разделении лантана и иттрия во избежание образования их гетероядерного комплекса реакцию проводят не допуская димеризации нафтенной кислоты.

1.8.3 Омыление нафтенной кислоты

Нафтенная кислота считается лучшим экстрагентом для получения чистого иттрия и отделения его от смеси РЗМ. Состав органической смеси, используемый для экстракции, состоит из 20-22% нафтенной кислоты, 15-18% спирта и разбавителя (керосин, толуол, о-ксилол). В качестве спирта, как правило, применяют изооктиловый или смесь спиртов C_{8-10} , кроме спирта могут использоваться сульфоксиды [103].

Из-за прочной химической связи О-Н в карбоксильной группе, катиону РЗМ сложно заместить водород в нафтенной кислоте. Поэтому перед тем, как проводить экстракцию, проводят омыление органической фазы. Для этого к

раствору кислоты добавляют гидроксид аммония или гидроксид натрия и тем самым частично переводят кислоту в соль натрия или аммония. После этого, омыленный экстрагент используется для экстракции путем ионного обмена, то есть катион РЗМ замещает ионы Na^+ или NH_4^+ .

Реакция омыления нафтеновой кислоты (16) выглядит следующим образом [120,124]:



Уравнение экстракции с учетом омыления (17):



Исходя из уравнений (16), (17) концентрация Ln^{3+} в органической фазе напрямую зависит от степени омыления кислоты. Поэтому изменяя количество гидроксида аммония, можно напрямую управлять экстракцией.

Омыление нафтеновой кислоты, как микроэмульсионной жидкости.

Ряд авторов [61,111,120,124], подробно изучавших нафтеновую кислоту в качестве экстрагента, пришли к выводу, что омыленная нафтеновая кислота является микроэмульсией.

Во время процесса омыления происходит значительное изменение вязкости и проводимости органической фазы. Рисунок 9 показывает, как меняется проводимость при титровании 10 мл нафтеновой кислоты (в разбавителе с модификатором) раствором NH_4OH с концентрацией 10,17 моль/л [120].

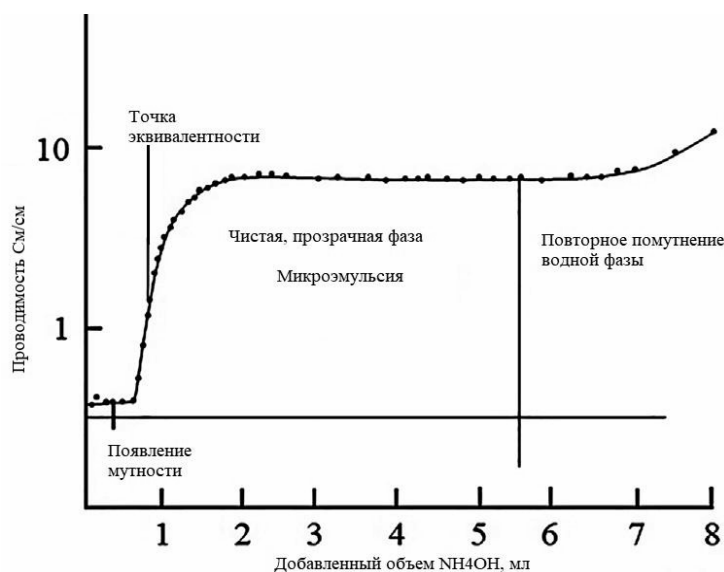


Рисунок 9 - Изменение проводимости при титровании 10 мл нафтеновой кислот

На рисунке 9 видно, что сначала при добавлении NH_4OH жидкость мутнеет, а затем становится чистой прозрачной фазой, при этом проводимость резко возрастает. При дальнейшем добавлении NH_4OH жидкость оставалась прозрачной и её проводимость не менялась до тех пор, пока концентрация NH_4OH в органике не достигла 3 М, что соответствует 5,5 мл NH_4OH . После достижения концентрации в 3 М, органическая фаза снова становится мутной и её проводимость увеличивается. Изменение вязкости происходит аналогично изменению проводимости.

Таким образом, график можно разделить на три зоны, причем такое деление будет справедливо для различных щелочей (KOH , NaOH , NH_4OH) и разных концентраций этих щелочей. Однако при омылении с KOH или NaOH наблюдается ряд особенностей. Рассмотрим их на примере KOH .

В первой зоне, пока концентрация KOH меньше, чем эквивалентная концентрация кислоты, водная фаза становится похожей на молоко, это происходит из-за того, что омыленная нафтенная кислота растворяется в водной части. При этом органическая фаза четко отделена.

Во второй зоне происходят более сложные процессы. В ней, когда концентрация KOH приближается к концентрации нафтенной кислоты, помимо образования прозрачной водной фазы, иногда может происходить образование желеобразного осадка (третьей фазы). При использовании NH_4OH осадок практически никогда не образуется, а образуются две чистые фазы. По этой причине на большинстве фабрик по разделению РЗМ применяют NH_4OH в качестве омылителя.

В третьей зоне, концентрация KOH в несколько раз больше, чем концентрация кислоты в органической фазе. На этом этапе есть четкое разделение на две фазы. Причем объем органической фазы увеличен, потому что она содержит большое количество воды и вся нафтенная кислота омылена. В этот момент концентрация щелочи в органике выше равновесной концентрации кислоты в ней. Изменение объема органической фазы напрямую зависит от

концентрации и природы используемой щелочи, иллюстрация приведена на рисунке 10 [120].

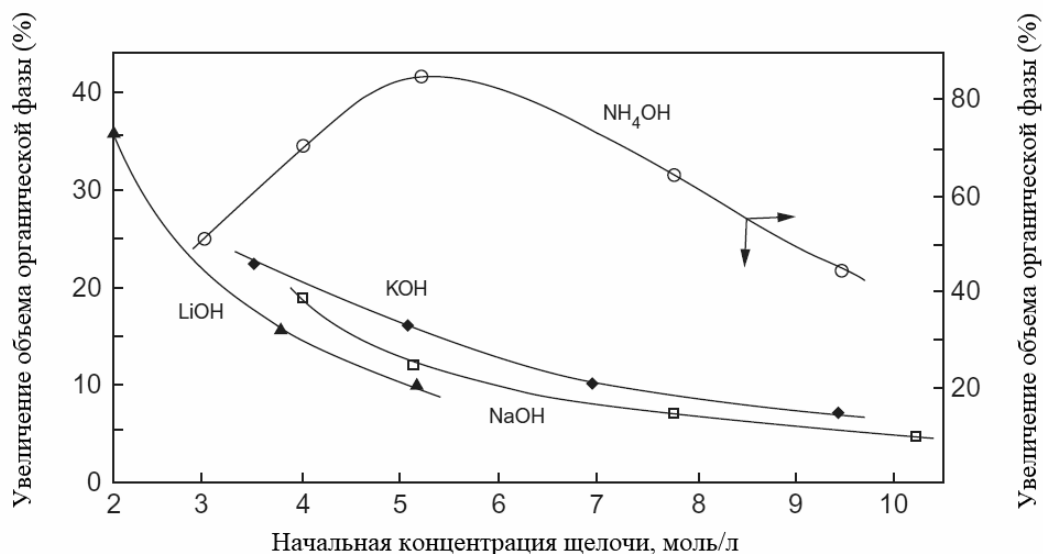


Рисунок 10 - Изменение объема органической фазы от концентрации и природы используемой щелочи

При разделении РЗМ в промышленных условиях степень омыления обычно составляет 80%-90%.

Структура омыленной нафтеновой кислоты.

В соответствии с экспериментом описанном выше, содержание воды в органической фазе, находящейся в равновесии с концентрированным раствором щелочи может достигать 20 % (для KOH, NaOH, LiOH) и около 50 % для (NH₄OH), при этом органическая фаза остается прозрачной. Этот прозрачный «раствор» не может быть истинным раствором воды в органическом растворителе, потому что растворимость воды в органике обычно мала и не может достигать 20 % или 50%. Явление рассеяние света показало, что данная система является дисперсной. Ксиленоловый оранжевый – это водорастворимый индикатор, нерастворимый в неомыленной кислоте, но хорошо растворимый в NaOH или NH₄OH, который окрашивает данную дисперсную систему в розовый цвет. Данное явление объясняется тем, что индикатор растворяется в маленьких капельках воды рассеянных в органической фазе [103,120].

При этом раствор омыленной кислоты не может быть обычной дисперсной системой типа жидкость-жидкость или эмульсией в обычном смысле. Причины

следующие: во-первых, обычная макроэмульсия мутная, а не прозрачная; во-вторых, окрашенные капли не видны в микроскоп при 1600 кратном увеличении, при разрешающей способности используемого микроскопа 2000-3000 Å (значит размер капли должен быть меньше чем 2000 Å); в-третьих эмульсию не получилось разделить на центрифуге при скорости вращения 42000 об/мин и перегрузке 140,00g. Все эти факты говорят об образовании не обычной макродисперсной системы, а устойчивой микроэмульсии [120].

Молекула нафтеновой кислоты содержит полярную карбоксильную группу и неполярную углеводородную часть. При образовании эмульсии такое строение молекулы нафтеновой кислоты ориентирует её полярной частью внутрь водяной капли в неполярном растворителе. Длина и разветвленность радикалов оказывает влияние на устойчивость образующейся молекулярной пленки поверхностно-активных веществ, окружающей каплю. Модификаторы добавляемые в органическую фазу также являются поверхностно-активными веществами и могут достраивать межфазную пленку, увеличивая при этом размер образующегося агрегата. Пример такой частицы, образованной омыленной нафтеновой кислотой и октанолом-2 приведен на рисунке 11 [120,124].

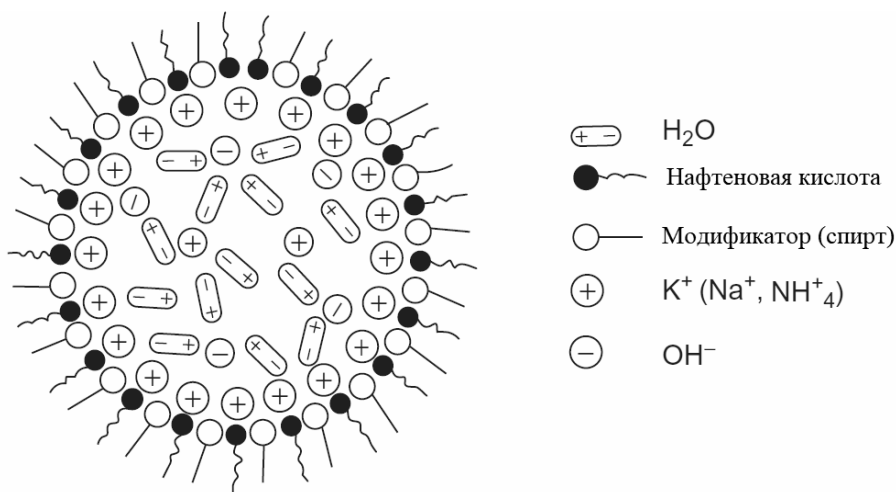


Рисунок 11 - Модель водяной капли в микроэмульсии омыленной нафтеновой кислоты

Таким образом, для того чтобы образовалась микроэмульсия в органической фазе должны присутствовать 4 компонента: вода, органический растворитель (гексан, керосин, о-ксилол, толуол и т.д.), ионное поверхностно-активное

вещество (омыленная нафтенная кислота) и модификатор (спирт с длинной углеводородной цепью). Если в качестве модификатора использовать спирт с коротким углеводородным радикалом, то образование эмульсии происходит не всегда.

При экстракции РЗМ нафтенной кислотой микроэмульсия разрушается, при этом количество извлеченного металла пропорционально количеству разрушенной микроэмульсии. Если концентрация РЗМ в органической фазе будет меньше чем концентрация насыщения экстрагента, то избыток омыленной кислоты будет существовать в виде микроэмульсии.

После экстракции нафтенат-ионы в органической фазе перестраиваются, образуя хелатное соединение с РЗМ. Это является причиной разрушения микроэмульсии. Структура хелатного соединения доказана рядом исследований [61,120,124] и представлена на рисунке 12.

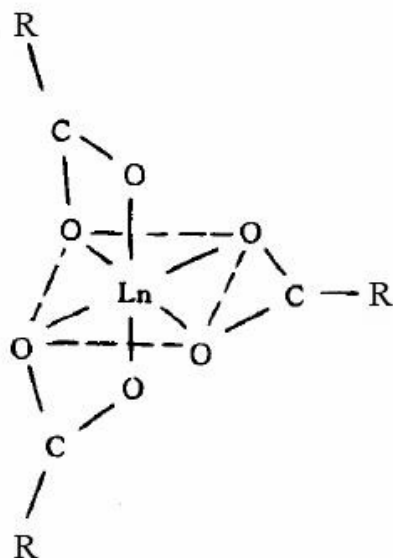


Рисунок 12 - Структура хелатного комплекса РЗМ

1.9 Факторы, влияющие на экстракцию РЗМ

На коэффициенты распределения и разделения может влиять множество факторов, рассмотрим некоторые из них подробнее:

1.9.1 Кислотность водного раствора (pH)

Извлечение ионов металлов нафтенной кислотой зависит от кислотности водного раствора и способности извлекаемых металлов к гидролизу, по этой

причине для успешного разделения РЗМ экстракцией необходимо контролировать pH водной фазы.

На рисунке 13 приведены зависимости коэффициента извлечения некоторых ионов металлов от равновесного pH водного раствора. Кривые извлечения редкоземельных элементов находятся между кривыми Cd^{2+} и Ni^{2+} .

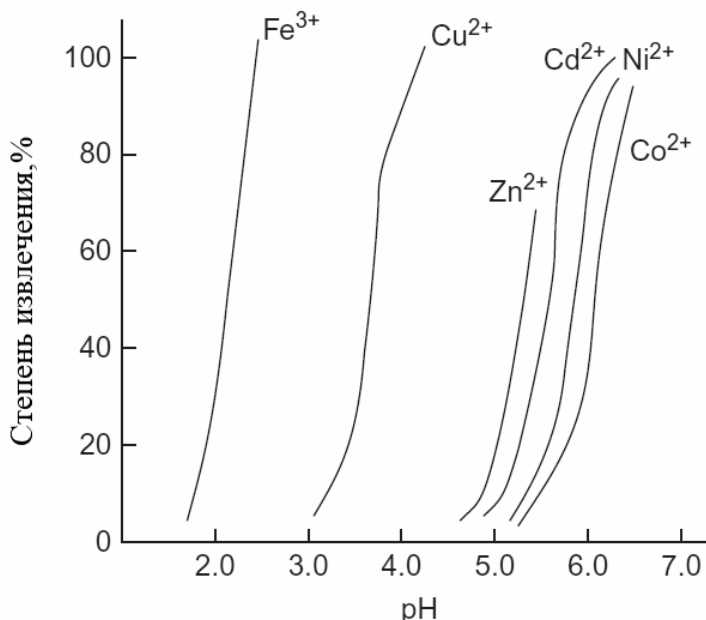
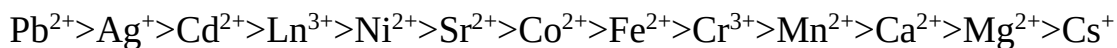
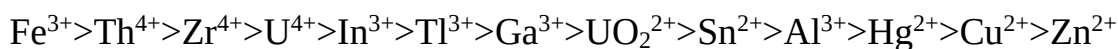


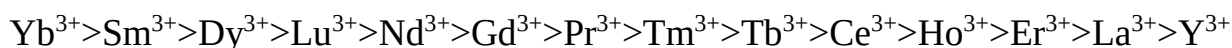
Рисунок 13 - Зависимость степени извлечения металла в органическую фазу от равновесного pH водной фазы

Как правило, самый высокий коэффициент извлечения ионов металлов получается при pH, близком к точке их гидролиза. Ниже приведен порядок извлечения различных ионов металлов нафтенной кислотой [103]:



Порядок экстрагируемости металлов может меняться в зависимости от кислотности водной фазы и концентрации металла в растворе.

При экстракции из слабокислой хлоридной среды (pH=4.6), для смеси состоящей из 20 % нафтенной кислоты, 18 % спирта ROH и растворителя 62%, при соотношении водной и органической фаз 1:1, при концентрации металла 0.84 моль/л ряд экстрагируемости РЗМ примет вид:



Последним редкоземельным элементом в порядке извлечения является иттрий.

1.9.2 Влияние аниона в водной фазе на экстракцию

Константы устойчивости экстракционного комплекса РЗМ с нафтенной кислотой невелики. Из-за этого комплексообразование в водной фазе с другими анионами в растворе конкурирует с нафтенной кислотой и влияет на процессы извлечения и разделения различных катионов. Природа катиона и аниона сильно влияет на устойчивость образующихся комплексов. Различия в устойчивости комплексов в ряду РЗМ с одним и тем же анионом могут быть использованы для их эффективного разделения [11,24]. Наиболее часто экстракцию проводят из сульфатных, нитратных и хлоридных сред, вследствие применения соответствующей кислоты при выщелачивании [3,6]. В данном ряду наиболее прочные комплексы образуются с сульфат-анионом, а наименее прочные с хлорид-анионом [118]. В ряду слабых комплексообразователей, таких как нитрат и хлорид, различия в устойчивости комплексов проявляются сильнее, что делает эти среды более подходящими для успешного разделения РЗМ. Также необходимо отметить, что общая степень извлечения металла в органическую фазу падает с ростом концентрации аниона в растворе [24,26].

Таким образом, изменение концентрации фоновой соли оказывает значительное влияние на основные показатели экстракции.

1.9.3 Стерический эффект

Фундаментальное исследование по экстракции иттрия и лантаноидов из нитратных растворов с помощью карбоновых кислот в ксилоле провели авторы в работе [100–102]. Одно из центральных мест в исследовании отведено стерическому эффекту и его влиянию на процессы экстракции.

Стерические параметры измеряются путем сравнения скорости этерификации карбоновой кислоты со скоростью этерификации уксусной кислоты. Расчет проводят с использованием следующего уравнения (18):

$$E'_s = \log\left(\frac{k}{k_0}\right), \quad (18)$$

где k - константа скорости этерификации карбоновой кислоты, а k_0 - скорость этерификации уксусной кислоты, в связи с этим стерический параметр для метильной группы определяется как ноль. Степень разветвления на α -углероде является наиболее важным фактором при определении величины стерического параметра. Для нафтеновой кислоты за основу для параметра k была принята более медленная скорость этерификации, согласно рисунку 14.

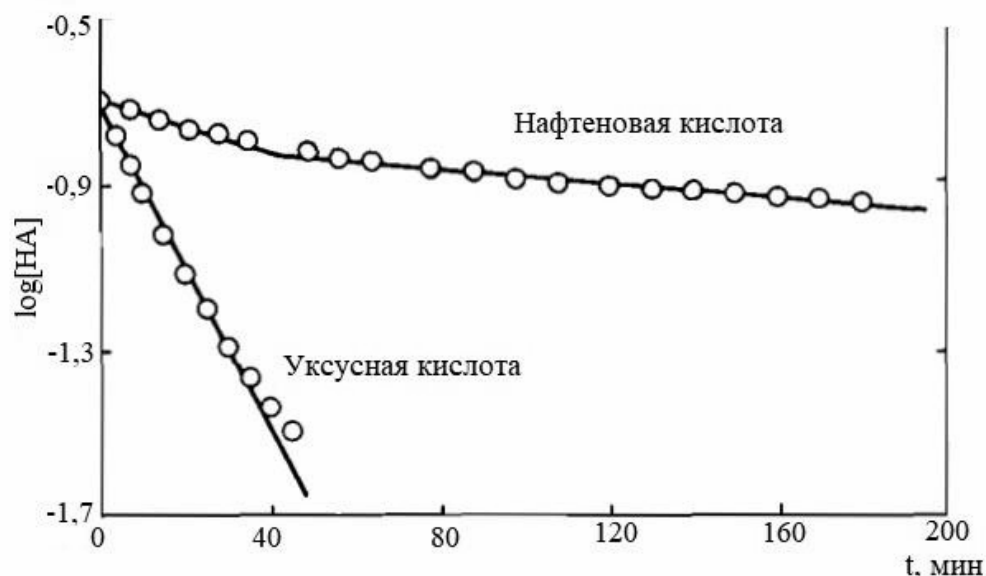
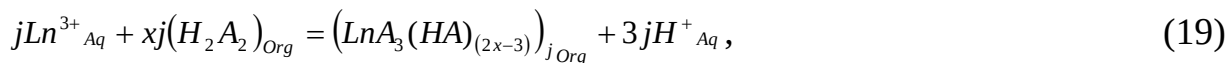


Рисунок 14 - Скорости этерификации нафтеновой и уксусной кислот

Стерический параметр E'_s замещающей алкильной группы, представляющий стерический объем молекулы карбоновой кислоты, показывает определенную связь с экстрагируемостью лантаноидов, определяемой их атомными номерами. Реакция экстракции трехвалентного лантаноида Ln^{3+} с димером карбоновой кислоты [100]:



где j - степень олигомеризации экстрагированного комплекса, а x - количество карбоксильных лигандов на один экстрагированный ион металла.

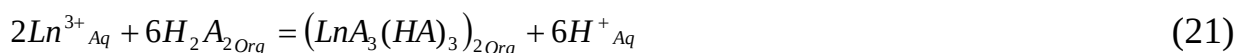
Экстракция трехвалентных редкоземельных элементов стерически затрудненными карбоновыми кислотами, $E'_s > 2$, такими как 2-этилгексановая, 1-метилциклогексанкарбоновая, 2,2,3-триметилбутановая, версатиковая 10 и 2-бутил-2-этилгексановая, может быть представлен реакцией (20)



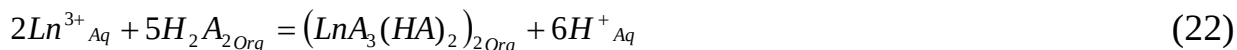
Значения pH , при которых происходит 50% экстракция, $pH_{1/2}$, уменьшаются от лантана до лютеция в том же порядке, что и уменьшение ионных радиусов с увеличением атомного номера. Иттрий ведет себя больше как средние лантаноиды, такие как гадолиний или тербий [100,101].

В случае карбоновых кислот с прямой цепью и менее стерически затрудненных, $-E'_s < 1$, таких как н-гексановая, н-октановая, 3-циклогексилпропановая, изононановая и циклогексанкарбоновая кислоты, значения $pH_{1/2}$ постепенно уменьшаются при движении от лантана к середине ряда, после чего постепенно увеличиваются к лютецию. Поведение иттрия в этом случае больше похоже на легкие лантаноиды, такие как церий и празеодим.

Экстракция легких и средних редкоземельных элементов карбоновой кислотой с прямой цепью и менее стерически затрудненной, $-E'_s < 1$, может быть представлена реакцией (21)



Для тяжелых лантаноидов может быть представлена уравнением (22):



1.10 Экстракция примесных металлов нафтеновой кислотой

Нафтеновая кислота, как и другие карбоновые кислоты, помимо редкоземельных элементов способна извлекать и другие металлы. Извлечение металлов зависит от величины констант устойчивости комплексов $(RCOO^-)_nMe^{n+}$, экстрагируемых нафтеновой кислотой. Величина константы устойчивости K_n связана с валентным числом и радиусами ионов извлекаемых металлов. Ионы металлов с высоким валентным числом извлекаются легче, чем ионы металлов с низким валентным числом. В ряду ионов с одинаковым зарядом более устойчивые комплексы образуют ионы с меньшим радиусом и, следовательно, они лучше извлекаются.

Концентраты РЗМ обычно содержат Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Si^{4+} и др. примеси. Эти примеси влияют на качество продуктов; некоторые из них могут способствовать образованию эмульсии органической фазы, что создает проблемы

при экстракции и разделении РЗМ. Поэтому необходимо знать поведение этих примесных ионов в процессах жидкостной экстракции [13].

Экстракция кальция

Кальций извлекается хуже чем РЗМ, так как в ряду экстрагируемости металлов нафтенной кислотой он стоит намного раньше. Это обусловлено тем, что катион кальция двухзарядный. Значение $pH_{1/2}$ составляет 6,2 и 4,15 для Ca^{2+} и Y^{3+} для их извлечения из хлоридных сред. Такое большое различие позволяет легко отделить Ca^{2+} от Ln^{3+} [16]. В работе [103] описано исследование по удалению примесных ионов, таких как Ca^{2+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} , из солянокислого раствора редкоземельных элементов нафтенной кислотой; на рисунке 16 показано влияние равновесного pH в водной фазе на извлечение Y^{3+} и Ca^{2+} . На рисунке 15 видно, что при pH 5 нафтенная кислота извлекает только Y^{3+} .

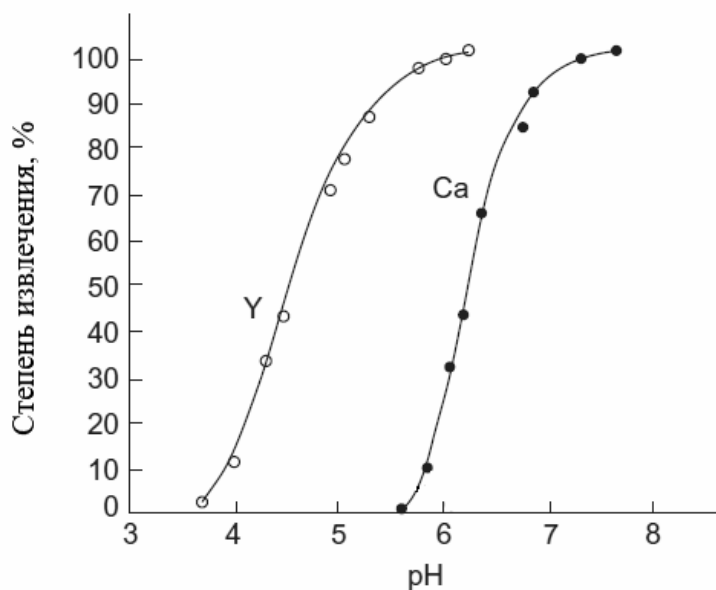


Рисунок 15 - Степень извлечения Y^{3+} и Ca^{2+} от равновесного pH водной фазы

Экстракция железа (Fe^{3+})

Fe^{3+} гораздо легче извлекается нафтенной кислотой, чем редкоземельные металлы [2,3,6,15]. $pH_{1/2}$ для Fe^{3+} равен 3,0. Результаты по экстракции Fe^{3+} нафтенной кислотой из солянокислого раствора редкоземельных элементов показывают, что при pH 3,8 почти весь Fe^{3+} переходит в органическую фазу, в то время как редкоземельные элементы составляют только 8%.

На рисунке 16 показано как изменяется степень извлечения Fe^{3+} и РЗМ от равновесного рН водной фазы [103].

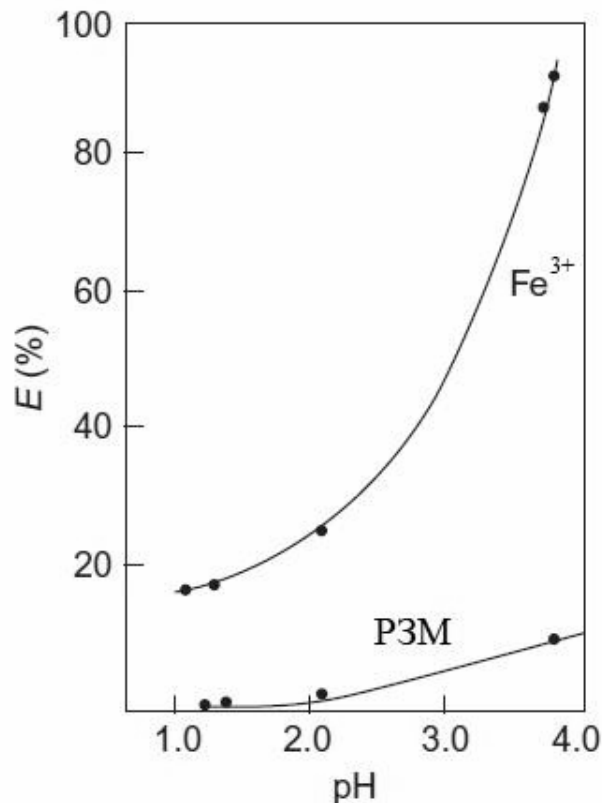


Рисунок 16 - Степень извлечения Fe^{3+} и РЗМ от равновесного рН водной фазы

Экстракция алюминия

Al^{3+} экстрагируется лучше редкоземельных элементов, причем большая часть Al^{3+} экстрагируется при $\text{pH} > 4.0$. Al^{3+} может образовывать гидроксид, и полимеризоваться в коллоидные частицы, которые способствуют образованию эмульсии в процессе экстракции. Такую устойчивую эмульсию трудно разрушить, регулируя равновесный рН водной фазы. Поэтому необходимо удалять эти примесные ионы перед экстракцией [3,103].

1.11 Выводы по главе 1

1. В современном мире РЗМ занимают незаменимое место в промышленности, области их потребления постоянно расширяются, также растет и доля их использования в уже существующих сферах. Рост потребления ведет к тому, что постепенно значительная часть РЗМ попадает на рынок вторичного сырья, откуда их необходимо повторно извлекать и снова вовлекать в производственный цикл. Извлечение РЗМ из объектов с истекшим сроком службы

является одной из важнейших задач современной промышленности с экологической, экономической и рациональной точек зрения. Поэтому необходимо разрабатывать новые методы, позволяющие увеличивать степень извлечения металлов, как из традиционных, так и из вторичных источников.

2. Растворы выщелачивания обладают сложным многокомпонентным составом. Знание природы анионов присутствующих в растворе и понимания их влияния на процессы комплексообразования с катионом РЗМ являются критически необходимыми для улучшения показателей экстракции. При анализе литературных источников было выявлено практически полное отсутствие данных по бромидным комплексам РЗМ.

3. Неорганические лиганды способны образовывать с катионом РЗМ внешнесферные и внутрисферные комплексы, последние, как правило, являются гораздо более устойчивыми. Различия в тенденциях к комплексообразованию внутри ряда иттрия и лантаноидов могут быть использованы для успешного разделения металлов сначала на группы, а затем на индивидуальные металлы.

4. Карбоновые кислоты являются широко используемым катионообменным экстрагентом для извлечения металлов методами жидкостной экстракции.

5. Коэффициенты распределения и степень извлечения иттрия и лантаноидов в процессах жидкостной экстракции карбоновыми кислотами зависит следующих факторов: pH водной фазы, степени диссоциации кислоты, степени димеризации кислоты, показателя кислотности, растворимости металлорганического комплекса в органической фазе, стерической затрудненности кислоты экстрагента и процессов комплексообразования РЗМ в водной фазе.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОСНОВЫ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1 Потенциометрия

Эксперимент заключался в проведение серии измерений ЭДС в электролитической ячейке в присутствии разных соотношений металла и бромида.

Для корректного измерения потенциала, эксперимент проводили в присутствии значительного количества фоновой соли для поддержания постоянного значения ионной силы. В качестве данной соли рекомендуется брать перхлораты щелочных металлов (натрия или лития) или перхлорат аммония. Хорошо известно, что перхлораты не являются комплексообразующими лигандами для редкоземельных элементов, это подробно описано в работах [28,47,55], поэтому их присутствие в растворе не мешает измерению. В данном эксперименте использовали раствор перхлората натрия NaClO_4 концентрацией 1 моль/л, приготовленный из соответственной соли марки «х.ч.». Растворы бромида были приготовлены из соли NaBr марки «х.ч.». Необходимо также отметить о невозможности использования солей калия в данном эксперименте, по причине образования малорастворимого соединения с перхлоратом. Растворы металлов были получены путем растворения перхлоратов РЗМ марки «х.ч.» и подкислены водным раствором хлорной кислоты.

Измерение ЭДС проводили с помощью ионоселективного кристаллического электрода марки ЭЛИС-131Br, с диапазоном измерения pBr от 1,0 до 5,0. В качестве электрода сравнения использовали обычный хлорсеребряный электрод марки ЭСр-10103/3,5. Для предотвращения мешающего влияния ионов хлора измерение разности потенциалов между электродами проводилось через электролитический мостик, выполненный в виде стеклянной трубки с полупроницаемыми мембранами. Мостик заполнялся раствором перхлората натрия с концентрацией 1 моль/л. Электрод сравнения был опущен в насыщенный раствор NaCl для поддержания его потенциала постоянным во времени, а также для сведения к минимуму диффузии электролита из мостика.

Для измерения ЭДС делалась серия растворов, в которой в определенной пропорции смешивались растворы перхлората РЗМ с раствором NaBr.

Потенциал ячейки достигал устойчивого значения после 10-15 минут в образце раствора. Равновесные значения ЭДС ячейки снимались через полчаса после того, как значение установилось.

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 17.

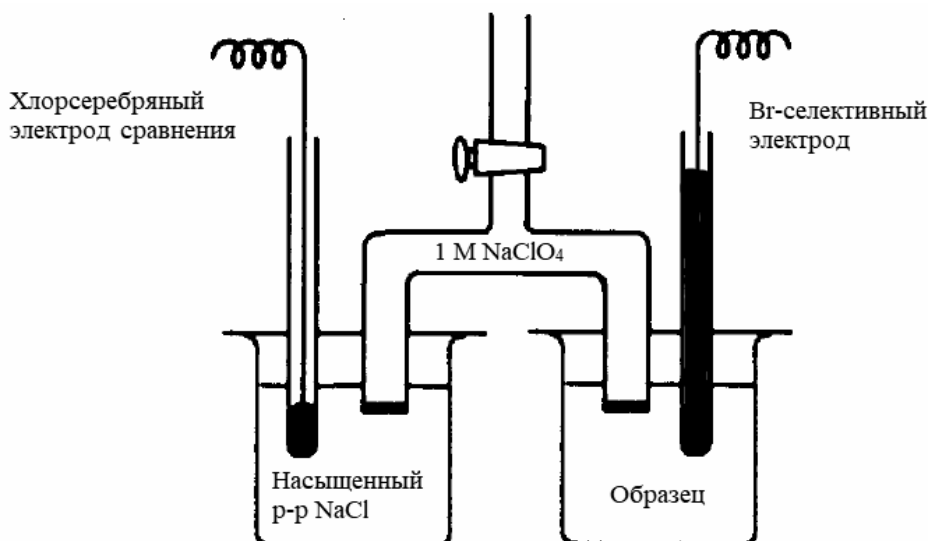


Рисунок 17 - Схема установки для измерения изменения ЭДС при разных концентрациях бромид-аниона

Определение количества металла перешедшего в комплекс производили по методу градуировочного графика. Для построения графика использовали серию растворов, приготовленных путем последовательного разбавления 1 М раствора NaBr, согласно инструкции к бромид-селективному электроду. На рисунке 18 приведена калибровка по зависимости ЭДС от концентрации брома в растворе.

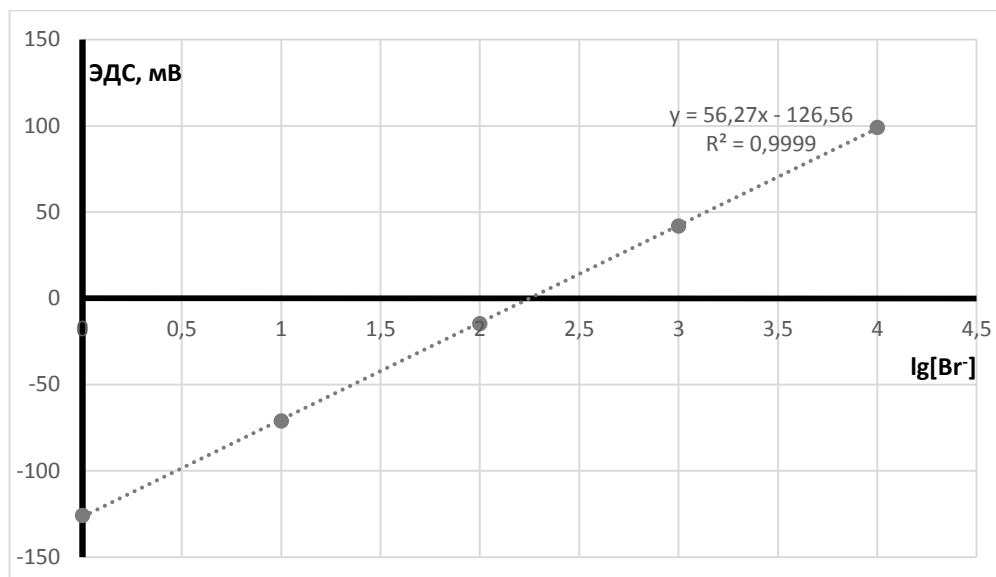


Рисунок 18 - Калибровочная зависимость ЭДС от концентрации брома

2.2 Экстракция

Для приготовления модельных растворов РЗМ с концентрацией 0,01 моль/л использовались нитраты РЗМ марки «х.ч.» и азотная кислота марки «о.с.ч» концентрацией 70%, приготовленная по ГОСТ 11125-84.

Экстракцию проводили при помощи нафтенной кислоты марки «х.ч.» плотностью 0,92 г/см³, средняя константа диссоциации $pK_d=3,9$. Концентрация кислоты 0,5 моль/л достигалась путем разбавления экстрагента в о-ксилоле марки «х.ч.» с массовым содержанием не менее 99,7 %.

Оптимальные условия проведения эксперимента по экстракции катионов РЗМ из водных растворов олеиновой и нафтенной кислотами были определены ранее экспериментально [12,25]. Было установлено, что при pH в диапазоне от 5 до 5,5 наблюдается максимальное извлечение металла в органическую фазу [12,25].

Эксперимент проводился путем смешения двух фаз, водной и органической в соотношении 10 к 1. Экстракция осуществлялась на автоматической установке по перемешиванию Parallel Auto-MATE Reactor System производства компании HEL. с поддержанием постоянной температуры в течение эксперимента. Скорость перемешивания была установлена на уровне 400 об/мин, температура внутри реактора поддерживалась на уровне 25 °С. Время контакта фаз составило 30 мин. Продолжительность перемешивания была выбрана основываясь на предыдущих

опытах [12,25,26] в которых было установлено, что процесс экстракции происходит в течение первых нескольких минут. В некоторых экспериментах pH на протяжении времени перемешивания поддерживался постоянным на нужном значении, за счет добавления в раствор щелочи либо кислоты, в этом случае контроль pH проводили при помощи комбинированного электрода.

Разделение органической и водной фаз после экстракции проводился путем центрифугирования в течение 10 минут на центрифуге марки KOENLER, с последующим отбором органической фазы.

Концентрация РЗМ в водной фазе определялась при помощи фотометрического и рентгенофлуоресцентного анализа. Концентрацию исходных растворов определяли теми же методами, а также титрованием с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

2.3 Методики анализа водной фазы

2.3.1 Фотометрия

В качестве реагентов для фотометрии использовали арсеназо III или 2,7-бис-((2-арсонофенил)азо)-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислота, брутто-формула $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ марки ч.д.а., аскорбиновую кислоту марки ч.д.а., соляную кислоту х.ч. ГОСТ 3118-77, водный раствора аммиака (чда) ГОСТ 3760-79 и 2,4-динитрофенол марки ч.д.а., брутто-формула $C_6H_4N_2O_5$.

Фотометрический метод определения концентрации включает в себя: отбор аликвоты в колбу на 50 мл, последовательное добавление в раствор 1мл 1%-го раствора аскорбиновой кислоты, 2-3 капель альфа-динитрофенола, затем NH_4OH разбавленного 1 к 10 до появления желтой окраски, затем HCl 1 к 10 до обесцвечивания, 20 мл ацетатного буфера (pH=3,0) и 2 мл 0,1%-го раствора арсеназо III. После чего раствор приобретает характерную окраску и может быть доведен водой до риски. Измерение проводят на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 655 нм и сравнивают полученное значение с калибровочным графиком.

Построение калибровочной зависимости происходит аналогично описанному выше методу анализа, с использованием серии растворов с известной

концентрацией. Рабочие растворы для анализа, готовят из стандартного раствора с концентрацией по РЗМ – 1 г/л.

Пример калибровочной зависимости для Ce^{3+} приведен на рисунке 19.

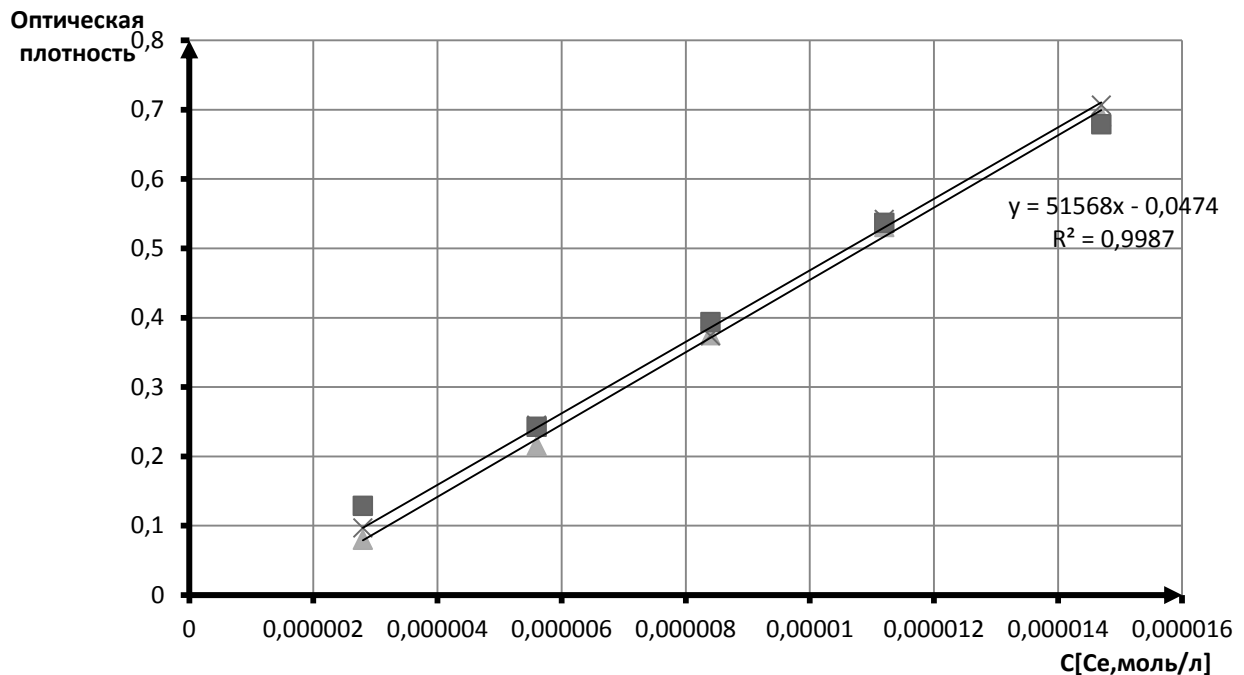


Рисунок 19 - Калибровочная зависимость оптической плотности от концентрации для Ce^{3+}

2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Анализ методом РФА основан на поведении атомов при их взаимодействии с излучением. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). Испускаемое излучение имеет более низкую энергию, чем первичное падающее рентгеновское излучение, и называется флуоресцентным излучением. Поскольку энергия испускаемого фотона является характеристикой перехода между конкретными электронными орбиталями в конкретном элементе, результирующее флуоресцентное рентгеновское излучение может использоваться для определения содержания элементов, присутствующих в образце.

Измерение концентрации в образце раствора, проводилось с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3.

2.3.3 Комплексометрическое титрование

Для комплексометрического титрования использовали следующие реактивы: аскорбиновую кислоту марки «ч.д.а.», ацетатно-аммиачный буфер (pH=5,5), 0,1 % водный раствор ксиленолового оранжевого, раствор Трилона Б с концентрацией 0,05 моль/л.

Для проведения анализа исходной пробы, отбирали 10 мл раствора нитрата металла в мерную колбу на 100 мл и доводили до риски дистиллированной водой. Затем отбирали аликвоту 5 мл, добавляли 3 капли 0,1 % раствора аскорбиновой кислоты для маскирования ионов железа, 20 мл ацетатно-аммиачного буфера (pH = 5,5), 5-7 капель ксиленолового оранжевого 0,1%, дистиллированную воду и титровали 0,05 моль/л раствором Трилона Б до перехода окраски из фиолетовой в ярко-желтую.

Содержание РЗМ в органической фазе определяли по уравнению (23) по разности исходной и конечной концентрации, с учетом разности объема фаз.

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha} \quad (23)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/л; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/л; $\alpha=0,1$ – отношение объемов органической V_{org} и в водной V_{aq}

2.3 Моделирование равновесного состава

Расчет распределения по равновесным формам в растворах сложного водно-солевого состава производился путем решения системы уравнений (24-39), включающей выражения для ступенчатых констант устойчивости и уравнения материального баланса.

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{Br}_{\text{aq}}^{-} = \text{LnBr}_{\text{aq}}^{2+}; K_1 = \frac{[\text{LnBr}_{\text{aq}}^{2+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{Br}_{\text{aq}}^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(1)}. \quad (24)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{Cl}_{\text{aq}}^{-} = \text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+}; K_2 = \frac{[\text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(2)}. \quad (25)$$

$$\text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Cl}_{\text{aq}}^{-} = \text{LnCl}_{2\text{aq}}^{+}; K_3 = \frac{[\text{LnCl}_{2\text{aq}}^{+}]}{[\text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+}][\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(3)}. \quad (26)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{SO}_{4\text{aq}}^{2-} = \text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+}; K_4 = \frac{[\text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{SO}_{4\text{aq}}^{2-}]} \Pi_{\gamma}^{(4)}. \quad (27)$$

$$\text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+} + \text{SO}_{4\text{aq}}^{2-} = \text{Ln}(\text{SO}_4)_{2\text{aq}}^{-}; K_5 = \frac{[\text{Ln}(\text{SO}_4)_{2\text{aq}}^{-}]}{[\text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+}][\text{SO}_{4\text{aq}}^{2-}]} \Pi_{\gamma}^{(5)}. \quad (28)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{CO}_{3\text{aq}}^{2-} = \text{LnCO}_{3\text{aq}}^{+}; K_6 = \frac{[\text{LnCO}_{3\text{aq}}^{+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{CO}_{3\text{aq}}^{2-}]} \Pi_{\gamma}^{(6)}. \quad (29)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{HCO}_{3\text{aq}}^{-} = \text{LnHCO}_{3\text{aq}}^{2+}; K_7 = \frac{[\text{LnHCO}_{3\text{aq}}^{2+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{HCO}_{3\text{aq}}^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(7)}. \quad (30)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{NO}_{3\text{aq}}^{-} = \text{LnNO}_{3\text{aq}}^{2+}; K_8 = \frac{[\text{LnNO}_{3\text{aq}}^{2+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}][\text{NO}_{3\text{aq}}^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(8)}. \quad (31)$$

$$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{LnOH}_{\text{aq}}^{2+} + \text{H}_{\text{aq}}^{+}; K_9 = \frac{[\text{LnOH}_{\text{aq}}^{2+}][\text{H}_{\text{aq}}^{+}]}{[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}]} \Pi_{\gamma}^{(9)}. \quad (32)$$

$$\text{HCO}_3^{-} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^{+}; K_{13} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^{+}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} \Pi_{\gamma}^{(10)} \quad (33)$$

$$[\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}]_t = [\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}] + [\text{LnBr}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{LnCl}_{2\text{aq}}^{+}] + [\text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+}] + [\text{Ln}(\text{SO}_4)_{2\text{aq}}^{-}] + [\text{LnCO}_{3\text{aq}}^{+}] + [\text{LnHCO}_{3\text{aq}}^{2+}] + [\text{LnNO}_{3\text{aq}}^{2+}] + [\text{LnOH}_{\text{aq}}^{2+}] \quad (34)$$

$$[\text{Br}_{\text{aq}}^{-}]_t = [\text{Br}_{\text{aq}}^{-}] + [\text{LnBr}_{\text{aq}}^{2+}]$$

$$(35) [\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}]_t = [\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}] + [\text{LnCl}_{\text{aq}}^{2+}] + 2 \cdot [\text{LnCl}_{2\text{aq}}^{+}]$$

$$(36) [\text{SO}_{4\text{aq}}^{2-}]_t = [\text{SO}_{4\text{aq}}^{2-}] + [\text{LnSO}_{4\text{aq}}^{+}] + 2 \cdot [\text{Ln}(\text{SO}_4)_{2\text{aq}}^{-}]$$

$$(37) [\text{NO}_{3\text{aq}}^{-}]_t = [\text{NO}_{3\text{aq}}^{-}] + [\text{LnNO}_{3\text{aq}}^{2+}] \quad (38)$$

$$[\text{CO}_{3\text{aq}}^{2-}]_t = [\text{CO}_{3\text{aq}}^{2-}] + [\text{LnCO}_{3\text{aq}}^{+}] + [\text{LnHCO}_{3\text{aq}}^{2+}] + [\text{HCO}_{3\text{aq}}^{-}] \quad (39),$$

где [] – обозначают равновесную концентрацию.

[]_t – суммарная концентрация формы.

$\Pi\gamma$ – произведения коэффициентов активности соответствующих ионов.

Система уравнений решалась методом последовательных приближений с уточнением значения ионной силы на каждой итерации и пересчетом коэффициентов активности с учетом полученного значения для ионной силы.

Ионная сила рассчитывалась по уравнению (40):

$$I = 0,5 \cdot (9 \cdot [Ln_{aq}^{3+}] + [Br_{aq}^{-}] + 4 \cdot [LnBr_{aq}^{2+}] + [Cl_{aq}^{-}] + 4 \cdot [LnCl_{aq}^{2+}] + [LnCl_{2aq}^{+}] + [NO_{3aq}^{-}] + 4 \cdot [LnNO_{3aq}^{2+}] + 4 \cdot [CO_{3aq}^{2-}] + [LnCO_{3aq}^{+}] + 4 \cdot [LnHCO_{3aq}^{2+}] + [HCO_{3aq}^{-}] + 4 \cdot [SO_{4aq}^{2-}] + [LnSO_{4aq}^{+}] + [Ln(SO_4)_{2aq}^{-}] + 4 \cdot [LnOH_{aq}^{2+}] + [Na_{aq}^{+}]_t) \quad (40),$$

где $[Na_{aq}^{+}]_t$ – общая концентрация катионов Na , рассчитанная исходя из предположения, что для получения соответствующего анионного состава использовались натриевые соли.

Для расчета коэффициентов активности при ионной силе до 0,5 моль/л использовалось уравнение Дэвиса (41).

$$\lg \gamma_i = -0,51z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right) \quad (41)$$

где z_i – заряд i -го иона.

Для расчета коэффициентов активности при ионной силе больше чем 0,5 моль/л использовали уравнение Мейснера (42):

$$\lg \gamma_i = \frac{0,392|z_+z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + C \cdot \sqrt{I}} + |z_+z_-| \cdot \lg[1 + B(1 + 0,1)^q - B], \quad (42)$$

где B и C определяются через выражения (43) и (44), соответственно:

$$B = 0,75 - 0,065q \quad (43)$$

$$C = 1 + 0,055q \cdot \exp(-0,023 \cdot I^3) \quad (44)$$

где q – индивидуальный параметр для каждого электролита

По полученным значениям концентраций рассчитывалось процентное распределение равновесных форм металла в растворе по уравнениям (45-54):

$$X(Ln_{aq}^{3+}) = \frac{[Ln_{aq}^{3+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (45)$$

$$X(LnBr_{aq}^{2+}) = \frac{[LnBr_{aq}^{2+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (46)$$

$$X(LnCl_{aq}^{2+}) = \frac{[LnCl_{aq}^{2+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (47)$$

$$X(LnCl_{2aq}^{+}) = \frac{[LnCl_{2aq}^{+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (48)$$

$$X(LnSO_{4aq}^{+}) = \frac{[LnSO_{4aq}^{+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (49)$$

$$X(Ln(SO_4)_{2aq}^{-}) = \frac{[Ln(SO_4)_{2aq}^{-}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (50)$$

$$X(LnCO_{3aq}^{+}) = \frac{[LnCO_{3aq}^{+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (51)$$

$$X(LnHCO_{3aq}^{2+}) = \frac{[LnHCO_{3aq}^{2+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (52)$$

$$X(LnNO_{3aq}^{2+}) = \frac{[LnNO_{3aq}^{2+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (53)$$

$$X(LnOH_{aq}^{2+}) = \frac{[LnOH_{aq}^{2+}]}{[Ln_{aq}^{3+}]_t} \cdot 100\% \quad (54)$$

Вычисления производились с помощью программы MathCAD 14.

2.4. Выводы по главе 2

1. Для определения термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов был выбран метод прямой потенциометрии с использованием бромид-селективного электрода, отличающийся точностью и относительной простотой исполнения. При этом при измерениях в качестве фонового электролита использовался перхлорат натрия, не образующий с катионами РЗМ комплексов.

2. Были выбраны условия проведения экстракции РЗМ олеиновой и нафтенной кислотой, обеспечивающие наилучшие показатели извлечения и разделения.

3. Для определения концентрации РЗМ в водных растворах использовались методы рентгенофлуоресцентного и фотометрического анализа, а также

комплексометрическое титрование с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

4. Для расчета равновесных составов водных фаз при экстракции была предложена термодинамическая модель, основанная на расчетах по методу простых итераций. Предложенная модель позволяет производить расчет равновесного состава водных растворов в широком интервале концентраций РЗМ и различных анионов, присутствующих в системе, что может использоваться для объяснения поведения РЗМ в различных экстракционных системах.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1 Потенциометрическое определение

Образование бромидных комплексов $LnBr^{2+}$ происходит по реакции (55):



Выражение для концентрационной константы устойчивости данной реакции может быть представлено следующим образом (56):

$$K = \frac{[LnBr^{2+}]}{[Ln^{3+}][Br^{-}]} \quad (56)$$

где $[]$ обозначают равновесные концентрации ионов в растворе.

Термодинамическая константа устойчивости определяется через активности ионов и комплекса в растворе и может быть связана с концентрационной константой устойчивости выражением (57):

$$K_T = \frac{a(LnBr^{2+})}{a(Ln^{3+}) \cdot a(Br^{-})} = \frac{[LnBr^{2+}] \cdot \gamma_{LnBr^{2+}}}{[Ln^{3+}] \cdot \gamma_{Ln^{3+}} [Br^{-}] \cdot \gamma_{Br^{-}}} = \frac{[LnBr^{2+}]}{[Ln^{3+}][Br^{-}]} \cdot \Pi_{\gamma_i} = K \cdot \Pi_{\gamma_i} \quad (57)$$

где $a(i)$ и γ_i - активности и коэффициенты активности соответствующих ионов.

Для определения термодинамических констант устойчивости, как видно из выражения (57), необходимо знать равновесные концентрации ионов и комплекса в растворе и коэффициенты активности ионов, которые определяются ионной силой раствора и природой ионов.

Определение термодинамических констант устойчивости комплексов $CeBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$ производилось методом потенциометрического титрования: концентрация катионов металла была постоянной, а количество бромида в растворе изменялось на фиксированную величину в каждой следующей точке. Измерения проводились при постоянном уровне ионной силы в среде перхлората натрия.

При построении калибровочной зависимости было получено уравнение линейной регрессии вида (58):

$$E = 56,27x - 126,56, \quad (58)$$

где E – значение ЭДС ячейки, мВ.

x - обратный десятичный логарифм концентрации бромид-аниона в системе – $\lg[\text{Br}^-]$.

С помощью уравнения (58) по полученным значениям ЭДС были рассчитаны равновесные концентрации бромид-аниона в измеряемых растворах. Значения ЭДС приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Измеренные значения ЭДС в ходе экспериментов

№ измерения	Nd ³⁺		Sm ³⁺		Ce ³⁺	
	ЭДС, мВ					
	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 1	Эксперимент 2
1	-69,1	-86,6	-68,9	-86,5	-68,6	-86,7
2	-78,9	-91,9	-79,2	-92,2	-78,6	-92,1
3	-86,4	-96,3	-86,7	-96,3	-85,7	-96,3
4	-91,4	-100,3	-91,9	-100,2	-91,3	-100
5	-96,2	-103,6	-95,6	-103,2	-95,4	-103,1

На основании равновесной концентрации определены значения для концентрации связанного в комплекс металла и равновесная концентрация свободного металла. Значения равновесных концентраций были рассчитаны из предположения, что образуется комплекс вида LnBr^{2+} . Значения приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Значения равновесных концентраций бромид-аниона, катионов металла и бромидного комплекса

№ Изм.	Nd^{3+}			Sm^{3+}			Ce^{3+}		
	Эксперимент 1			Эксперимент 1			Эксперимент 1		
	$[\text{Br}^-]$, моль/л	$[\text{NdBr}^{2+}]$, моль/л	$[\text{Nd}^{3+}]$, моль/л	$[\text{Br}^-]$, моль/л	$[\text{SmBr}^{2+}]$, моль/л	$[\text{Sm}^{3+}]$, моль/л	$[\text{Br}^-]$, моль/л	$[\text{CeBr}^{2+}]$, моль/л	$[\text{Ce}^{3+}]$, моль/л
1	0,0953	0,0038	0,0963	0,0945	0,0035	0,0965	0,0933	0,0047	0,0953
2	0,1422	0,0058	0,0942	0,1440	0,0060	0,0940	0,1405	0,0075	0,0925
3	0,1933	0,0087	0,0913	0,1957	0,0083	0,0917	0,1879	0,0111	0,0889
4	0,2372	0,0118	0,0882	0,2421	0,0109	0,0891	0,2363	0,0148	0,0853
5	0,2887	0,0153	0,0847	0,2817	0,0133	0,0867	0,2794	0,0186	0,0814

Продолжение таблицы 17

№ Изм.	Эксперимент 2			Эксперимент 2			Эксперимент 2		
	[Br ⁻], моль/л	[NdBr ²⁺], моль/л	[Nd ³⁺], моль/л	[Br ⁻], моль/л	[SmBr ²⁺], моль/л	[Sm ³⁺], моль/л	[Br ⁻], моль/л	[CeBr ²⁺], моль/л	[Ce ³⁺], моль/л
1	0,1949	0,0041	0,0459	0,1941	0,0039	0,0461	0,1957	0,0053	0,0447
2	0,2421	0,0059	0,0441	0,2451	0,0059	0,0441	0,2441	0,0069	0,0431
3	0,2899	0,0071	0,0429	0,2899	0,0071	0,0429	0,2899	0,0081	0,0419
4	0,3415	0,0096	0,0405	0,3401	0,0090	0,0411	0,3373	0,0107	0,0393
5	0,3908	0,0112	0,0388	0,3845	0,0105	0,0395	0,3829	0,0131	0,0369

Дальнейшие расчеты проводились с помощью функции образования Бьеррума. Понятие «функции образования» $\bar{n}$ по своему физическому смыслу является средним координационным числом и может изменяться от 0 до предельного максимального значения координационного числа [27].

Число лигандов, $\bar{n}$ для моноядерной системы выражается уравнением (59). В данном выражении, и в тех что следуют из него, заряд ядра не учитывается.

$$\bar{n} = \frac{[MeA] + 2[MeA_2] + 3[MeA_3] + \dots}{[Me] + [MeA] + [MeA_2] + [MeA_3] + \dots} = \frac{k_1[A] + 2k_2[A]^2 + 3k_3[A]^3 + \dots}{1 + k_1[A] + k_2[A]^2 + k_3[A]^3 + \dots} \quad (59)$$

где k_1, k_2, k_3 – ступенчатые константы образования

После преобразования получаем выражение (60):

$$\frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} = k_1[A] + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} k_2[A]^2 + \frac{3 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} k_3[A]^3 + \dots \quad (60)$$

С другой стороны, число лигандов определяется по формуле (61):

$$\bar{n} = \frac{[A]_t - [A]}{[Me]_t} \quad (61)$$

Поскольку из литературных данных известно, что галогенидные комплексы бромидов и хлоридов являются внешнесферными и значения их устойчивости по первой ступени являются относительно небольшими, то образование комплексов по второй и третьей ступени можно пренебречь [59,81,118]. В целях определения только k_1 , выражение (60) может быть сведено к (62):

$$\frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} = k_1[A] \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} \cdot \frac{1}{[A]} \quad (62)$$

Необходимо учитывать комплексообразование по другим ступеням в тех случаях, когда величина $1-\bar{n}$ заметно отличается от 0 и концентрация свободного лиганда $[A]$ мала.

Рассчитанные значения для стехиометрических констант устойчивости, а также значения для функции образования Бьеррума представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Рассчитанные значения для стехиометрических констант устойчивости и функций образования Бьеррума

№ Изм.	Nd ³⁺			Sm ³⁺			Ce ³⁺		
	Эксперимент 1			Эксперимент 1			Эксперимент 1		
	K	n	logK	K	n	logK	K	n	logK
1	0,409	0,038	-0,388	0,387	0,035	-0,412	0,526	0,047	-0,279
2	0,430	0,058	-0,367	0,444	0,060	-0,353	0,577	0,075	-0,239
3	0,491	0,087	-0,309	0,461	0,083	-0,336	0,667	0,111	-0,176
4	0,563	0,118	-0,250	0,504	0,109	-0,298	0,732	0,147	-0,135
5	0,625	0,153	-0,204	0,544	0,133	-0,264	0,817	0,186	-0,088
№ Изм.	Эксперимент 2			Эксперимент 2			Эксперимент 2		
	K	n	logK	K	n	logK	K	n	logK
	K	n	logK	K	n	logK	K	n	logK
1	0,456	0,082	-0,341	0,433	0,078	-0,363	0,604	0,106	-0,219
2	0,550	0,117	-0,260	0,544	0,118	-0,264	0,654	0,138	-0,184
3	0,572	0,142	-0,243	0,572	0,142	-0,243	0,668	0,162	-0,175
4	0,692	0,191	-0,160	0,641	0,179	-0,193	0,809	0,214	-0,092
5	0,738	0,224	-0,132	0,694	0,211	-0,159	0,927	0,262	-0,033

В ходе эксперимента ионная сила раствора поддерживалась постоянной за счет фоновой соли, в роли которой выступал 1 М раствор NaClO₄. Расчет ионной силы проводился по уравнению (63). Значения для ионной силы в ходе экспериментов приведены в таблице 19.

$$I = 0.5 \cdot (z_1^2 C(Ln^{3+}) + z_2^2 \cdot C(ClO_4^-) + z_2^2 \cdot C(Br^-) + z_2^2 \cdot C(Na^+)) \quad (63)$$

Таблица 19 - Значения для ионной силы в ходе экспериментов

Nd ³⁺		Sm ³⁺		Ce ³⁺	
Ионная сила I, моль/л					
Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 1	Эксперимент 2
1,50	1,25	1,50	1,25	1,50	1,25

При расчёте термодинамических констант устойчивости учитывались коэффициенты активности ионов, расчет которых выполнен с использованием метода Питцера. Уравнения Питцера являются модифицированными уравнениями

Дебая-Хюккеля и учитывают электрическое взаимодействие между ионами, а также позволяют рассчитать активность для ионных пар типа MX [95,97,98].

В общем виде уравнение Питцера (64) можно записать как:

$$\ln \gamma_{MX} = Z_M Z_X f^\gamma + m \left[\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu_M + \nu_X} \right] B_{MX} + m^2 \left[2 \frac{(\nu_M \nu_X)^{1.5}}{\nu_M + \nu_X} \right] C_{MX} \quad (64)$$

где f^γ предельный закон Дебая-Хюккеля, заданный в виде выражения (65):

$$f^\gamma = -0.392 \left(\left[\frac{I^{0.5}}{1 + 1.2 I^{0.5}} \right] + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 I^{0.5}) \right) \quad (65)$$

Для электролитов 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1 и 5-1 значения для B_{MX} и C_{MX} вычислены по следующим формулам (66), (67):

$$B_{MX} = 2\beta_{MX}^0 + \frac{\beta_{MX}^1}{2I} [1 - \exp(-2I^{0.5})(1 + 2I^{0.5} - 2I)] \quad (66)$$

$$C_{MX} = 1.5C_{MX}^\phi \quad (67)$$

где β_{MX}^0 , β_{MX}^1 и C_ϕ – индивидуальные параметры. Некоторые значения для данных констант были вычислены и табулированы Питцером и коллегами [67,95].

Согласно МакИннесу коэффициенты активности K^+ и Cl^- в KCl равны друг другу, то есть $\gamma_K = \gamma_{Cl} = \gamma_{\pm KCl}$ [79,80]. Таким образом, через соотношение МакИннеса (68) можно вычислить значения для коэффициентов активности γ_M для катионов через хлоридные соли.

$$\gamma_M = \frac{\gamma_{\pm}(MCl_{\nu_{Cl}})}{[\gamma_{\pm}(KCl)]^{\nu_{Cl}}} \quad (68)$$

А значение коэффициентов активности γ_X для анионов, таким образом, может быть посчитано через соли калия по формуле (69).

$$\gamma_X = \frac{\gamma_{\pm}(K_{\nu_K}Cl)^\nu}{[\gamma_{\pm}(KCl)]^{\nu_K}} \quad (69)$$

Используя ряд преобразований такого типа можно получать уравнения для получения коэффициентов активности в интересующей экспериментатора среде. Большая часть потенциометрических измерений проводится в среде перхлората натрия. Уравнение для коэффициентов активности в перхлорате натрия (67) будет выглядеть следующим образом:

$$\gamma_M = \frac{\gamma_{\pm}(MClO_4)^v}{[\gamma_{\pm}(NaClO_4)]^{v_{ClO_4}}} \quad (70)$$

Путем преобразований, уравнение (64) было переписано авторами [79,80] в уравнение (71) вида:

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f^\gamma + B_i^0 I + B_i^1 f^1 + C_i I^2 \quad (71)$$

где f^1 можно рассчитать по формуле (72)

$$f^1 = [1 - \exp(-2I^{0.5})(1 + 2I^{0.5} - 2I)] \quad (72)$$

Коэффициенты для уравнения (71) могут быть определены из параметров Питцера (β_0 , β_1 и C_ϕ) для солей Na^+ и ClO_4^- [95–98]. Для моно- и двухвалентных анионов значения определяются по выражениям (73-75):

$$B_X^0 = 4\beta_{NaX}^0 - B_{Na}^0 = \frac{8}{3}\beta_{Na2X}^0 - 2\beta_{Na}^0 \quad (73)$$

$$B_X^1 = \beta_{NaX}^1 - B_{Na}^1 = \frac{2}{3}\beta_{Na2X}^1 - 2\beta_{Na}^1 \quad (74)$$

$$C_X = 3C_{NaX}^\phi - C_{Na} = \frac{2^{\frac{3}{2}}}{3}C_{Na2X}^\phi - 2C_{Na} \quad (75)$$

и для трехвалентных катионов по формулам (76-78)

$$B_X^0 = 2\beta_{M(ClO_4)_3}^0 - 3B_{ClO_4}^0 \quad (76)$$

$$B_M^1 = 0.5\beta_{M(ClO_4)_3}^1 - 3B_{ClO_4}^1 \quad (77)$$

$$C_M = \frac{3^{0.5}}{4}C_{M(ClO_4)_3}^\phi - 3C_{ClO_4} \quad (78)$$

где $B_{Na}^0 = 0.2093$, $B_{Na}^1 = 0.1603$, $C_{Na} = 0.00507$, $B_{ClO_4}^0 = 0.0123$, $B_{ClO_4}^1 = 0.1152$, $C_{ClO_4} = -0.00861$

Расчет индивидуальных коэффициентов для отдельных ионов проводился через индивидуальные коэффициенты из соединений их содержащих, значения представлены в таблице 20.

Таблица 20 - Индивидуальные параметры Питцера

Вещество	B_0	B_1	C_ϕ
$Ce(ClO_4)_3$	0,755	6,5333	0,00627
$Nd(ClO_4)_3$	0,754	6,5333	0,00747
$Sm(ClO_4)_3$	0,764	6,5333	0,00539

Полученные в результате расчета индивидуальные параметры для катионов РЗМ и бромид аниона представлены в таблице 21.

Таблица 21 - Индивидуальные параметры для катионов РЗМ и бромид аниона

Ион	B_0	B_1	C
Ce^{3+}	1,4724	2,9211	0,02855
Nd^{3+}	1,4711	2,9211	0,02906
Sm^{3+}	1,4911	2,9211	0,02816
Br^-	0,0180	0,2376	-0,00159

По полученным индивидуальным параметрам были рассчитаны коэффициенты активности по уравнению (71) для отдельных катионов и анионов. В таблице 22 приведены значения коэффициентов активности для всех проведённых экспериментов.

Таблица 22 - Коэффициенты активности ионов

№ Изм.	Nd^{3+}							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	$\ln\gamma(Nd^{3+})$	$\gamma(Nd^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$	$\ln\gamma(Nd^{3+})$	$\gamma(Nd^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$
1	-1,986	0,137	-0,533	0,587	-2,112	0,121	-0,504	0,604
2	-1,987	0,137	-0,533	0,587	-2,113	0,121	-0,504	0,604
3	-1,985	0,137	-0,534	0,587	-2,113	0,121	-0,504	0,604
4	-1,986	0,137	-0,533	0,587	-2,111	0,121	-0,504	0,604
5	-1,984	0,138	-0,534	0,586	-2,111	0,121	-0,504	0,604
№ Изм.	Sm^{3+}							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	$\ln\gamma(Sm^{3+})$	$\gamma(Sm^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$	$\ln\gamma(Sm^{3+})$	$\gamma(Sm^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$
1	-1,959	0,141	-0,373	0,689	-2,089	0,124	-0,400	0,670
2	-1,958	0,141	-0,373	0,689	-2,088	0,124	-0,400	0,671
3	-1,956	0,141	-0,372	0,689	-2,090	0,124	-0,400	0,670
4	-1,956	0,141	-0,373	0,689	-2,089	0,124	-0,400	0,670
5	-1,961	0,141	-0,374	0,688	-2,091	0,124	-0,400	0,670
№ Изм.	Ce^{3+}							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	$\ln\gamma(Ce^{3+})$	$\gamma(Ce^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$	$\ln\gamma(Ce^{3+})$	$\gamma(Ce^{3+})$	$\ln\gamma(Br^-)$	$\gamma(Br^-)$
1	-1,959	0,141	-0,373	0,689	-2,088	0,124	-0,400	0,671
2	-1,959	0,141	-0,373	0,689	-2,088	0,124	-0,400	0,671
3	-1,958	0,141	-0,373	0,689	-2,089	0,124	-0,400	0,670
4	-1,957	0,141	-0,373	0,689	-2,089	0,124	-0,400	0,670
5	-1,959	0,141	-0,373	0,689	-2,090	0,124	-0,400	0,670

Образующийся в результате электростатического взаимодействия бромидный комплекс по Питцеру можно описать как ионную пару типа MX [95–98].

Расчет коэффициентов активности для такого типа соединений проводится по следующему алгоритму:

Коэффициент активности ионной пары можно рассчитать по формуле (79):

$$\gamma_{MX} = \frac{K_{MX}}{K_{MX}^*} \gamma_M \gamma_X, \quad (79)$$

где K_{MX} термодинамическая константа устойчивости

K_{MX}^* – стехиометрическая или концентрационная константа.

Прологарифмируем выражение (79) и получим выражение (80)

$$\ln \gamma_{MX} = \ln K_{MX} - \ln K_{MX}^* + \ln \gamma_M + \ln \gamma_X \quad (80)$$

Так как измерения проводились в среде NaClO_4 , то необходимо это учесть, кроме того, если ионная пара заряжена, ее концентрационная зависимость будет иметь вид (81):

$$\ln \gamma_{MX} = \ln \gamma_{ELECT} + 2m_{\text{ClO}_4} B_{MX} \quad (81)$$

где B_{MX} - параметр Питцера для ионных пар. Электролитический вклад можно рассчитать с помощью уравнения (82):

$$\ln \gamma_{ELECT} = 4f + 4m_{\text{Na}} m_{\text{ClO}_4} B'_{\text{NaClO}_4} + 2m_{\text{Na}} m_{\text{ClO}_4} C_{\text{NaClO}_4} \quad (82)$$

Подстановка в уравнение (80) при перестановке дает выражения (83) или (84):

$$y = \ln K_{MX}^* - \ln \gamma_M - \ln \gamma_X - \ln \gamma_{ELECT} \quad (83)$$

$$y = \ln K_{MX} + 2B_{MX} m_{\text{ClO}_4} \quad (84)$$

Параметры B'_{NaClO_4} и C_{NaClO_4} для (81) можно рассчитать по уравнениям (85), (86):

$$B'_{\text{NaClO}_4} = \frac{\beta_{\text{NaClO}_4}^1}{2I^2} \cdot \left[-1 + (1 + 2I^{0.5} + 2I) \cdot e^{-2I^{0.5}} \right] \quad (85)$$

$$C_{\text{NaClO}_4} = \frac{C_{\text{NaClO}_4}^\phi}{2 \left| Z_{\text{Na}^+} Z_{\text{ClO}_4^-} \right|^{0.5}} \quad (86)$$

Значения B_{MX} для ионной пары рассчитать значительно сложнее. Миллеро в своей работе [79] приводит значения для ионных пар типа LnOH^{2+} в диапазоне от $1,13 \pm 0,5$, значения для нитратных ионных пар LnNO_3^{2+} значения лежат в том же

диапазоне и составляют $1,08 \pm 0,05$. Среднее значение для сульфатных комплексов типа $LnSO_4^+$ равно $0,62 \pm 0,18$. Таким образом, Миллеро говорит, что, судя по всему, параметр B_{MX} не зависит от конкретного иона РЗМ, составляющего ионную пару и определяются в первую очередь зарядом ионной пары. Поэтому для ионных пар типа LnX^{2+} рекомендуется брать значение $B_{MX} = 1,11$ – как наиболее достоверное.

Значения коэффициентов активности для ионной пары типа $LnBr^{2+}$ и все вышеперечисленные параметры необходимые для расчета представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Коэффициенты активности и параметры В и γ_{ELECT} для соединения типа $LnBr^{2+}$

№ Изм.	Nd ³⁺							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	ln γ _{ELECT}	B (NdBr ²⁺)	lnγ (NdBr ²⁺)	γ (NdBr ²⁺)	ln γ _{ELECT}	B (NdBr ²⁺)	lnγ (NdBr ²⁺)	γ (NdBr ²⁺)
1	-3,248	1,110	-0,806	0,447	-3,089	1,110	-1,091	0,336
2	-3,243		-0,912	0,402	-3,082		-1,195	0,303
3	-3,240		-1,020	0,360	-3,075		-1,299	0,273
4	-3,233		-1,124	0,325	-3,071		-1,406	0,245
5	-3,232		-1,234	0,291	-3,065		-1,511	0,221
№ Изм.	Sm ³⁺							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	ln γ _{ELECT}	B (SmBr ²⁺)	lnγ (SmBr ²⁺)	γ (SmBr ²⁺)	ln γ _{ELECT}	B (SmBr ²⁺)	lnγ (SmBr ²⁺)	γ (SmBr ²⁺)
1	-3,248	1,110	-0,806	0,447	-3,088	1,110	-1,090	0,336
2	-3,244		-0,913	0,401	-3,084		-1,197	0,302
3	-3,242		-1,022	0,360	-3,075		-1,299	0,273
4	-3,236		-1,127	0,324	-3,070		-1,405	0,245
5	-3,226		-1,228	0,293	-3,060		-1,506	0,222
№ Изм.	Ce ³⁺							
	Эксперимент 1				Эксперимент 2			
	ln γ _{ELECT}	B (CeBr ²⁺)	lnγ (CeBr ²⁺)	γ (CeBr ²⁺)	ln γ _{ELECT}	B (CeBr ²⁺)	lnγ (CeBr ²⁺)	γ (CeBr ²⁺)
1	-3,248	1,110	-0,806	0,447	-3,091	1,110	-1,093	0,335
2	-3,243		-0,912	0,402	-3,084		-1,197	0,302
3	-3,238		-1,018	0,361	-3,075		-1,299	0,273
4	-3,235		-1,126	0,324	-3,069		-1,404	0,246
5	-3,228		-1,230	0,292	-3,061		-1,507	0,222

Термодинамические константы устойчивости были определены по рассчитанным коэффициентам активности и концентрационным константам

устойчивости согласно выражению (57). Термодинамические константы устойчивости комплексов $CeBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$ приведены в таблице 24.

Таблица 24 - Термодинамические константы устойчивости и значения $\log K$ для комплексов $CeBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$

№ Изм.	Nd ³⁺				
	Эксперимент 1		Эксперимент 2		Среднее logK
	К терм	logK	К терм	logK	
1	2,271	0,356	2,096	0,321	0,346
2	2,148	0,332	2,279	0,358	
3	2,196	0,342	2,137	0,330	
4	2,271	0,356	2,319	0,365	
5	2,257	0,354	2,225	0,347	
№ Изм.	Sm ³⁺				
	Эксперимент 1		Эксперимент 2		Среднее logK
	К терм	logK	К терм	logK	
1	1,782	0,251	1,754	0,244	0,257
2	1,832	0,263	1,977	0,296	
3	1,704	0,232	1,881	0,274	
4	1,676	0,224	1,895	0,278	
5	1,646	0,236	1,859	0,269	
№ Изм.	Ce ³⁺				
	Эксперимент 1		Эксперимент 2		Среднее logK
	К терм	logK	К терм	logK	
1	2,423	0,384	2,435	0,387	0,387
2	2,388	0,378	2,377	0,376	
3	2,478	0,394	2,522	0,402	
4	2,442	0,388	2,396	0,379	
5	2,461	0,391	2,480	0,395	

По полученным значениям термодинамических констант устойчивости следующих комплексов: $CeBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$ были рассчитаны энергии Гиббса образования по формуле (87):

$$\Delta_f G(LnBr^{2+}) = \Delta_f G(Ln^{3+}) + \Delta_f G(Br^-) - 2,3RT \lg K \quad (87)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\frac{Дж}{моль \cdot K}$

T – температура, К.

Для расчетов использовали среднее значение по измеренным константам. Значения для ΔG_f^0 для катионов металла и бромид-аниона были взяты как среднее значение по трем литературным источникам и представлены в таблице 25.

Таблица 25 - Значения для ΔG_f^0 для катионов металла и бромид-аниона

Ион	ΔG_f^0 , [4] кДж/моль	ΔG_f^0 , [125], кДж/моль	ΔG_f^0 , [106] кДж/моль	ΔG_f^0 Среднее кДж/моль
La ³⁺	-682,887	-686,176	-693	-687,354
Ce ³⁺	-675,364	-676,134	-677	-676,166
Pr ³⁺	-678,088	-680,318	-677	-678,469
Nd ³⁺	-670,109	-671,95	-672	-671,353
Pm ³⁺	-665,247	-661,072	-667	-664,44
Sm ³⁺	-661,783	-665,674	-665	-664,152
Eu ³⁺	-577,827	-574,463	-567	-573,097
Gd ³⁺	-659,402	-665,72	-662	-662,374
Tb ³⁺	-664,176	-667,348	-659	-663,508
Dy ³⁺	-660,917	-664,001	-672	-665,639
Ho ³⁺	-685,887	-675,298	-675	-678,728
Er ³⁺	-670,929	-669,022	-676	-671,984
Tm ³⁺	-670,08	-669,022	-675	-671,367
Yb ³⁺	-644,432	-639,25	-627	-636,894
Lu ³⁺	-631,445	-666,93	-665	-654,458
Y ³⁺	-688,698	-685,339	-689	-687,679
Br ⁻	-104,093	-104,056	-	-104,075

Полученные в результате расчета значения представлены в таблице 26.

Таблица 26 - Значения энергий Гиббса образования для бромидных комплексов РЗМ

Комплекс	Среднее logK	ΔG реакции, Дж	$\Delta G_f^0(\text{LnBr}^{2+})$, кДж/моль
NdBr ²⁺	0,3461	-1976	-777,4
SmBr ²⁺	0,2548	-1454	-769,7
CeBr ²⁺	0,3874	-2211	-782,5

3.2 Моделирование

Данных по образованию комплексов РЗМ с различными лигандами достаточно много, однако большая их часть связана с образованием комплексов с органическими лигандами. Поскольку редкоземельные элементы близки по химическим свойствам, то в образовании комплексов существуют устойчивые закономерности. Данные закономерности, как показали Бирн и Ли работают и для очень устойчивых комплексов и для нестойких соединений [37,69]. Как правило, с увеличением атомного номера прочность комплекса увеличивается, причем, чем больше значение константы устойчивости для первого члена в ряду (La), тем точнее выполняется данное правило. Прочные комплексы, как правило, имеют внутрисферную природу и за исключением некоторых отклонений от линейности, их прочность увеличивается с ростом атомного номера. Для слабых, внешнесферных комплексов, справедливо другое утверждение, их прочность обычно уменьшается в ряду лантаноидов [118].

Бирн и Ли применили линейные зависимости, полученные методом наименьших квадратов, в качестве способа для оценки констант устойчивости по имеющимся данным. Причем для того чтобы получить примерное значение для всех констант в ряду, достаточно знать хотя бы одно значение из эксперимента или из литературных источников.

Для оценки был построен ряд линейных функций и по имеющимся данным было определено, как константа одного элемента зависит от константы другого, на выборке из 100 с лишним соединений. В общем виде зависимость одной константы от другой выражается формулой (88) и выглядит следующим образом:

$$\log_L K_n(M_1) = I_n(M_1) + S_n(M_1) \log_L K_n(M_2) \quad , \quad (88)$$

где $\log_L K_n(M_1)$ и $\log_L K_n(M_2)$ - термодинамические константы устойчивости для двух металлов ряду лантаноидов.

$I_n(M_1)$ и $S_n(M_1)$ - индивидуальные константы, полученные для пары конкретных элементов.

Поскольку выборка Ли и Бирна основана только на органических лигандах, применять её к неорганическим не вполне корректно. Поэтому для оценки

устойчивости комплексов, была сделана выборка по известным неорганическим комплексам. Для проверки достоверности данных были выбраны карбонатные комплексы, расчет констант для всего ряда был произведен через P_m . Апробация модели представленная на рисунке 20 показала хорошую сходимость результатов моделирования и известных из литературы данных [118,125] по константам устойчивости карбонатных комплексов.

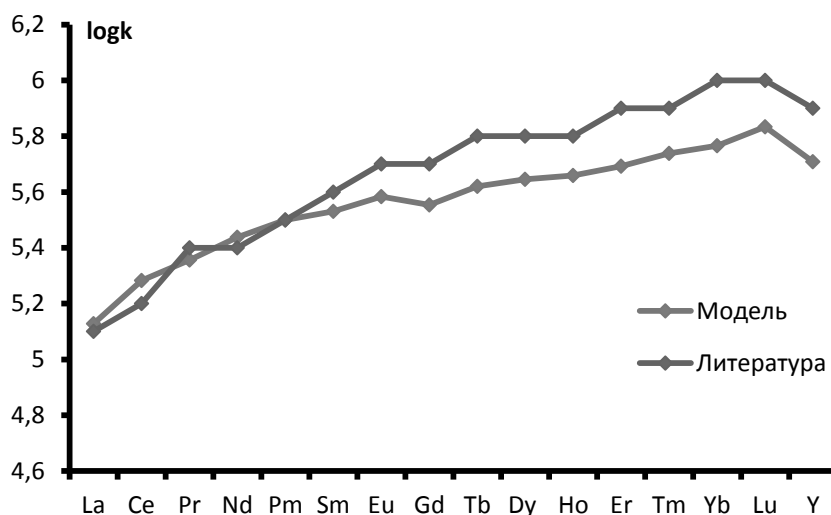


Рисунок 20 - Сравнение литературных данных с данными по моделированию для констант устойчивости карбонатных комплексов

При определении констант устойчивости для бромидных комплексов, в качестве точек сравнения использовались значения для константы устойчивости $CeBr^{2+}$ [125], $EuBr^{2+}$ [113] и $GdBr^{2+}$ [81].

Индивидуальные коэффициенты S и I и значения для $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константу для $CeBr^{2+}$ представлены в таблице 27.

Таблица 27 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Ce/Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	S	I	logK
La	0,9621	0,0513	0,417
Ce	1	0	0,380
Pr	1,0266	-0,0527	0,337
Nd	1,0404	-0,0544	0,341
Pm	1,0538	-0,0584	0,342
Sm	1,0819	-0,1682	0,243

Продолжение таблицы 27

Eu	1,0972	-0,1901	0,227
Gd	1,0903	-0,1801	0,234
Tb	1,1151	-0,2411	0,183
Dy	1,1259	-0,2753	0,153
Ho	1,1434	-0,3549	0,080
Er	1,1552	-0,3762	0,063
Tm	1,1638	-0,3812	0,061
Yb	1,1782	-0,4208	0,027
Lu	1,1751	-0,3451	0,101
Y	1,146	-0,314	0,122

Линейная регрессия констант устойчивости неорганических комплексов для элемента от Ce^{3+} представлена на рисунке 21.

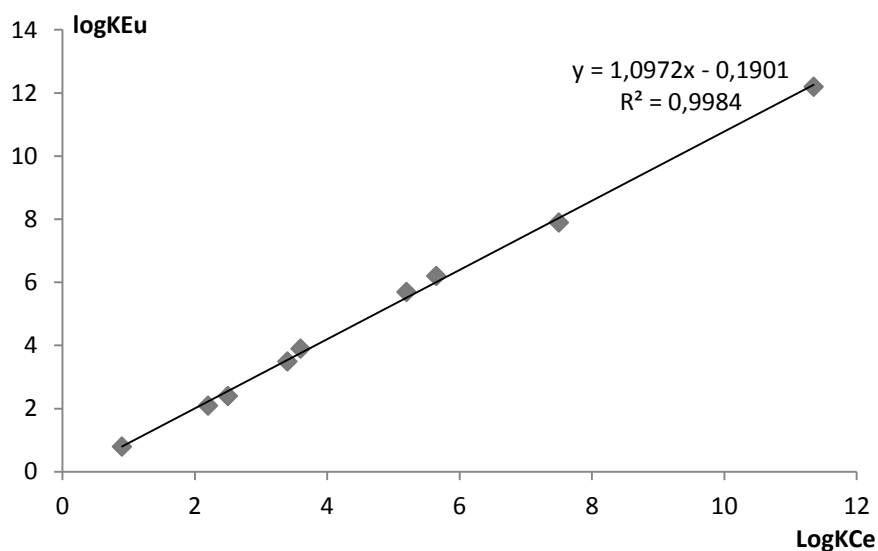


Рисунок 21 - Линейная регрессия зависимости констант устойчивости неорганических лигандов для пары $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Индивидуальные коэффициенты S и I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константу для EuBr^{2+} представлены в таблице 28.

Таблица 28 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Eu/Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	S	I	$\log K$
La	0,875	0,2276	0,446
Ce	0,91	0,1804	0,408
Pr	0,9349	0,1289	0,363

Продолжение таблицы 28

Nd	0,9477	0,1286	0,366
Pm	0,9601	0,1261	0,366
Sm	0,9858	0,0204	0,267
Eu	1	0	0,250
Gd	0,9938	0,0084	0,257
Tb	1,0167	-0,0494	0,205
Dy	1,0262	-0,0799	0,177
Ho	1,0423	-0,1578	0,103
Er	1,053	-0,1766	0,087
Tm	1,0608	-0,1796	0,086
Yb	1,0742	-0,2186	0,050
Lu	1,0711	-0,1422	0,126
Y	1,0449	-0,1173	0,144

Линейная регрессия констант устойчивости неорганических комплексов для элемента от Eu^{3+} представлена на рисунке 22.

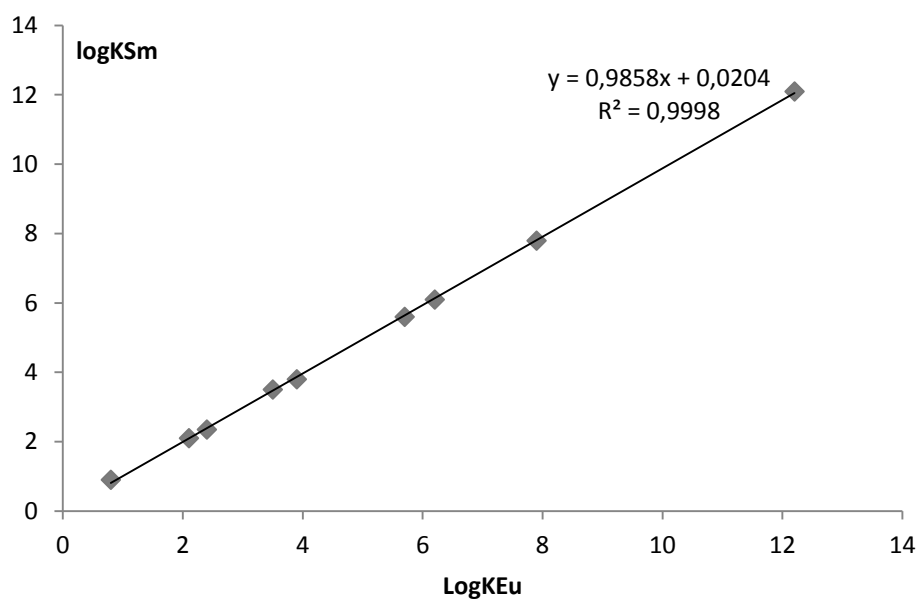


Рисунок 22 - Линейная регрессия зависимости констант устойчивости неорганических лиганд для пары $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$

Индивидуальные коэффициента S и I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константу для GdBr^{2+} представлены в таблице 29.

Таблица 29 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Gd/Ln и значения logK, полученные в результате моделирования

РЗМ	S	I	logK
La	0,8793	0,2255	0,428
Ce	0,9147	0,1773	0,388
Pr	0,9399	0,125	0,341
Nd	0,9528	0,1244	0,344
Pm	0,9651	0,1225	0,344
Sm	0,9909	0,0171	0,245
Eu	1,0053	-0,0037	0,228
Gd	1	0	0,230
Tb	1,0231	-0,0586	0,177
Dy	1,0327	-0,0894	0,148
Ho	1,0492	-0,1686	0,073
Er	1,0599	-0,1875	0,056
Tm	1,0677	-0,1902	0,055
Yb	1,0811	-0,2287	0,020
Lu	1,078	-0,1521	0,096
Y	1,0514	-0,1264	0,115

Линейная регрессия констант устойчивости неорганических комплексов для элемента от Gd^{3+} представлена на рисунке 23.

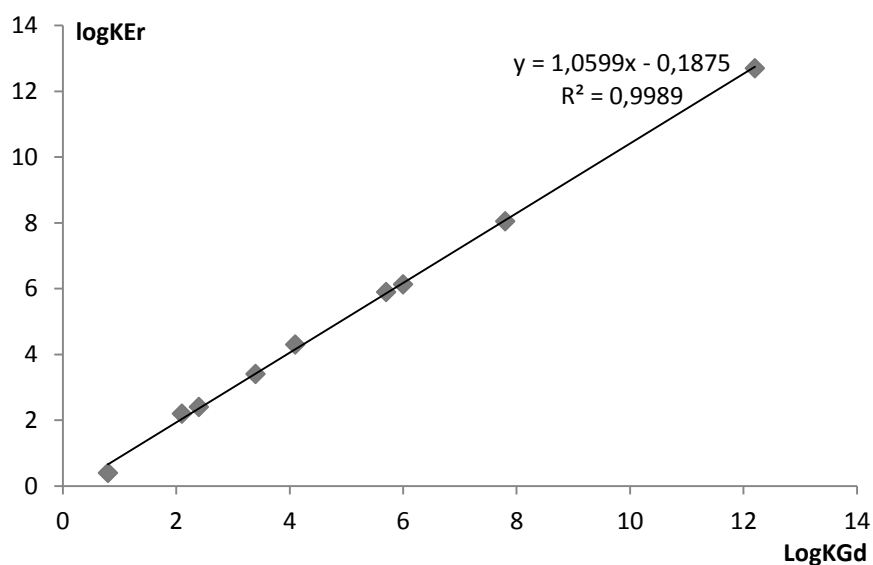


Рисунок 23 - Линейная регрессия зависимости констант устойчивости неорганических лигандов для пары Er^{3+}/Gd^{3+}

По полученным результатам можно сделать вывод, что ряд констант рассчитанный через три различных значения из разных источников, практически не отличается друг от друга, что означает достоверность полученного ряда величин.

Ниже в таблицах 30 – 32 приведены данные по константам устойчивости, рассчитанные по результатам экспериментальных данных.

Таблица 30 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Sm/Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	S	I	$\log K$
La	0,8876	0,2095	0,436
Ce	0,9231	0,1615	0,397
Pr	0,9483	0,1098	0,351
Nd	0,9614	0,1086	0,354
Pm	0,974	0,1054	0,354
Sm	1	0	0,255
Eu	1,0142	-0,0196	0,239
Gd	1,0078	-0,0107	0,246
Tb	1,0308	-0,0682	0,194
Dy	1,0405	-0,099	0,166
Ho	1,0567	-0,1766	0,093
Er	1,0674	-0,1949	0,077
Tm	1,0753	-0,1978	0,076
Yb	1,0889	-0,2371	0,040
Lu	1,086	-0,1617	0,115
Y	1,0591	-0,135	0,135

Таблица 31 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Nd/Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	S	I	$\log K$
La	0,9232	0,1094	0,429
Ce	0,9601	0,0572	0,389
Pr	0,9862	0,0034	0,345
Nd	1	0	0,346
Pm	1,0131	-0,0042	0,346
Sm	1,0399	-0,1117	0,248
Eu	1,0545	-0,1324	0,233

Продолжение таблицы 31

Gd	1,0481	-0,1239	0,239
Tb	1,072	-0,1838	0,187
Dy	1,0821	-0,2161	0,158
Ho	1,099	-0,2953	0,085
Er	1,1101	-0,3145	0,070
Tm	1,1182	-0,3181	0,069
Yb	1,1322	-0,3582	0,034
Lu	1,1293	-0,2829	0,108
Y	1,1012	-0,2526	0,129

Таблица 32 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для пар Ce/Ln и значения logK, полученные в результате моделирования

PЗМ	S	I	logK
La	0,9621	0,0513	0,424
Ce	1	0	0,387
Pr	1,0266	-0,0527	0,345
Nd	1,0404	-0,0544	0,349
Pm	1,0538	-0,0584	0,350
Sm	1,0819	-0,1682	0,251
Eu	1,0972	-0,1901	0,235
Gd	1,0903	-0,1801	0,242
Tb	1,1151	-0,2411	0,191
Dy	1,1259	-0,2753	0,161
Ho	1,1434	-0,3549	0,088
Er	1,1552	-0,3762	0,071
Tm	1,1638	-0,3812	0,070
Yb	1,1782	-0,4208	0,036
Lu	1,1751	-0,3451	0,110
Y	1,146	-0,314	0,130

В результате моделирования по экспериментальным данным получились ряды со значениями термодинамических констант устойчивости, которые находятся в хорошем согласии со значениями, полученными по моделированию через литературные значения.

Данный метод может быть улучшен. Можно произвести расчет для неизвестного значения $\log K$ относительно нескольких известных данных [37]. Для этого предлагают следующую зависимость (89):

$$\log_L K_n(M_1) = I_n(M_1) + S_1(M_2) \log_L K_n(M_2) + S_2(M_3) \log_L K_n(M_3) \quad (89)$$

где $\log_L K_n(M_1)$, $\log_L K_n(M_2)$ и $\log_L K_n(M_3)$ - термодинамические константы устойчивости для трех металлов в ряду лантаноидов.

$I_n(M_1)$ и $S_1(M_1), S_2(M_2)$ - индивидуальные константы, полученные для трех конкретных элементов.

Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для CeBr^{2+} и EuBr^{2+} представлены в таблице 33.

Таблица 33 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Ce, Eu, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	$\log K_{\text{LnBr}^{2+}}$	I	S_1	S_2
La	0,409	-0,0162	1,3516	-0,3549
Ce	0,380	0,0000	1,0000	0,0000
Pr	0,348	0,0348	0,5218	0,4601
Nd	0,355	0,0592	0,3845	0,5978
Pm	0,359	0,0762	0,2767	0,7082
Sm	0,263	-0,0071	0,1524	0,8471
Eu	0,250	0,0000	0,0000	1,0000
Gd	0,259	0,0196	-0,0622	1,0504
Tb	0,211	-0,0107	-0,2147	1,2121
Dy	0,176	-0,0859	0,0334	0,9958
Ho	0,107	-0,1323	-0,1412	1,1708
Er	0,089	-0,1639	-0,0702	1,1168
Tm	0,086	-0,1785	-0,0062	1,0664
Yb	0,058	-0,1691	-0,2745	1,3240
Lu	0,128	-0,1238	-0,1019	1,1639
Y	0,151	-0,0690	-0,2677	1,2885

Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для CeBr^{2+} и GdBr^{2+} представлены в таблице 34.

Таблица 34 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Ce, Gd, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	$\log K$ LnBr^{2+}	I	S_1	S_2
La	0,418	0,0022	1,2592	-0,2725
Ce	0,380	0,0000	1,0000	0,0000
Pr	0,336	0,0060	0,6711	0,3260
Nd	0,339	0,0226	0,5739	0,4279
Pm	0,340	0,0230	0,5611	0,4518
Sm	0,241	-0,0788	0,5411	0,4960
Eu	0,224	-0,0786	0,4224	0,6189
Gd	0,230	0,0000	0,0000	1,0000
Tb	0,178	-0,0335	-0,1417	1,1527
Dy	0,148	-0,0876	-0,0102	1,0420
Ho	0,074	-0,1313	-0,2105	1,2417
Er	0,058	-0,1566	-0,1746	1,2196
Tm	0,056	-0,1718	-0,1041	1,1629
Yb	0,022	-0,1919	-0,2075	1,2709
Lu	0,097	-0,1363	-0,0889	1,1593
Y	0,117	-0,1005	-0,1462	1,1852

Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для GdBr^{2+} и EuBr^{2+} представлены в таблице 35.

Таблица 35 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Ce, Eu, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования.

РЗМ	$\log K$ LnBr^{2+}	I	S_1	S_2
La	0,454	0,2298	1,1402	-0,2669
Ce	0,410	0,1811	0,9959	-0,0864
Pr	0,361	0,1283	0,8633	0,0721
Nd	0,362	0,1275	0,8172	0,1313
Pm	0,366	0,1260	0,9457	0,0144
Sm	0,269	0,0212	1,0789	-0,0936
Eu	0,250	0,0000	1,0000	0,0000
Gd	0,230	0,0000	0,0000	1,0000
Tb	0,174	-0,0592	-0,1391	1,1629

Продолжение таблицы 35

Dy	0,144	-0,0900	-0,1739	1,2075
Ho	0,063	-0,1702	-0,4309	1,4823
Er	0,046	-0,1892	-0,4460	1,5083
Tm	0,047	-0,1916	-0,3605	1,4301
Yb	0,015	-0,2295	-0,2249	1,3072
Lu	0,092	-0,1528	-0,1778	1,2567
Y	0,114	-0,1267	-0,0736	1,1254

Далее приведен результат расчета через данные полученные потенциометрическим методом. Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для CeBr^{2+} и SmBr^{2+} представлены в таблице 36.

Таблица 36 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Ce, Sm, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования.

РЗМ	$\log K$ LnBr^{2+}	I	S_1	S_2
La	0,422	-0,0211	1,4276	-0,4302
Ce	0,387	0,0000	1,0000	0,0000
Pr	0,347	0,0316	0,4842	0,5013
Nd	0,352	0,0753	0,2058	0,7714
Pm	0,354	0,1045	0,0055	0,9690
Sm	0,255	0,0000	0,0000	1,0000
Eu	0,239	-0,0185	-0,0072	1,0208
Gd	0,246	-0,0095	-0,0071	1,0144
Tb	0,195	-0,0562	-0,0744	1,0995
Dy	0,164	-0,1329	0,2098	0,8468
Ho	0,092	-0,1932	0,1027	0,9619
Er	0,074	-0,2421	0,2923	0,7976
Tm	0,072	-0,2642	0,4109	0,6960
Yb	0,040	-0,2510	0,0859	1,0096
Lu	0,114	-0,1832	0,1336	0,9627
Y	0,134	-0,1583	0,1444	0,9258

Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для CeBr^{2+} и NdBr^{2+} представлены в таблице 37.

Таблица 37 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Ce, Nd, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	$\log K$ LnBr^{2+}	I	S_1	S_2
La	0,426	0,0181	1,5970	-0,6102
Ce	0,387	0,0000	1,0000	0,0000
Pr	0,344	-0,0244	0,4855	0,5201
Nd	0,346	0,0000	0,0000	1,0000
Pm	0,347	0,0066	-0,1899	1,1954
Sm	0,248	-0,1103	-0,0240	1,0629
Eu	0,232	-0,1361	0,0646	0,9925
Gd	0,239	-0,1145	-0,1640	1,2056
Tb	0,188	-0,1724	-0,1996	1,2636
Dy	0,158	-0,2197	0,0640	1,0207
Ho	0,085	-0,2931	-0,0387	1,1361
Er	0,069	-0,3297	0,2659	0,8548
Tm	0,068	-0,3440	0,4524	0,6839
Yb	0,033	-0,3696	0,1992	0,9410
Lu	0,108	-0,2915	0,1495	0,9858
Y	0,128	-0,2693	0,2914	0,8214

Индивидуальные коэффициенты S_1 , S_2 , I и значения для констант $\log K$ внутри ряда, полученные в результате расчета через константы для SmBr^{2+} и NdBr^{2+} представлены в таблице 38.

Таблица 38 - Коэффициенты уравнения линейной регрессии S_1 , S_2 и I для тройки элементов Nd, Sm, Ln и значения $\log K$, полученные в результате моделирования

РЗМ	$\log K$ LnBr^{2+}	I	S_1	S_2
La	0,429	0,1186	0,8373	0,0826
Ce	0,389	0,0472	1,0527	-0,0890
Pr	0,348	0,0605	0,4541	0,5117
Nd	0,346	0,0000	1,0000	0,0000
Pm	0,348	0,0267	0,7256	0,2765

Продолжение таблицы 38

Sm	0,255	0,0000	0,0000	1,0000
Eu	0,242	0,0249	-0,4100	1,4083
Gd	0,242	-0,0700	0,5469	0,4820
Tb	0,192	-0,1046	0,3350	0,7088
Dy	0,161	-0,1800	0,7461	0,3232
Ho	0,088	-0,2421	0,6031	0,4768
Er	0,075	-0,2316	0,3380	0,7424
Tm	0,075	-0,2184	0,1894	0,8931
Yb	0,044	-0,1845	-0,4845	1,5547
Lu	0,115	-0,1593	-0,0222	1,1073
Y	0,139	-0,0747	-0,5556	1,5932

Ниже приведена общая сводная таблица 39 по рассчитанным константам устойчивости для двух методов. Расчет был проведен по экспериментально полученным данным.

Таблица 39 - сводные значения по рассчитанным константам устойчивости бромидных комплексов для двух методов.

РЗМ	1 метод			2 метод			Ср. зн	Отклонение, %
La	0,436	0,429	0,424	0,422	0,426	0,429	0,428	1,949
Ce	0,397	0,389	0,387	0,387	0,387	0,389	0,389	1,969
Pr	0,351	0,345	0,345	0,347	0,344	0,348	0,347	1,250
Nd	0,354	0,346	0,349	0,352	0,346	0,346	0,349	1,481
Pm	0,354	0,346	0,35	0,354	0,347	0,348	0,350	1,191
Sm	0,255	0,248	0,251	0,255	0,248	0,255	0,252	1,587
Eu	0,239	0,233	0,235	0,239	0,232	0,242	0,237	2,254
Gd	0,246	0,239	0,242	0,246	0,239	0,242	0,242	1,513
Tb	0,194	0,187	0,191	0,195	0,188	0,192	0,191	2,180
Dy	0,166	0,158	0,161	0,164	0,158	0,161	0,161	2,893
Ho	0,093	0,085	0,088	0,092	0,085	0,088	0,089	5,085
Er	0,077	0,07	0,071	0,074	0,069	0,075	0,073	5,963
Tm	0,076	0,069	0,07	0,072	0,068	0,075	0,072	6,047
Yb	0,04	0,034	0,036	0,04	0,033	0,044	0,038	16,300
Lu	0,115	0,108	0,11	0,114	0,108	0,115	0,112	3,284
Y	0,135	0,129	0,13	0,134	0,128	0,139	0,133	4,906

Все данные находятся в достаточно хорошем согласии друг с другом. Наиболее достоверные и сходящиеся данные модель дает при оценке констант устойчивости легких лантаноидов. По-видимому, это связано с тем, что комплексы тяжелых лантаноидов являются менее устойчивыми. Наибольшее отклонение от среднего наблюдается в значениях для иттербия, для которого оно составляет 16,3 %. Наименьшее для прометия – 1,191 %.

По средним значениям для термодинамических констант устойчивости были рассчитаны значения для Энергий Гиббса образования бромидных комплексов с РЗМ. Полученные данные представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Средние значения для Энергий Гиббса образования бромидных комплексов с РЗМ

РЗМ	$\Delta G_f \text{LnBr}^{2+}$, кДж/моль
La	-793,872
Ce	-782,461
Pr	-784,524
Nd	-777,419
Pm	-770,512
Sm	-769,665
Eu	-678,524
Gd	-767,83
Tb	-768,673
Dy	-770,633
Ho	-783,311
Er	-776,475
Tm	-775,853
Yb	-741,185
Lu	-759,172
Y	-792,513

3.3 Выводы по главе 3

1. С помощью потенциометрии, методом градуировочного графика были получены термодинамические константы устойчивости для следующих комплексов: CeBr^{2+} , NdBr^{2+} , SmBr^{2+} .

2. Разработан способ расчёта констант устойчивости комплексов лантаноидов с неорганическими анионами-лигандами. Наиболее достоверные

результаты с помощью предложенной модели получены для легких лантаноидов, так как их комплексы с бромом более устойчивы.

3. По полученным величинам, а также по данным имеющимся в литературе, был получен ряд термодинамических констант бромидных комплексов для всех лантаноидов и иттрия. В ходе расчета было выяснено, что значения, рассчитанные по экспериментальным и литературным данным, находятся в хорошем согласии. Расхождение в значениях логарифмов констант устойчивости, как правило, не превышает несколько процентов.

4. Усредненные значения по термодинамическим константам были использованы для вычисления энергий Гиббса образования бромидных комплексов с иттрием и лантаноидами.

ГЛАВА 4. ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЗМ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК

4.1 Экстракция нафтеновой и олеиновой кислотами

В результате эксперимента были получены зависимости коэффициентов распределения от концентрации галоген-аниона в растворе [20,22,23,52]. В качестве добавки использовали бромид и хлорид калия. На рисунках 24 – 31 – приведены зависимости для коэффициентов распределения рассмотренных металлов от концентрации бромид-аниона в растворе.

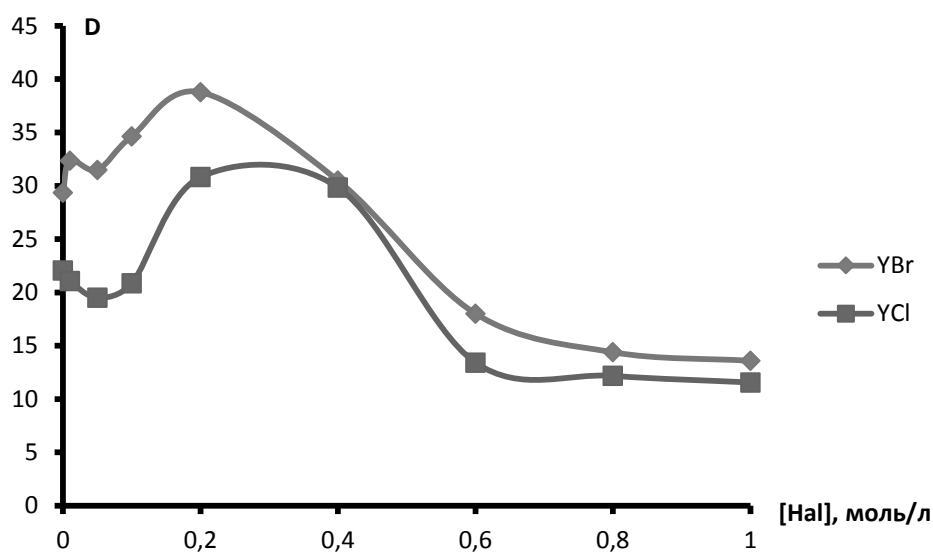


Рисунок 24 - Зависимость коэффициентов распределения Y^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтеновой кислотой

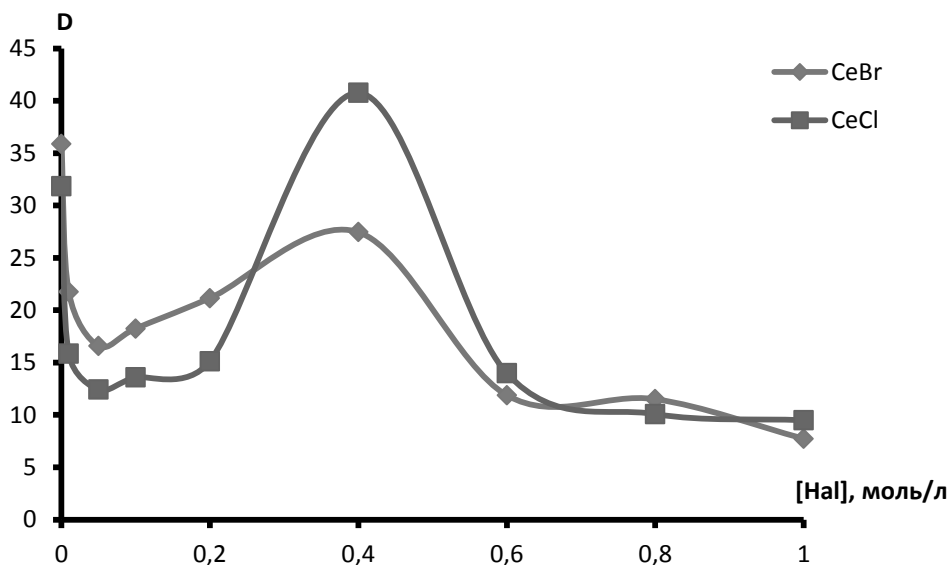


Рисунок 25 - Зависимость коэффициентов распределения Ce^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтенной кислотой

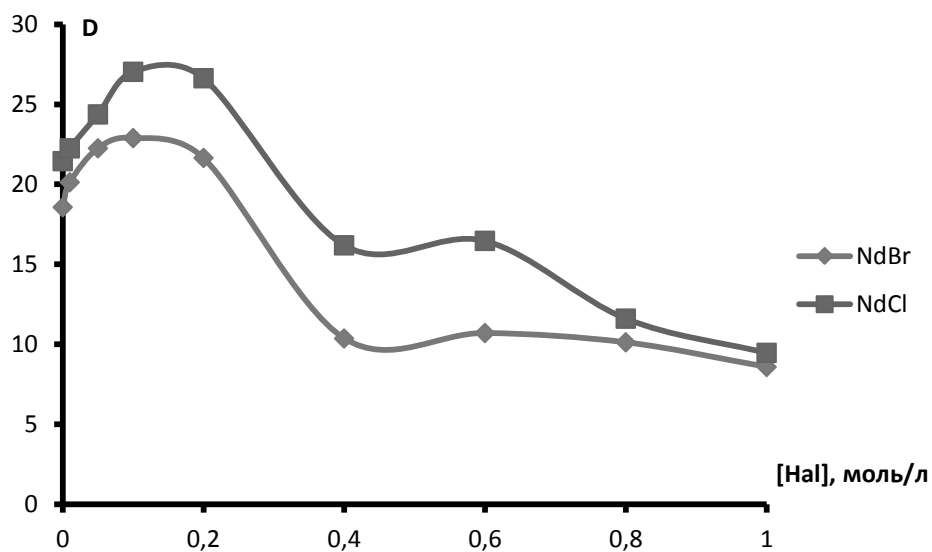


Рисунок 26 - Зависимость коэффициентов распределения Nd^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтенной кислотой

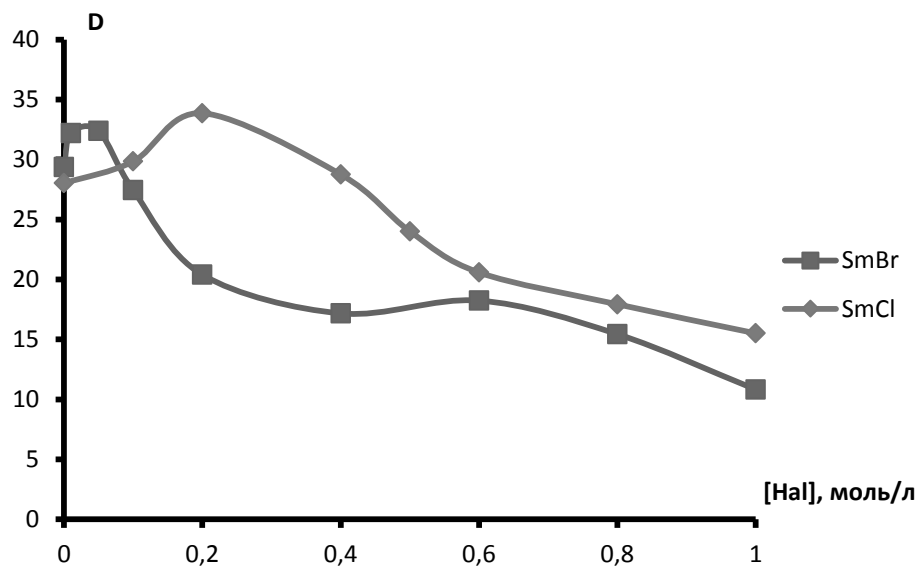


Рисунок 27 - Зависимость коэффициентов распределения Sm^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтенной кислотой

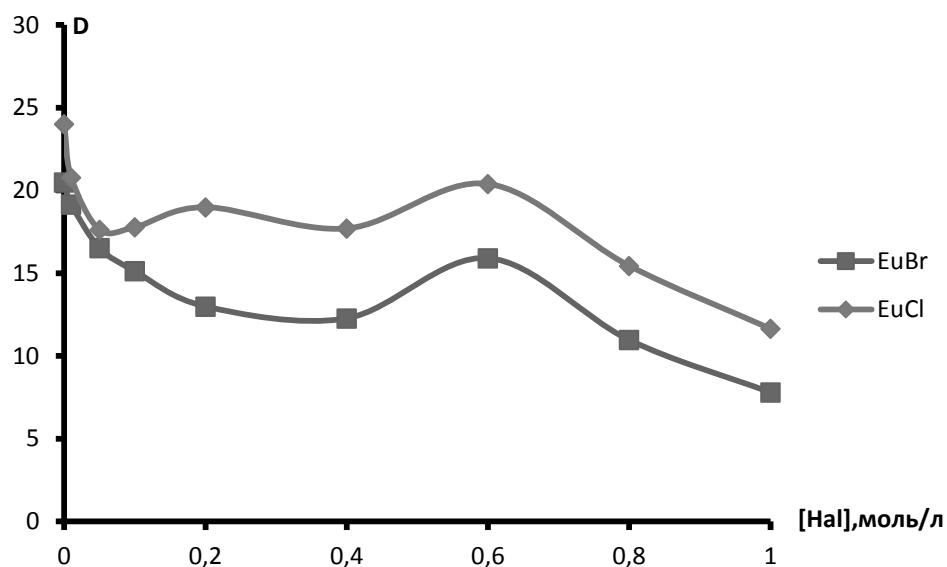


Рисунок 28 - Зависимость коэффициентов распределения Eu^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтенной кислотой

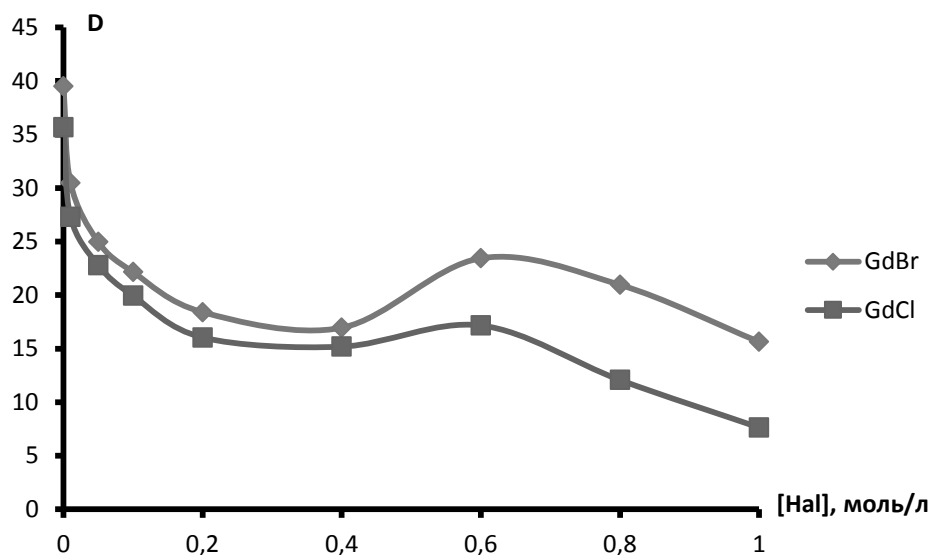


Рисунок 29 - Зависимость коэффициентов распределения Gd^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтенной кислотой

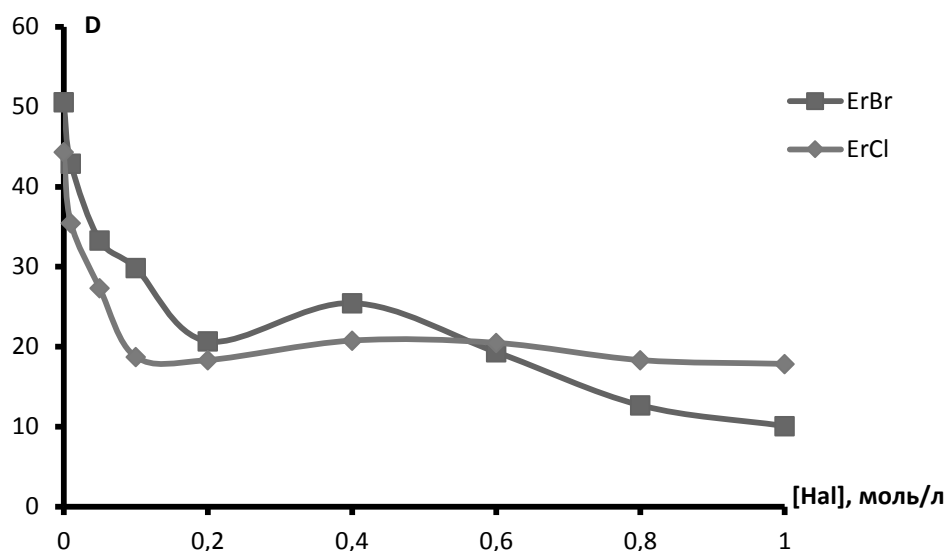


Рисунок 30 - Зависимость коэффициентов распределения Er^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтеновой кислотой.

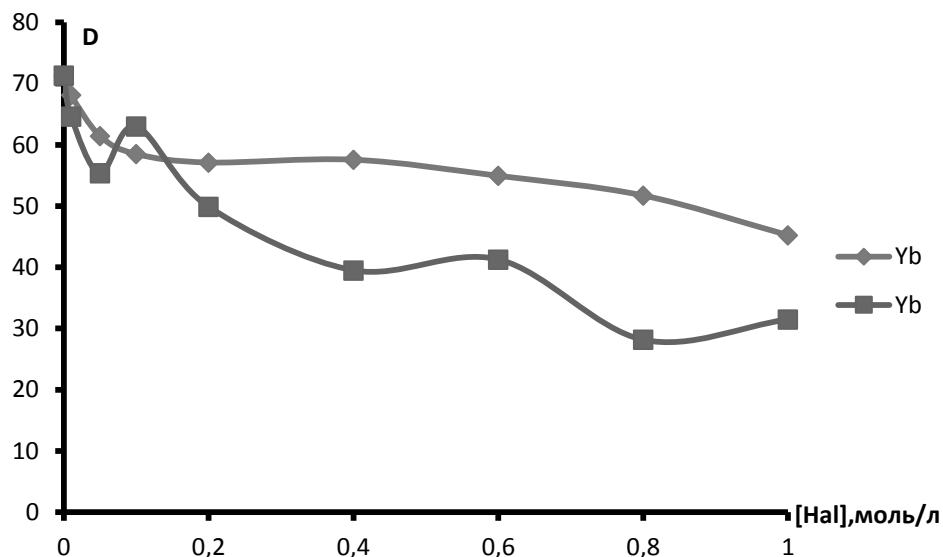


Рисунок 31 - Зависимость коэффициентов распределения Yb^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции нафтеновой кислотой

При экстракции олеиновой кислотой были получены аналогичный зависимости коэффициентов распределения от концентрации бромид- или хлорид-аниона. Зависимости приведены на рисунках 32 – 39.

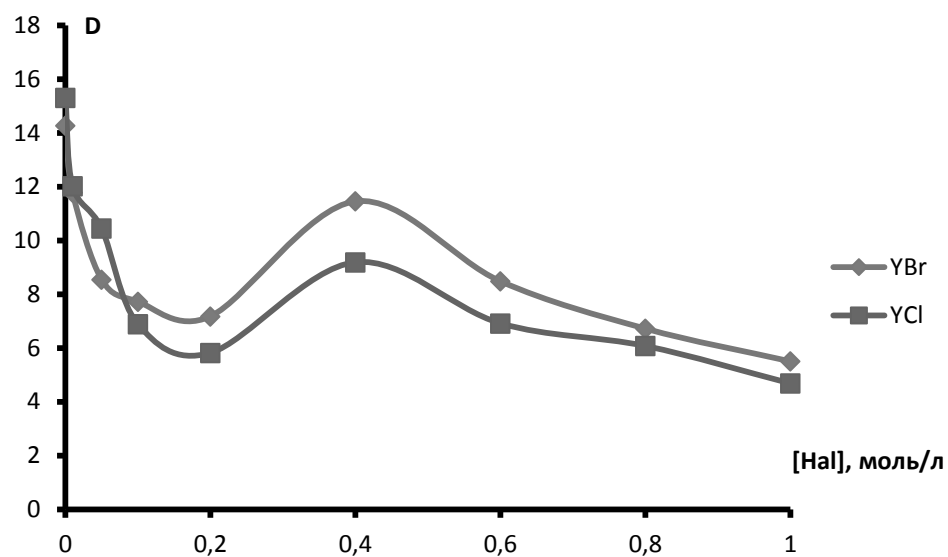


Рисунок 32 - Зависимость коэффициентов распределения Y^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

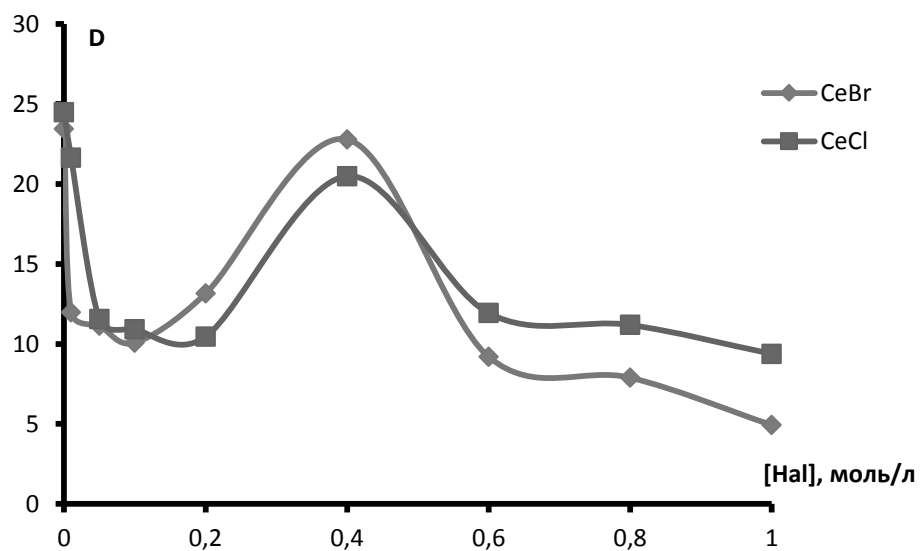


Рисунок 33 - Зависимость коэффициентов распределения Ce^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

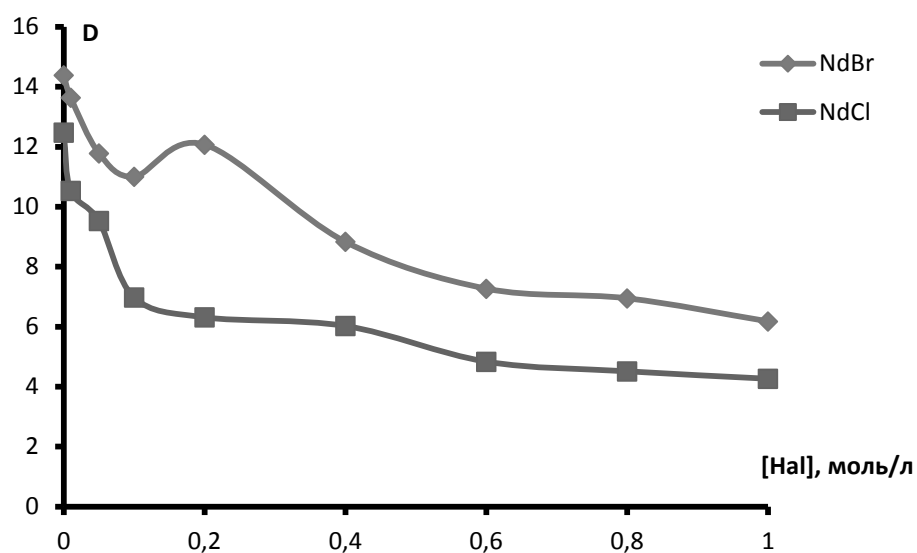


Рисунок 34 - Зависимость коэффициентов распределения Nd^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

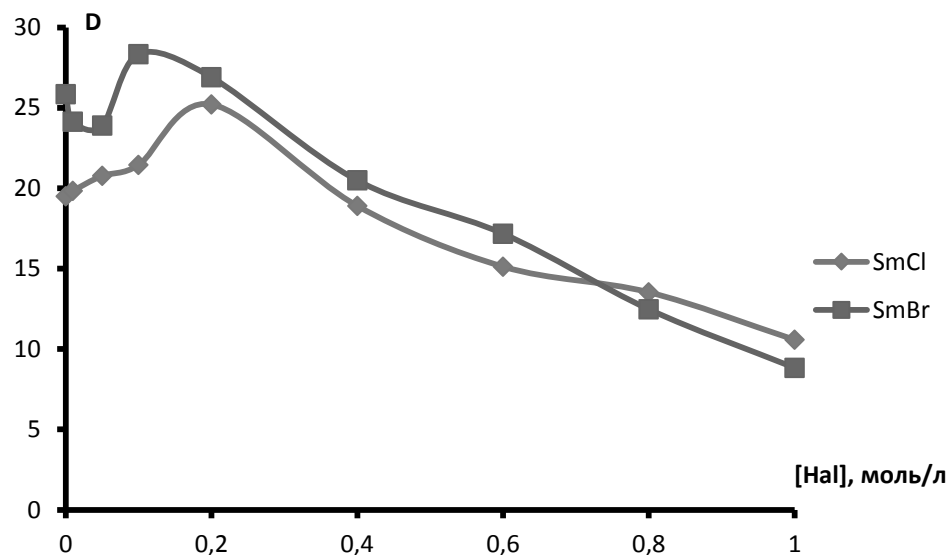


Рисунок 35 - Зависимость коэффициентов распределения Sm^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

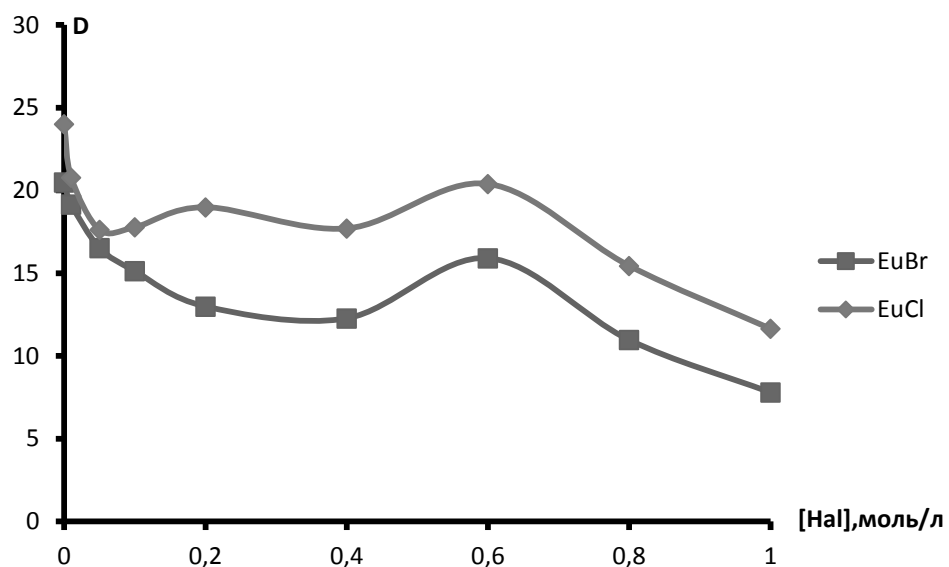


Рисунок 36 - Зависимость коэффициентов распределения Eu^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

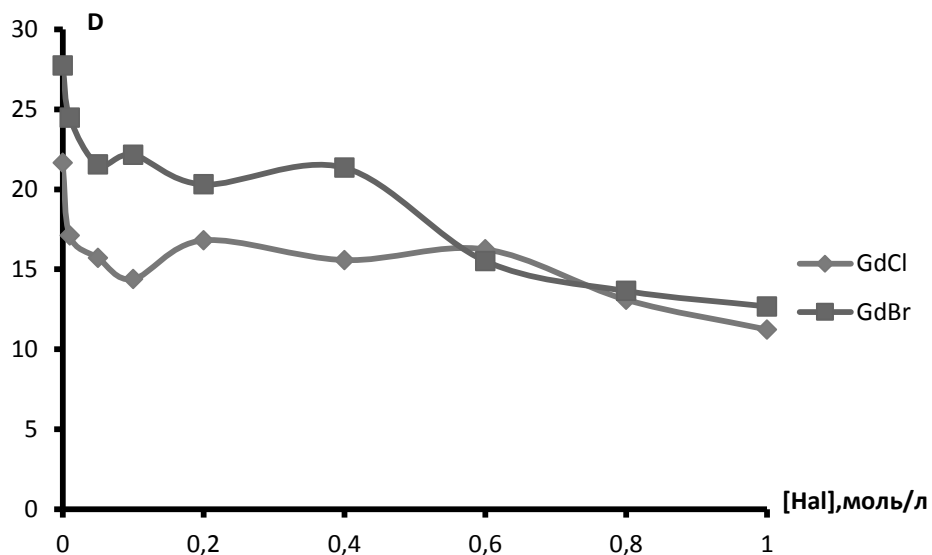


Рисунок 37 - Зависимость коэффициентов распределения Gd^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

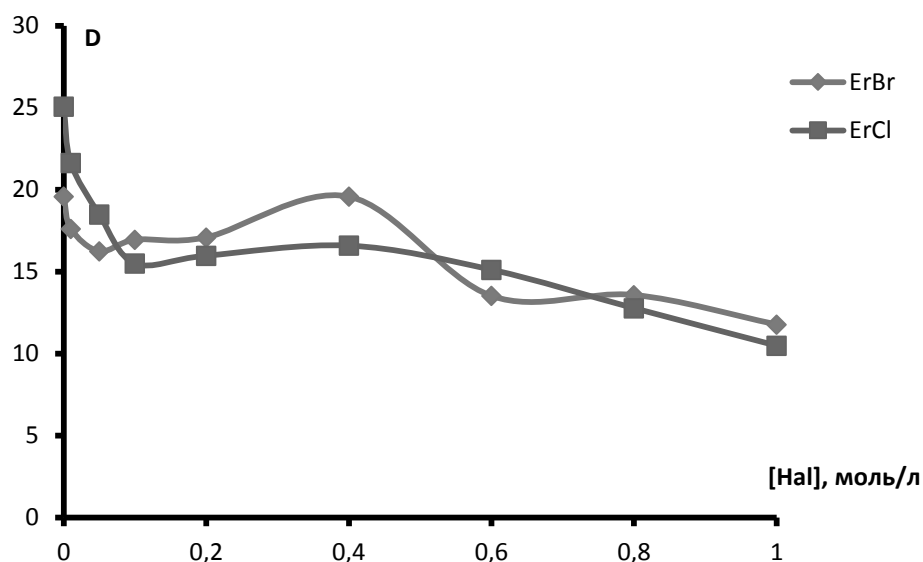


Рисунок 38 - Зависимость коэффициентов распределения Er^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

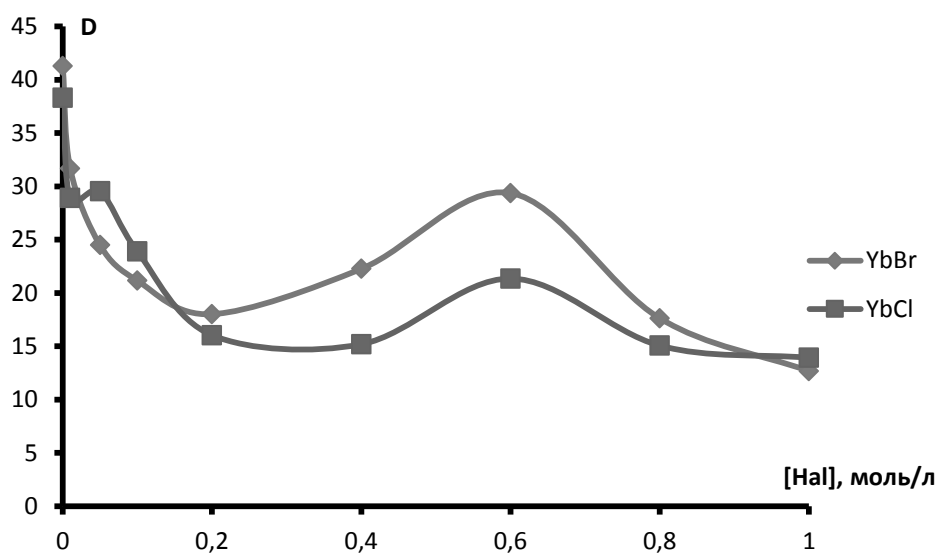


Рисунок 39 - Зависимость коэффициентов распределения Yb^{3+} от концентрации галоген-аниона в водной фазе при экстракции олеиновой кислотой

Полученные зависимости показывают немонотонное изменение коэффициентов распределения при экстракции РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами. На многих графиках наблюдается локальное увеличение экстрагируемости, которое может быть объяснено следующими факторами:

1. Согласно формуле (90), при добавлении бромида в систему, происходит резкое изменение коэффициента активности, что приводит к изменению количества продиссоциированной кислоты.

$$\alpha = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \cdot \sqrt{\frac{K_d}{C_{HA}}}$$

(90),

где K_d - константа диссоциации кислоты, C_{HA} – общая концентрация кислоты в органической фазе, $\gamma_{\pm}$ - среднеионный коэффициент активности.

Из рисунка 40 видно, что степень диссоциации быстро увеличивается, после чего выходит на свой максимум в районе от 0,4 моль/л до 0,6 моль/л концентрации по бромиду, затем количество продиссоциированной кислоты снижается, что объясняет дальнейшее снижение извлечения металла.

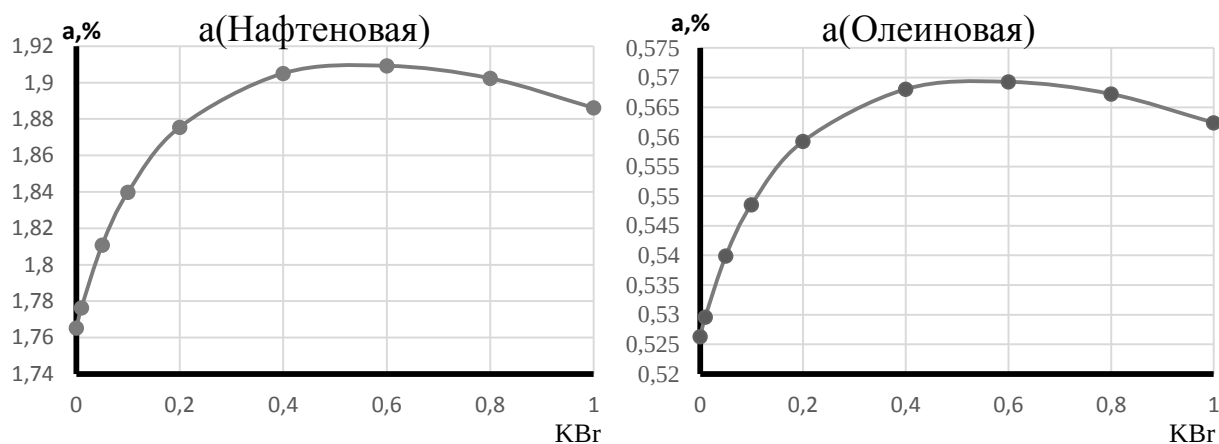


Рисунок 40 - Степень диссоциации нафтеновой и олеиновой кислот в зависимости от концентрации бромид-аниона

2. Поскольку бромидные и хлоридные комплексы являются достаточно слабыми, в случае небольших концентраций они не оказывают значительного влияния на комплексообразование, следовательно, заметного уменьшения концентрации свободного металла в растворе за счет связывания его в комплекс не происходит. Более того, для легких РЗМ на концентрациях от 0,01 до 0,2 происходит дополнительное освобождение закомплексованного металла. Скорее всего, это связано с перераспределением нитратных и бромидных/хлоридных форм в растворе. На рисунке 41 представлен типичный график распределения по формам для легких РЗМ на примере неодима. Эффект в значительной степени наблюдается только для легких РЗМ, поскольку они образуют более прочные бромидные и нитратные комплексы, по сравнению с тяжелыми РЗМ.

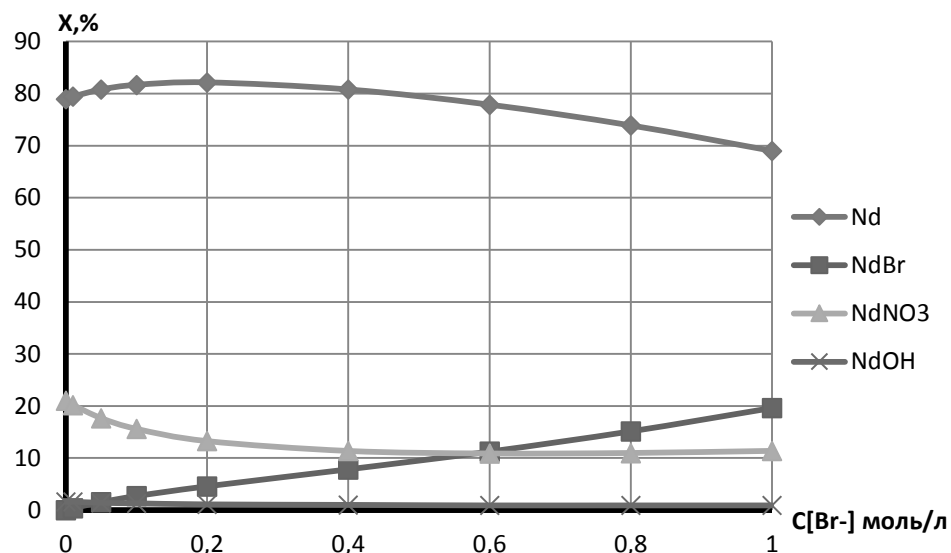


Рисунок 41 - Распределение равновесных форм неодима, в водной фазе, в зависимости от концентрации бромидов в растворе

При использовании хлорида в качестве высаливателя распределение по равновесным формам происходит аналогично бромиду. На рисунке 42 представлено распределение равновесных форм для неодима при различных концентрациях хлорида.

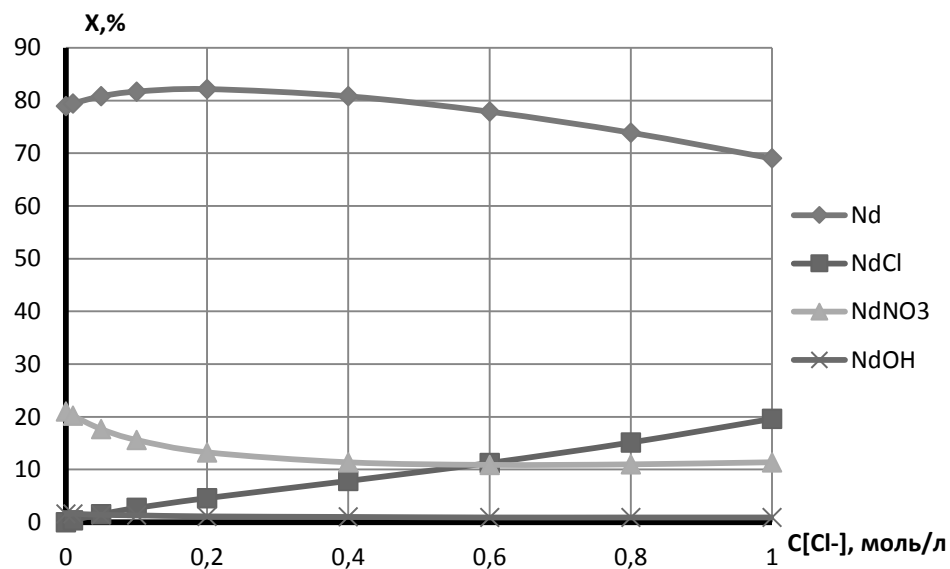


Рисунок 42 - Распределение равновесных форм неодима, в водной фазе, в зависимости от концентрации хлорида в растворе

3. В некоторых случаях можно наблюдать увеличение извлечения металла при концентрации по бромиду или хлориду 0,6 моль/л. По-видимому, это может быть объяснено максимальной степенью диссоциации кислоты, в этот момент.

4. Отдельные отклонения от общего характера подобной зависимости также может объясняться частичной экстрагируемостью бромидных и хлоридных комплексов для некоторых металлов [104].

Для легких РЗМ локальное увеличение экстрагируемости при экстракции нафтенной кислотой наблюдается в области относительно небольших концентраций хлоридной или бромидной добавки: для неодима такой эффект наблюдается при концентрации галогенид-аниона от 0,01 до 0,2 моль/л; для самария – от 0,01 до 0,1 при использовании бромидов, и от 0,1 до 0,2 на хлоридах.

У церия также как и у легких РЗМ есть ярко выраженный пик, который несколько смещен и приходится на концентрацию 0,4 моль/л по бромиду. Причина отличного от остальных элементов поведения до конца непонятна. Предполагается, что катион церия Ce^{3+} при контакте с воздухом частично переходит в более устойчивое для себя состояние Ce^{4+} . Подобное изменение степени окисления, приводит к изменению внутреннего строения экстрагируемого нафтенатного комплекса, который во многом определяется зарядом катиона. Причем характерно выраженный пик присутствует и при использовании бромидов и при использовании хлоридов, в качестве высаливателя.

Иттрий ведет себя аналогично легким лантаноидам, что согласуется с литературными данными [97, 98]: при экстракции РЗМ карбоновыми кислотами пара La/Y является одной из наиболее тяжелых для разделения.

При экстракции тяжелых РЗМ нафтенной кислотой не наблюдается ярко выраженного пика, это можно объяснить следующим образом:

1. Тяжелые РЗМ хуже образуют внешнесферные комплексы, к которым относятся нитратные, бромидные и хлоридные, поэтому в начале, когда бромидов/хлоридов в системе нет, металл практически полностью находится в свободной форме. Затем, при последовательном добавлении бромида, наблюдается постепенное образование бромидных форм, которые плавно снижают коэффициент распределения. Зависимость приведена на рисунке 43.

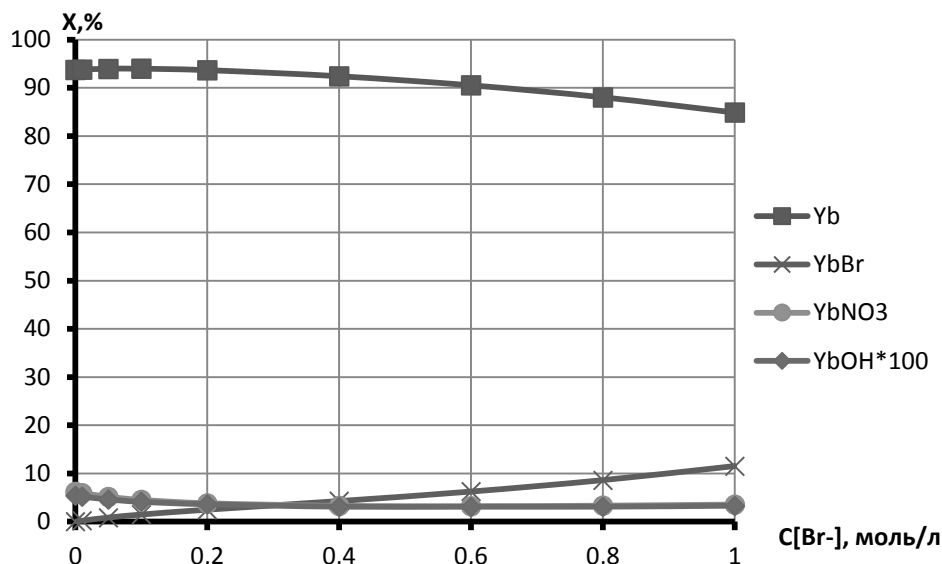


Рисунок 43 - Распределение равновесных форм иттербия, в водной фазе, в зависимости от концентрации бромида в растворе

2. Некоторые отклонения в зависимости, а именно её волнообразность, может быть объяснена изменением степени диссоциации кислоты, при добавлении соли в систему. Так например локальное увеличение коэффициента распределения в точке 0,6 моль/л для иттербия скорее всего вызвано именно максимальным количеством продиссоциированной кислоты.

3. Изменение в распределении также может быть связано с видом экстрагируемого комплекса. Известно, что стерически затрудненные карбоновые кислоты, экстрагируют легкие лантаноиды в виде $(LnA_3(NA)_3)_2$, а тяжелые в виде $(LnA_3(NA)_2)_2$, в результате образуется меньший по размеру комплекс, который включает в себя меньше молекул кислоты.

Для всех металлов наблюдается устойчивая закономерность: извлечение с помощью нафтенной кислоты происходит лучше, чем олеиновой. Это объясняется следующими факторами:

1. Значение pK_d для нафтенной кислоты 3,9, в то время как для олеиновой 4,95. Из чего следует, что при одинаковых условиях pH среды, степень диссоциации для нафтенной будет существенно выше степени диссоциации олеиновой кислоты

2. Олеиновая кислота по Престону, считается более стерически затрудненной [101], что говорит об ухудшении её экстракционных свойств, по сравнению с нафтеновой.

4.2 Разделение РЗМ с помощью галогенидных добавок

Разделение РЗМ при помощи галогенидных солей происходит по причине того, что в отличие от сильного комплексообразователя, такого как сульфат-анион, при добавлении которого происходит резкое образование комплексов для всего ряда РЗМ, хлоридные и бромидные примеси дают с ионом металла слабые внешнесферные комплексы [21]. На рисунках 44 и 45 приведена полученная в результате моделирования зависимость распределения равновесных форм церия и иттербия для различных концентраций сульфат аниона.

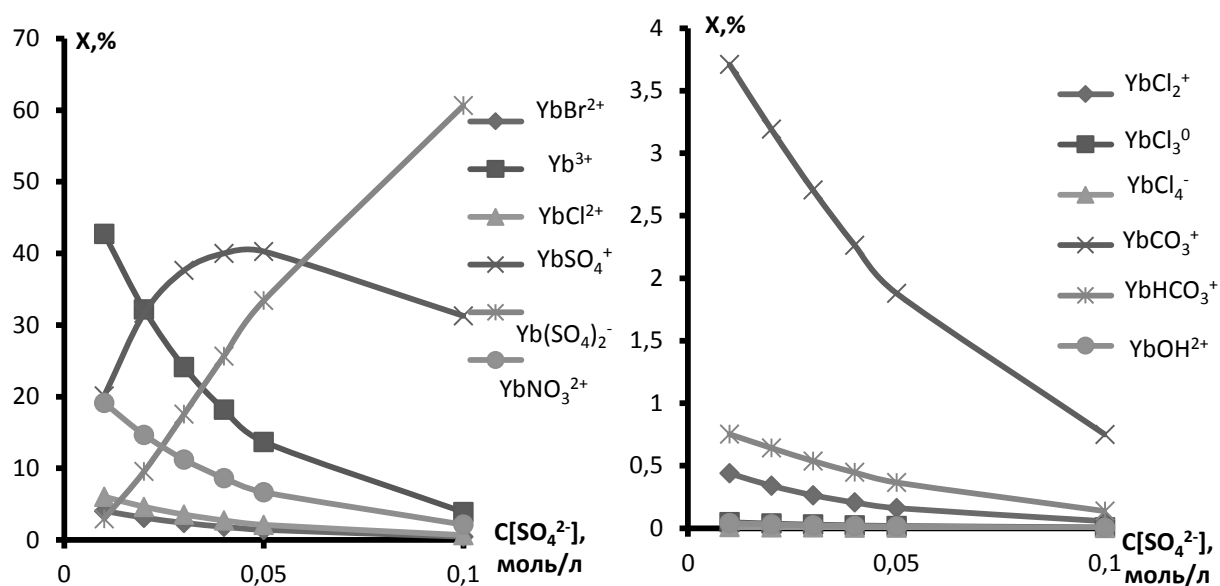


Рисунок 44 - Распределение равновесных форм иттербия от содержания сульфат-аниона в растворе

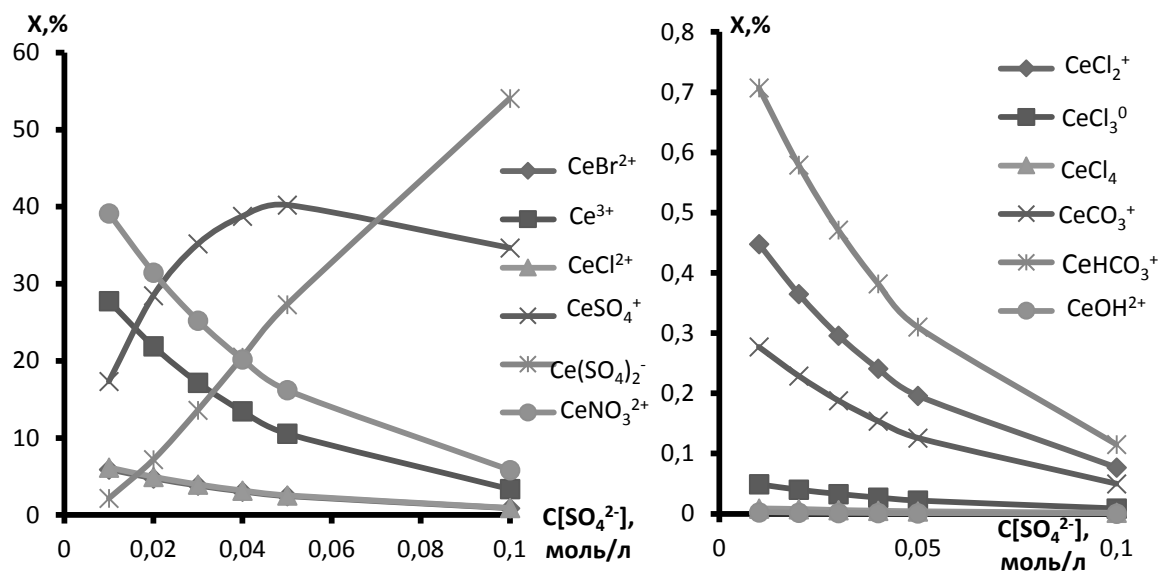


Рисунок 45 - Распределение равновесных форм церия от содержания сульфат-аниона в растворе

Исходя из представленных зависимостей видно, что уже при концентрации 0,1 моль/л и церий и иттербий практически полностью перешли в состав сульфатных комплексов типа: LnSO_4^+ и $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$. Суммарная доля закомплексованного металла в обоих случаях превышает 90%.

В случае же добавления в качестве примеси хлоридной или бромидной соли резкого образования комплекса не происходит, кроме того существуют достаточно хорошая связь между номером металла и тенденцией к образованию комплекса типа LnBr_2^{2+} и LnCl_2^{2+} . Для легких лантаноидов подобные комплексы значительно устойчивее, чем для тяжелых, характерная зависимость приведена на рисунке 46.

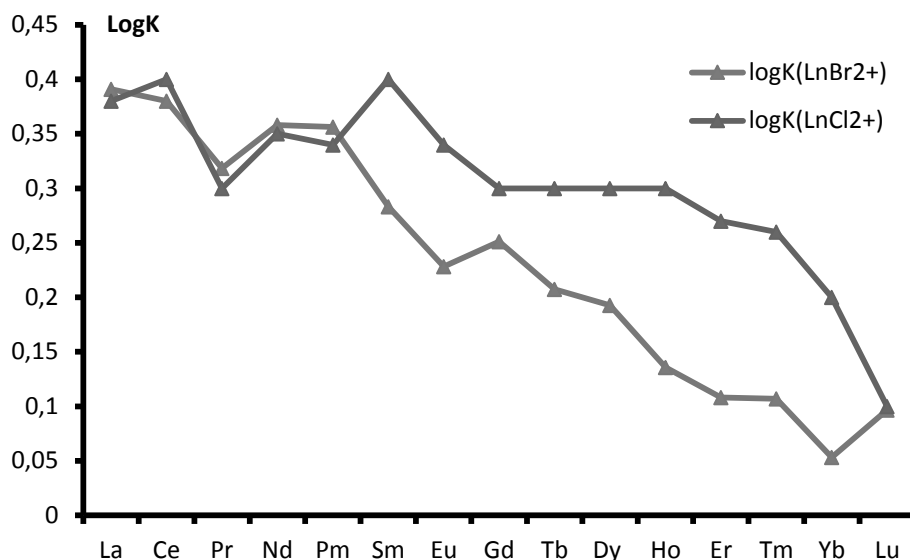


Рисунок 46 - Устойчивость бромидных и хлоридных комплексов РЗМ от порядкового номера

Ниже на рисунках 47 48 представлены зависимости из которых видно, что даже при больших концентрациях высаливателя (1 моль/л) большая часть металла находится в свободной форме в виде катиона. Причем отличие между легким и тяжелым элементами составляет примерно 10%. Данное отличие вместе с остальными факторами позволяет разделить легкие и тяжелые РЗМ с максимальными коэффициентами разделения до 4,4 для олеиновой и 5,85 для нафтеновой.

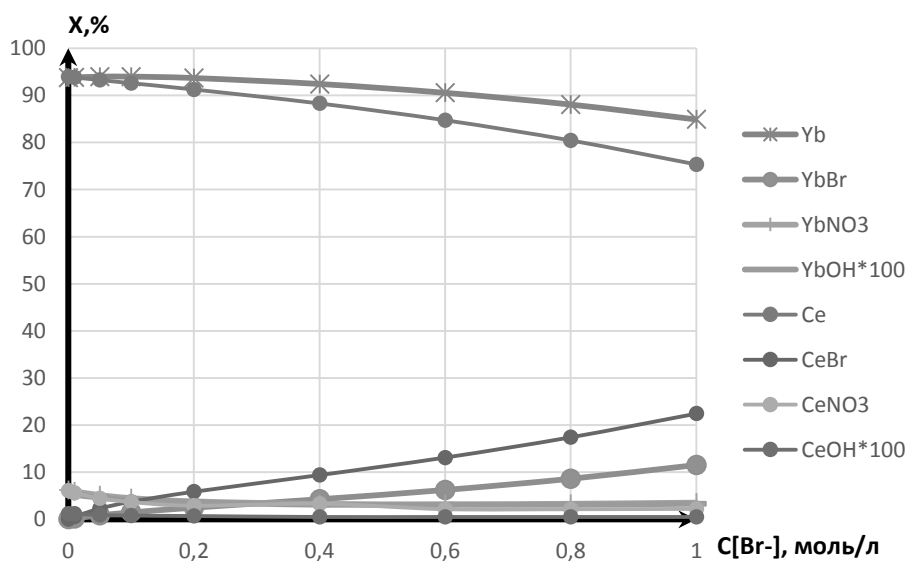


Рисунок 47 - Распределение равновесных форм церия и иттербия от концентрации бромидов в растворе

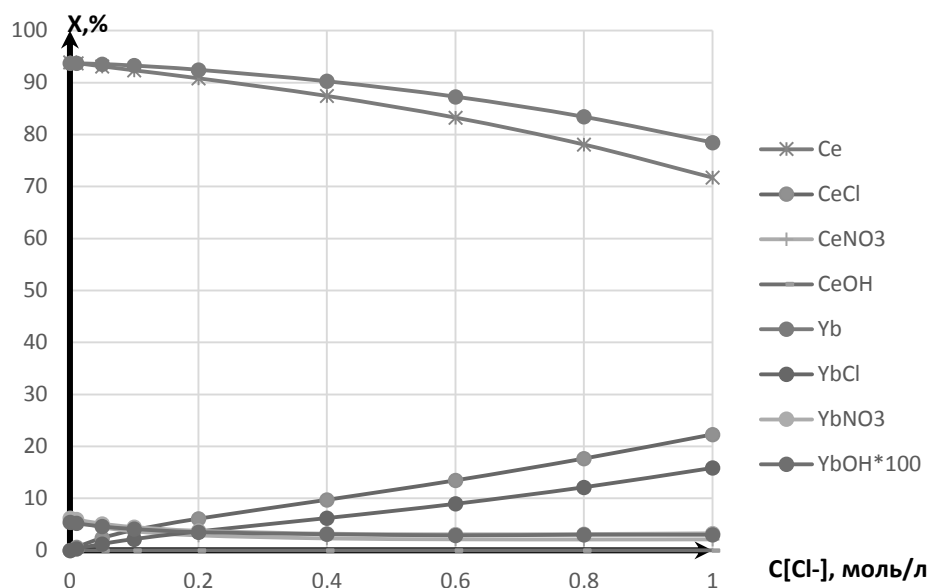


Рисунок 48 - Распределение равновесных форм церия и иттербия от концентрации хлорида в растворе

На рисунке 49 приведен типичный график в координатах концентрация галогенидной добавки от коэффициента разделения, для иттербия относительно всех рассмотренных РЗМ при экстракции нафтенной кислотой.

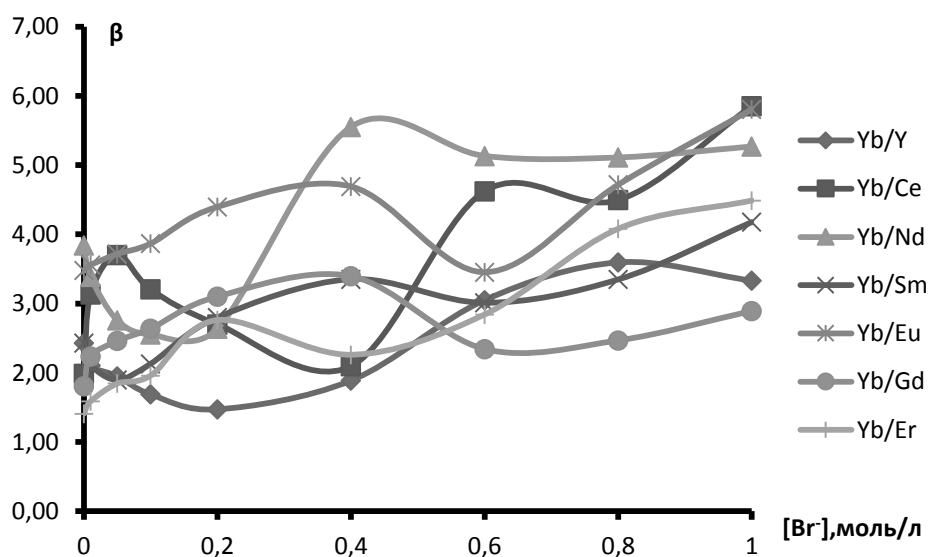


Рисунок 49 - Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации бромиды в растворе при экстракции нафтенной кислотой

Исходя из полученных результатов, очевидно, что добавление бромиды в качестве высаливателя способствует разделению тяжелых и легких лантаноидов. Это особенно хорошо прослеживается на примере самого тяжелого из рассмотренных элементов – иттербия. Из графика коэффициентов разделения

видно, что особенно для разделения подходят две зоны: первая – при концентрации бромид-аниона 0,4 моль/л, в этой точке хорошее разделение между парами Yb/Nd, Yb/Gd, Yb/Eu, Yb/Sm, примечательно, что все элементы хорошо разделяемые в этой точке от иттербия – соседи в ряду лантаноидов. Вторая область максимального разделения соответствует максимальной концентрации добавленной соли 0,8 – 1 моль/л. В этой области коэффициент разделения максимален для следующих пар: Yb/Ce, Yb/Er, Yb/Y, при этом для остальных элементов разделение также велико, минимальное значение для фактора разделения достигает 2,89 для пары Yb/Gd. Данный факт объясняется наименьшей склонностью иттербия образовывать комплексы типа LnBr^{2+} .

Можно предположить, что другие тяжелые элементы, такие как Lu, Tb, Ho будут демонстрировать подобную зависимость.

Зависимость полученная для экстракции олеиновой кислотой при таких же условиях приведена на рисунке 50.

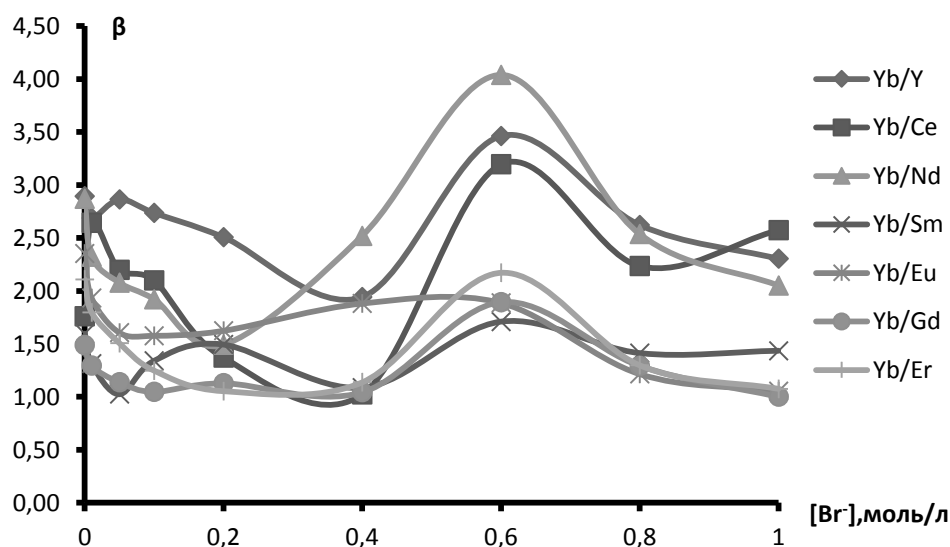


Рисунок 50 - Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации бромида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

При экстракции олеиновой кислотой фактор разделения принимает значения меньшие по сравнению с нафтенной кислотой. Максимальное разделение в парах Yb/Ln наблюдается в области концентраций – 0,6 моль/л, самое большое значение достигается в паре Yb/Nd и составляет 4,04, также хорошее разделение достигается в этой точке для пар Yb/Y – 3,46 и Yb/Ce – 3,19.

На рисунке 51 приведена зависимость фактора разделения от концентрации брома для пары Y/Ln. Из графика видно, что наилучшее разделение происходит в паре Y/Eu при концентрации 0,2 моль/л, в паре Y/Nd при концентрации 0,4 моль/л и паре Y/Yb в области концентраций больше чем 0,6 моль/л.

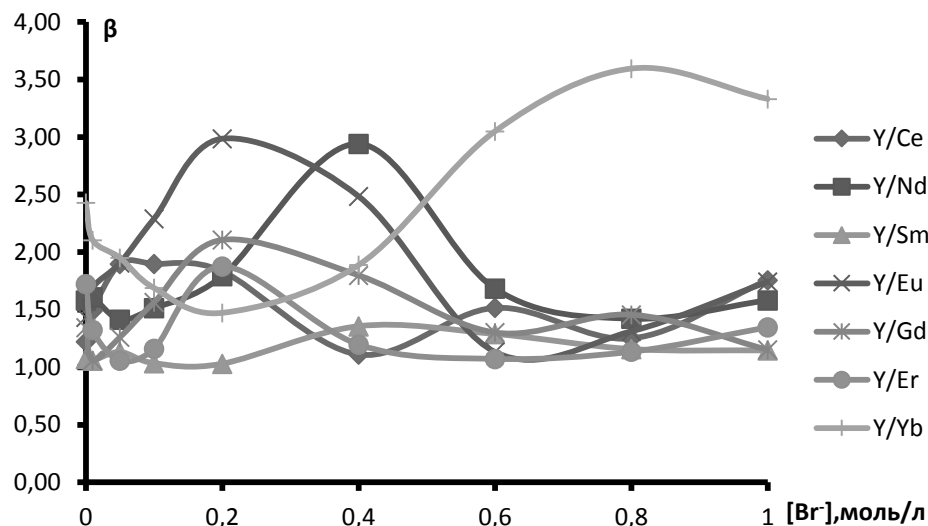


Рисунок 51 - Зависимость коэффициента разделения для пары Y/Ln от концентрации брома в растворе при экстракции нафтенной кислотой

Далее на рисунке 52 приведена зависимость коэффициента разделения для пары Y/Ln от концентрации при экстракции олеиновой кислотой.

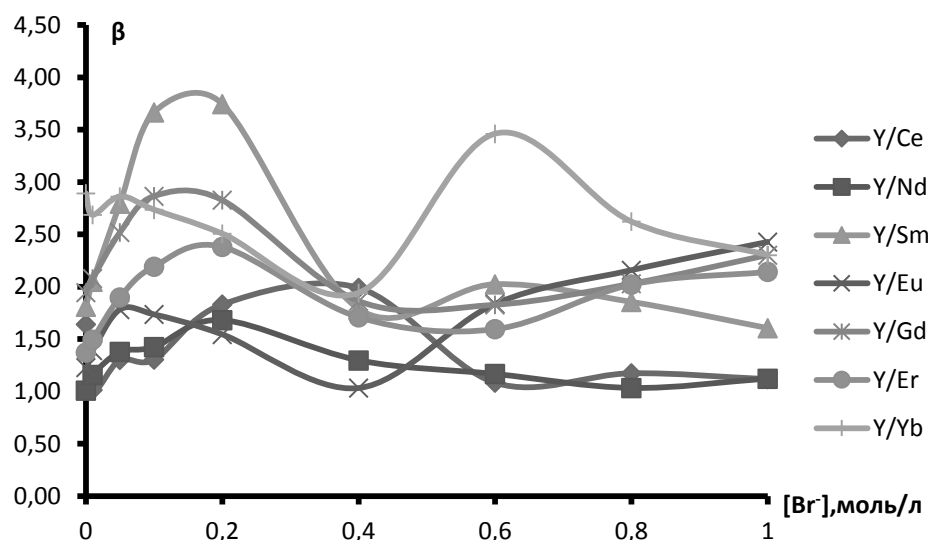


Рисунок 52 - Зависимость коэффициента разделения для пары Y/Ln от концентрации брома в растворе при экстракции олеиновой кислотой

При экстракции олеиновой кислотой наилучшие коэффициенты разделения находятся в области концентраций – 0,2 моль/л по бромиду. Эта область подходит для разделения следующих пар: Y/Sm – 3,75; Y/Gd – 2,83; Y/Er – 2,38. Для разделения пары Y/Yb наиболее подходящей является область концентраций – 0,6 моль/л, значение фактора разделения составляет 3,46.

На рисунке 53 представлена зависимость коэффициентов разделения для пар Nd/Ln.

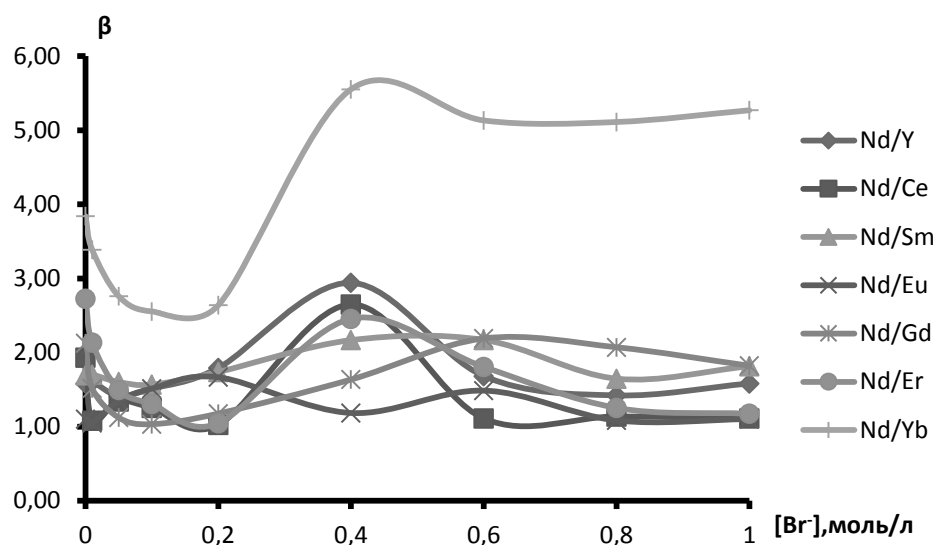


Рисунок 53 - Зависимость коэффициента разделения для пары Nd/Ln от концентрации бромид-ионов в растворе при экстракции нафтенной кислотой

Максимальные коэффициенты разделения приходятся на концентрацию высаливателя 0,4 моль/л. В этой точке максимальное разделение происходит в следующих парах: Nd/Y, Nd/Yb, Nd/Ce, Nd/Sm, Nd/Er. Большинство рассмотренных легких элементов имеют коэффициент разделения с неодимом меньше 2, что объясняется сходным поведением в комплексообразовании.

Для олеиновой кислоты аналогичная зависимость для пары Nd/Ln представлена на рисунке 54.

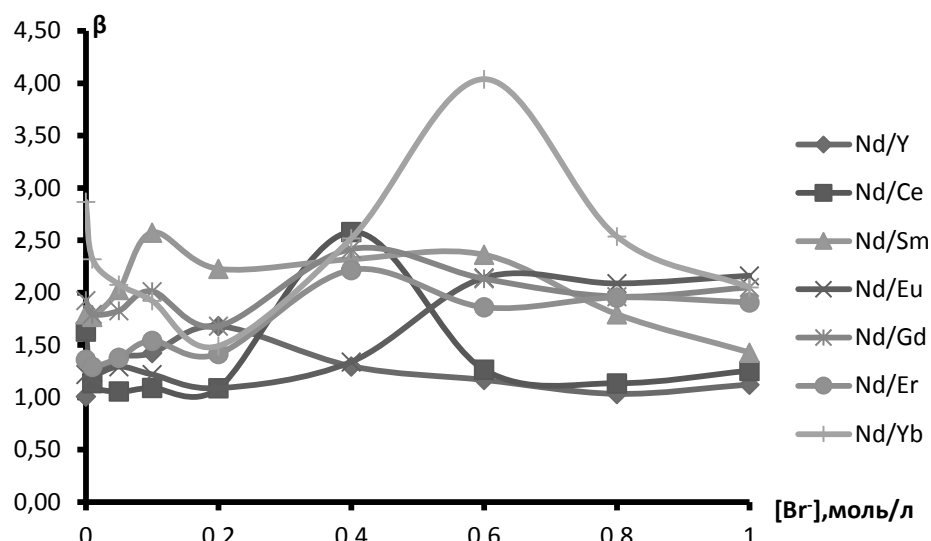


Рисунок 54 - Зависимость коэффициента разделения для пары Nd/Ln от концентрации бромид-аниона в растворе при экстракции олеиновой кислотой

Коэффициенты разделения для неодама не превышают значения 2,5 на всей области концентраций. Исключением является пара Nd/Yb, для которой при концентрации бромид-аниона 0,6 моль/л значение фактора разделения составляет – 4,04. Также стоит отметить почти линейную зависимость в паре Nd/Ce за исключением точки 0,4 моль/л, где значение коэффициента разделения составляет – 2,58.

Церий проявил нехарактерные для остальных РЗМ особенности при добавлении бромид-аниона в состав экстрагируемого раствора. На рисунке 55 представлены зависимости коэффициентов разделения для пар Ce/Ln

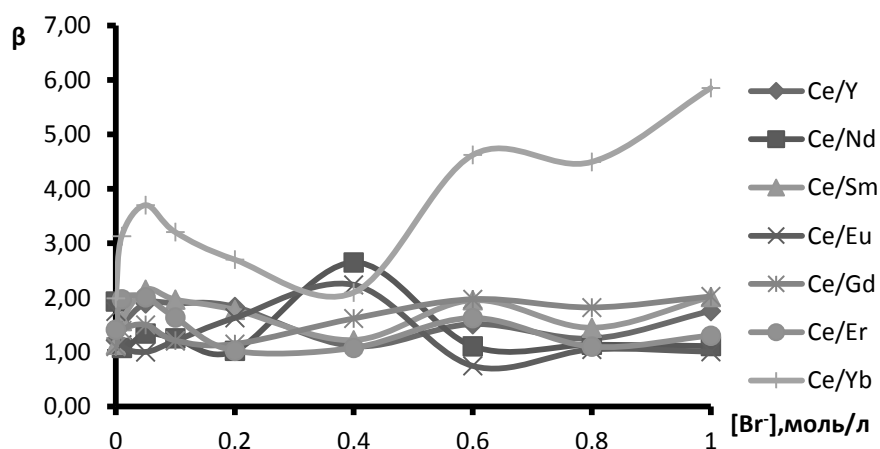


Рисунок 55 - Зависимость коэффициента разделения для пары Ce/Ln от концентрации бромид-аниона в растворе при экстракции нафтенной кислотой.

Исходя из полученных результатов церий является трудноотделимым элементом при использовании бромида в качестве высаливателя. Хорошее разделение происходит только в паре с тяжелым иттербием 5,85 и неодимом 2,65. Коэффициенты разделения для остальных рассмотренных пар металлов Ce/Ln меньше 2.

На рисунке 56 приведена зависимость коэффициентов разделения от концентрации бромида в растворе, при экстракции олеиновой кислотой.

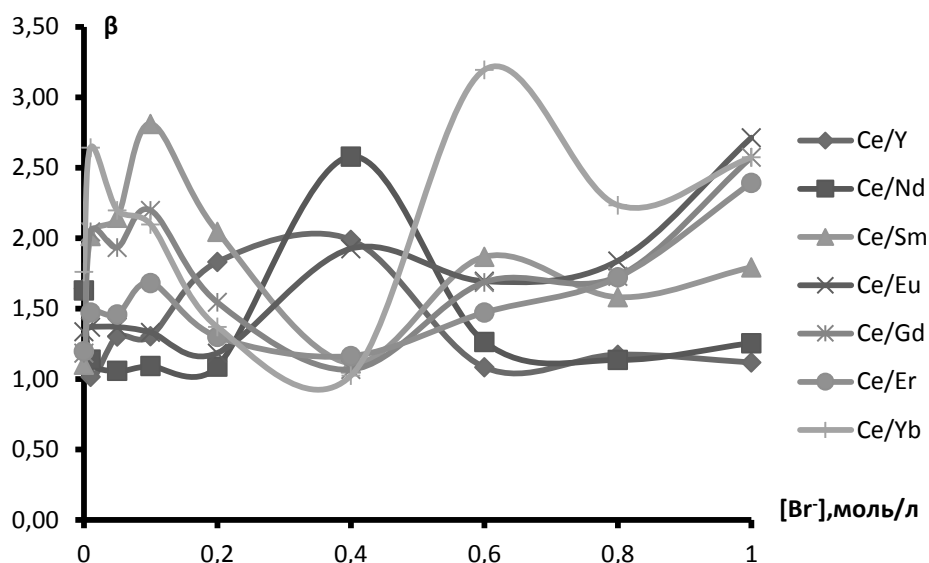
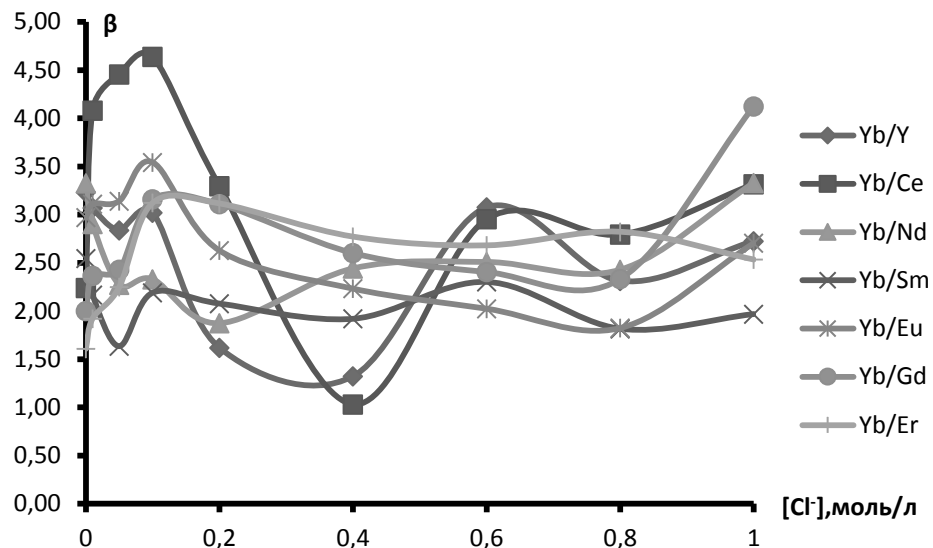


Рисунок 56 - Зависимость коэффициента разделения для пары Ce/Ln от концентрации бромида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

Коэффициенты разделения для пар Ce/Ln в общем не превышают 2, исключениями являются пары Ce/Sm, Ce/Nd, Ce/Yb – в которых наилучшее разделение наблюдается в области концентраций – 0,1 моль/л, 0,4 моль/л, 0,6 моль/л соответственно. Также важно отметить, что в области концентраций больше 0,8 моль/л лучшее разделение наблюдается для тяжелых РЗМ.

Как и в случае с бромидами, при использовании хлорида в качестве высаливателя максимальные коэффициенты разделения получаются относительно тяжелых редкоземельных элементов. На рисунке 57 приведена зависимость коэффициентов распределения в паре Yb/Ln в случае добавления хлорида.



Рисунке 57 - Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции нафтенной кислотой

На графике особенно выделяются две области. Первая – это область наибольшей концентрации комплексообразователя, в ней хорошие коэффициенты разделения имеют пары: Yb/Nd, Yb/Gd, Yb/Er, что объясняется малой закомплексованностью иттербия. Вторая область соответствует концентрации 0,1 моль/л, в ней максимальное разделение демонстрируется преимущественно для легких элементов: Yb/Ce, Yb/Eu, Yb/Er.

Ниже на рисунке 58 приведена аналогичная зависимость для олеиновой кислоты.

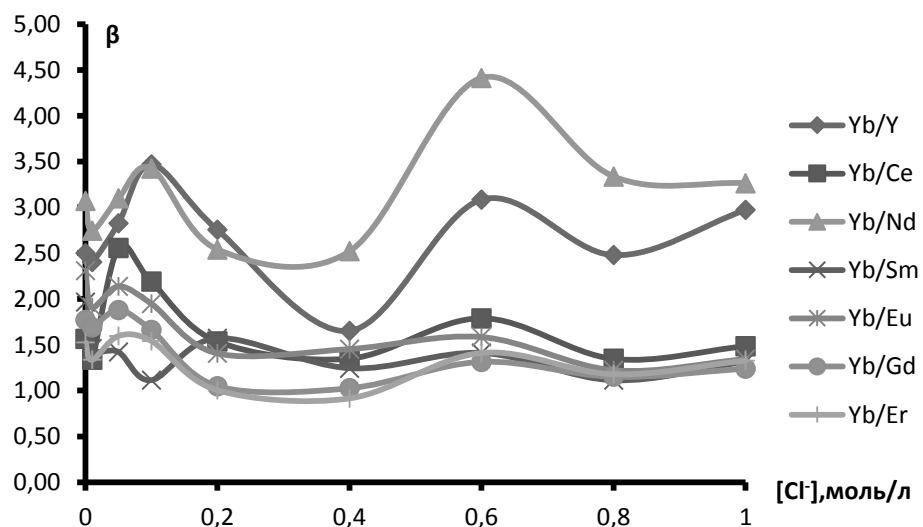


Рисунок 58 - Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

Наилучшее разделение происходит в парах Yb/Nd и Yb/Y. Для пары Yb/Nd фактор разделения больше 2,5 на всей области концентраций, максимальное значение достигается при концентрации хлорида 0,6 моль/л и составляет 4,41.

Как и в случае с бромидом, иттербий может быть использован как характерный представитель тяжелых элементов, для оценки поведения не рассмотренных тяжелых РЗМ.

На рисунке 59 приведена зависимость фактора разделения для пар Y/Ln в присутствии хлорид-аниона в различной концентрации.

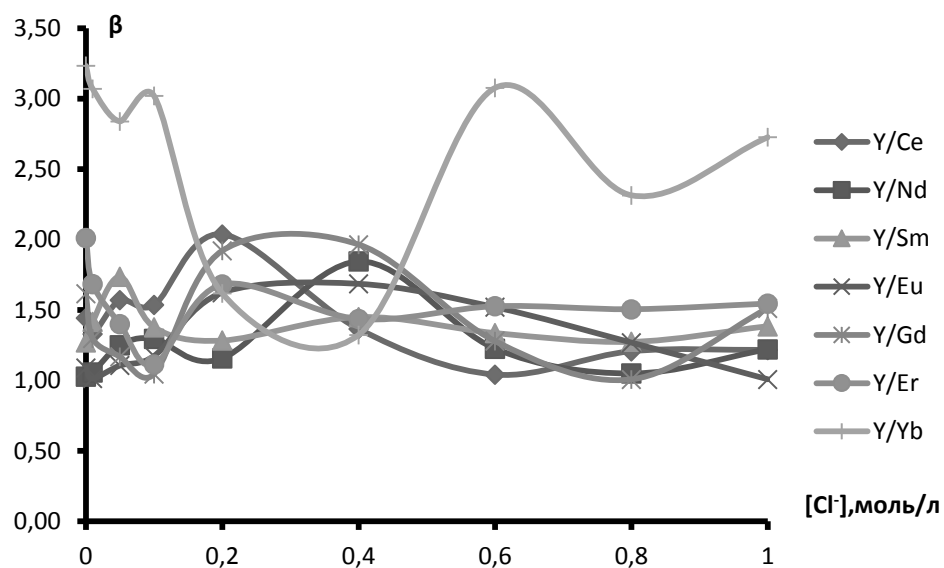


Рисунок 59 - Зависимость коэффициента разделения для пары Y/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции нафтенной кислотой

Исходя из полученных зависимостей видно, что в большинстве случаев хорошего разделения иттрия от лантаноидов не происходит. Большинство коэффициентов разделения в парах Y/Ln не превосходит 2. Исключением является Yb.

На рисунке 60 приведена зависимость фактора разделения для пар Y/Ln в присутствии хлорид-аниона в различной концентрации при экстракции олеиновой кислотой.

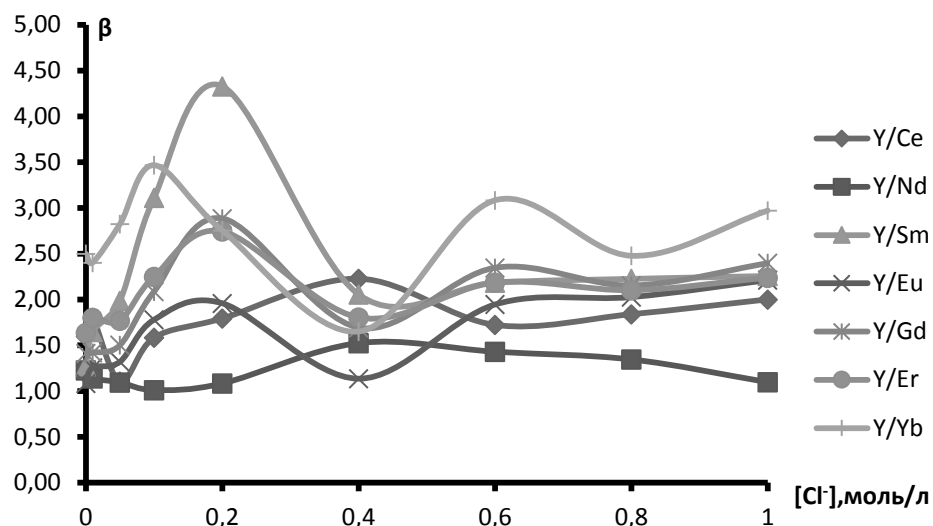


Рисунок 60 - Зависимость коэффициента разделения для пары Y/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

Наибольшее разделение происходит в парах Y/Sm – 4,33, Y/Yb – 3,47 Y/Er – 2,74 и Y/Gd – 2,89.

На рисунке 61 представлены полученные зависимости коэффициентов разделения от концентрации хлорида в растворе.

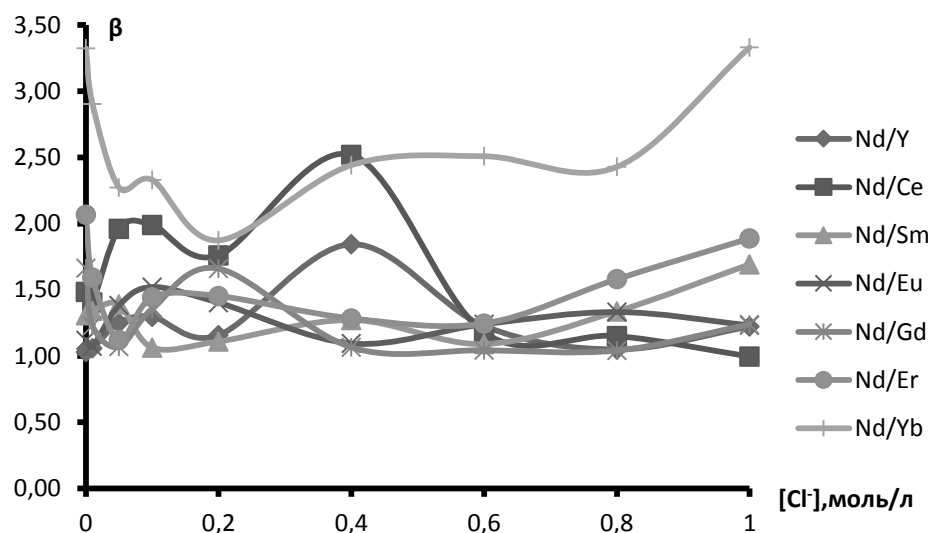


Рисунок 61 - Зависимость коэффициента разделения для пары Nd/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции нафтенной кислотой

Неодим, являясь легким элементом, плохо подходит для разделения от других лантаноидов с помощью хлоридов. Хорошие коэффициенты разделения

наблюдаются только в паре с иттербием, а также при концентрации 0,4 можно поделить пару Nd/Ce.

При экстракции олеиновой кислотой наибольшие коэффициенты разделения для пар Nd/Ln наблюдаются при концентрации хлорид-аниона 0,6 моль/л. В этой точке коэффициенты разделения максимальны для пар Nd/Yb – 4,41; Nd/Gd – 3,36; Nd/Er – 3,13, Nd/Eu – 2,79. Также хорошее разделение в парах Nd/Sm и Nd/Ce происходит при концентрациях хлорида в растворе 0,2 и 0,4 моль/л соответственно. Зависимость для коэффициентов разделения в паре Nd/Y имеет практически линейный вид на всей области концентраций. Зависимость коэффициентов разделения для пар Nd/Ln при экстракции олеиновой кислотой представлена на рисунке 62.

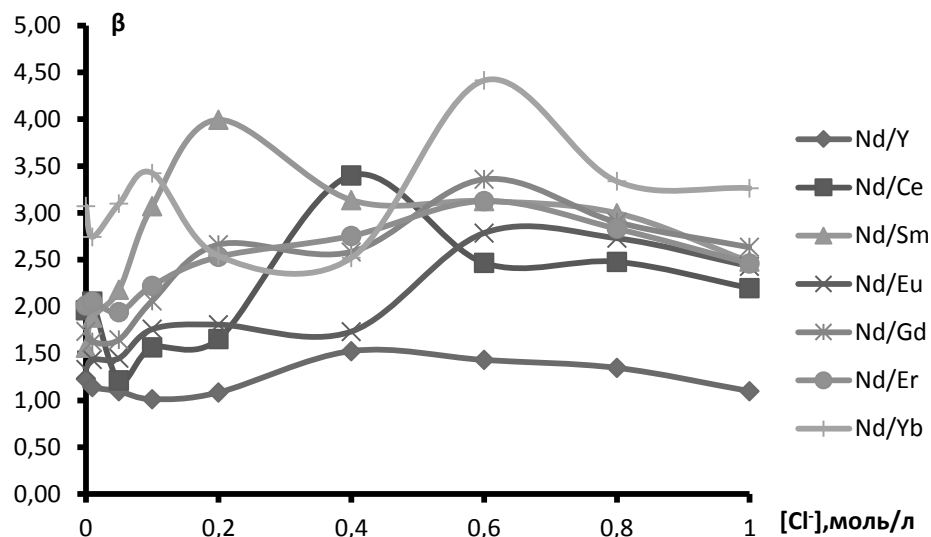


Рисунок 62 - Зависимость коэффициента разделения для пары Nd/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

На рисунке 63 представлена зависимость коэффициентов распределения для пар Ce/Ln. Основное разделение, как можно увидеть из графика происходит при концентрации 0,4 моль/л, в котором церий демонстрирует отклонение от стандартной модели поведения для легких РЗМ.

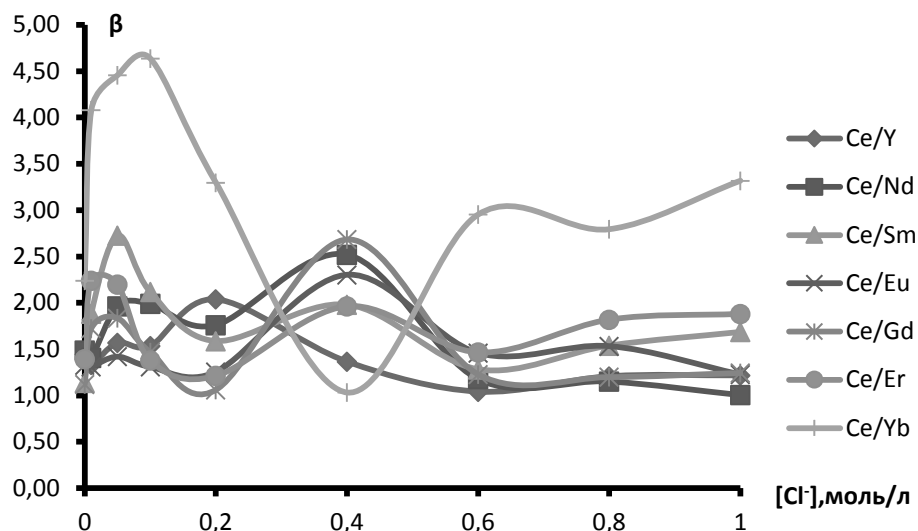


Рисунок 63 - Зависимость коэффициента разделения для пары Ce/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции нафтенной кислотой

При экстракции олеиновой кислотой, наблюдается аналогичная ситуация. На рисунке 64 видно, что наибольшее разделение в паре Ce/Ln происходит в области концентраций 0,4 моль/л, в этой точке наибольшие значения фактора разделения для: Ce/Y, Ce/Nd, Ce/Eu. Максимальное разделение происходит в паре Ce/Nd и составляет 3,40.

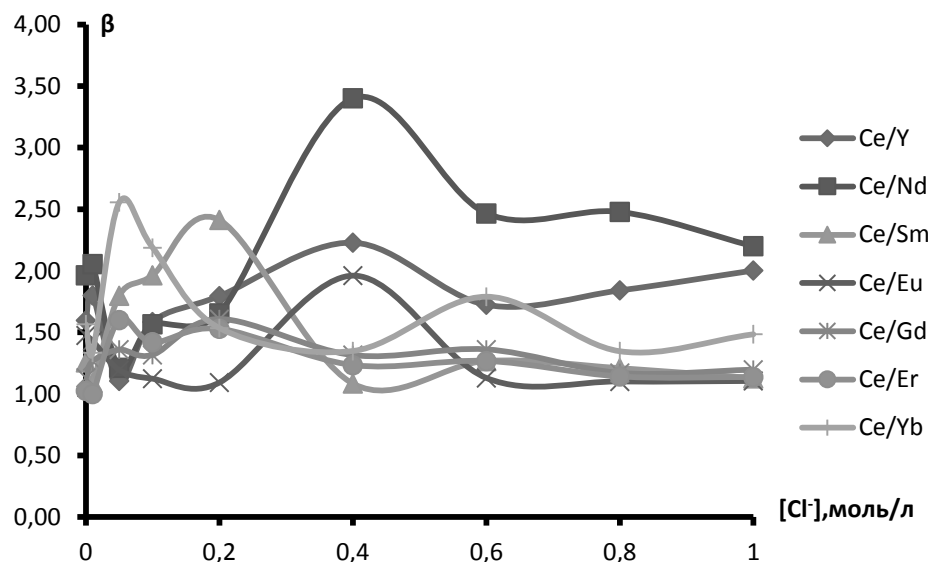


Рисунок 64 - Зависимость коэффициента разделения для пары Ce/Ln от концентрации хлорида в растворе при экстракции олеиновой кислотой

4.3 Выводы по главе 4

1. Немонотонный характер зависимостей коэффициентов распределения и разделения при экстракции РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами от концентрации бромид-аниона и хлорид-аниона в растворе связан с изменением формы существования РЗМ в растворе и степенью диссоциации карбоновой кислоты (экстрагента).

2. Для легких РЗМ локальное увеличение значений коэффициентов распределения наблюдается в области соответствующей концентрации 0,4 моль/л по бромид или хлорид аниону. Для тяжелых РЗМ при экстракции нафтенной кислотой наличие максимума не выявлено.

3. Зависимость для Се имеет ярко выраженный пик и несколько выпадает из общей закономерности, по-видимому, это вызвано изменением степени окисления катиона Се с +3 на +4.

4. Извлечение с помощью нафтенной кислоты происходит лучше, чем олеиновой. Это объясняется большей степенью диссоциации нафтенной кислоты (pK_d для нафтенной кислоты 3,9, в то время как для олеиновой 4,95) и меньшей стерической затрудненностью.

5. Различие в коэффициентах распределения РЗМ в присутствии бромид- или хлорид-аниона позволяет использовать эти соли в процессах разделения РЗМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи по определению термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов лантаноидов и иттрия и улучшению показателей извлечения и разделения РЗМ при экстракции карбоновыми кислотами.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Путем измерения ЭДС, методом прямой потенциометрии с применением бромид-селективного электрода были получены значения термодинамических констант устойчивости для следующих комплексов: $CeBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны энергии Гиббса образования для данных комплексов.

Комплекс	$\log K$	$\Delta_f G(LnBr^{2+})$, кДж/моль
$CeBr^{2+}$	0,3874	-782,5
$NdBr^{2+}$	0,3461	-777,4
$SmBr^{2+}$	0,2548	-769,7

Полученные в ходе исследования результаты могут быть использованы для включения в справочники термодинамических величин.

2. На основании литературных данных, проведен анализ с применением математического моделирования, который выявил наличие зависимости в значениях термодинамических констант устойчивости в ряду РЗМ с различными неорганическими лигандами. По полученным уравнениям линейной регрессии был рассчитан ряд термодинамических констант и энергий Гиббса образования бромидных комплексов для всех лантаноидов и иттрия. Расчет проведен через литературные и экспериментальные данные. Расхождение в значениях логарифмов констант устойчивости, как правило, не превышает несколько процентов.

Предложенный метод оценки термодинамических констант устойчивости может быть рекомендован для расчета и оценки устойчивости других комплексов лантаноидов, данные по которым отсутствуют в литературе.

3. Полученные константы устойчивости бромидных комплексов были использованы для расчета равновесного ионно-молекулярного состава водных фаз в процессах экстракции РЗМ карбоновыми кислотами. Данные результаты могут быть использованы для описания процессов комплексообразования в системах сложного водно-солевого состава.

4. Получены зависимости коэффициентов распределения от концентрации бромид/хлорид-аниона в водной фазе. Немонотонный характер зависимостей коэффициентов распределения и разделения при экстракции РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами от концентрации бромид-аниона и хлорид-аниона в растворе связан с изменением формы существования РЗМ в растворе и степенью диссоциации карбоновой кислоты (экстрагента).

5. Локальное увеличение значений коэффициентов распределения при экстракции РЗМ карбоновыми кислотами для легких и тяжелых элементов наблюдается при разных концентрациях галоген-аниона в водной фазе. В области соответствующей концентрации до 0,4 моль/л по бромид или хлорид аниону наибольшие коэффициенты распределения характерны для легких РЗМ. Для тяжелых РЗМ при экстракции нафтенной кислотой наличие максимума не выявлено.

6. Различие в коэффициентах распределения РЗМ в присутствии бромид-или хлорид-аниона позволяет использовать эти соли в процессах разделения РЗМ. Наилучшее разделение происходит с иттербием, фактор разделения между иттербием и остальными металлами остается больше 2,5 на всей области концентраций с большинством металлов, независимо от используемой галогенидной добавки. Таким образом, система, содержащая галогенид-анионы в водной фазе может быть рекомендована к использованию на предприятиях, специализирующихся на разделении РЗМ из водных растворов.

В дальнейшем планируется продолжение работы в рамках НИР, связанных с модернизацией процесса экстракционного разделения редкоземельных металлов карбоновыми кислотами из сред различного анионного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батяев, И.М. Проблемы устойчивости галогенидных комплексных соединений редкоземельных элементов в спиртах / И.М. Батяев, А.И. Крутоус // Известия Дальневосточного федерального университета. Экономика и управление. – 2000. – Т. 15, № 3. – С. 96–109.
2. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. - Москва: Интермет Инжиниринг, 2003. - 464 с.
3. Гиндин, Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Л.М. Гиндин. - Москва: Наука, 1984. - 144 с.
4. Глушко, В.П. Термические Константы Веществ. Режим доступа: - URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>. (дата обращения 11.04.2020).
5. Давыдов, Ю.П. Гидролиз Y⁺-катиона в растворе / Ю.П. Давыдов, Н.И. Вороник // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т. 28, № 9. – С. 2240–2244.
6. Зеликман, А.Н. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. - 2-е изд. - Москва: Металлургия, 1983. - 424 с.
7. Иллювиева, Г.В. Экстракционные свойства нафтенных кислот / Г.В. Иллювиева // Записки ЛГИ. – 1966. – Т. 46, № 3. – С. 95–109.
8. Казаченко, Н.Н. Об устойчивости внутри- и внешнесферных комплексов празеодима, неодима и самария с хлорид-ионом / Н.Н. Казаченко, И.М. Батяев, В.А. Миронов // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15, – № 3. – С. 888–889.
9. Клеусов, Б.С. Наноструктурированные церий содержащие катализаторы для процессов нейтрализации токсичных компонентов в газовых средах / Б.С. Клеусов, Е.Ю. Либерман, А.И. Михайличенко // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. 127, № 11. - С. 7–11.
10. 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.
11. Литвинова, Т.Е. Металлургия иттрия и лантаноидов / Т.Е. Литвинова. Монография. - Санкт-Петербург: Горный Университет, 2012. - 272 с.
 12. Луцкий, Д.С. Изотермы экстракции лантана(III), церия(III), самария(III) олеиновой кислотой / Д.С. Луцкий, Т.Е. Литвинова, О.Л. Лобочева, В.А. Луцкая // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2013. – Т. 4, № Серия 4. Физика. Химия. – С. 176–179.
 13. Луцкий, Д.С. Очистка водно-солевых систем от железа, алюминия и марганца с применением экстрагента на основе растительных масел. / П.А. Иванов, И.С. Фиалковский, А.О. Олейник, К.А. Никулина // Научные исследования. – 2017. – Т. 16, № 5. – С. 10–13.
 14. Мартынов, Б.В. Справочник по жидкостной экстракции. Том 3. Экстракция органическими кислотами и их солями / Б.В. Мартынов - Москва: Атомиздат, 1978. - 432 с.
 15. Михайличенко, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.В. Патрикеев. - Москва: Metallurgy, 1987. - 232 с.
 16. Ритчи, Г.М. Экстракция / Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук. - Москва: Metallurgy, 1983. - 564 с.
 17. Серебренников, В. В. Химия редкоземельных элементов: в 2-х т.: 4 кн. Т. 2. / В. В. Серебренников. - Томск : Изд-во Томского ун-та, 1961. - 498 с.
 18. Спицина, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов / В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко. - Москва: Издательство Московского университета, 1979. - 254 с.
 19. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия: в 3-х т.: 4 кн. Т. 3. / Ю.Д. Третьяков. - Москва: Академия, 2007. – 400 с.
 20. Фиалковский, И.С. Исследование экстракции эрбия и иттрия олеиновой кислотой из нитратных сред, в присутствии брома / И.С. Фиалковский// Проблемы недропользования: сборник научных трудов. Часть II. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, – 2018. - 248 с.
 21. Фиалковский, И.С. Исследование распределения равновесных форм церия

- и иттербия в растворах сложного водно-солевого состава. / И.С. Фиалковский Д.С. Луцкий, Т.Е. Литвинова, А.А. Алексеев // Естественные и технические науки. – 2020. – Т. 144, № 6. – С. 38–46.
22. Фиалковский, И.С. Исследование влияния среды на процессы экстракции церия (III) и иттрия (III) нафтенной кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента. / И.С. Фиалковский, Т.Е. Литвинова, И.А. Пайгашов // Сборник докладов международной научно-практической конференции «Научные механизмы решения проблем инновационного развития». Оренбург: Омега-Сайнс, – 2017. – С. 25–34.
 23. Фиалковский, И.С. Физико-химическое исследование влияние галогенид-иона на экстракцию церия (III), европия (III) и гадолиния (III) из нитратных сред нафтенной кислотой. / И.С. Фиалковский, Д.С. Луцкий, И.Т. Жадовский // Естественные и технические науки. – 2020. – Т. 140, № 2. – С. 40–46.
 24. Чиркст, Д.Э. Экстракция церия (III) нафтенной кислотой из нитратных сред / Д.Э. Чиркст, В.С. Старшинова, В.И. Кучина, Т.Е. Литвинова // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1072–1076.
 25. Чиркст, Д.Э. Экстракция церия (III) и иттрия (III) нафтенной кислотой из хлоридных сред / Д.Э. Чиркст, В.С. Старшинова, Д.С. Луцкий, Т.Е. Литвинова. – 2006. – Т. 169. – С. 202–209.
 26. Чиркст, Д.Э. Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред / Д.Э. Чиркст, В.С. Старшинова, Г.С. Рошин, Т.Е. Литвинова // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 187–190.
 27. Шефлер, Г.Л. Комплексообразование в растворах / Г.Л. Шефлер - Москва: Химия, 1964. - 380 с.
 28. Яцимирский, К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский, Н.А. Костромина, З.А. Щека - Киев: Наукова думка, 1966. - 212 с.
 29. Ashurst, K.G. Characterization of inner- and outer-sphere complexes by thermodynamics and absorption spectra. Part 1. Sulphato-complexes of the first-

- row transition elements / K.G. Ashurst, R.D. Hancock // *Journal of the Chemical Society* – 1977. – Vol 18. – PP. 1701.
30. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations. / C.F. Baes, R.S. Mesmer:// *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* – 1977. – Vol. 81, № 2. – PP. 245–246.
 31. Bansal, B.M.L. Chloride, nitrate and sulphate complexes of europium (III) and americium (III) / B.M.L. Bansal, S.K. Patil, H.D. Sharma // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1964. – Vol. 26, № 6. – PP. 993–1000.
 32. Baumann, M. Dysprosium (III) fluorescence in aqueous solution at high pressure and high temperature / M. Baumann // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. – 1988. – Vol. 85, № 4. – PP. 541–543.
 33. Bingler, L.S. Phosphate complexation of gadolinium(III) in aqueous solution / L.S. Bingler, R.H. Byrne // *Polyhedron*. – 1989. – Vol. 8, № 10. – PP. 1315–1320.
 34. Binnemans, K. Recycling of rare earths: a critical review / K. Binneman, P. Jones, B Blanpain [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. - 2013. - Vol. 51. - PP. 1–22.
 35. Breen, P.J. Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Inner-sphere complexation of europium(III) by chloride, thiocyanate, and nitrate ions / P.J. Breen, W.D. Horrocks // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22, № 3. – PP. 536–540.
 36. Byrne, R.H. Seawater pH measurements: an at-sea comparison of spectrophotometric and potentiometric methods / R.H. Byrne, G. Robert-Baldo, S.W. Thompson, C.T.A. Chen // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. – 1988. – Vol. 35, № 8. – PP. 1405–1410.
 37. Byrne, R.H. Comparative complexation behavior of the rare earths. / R.H. Byrne, B. Li // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59, № 22. – PP. 4575–4589.
 38. Caceci, M.S. The Determination of the First Hydrolysis Constant of Eu(III) and Am(III) / M.S. Caceci, G.R. Choppin // *Radiochimica Acta*. – 1983. – Vol. 33, №

2. – PP. 101–104.
39. Cantrell, K.J. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions / K.J. Cantrell, R.H. Byrne // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51, № 3. – PP. 597–605.
40. Cantrell, K.J. Temperature dependence of europium carbonate complexation / K.J. Cantrell, R.H. Byrne // *Journal of Solution Chemistry*. – 1987. – Vol. 16, № 7. – PP. 555–566.
41. Chakhmouradian, A.R. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) / A.R. Chakhmouradian, F. Wall // *Elements*. – 2012. – Vol.8, № 3. – PP. 333–340.
42. Choppin, G.R. Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution / G.R. Choppin // *Pure and Applied Chemistry*. – 1971. – T. 27, № 1–2. – PP. 23–42.
43. Choppin, G.R. Lanthanide complexation in aqueous solutions / G.R. Choppin // *Journal of the Less Common Metals*. – 1984. – Vol. 100. – PP. 141–151.
44. Choppin, G.R. Factors in Ln(III) complexation / G.R. Choppin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 249, № 1–2. – PP. 1–8.
45. Choppin, G.R. Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. II. Inner-Sphere Complexes / G.R. Choppin, A.J. Graffeo // *Inorganic Chemistry*. – 1965. – Vol. 4, № 9. – PP. 1254–1257.
46. Choppin, G.R. Environmental Effects on f-f Transitions. I. Neodymium(III) / G.R. Choppin, D.E. Henrie, K. Buijs // *Inorganic Chemistry*. – 1966. – Vol. 5, № 10. – PP. 1743–1748.
47. Choppin, G.R. Chapter 128 Solution chemistry of actinides and lanthanides. / G.R. Choppin, E.N. Rizkalla // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. - Amsterdam: Elsevier, 1994. - Vol. 18. - PP. 559–590.
48. Choppin, G.R. Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. I. Outer-Sphere Ion Pairs / G.R. Choppin, W.F. Strazik // *Inorganic Chemistry*. – 1965. – Vol. 4, № 9. – PP. 1250–1254.
49. Choppin, G.R. Halide complexes of the lanthanide elements / G.R. Choppin, P.J.

- Unrein // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1963. – Vol. 25, № 4. – PP. 387–393.
50. Cossy, C. Water exchange kinetics on lanthanide(III) ions: a variable temperature and pressure ^{17}O NMR study / C. Cossy, L. Helm, A.E. Merbach // *Inorganica Chimica Acta*. – 1987. – Vol. 139, № 1–2. – PP. 147–149.
 51. Diamond, R.M. An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides 1 / R.M. Diamond, K. Street, G.T. Seaborg // *Journal of the American Chemical Society*. – 1954. – Vol. 76, № 6. – PP. 1461–1469.
 52. Fialkovsky, I.S. Effect of anion composition on the extraction of cerium (III) and yttrium (III) by oleic acid. / I.S. Fialkovsky, D.S. Lutskiy, T.E. Litvinova, O.I. Olejnik // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 13, № 9. – PP. 3152–3161.
 53. Fukasawa, T. Investigation on the Complex Formation of Some Lanthanoids(III) and Actinoids(III) with Chloride and Bromide / T. Fukasawa, I. Kawasuji, T. Mitsugashira [и др.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1982. – Vol. 55, № 3. – PP. 726–729.
 54. Goldschmidt, Z.B. Chapter 1 Atomic properties (free atom) / Goldschmidt Z.B. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam: Elsevier, 1978. – Vol. 1 – PP. 1-171.
 55. Goto, T. Stability constants of lighter lanthanide(III) chloride complexes by a potentiometric method / T. Goto, M. Smutz // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1965. – Vol. 27, № 3. – PP. 663–671.
 56. Habenschuss, A. The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x ray diffraction. I. TbCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 , TmCl_3 , and LuCl_3 / A. Habenschuss, F.H. Spedding // *The Journal of Chemical Physics*. – 1979. – Vol. 70, № 6. – PP. 2797–2806.
 57. Habenschuss, A. The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x- ray diffraction. III. SmCl_3 , EuCl_3 , and series behavior / A. Habenschuss, F.H. Spedding // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – Vol. 73, № 1. – PP. 442–450.

58. He, L. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review / L. He, Y. Su, J. Lanhong, S. Shi // Journal of Rare Earths. – 2015. – Vol.33, № 8. – PP. 791-799.
59. Hsin, S.C. A Thermodynamic Study of Bromo-Lanthanum (III) Complexes from EMF Measurements / S.C. Hsin, T.S. Huang // Journal of the Chinese Chemical Society. – 1981. – Vol. 28, № 3. – PP. 137–140.
60. Huang, C. Synthesis and structure of the first heteronuclear lanthanide complex n-structure studies on rare earth carboxylate (IV) / C. Huang, H. Liu, B. Li [и др.] // Progress in Natural Science. – 1992. – Vol. 2, № 1. – PP. 25–31.
61. Huang, C. Extraction of rare earths by naphthenic acid and structure of the extracted complex /C. Huang, H. Liu, G. Xu // Solvent Extraction. – 1992. – Vol. 10. - PP. 105–109.
62. Impey, R.W. Hydration and mobility of ions in solution / R.W. Impey, P.A. Madden, I.R. McDonald // The Journal of Physical Chemistry. – 1983. – Vol. 87, № 25. – PP. 5071–5083.
63. Innocenzi, V. Application of solvent extraction operation to recover rare earths from fluorescent lamps / V. Innocenzi, N.M. Ippolito, L. Pietrelli [и др.] // Journal of Cleaner Production. - 2018. - Vol. 172. - PP. 2840–2852.
64. Jha, M.K. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals / M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda [и др.] // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 165. – PP. 2-26.
65. Jordens, A. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals / A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters // Minerals Engineering. – 2013 – Vol.41. – PP. 97-114.
66. Kanazawa, Y. Rare earth minerals and resources in the world / Y. Kanazawa, M. Kamitani // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 408. – PP. 1339-1343.
67. Kim, T.H. Prediciton of thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. / T.H. Kim Ph.D. Thesis. Oregon. 1988. – 196 p.
68. Klungness, G.D. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium:

- the influence of temperature and ionic strength / G.D. Klungness, R.H. Byrne // *Polyhedron*. – 2000. – Vol. 19, № 1. – PP. 99–107.
69. Lee, J.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships / J.H. Lee, R.H. Byrne // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56, № 3. – PP. 1127–1137.
 70. Lincoln, S.F. Substitution Reactions of Solvated Metal Ions / S.F. Lincoln, A.E. Merbach // *Advances in Inorganic Chemistry*. - 1995. – Vol. 42 - PP. 1–88.
 71. Liu, Y. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries / Y. Liu, H. Pan, M. Gao, Q. Wang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, №13. – PP. 4743-4755.
 72. Lucas, J. Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties / J. Lucas, P. Lucas, Le Mercier [и др.]. – 1-е изд. – Oxford: Elsevier, 2015. – 407 p.
 73. Lutskiy, D.S. Complex Processing of Phosphogypsum – a Way of recycling dumps with reception of commodity production of wide application / D.S. Lutskiy, T.E. Litvinova, A.S. Ignatovich, I.S. Fialkovskiy // *Journal of Ecological Engineering*. - 2018. - Vol. 19, № 2. - PP. 223–227.
 74. Malta, O.L. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials / O.L. Malta, L.D. Carlos // *Química Nova*. - 2003. - Vol. 26, № 6. - PP. 889–895.
 75. Mancheri, N.A. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications / N.A. Mancheri // *Resources Policy*. – 2015. – Vol. 46. – PP. 262–271.
 76. Mancheri, N.A. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience / N.A. Mancheri, B. Sprecher, G.Bailey [и др.] // *Resources, Conservation and Recycling*. - 2019. - Vol. 142. - PP. 101–112.
 77. McDowell, W.J. The sulfate complexes of some trivalent transplutonium actinides and europium / W.J. McDowell, C.F. Coleman // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1972. – Vol. 34, № 9. – PP. 2837–2850.
 78. Menon, M.P. Studies on the solubility and complexation of lanthanum and neodymium fluoride-water systems / M.P. Menon, J. James, J.D. Jackson // *Lanthanide and Actinide Research*. – 1987. – Vol. 19, № 11. – PP. 49–66.

79. Millero, F.J. Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength / F.J. Millero // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56, № 8. – PP. 3123–3132.
80. Millero, F.J. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. / F.J. Millero, D.R. Schreiber // *American Journal of Science*. – 1982. – Vol. 282, № 9. – PP. 1508–1540.
81. Moulin, N Fonctions thermodynamiques de complexes halogénés de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy / N. Moulin, M. Hussonnois, L. Brillard, R. Guillaumont // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1975. – Vol. 37, № 12. – PP. 2521–2524.
82. Müller, T. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries / T. Müller, B. Friedrich // *Journal of Power Sources*. - 2006. - Vol. 158, № 2. - PP. 1498–1509.
83. Nugent, L.J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide(III) and actinide(III) series / L.J. Nugent // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1970. – Vol. 32, № 11. – PP. 3485–3491.
84. Ohta, A. Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)-carbonate complexation constants / A. Ohta, I. Kawabe // *Geochemical Journal*. – 2000. – Vol. 34, № 6. – PP. 455–473.
85. Omodara, L Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications / L. Omodara, P. Satu, T. Esa-Matti [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. - Vol. 286. – PP. 117-135.
86. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases / R.G Pearson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 85, № 22. – PP. 3533–3539.
87. Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles / R.G Pearson // *Journal of Chemical Education*. – 1968. – Vol. 45, № 9. – PP. 581-588.
88. Pearson, R.G. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases / R.G. Pearson // *Journal of Chemical Education*. – 1987. – Vol. 64, № 7. – PP.

561-567.

89. Pearson, R.G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry / R.G. Pearson // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – Vol. 27, № 4. – PP. 734–740.
90. Pearson, R.G. Chemical hardness and the electronic chemical potential / R.G. Pearson // *Inorganica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 198–200. – PP. 781–786.
91. Peppard, D.F. Stability constants of certain lanthanide(III) and actinide(III) chloride and nitrate complexes / D.F. Peppard, G.W. Mason, I. Hucher // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1962. – Vol. 24, № 7. – PP. 881–888.
92. Peppard, D.F. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III) / D.F. Peppard, G.W. Mason, S. Lewey // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1969. – Vol. 31, № 7. – PP. 2271–2272.
93. Persson, I. Hydration of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution and Crystalline Hydrates Studied by EXAFS Spectroscopy and Crystallography: The Myth of the “Gadolinium Break” / I. Persson, P. D’Angelo, S. De Panfilis, M. Sandström, L. Eriksson // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – Vol. 14, № 10. – PP. 3056–3066.
94. Persson, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? / I. Persson // *Pure and Applied Chemistry*. – 2010. – Vol. 82, № 10. – PP. 1901–1917.
95. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations / K.S. Pitzer // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77, № 2. – PP. 268–277.
96. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. / K.S. Pitzer, J.J. Kim // *Journal of the American Chemical Society*. – 1974. – Vol. 96, № 18. – PP. 5701–5707.
97. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K.S. Pitzer, G. Mayorga // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77, № 19. – PP. 2300–2308.

98. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes / K.S. Pitzer, G. Mayorga // *Journal of Solution Chemistry*. – 1974. – Vol. 3, № 7. – PP. 539–546.
99. Preston, J.S. Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixtures of carboxylic acids / J.S. Preston, A.C. Du Preez // *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2004.
100. Preston, J.S. The solvent extraction of rare-earth metals by carboxylic acids / J.S. Preston, A.C. Du.Preez // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1992. – Vol. 10, № 2. – PP. 207–230.
101. Preston, J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids / J.S. Preston// *Hydrometallurgy*. – 1985. – Vol. 14, № 2. – PP. 171–188.
102. Preston, J.S. Solvent extraction of the trivalent lanthanides and yttrium by some 2-bromoalkanoic acids / J.S. Preston// *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1994. – Vol. 12, № 1. – PP. 29–54.
103. Qi, D. *Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation* / D. Qi – Amsterdam: Elsevier, 2018. – 804 p.
104. Rao, V.K. Studies on the Phosphate Complexes of Actinium and Lanthanum / V.K. Rao, C.J. Shahani, C.L. Rao // *Radiochimica Acta*. – 1970. – Vol. 19. – PP. 31-34.
105. Rawn, J.R. *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, Synthesis* / J.R. Rawn, Ouellette R.J – Amsterdam: Elsevier, 2018. – 1056 p.
106. Rizkalla, E.N. Chapter 103 Hydration and hydrolysis of lanthanides / E.N. Rizkalla, G.R. Choppin // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. - Amsterdam: Elsevier, 1991. – Vol. 15. – PP. 393–442.
107. Rizkalla, E.N. Chapter 127 Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis / E.N. Rizkalla ,G.R. Choppin // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 1994. – Vol. 18. - PP. 529–558.
108. Sekine, T. Solvent Extraction Study of Trivalent Actinide and Lanthanide Complexes in Aqueous Solutions. I. Chloride Complexes of La(III), Eu(III),

- Lu(III), and Am(III) in 4 M Na(ClO₄) / T. Sekine, S. Nord, B. Sjöberg [и др.]// Acta Chemica Scandinavica. – 1965. – Vol. 19. – PP. 1435–1444.
109. Sekine, T. Solvent Extraction Chemistry Fundamentals and Applications / T. Sekine, Y. Hasegawa. – 1977. Vol.14. – C. 218–235.
110. Shannon, R.D. Revised values of effective ionic radii / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – Vol. 26, № 7. – PP. 1046–1048.
111. Singh, D.K. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / D.K. Singh, H. Singh, J.N. Mathur // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 81, № 4. – PP. 174–181.
112. Skokov, K.P. Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets - Vision and reality / K.P. Skokov, Gutfleisch O. // Scripta Materialia. - 2018. – Vol. 154. – PP. 289-294.
113. Spahiu, K. A selected thermodynamic database for ree to be used in HLNW performance assessment exercises. / K. A. Spahiu, J. Bruno. – Stockholm: Aho 1995. - 91 p.
114. Tanaka, F. Luminescence lifetimes of aqueous europium chloride, nitrate, sulfate, and perchlorate solutions. Studies on the nature of the inner coordination sphere of europium(III) ion / F. Tanaka, S. Yamashita // Inorganic Chemistry. – 1984. – Vol. 23, № 14. – PP. 2044–2046.
115. Taylor, S.R. Rare earth element mobility associated with uranium mineralization / S.R. Taylor, S. M. McLennan // Nature. - 1979. - Vol. 282. - PP. 247-250.
116. Walker, J.B. Thermodynamic Parameters of Fluoride Complexes of the Lanthanides / J.B. Walker, G.R. Choppin // Advanced Chemistry. – 1967. – Vol. 71. – PP. 127–140.
117. West, P.W. Solvent extraction of metal ions by carboxylic acid / P.W. West, F.C. Lyons, J.K. Carlton // Analytical Chemistry. – 1952. – Vol. 6. – PP. 400–412.
118. Wood, S.A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium /

- S.A. Wood // *Chemical Geology*. – 1990. – Vol. 82. – PP. 159–186.
119. Wood, S.A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements / S.A. Wood, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer // *Chemical Geology*. – 2000. – Vol. 167, № 2. – PP. 231–253.
120. Wu J. Microemulsion formation in some extractants and its effects on extraction mechanism / J. Wu, G. Hongcheng, C. Dian // *Scientia Sinica*. – 1980. – Vol. 23, № 12. – PP. 1533–1544.
121. Xia, Y. Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction / Y. Xia, L. Xiao, J. Tian [и др.] // *Journal of Rare Earths*. - 2015. - Vol. 33, № 12. - PP. 1348–1354.
122. Xie, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle // *Minerals Engineering*. - 2014. - Vol. 56. - PP. 10–28.
123. Yamaguchi, T. An extended x- ray absorption fine structure study of aqueous rare earth perchlorate solutions in liquid and glassy states / T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita, H. Ohtaki // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – Vol. 89, № 8. – PP. 5153–5159.
124. Zhou, N. Investigation of aggregation in solvent extraction of lanthanides by acidic extractants (organophosphorus and naphthenic acid) / N. Zhou, J. Wu, Z. Yu, [и др.] // *Science in China Series B: Chemistry*. – 1997. – Vol. 40, № 1. – PP. 61–71.
125. Thermochemical and mineralogical tables for geochemical modeling Режим доступа: - URL: <https://thermoddem.brgm.fr/data?title=ce> (дата обращения: 29.03.2020).