

*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*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург – 2020**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, доцент

*Литвинова Татьяна Евгеньевна*

**Официальные оппоненты:**

*Тойка Александр Матвеевич*

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

*Матузенко Михаил Юрьевич*

кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

**Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента РФ Б.Н. Ельцина».**

Защита диссертации состоится 30 сентября 2020 г. в 10 00 на заседании диссертационного совета ГУ 2020.1 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1163. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 29 июля 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



Пономарева  
Мария Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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.

### **Степень разработанности темы исследования**

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

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

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 работы:**

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

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 нефтяной 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. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном масштабе. На разных этапах исследования применялись: фотометрический, рентгенофлуоресцентный, потенциометрический, титриметрический методы анализа.

**На защиту выносятся следующие положения:**

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 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.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы 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 СПГУ), международный коллоквиум молодых ученых «День горняка и металлурга» (Фрайберг (Германия), 2018 г Фрайбергская Горная Академия).

**Личный вклад автора** заключается в выборе и обосновании направлений исследования, организации, проведении и обобщении результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и их апробация, разработке программы и методик исследовательских испытаний в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе. Все разработки выполнены под непосредственным руководством и при участии соискателя.

**Публикации по работе.** 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 и объем работы.** 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

**В главе 1** представлен обзор первичных и вторичных источников РЗМ, рассмотрены основные термодинамические закономерности комплексообразования РЗМ с неорганическими лигандами; проведен анализ влияния природы неорганического аниона-лиганда на экстракцию иттрия и лантаноидов, в том числе на разделение РЗМ при их экстракции из растворов сложного водно-солевого состава карбоновыми кислотами.

**В главе 2** описаны методы проведения аналитических исследований, методики испытаний и теоретические представления, лежащие в основе физико-химического описания и анализа экстракционных равновесий.

**В главе 3** приведены результаты экспериментальных исследований и математического моделирования по определению термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов РЗМ.

**В главе 4** приведены экспериментальные зависимости влияния бромид и хлорид-анионов в водной фазе на извлечение и разделение РЗМ олеиновой и нафтенной кислотами.

**В заключении** изложены основные научные и практические результаты работы.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

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

Определение констант устойчивости комплексов  $\text{CeBr}^{2+}$ ,  $\text{SmBr}^{2+}$ ,  $\text{NdBr}^{2+}$  производилось методом прямой потенциометрии с применением бромид-селективного электрода. В ходе эксперимента 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.

Зависимость ЭДС потенциометрической ячейки от концентрации бромид-иона представлена в выражении (1).

$$E = -56,27 \cdot \lg[\text{Br}^-] - 126,56, \quad (1)$$

по полученным значениям ЭДС были рассчитаны равновесные концентрации бромид-аниона в измеряемых растворах. На основании равновесной концентрации бромид-аниона определены значения для концентрации связанного в комплекс металла и равновесная концентрация свободного металла. Значения равновесных концентраций были рассчитаны из предположения, что образуется комплекс вида  $\text{LnBr}^{2+}$ .



При расчёте термодинамических констант устойчивости учитывались коэффициенты активности ионов, расчет которых выполнен с использованием метода Миллера, основанного на уравнениях Питцера.

Расчет коэффициентов активности бромид-анионов и катионов РЗМ выполнен по уравнению (2)

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

где  $Z_i$  - заряд иона;  $I$  - ионная сила раствора, моль/кг;  $B_i^0, B_i^1, C_i$  - индивидуальные параметры Питцера для ионов,  $f^\gamma$  и  $f^1$  - функции, зависящие от ионной силы, заданные выражениями (3) и (4).

$$f^\gamma = -0,392 \cdot \left( \left[ \frac{I^{0,5}}{1 + 1,2 \cdot I^{0,5}} \right] + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2 \cdot I^{0,5}) \right) \quad (3)$$

$$f^1 = 1 - \exp(-2I^{0,5}) \cdot (1 + 2I^{0,5} - 2I), \quad (4)$$

Коэффициенты для уравнения (2) могут быть определены из параметров Питцера ( $\beta_0, \beta_1$  и  $C_\phi$ ) для солей  $\text{Na}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Для моно- и двухвалентных анионов значения определяются по выражениям (5-7):

$$B_X^0 = 4\beta_{\text{NaX}}^0 - B_{\text{Na}}^0 = \frac{8}{3}\beta_{\text{Na2X}}^0 - 2\beta_{\text{Na}}^0 \quad (5)$$

$$B_X^1 = \beta_{\text{NaX}}^1 - B_{\text{Na}}^1 = \frac{2}{3}\beta_{\text{Na2X}}^1 - 2\beta_{\text{Na}}^1 \quad (6)$$

$$C_X = 3C_{\text{NaX}}^\phi - C_{\text{Na}} = \frac{2^{\frac{3}{2}}}{3}C_{\text{Na2X}}^\phi - 2C_{\text{Na}} \quad (7)$$

и для трехвалентных катионов по формулам (8-10)

$$B_X^0 = 2\beta_{M(\text{ClO}_4)_3}^0 - 3B_{\text{ClO}_4}^0 \quad (8)$$

$$B_M^1 = 0,5\beta_{M(\text{ClO}_4)_3}^1 - 3B_{\text{ClO}_4}^1 \quad (9)$$

$$C_M = \frac{3^{0,5}}{4}C_{M(\text{ClO}_4)_3}^\phi - 3C_{\text{ClO}_4} \quad (10)$$

где

$$B_{Na}^0 = 0.2093, B_{Na}^1 = 0.1603, C_{Na} = 0.00507$$

$$B_{ClO_4}^0 = 0.0123, B_{ClO_4}^1 = 0.1152, C_{ClO_4} = -0.00861$$

Образующийся бромидный комплекс состава  $LnBr^{2+}$ , по Питцеру может быть описан как ионная пара типа MX. Для такой ионной пары расчет коэффициента активности выполнен по уравнению (11):

$$\ln \gamma_{MX} = \ln \gamma_{ELECT} + 2m_{ClO_4^-} B_{MX}, \quad (11)$$

где  $B_{MX} = 1,11$  - параметр Питцера для ионных пар типа  $LnX^{2+}$ ;  $\ln \gamma_{ELECT}$  - электролитический вклад, рассчитываемый по уравнению (12):

$$\ln \gamma_{ELECT} = 4f + 4m_{Na^+} m_{ClO_4^-} B'_{NaClO_4} + 2m_{Na^+} m_{ClO_4^-} C_{NaClO_4} \quad (12)$$

$m_{ClO_4^-}$  и  $m_{Na^+}$  - моляльные концентрации перхлорат-иона и катиона натрия;  $B'_{NaClO_4}$ ,  $C_{NaClO_4}$  - индивидуальные параметры Питцера для  $NaClO_4$ .

По полученным значениям термодинамических констант устойчивости следующих комплексов:  $CeBr^{2+}$ ,  $SmBr^{2+}$ ,  $NdBr^{2+}$  были рассчитаны энергии Гиббса образования по формуле (13):

$$\Delta_f G(LnBr^{2+}) = \Delta_f G(Ln^{3+}) + \Delta_f G(Br^-) - 2,3RT \lg K \quad (13)$$

Полученные термодинамические константы устойчивости и энергии Гиббса образования комплексов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Термодинамические константы устойчивости и энергии Гиббса образования бромидных 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

Для оценки констант устойчивости бромидных комплексов остальных РЗМ была применена методика Бирна и Ли для расчёта устойчивости органических комплексов РЗМ, адаптированная для моделирования комплексообразования с неорганическими

лигандами. В общем виде зависимость одной константы от другой определяется выражением (14):

$$\log_L K_n(M_1) = I_n(M_1) + S_n(M_1) \log_L K_n(M_2) \quad (14)$$

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

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

Апробация модели представлена на рисунке 1.

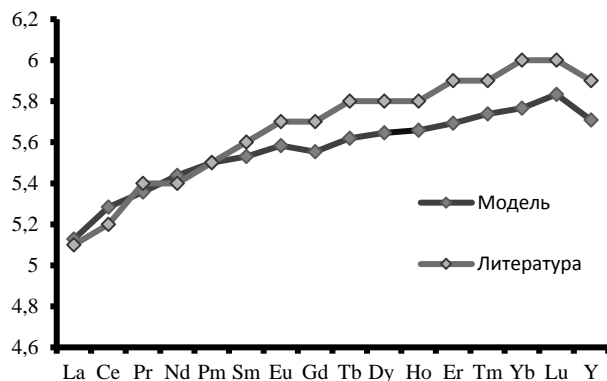


Рисунок 1 - Сравнение литературных данных с данными по моделированию для констант устойчивости карбонатных комплексов

Проверка метода показала хорошую сходимость результатов моделирования и известных из литературы данных по константам устойчивости карбонатных комплексов.

В таблице 3 приведены численные значения констант устойчивости лантаноидов, полученные методом моделирования на основании экспериментально полученных значений констант устойчивости  $\text{CeBr}^{2+}$ ,  $\text{EuBr}^{2+}$  и  $\text{GdBr}^{2+}$ , а также энергии Гиббса образования бромидных комплексов, рассчитанные на основе полученных констант.

Таблица 3 - Термодинамические константы устойчивости и энергии Гиббса образования бромидных комплексов, полученные в результате моделирования

РЗМ	logK	$\Delta G_f \text{LnBr}^{2+}$ , кДж/моль	РЗМ	logK	$\Delta G_f \text{LnBr}^{2+}$ , кДж/моль
La	0,430	-793,892	Tb	0,188	-768,688
Ce	0,387	-782,488	Dy	0,159	-770,653
Pr	0,347	-784,540	Ho	0,085	-783,323
Nd	0,350	-777,443	Er	0,069	-776,484
Pm	0,351	-770,535	Tm	0,067	-775,860
Sm	0,255	-769,681	Yb	0,032	-741,188
Eu	0,235	-678,532	Lu	0,108	-759,181
Gd	0,240	-767,850	Y	0,127	-792,511

**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.**

На рисунке 2 показаны экспериментальные зависимости коэффициентов распределения РЗМ при экстракции нефтенной кислотой от концентрации бромид-аниона.

В процессе извлечения легких РЗМ из нитратного раствора в присутствии бромида происходит локальное увеличение коэффициента распределения в промежутке концентраций бромид-аниона от 0,01 до 0,2 моль/л. Такое поведение характерно для легких РЗМ и может быть объяснено следующими факторами.

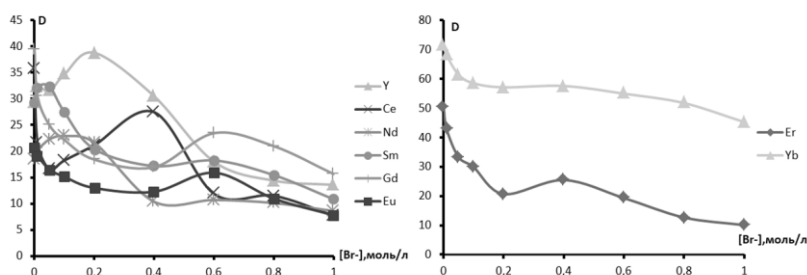


Рисунок 2 - Зависимость коэффициентов распределения РЗМ от бромид аниона при экстракции нафтеновой кислотой в о-ксилоле, в соотношении фаз 1 к 10 и кислотности водной фазы  $5 \pm 0,1$  единиц рН, для: а) легких лантаноидов и иттрия; б) для тяжелых лантаноидов

При добавлении бромида в систему увеличение ионной силы раствора приводит к росту степени диссоциации карбоновой кислоты, зависимость представлена на рисунке 3.

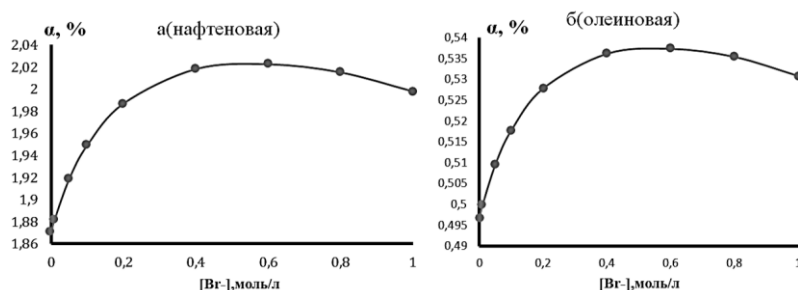


Рисунок 3 - Степень диссоциации нафтеновой и олеиновой кислот в зависимости от концентрации бромида в растворе

В диапазоне концентраций по бромиду калия от 0,4 моль/л до 0,6 моль/л степень диссоциации кислоты максимальна, затем степень диссоциации снижается, что является одной из причин снижения коэффициента распределения.

Изменение в распределении также может быть связано с видом экстрагируемого комплекса. Известно, что стерически затрудненные карбоновые кислоты, экстрагируют легкие

лантаноиды в виде  $(\text{LnA}_3(\text{HA})_3)_2$ , а тяжелые в виде  $(\text{LnA}_3(\text{HA})_2)_2$ , в результате образуется меньший по размеру комплекс, который включает в себя меньше молекул кислоты.

Другой причиной немонотонного характера зависимости коэффициента распределения лантаноидов от концентрации бромид-иона может быть изменение формы существования катиона РЗМ в растворе. Результат моделирования распределения лантаноидов оп формам существования в растворе показан на рисунке 4 на примере церия и иттербия, как типичных представителей легких и тяжелых РЗМ.

Увеличение концентрации бромида приводит к закономерному снижению содержания лантаноидов в форме простых ионов и росту концентрации монобромидных комплексов.

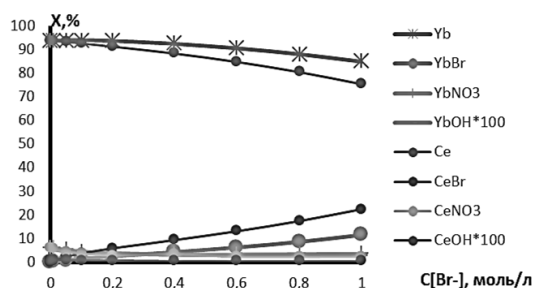


Рисунок 4 - Распределение равновесных форм церия и иттербия, в водной фазе, в зависимости от концентрации бромида в растворе

Бромидные комплексы являются достаточно слабыми, при концентрации ниже, чем 0,2 моль/л они не оказывают значительного влияния на комплексообразование.

Более того, для легких РЗМ на концентрациях от 0,01 до 0,2 моль/л происходит перераспределением нитратных и бромидных форм в растворе, как показано на рисунке 4, поскольку они образуют более прочные бромидные и нитратные комплексы, по сравнению с тяжелыми РЗМ.

Образование бромидных комплексов в растворе снижает долю катионов металла, связанного в гидроксокомплексы, что может

являться одной из причин неравномерного хода зависимости коэффициента распределения от концентрации брома, т.к. известно, что галогенидные комплексы не экстрагируются, тогда как для гидроксокомплексов возможно протекание реакции (9), сопровождающейся переходом лантаноидов в органическую фазу.



Тяжелые РЗМ хуже образуют внешнесферные комплексы, к которым относятся нитратные, бромидные и хлоридные комплексы. Поэтому в начале, когда бромидов в системе нет, металл практически полностью находится в форме простого катиона, как представлено на рисунке 4. Затем, при последовательном добавлении бромидов, наблюдается постепенное образование бромидных комплексов, что приводит к снижению коэффициента распределения.

На рисунке 5 показаны экспериментальные зависимости коэффициентов распределения РЗМ при экстракции нафтеновой кислотой от концентрации хлорид-аниона.

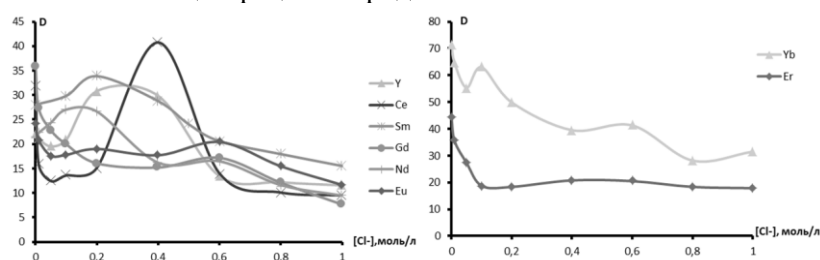


Рисунок 5 - Зависимость коэффициентов распределения РЗМ от хлорид аниона при экстракции нафтеновой кислотой в о-ксилоле, в соотношении фаз 1 к 10 и кислотности водной фазы  $5 \pm 0,1$  единиц рН, для: а) легких лантаноидов и иттрия; б) для тяжелых лантаноидов

В присутствии «жесткого» аниона-лиганда, такого как сульфат-анион, при присутствии которого лантаноиды преимущественно существуют в форме  $\text{LnSO}_4^+$  или  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ , что приводит к однозначному снижению коэффициента распределения РЗМ при экстракции нейтральными или катионными экстрагентами.

Эффект разделения в этом случае может быть достигнут только на основании незначительных отличий в константах устойчивости сульфатных комплексов.

В случае добавления более «мягких» лигандов – хлоридной или бромидной соли, сохраняется доля лантаноидов в форме свободного катиона. При pH, близких к pH гидратообразования возможно существование лантаноидов в форме гидроксокомплексов. Кроме того существует определённая связь между номером металла и тенденцией к образованию комплекса типа  $\text{LnBr}^{2+}$  и  $\text{LnCl}^{2+}$ . Для легких лантаноидов подобные комплексы значительно устойчивее, чем для тяжелых. Сравнение констант устойчивости бромидных и хлоридных комплексов представлено на рисунке 6.

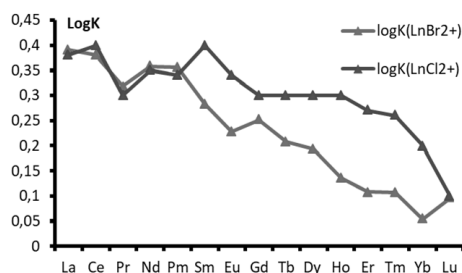


Рисунок 6 – Зависимость констант устойчивости бромидных и хлоридных комплексов РЗМ от их порядкового номера

Совокупность перечисленных факторов приводит к немонотонной зависимости коэффициентов распределения лантаноидов и появлению так называемого эффекта анионной синергетности. Добавление бромидов способствует разделению тяжелых и легких лантаноидов. Это особенно хорошо видно на примере самого тяжелого из рассмотренных элементов – иттербия, зависимость для которого представлена на рисунке 7. 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, 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 металлов: Yb/Ce, Yb/Sm, Yb/Er, Yb/Y. Данный факт объясняется наименьшей склонностью иттербия образовывать комплексы типа  $\text{LnBr}^{2+}$ .

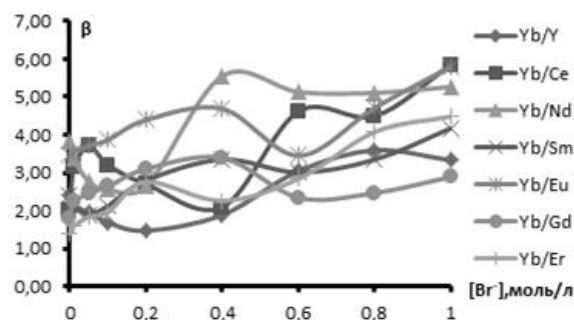


Рисунок 7 - Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации бромида в растворе

Как и в случае с бромидами, при использовании хлорида в качестве соляной добавки максимальные коэффициенты разделения получаются относительно наиболее тяжелых элементов. На рисунке 8 приведена зависимость коэффициентов распределения в паре Yb/Ln в случае добавления хлоридной добавки.

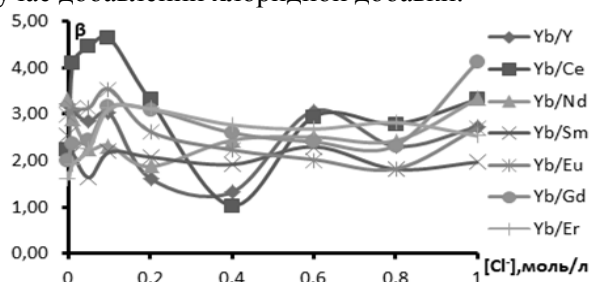


Рисунок 8 Зависимость коэффициента разделения для пары Yb/Ln от концентрации хлорида в растворе

На графике особенно выделяются две области. Первая – это область наибольшей диссоциации нафтенной кислоты, которая достигается при концентрации комплексообразователя 0,6 моль/л, в

ней хорошие коэффициенты разделения имеют пары: Yb/Nd, Yb/Ce, Yb/Y. Вторая область соответствует концентрации 0,1 моль/л, в ней максимальное разделение демонстрируется следующих пар элементов: Yb/Ce, Yb/Eu, Yb/Er.

### 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.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны 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:  $\text{CeBr}^{2+}$ ,  $\text{NdBr}^{2+}$ ,  $\text{SmBr}^{2+}$ . По полученным экспериментальным данным были рассчитаны энергии Гиббса образования для данных комплексов.

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.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в изданиях из Перечня ВАК:*

1. Фиалковский, И.С. Исследование экстракции эрбия и иттрия олеиновой кислотой из нитратных сред, в присутствии брома/ И.С. Фиалковский, Д.С. Луцкий, И.Т. Жадовский // Естественные и технические науки. – 2020. - №2. – С. 40-46. (CA(pt))

2. 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. - №6. – С. 38-46. (CA(pt))

### *Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus):*

3. 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, I.O. Olejnik // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2018. - Vol. 13, №. 9. - P. 3152-3161.

4. 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, I.S. Fialkovsky, A.S. Ignatovich // Journal of Ecological Engineering. - 2018. – Vol. 19, №2. - P. 223-227.

### *Публикации в прочих изданиях:*

5. 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». - 2017. - №5. - С. 25-34.

6. Фиалковский, И.С. Очистка водно-солевых систем от железа, алюминия и марганца с применением экстрагента на основе растительных масел / П.А. Иванов, И.С. Фиалковский, Д.С. Луцкий, А.О. Олейник, К.А. Никулина// Научные исследования. - 2017. - №5. - С. 10-13.