

Application of vegetable oils as diluents for the extractants applied at extraction processes of rare-earth elements from the water-salt systems

Luckii D.¹, Shtirc G.² (Russian Federation)

Применение растительных масел в качестве растворителей для экстрагентов, применяемых при извлечении редкоземельных элементов из водно-солевых систем

Луцкий Д. С.¹, Штырц Г. А.² (Российская Федерация)

¹Луцкий Денис Сергеевич / Luckii Denis – кандидат технических наук, доцент, кафедра общей и физической химии, факультет переработки минерального сырья;

²Штырц Герман Александрович / Shtirc German – студент, факультет переработки минерального сырья, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Аннотация: в статье изучена потенциальная возможность применения различных органических растворов на основе растительных масел (подсолнечное, оливковое) с добавлением чистой олеиновой кислоты в качестве экологически чистых экстрагентов для извлечения редкоземельных элементов из водно-солевых систем. Получены зависимости степени извлечения ионов Ce (III) от кислотности водной фазы и типа органического растворителя. Показана потенциальная возможность применения растительных масел в качестве эффективных, экологически безопасных растворителей для различных экстрагентов.

Abstract: article explore the potential application of different organic solutions based on vegetable oils (sunflower, olive) with the addition of pure oleic acid as an environmentally friendly extractants for the extraction of rare earths from water-salt systems. The dependences ion extraction extent Ce (III) on the acidity of the aqueous phase and the type of organic solvent. The potential application of vegetable oils as effective, environmentally safe solvents for various extractants was showed.

Ключевые слова: экстракция, растительные масла, редкоземельные элементы.

Keywords: extraction, vegetable oils, rare-earth elements.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяют в самых разнообразных технологических процессах металлургической, нефтяной, стекольной, керамической, атомной промышленности и предприятий оборонного комплекса [1].

Жидкостная экстракция – один из наиболее эффективных способов извлечения РЗЭ из водно-солевых систем [2-4].

Данный метод заключается в переносе ионов целевого вещества из водной фазы в органическую. Органическая фаза обычно состоит из органического растворителя и экстрагента. В процессе экстракции экстрагент играет роль активного компонента, взаимодействующего с ионами целевого металла в водной фазе, в свою очередь органический растворитель обуславливает такие свойства органической фазы, как гидрофобность или количество координированных молекул воды вокруг молекулы экстрагента, что в свою очередь влияет на его экстракционную способность [5-6].

Применимость олеиновой кислоты, которая значительно дешевле существующих аналогов, для выделения катионов РЗМ из водно-солевых сред отмечена в работе [7].

При использовании карбоновых кислот в качестве разбавителя применяют органические растворители, такие как керосин, хлороформ, дихлорметан, н-додекан, изо-додекан, н-деканол, н-гептан или н-гексан [8-11].

Подобные растворители обычно крайне токсичны, пожароопасны и не разлагаются в окружающей среде на безопасные составляющие. Растворимость данных растворителей в воде достаточно мала, однако, этого достаточно чтобы нанести значительный вред окружающей среде [12].

Таким образом, целью работы является поиск экологически безопасного аналога подобных растворителей.

Растительные масла, такие как, пальмовое, рапсовое, кукурузное, подсолнечное имеют огромный потенциал для использования в качестве органических растворителей. Они нетоксичны, экологически безопасны, возобновляемы и биологически разлагаемы. Важно отметить, что большинство растительных масел значительно дешевле растворителей, полученных при переработке нефти.

Материалы и оборудование

В экспериментальной части работы была изучена экстракция церия (III) из водных растворов. Исходная концентрация церия составила 0,01 моль/кг, что соответствует концентрации технологических растворов, полученных при переработке низко концентрированного сырья. В качестве экстрагента

применяли раствор олеиновой кислоты в различных растворителях (о-ксилол (ГОСТ 9410-78), керосин (ГОСТ 18499-73), оливковое масло (ГОСТ 21314-75), подсолнечное масло (ГОСТ 52465-05)).

Оборудование и процесс экстракции

20 миллилитров органической фазы смешиваются с 200 миллилитрами водной фазы перемешивались с применением лабораторного экстрактора (ES-8110) в делительной воронке, скорость перемешивания 1000 об/мин. pH водной фазы в процессе экстракции поддерживался путем внесения в раствор требуемого количества гидроксида натрия или азотной кислоты и контролировался pH-метром (Anion 7000). Перемешивание проводилось в течении 30 минут, до наступления равновесного pH водной фазы.

После перемешивания проводили расслаивание водной и органической фаз. Пробы органической и водной фаз анализировали на содержание Се (III) с применением рентген-флуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3.

Результаты и обсуждение

В ходе эксперимента были получены зависимости степени извлечения Се (III) от равновесного pH водной фазы при экстракции с применением различных растворителей при добавлении чистой олеиновой кислоты и без него.

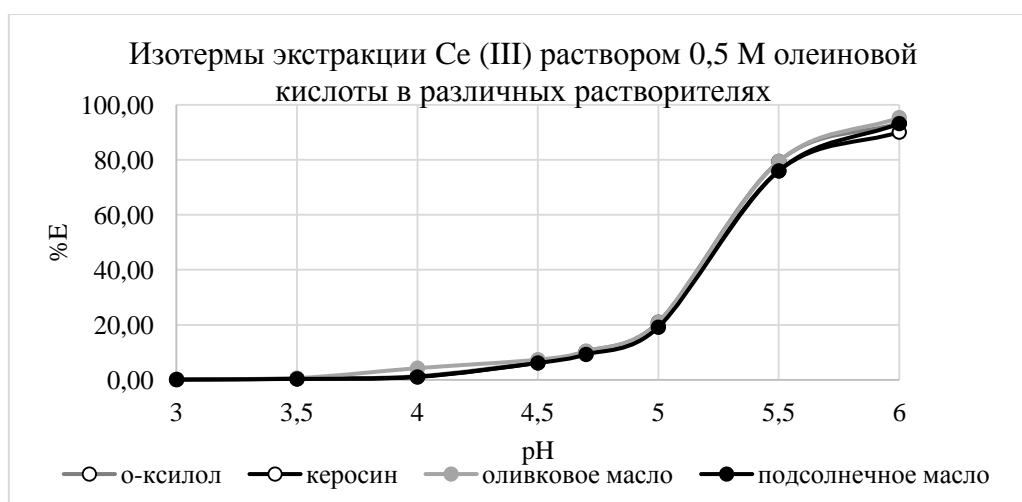


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Се (III) от равновесного pH водной фазы при экстракции раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле, керосине, оливковом и подсолнечном масле

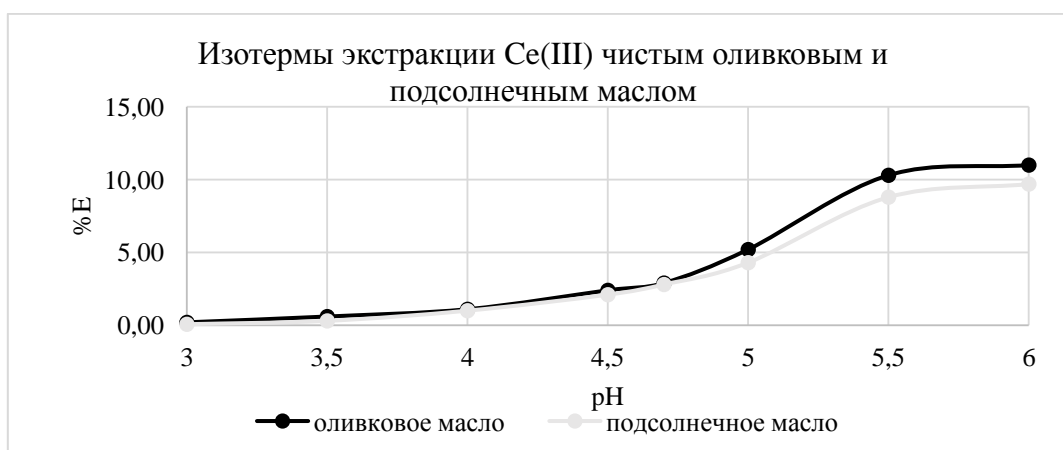


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Се (III) от равновесного pH водной фазы при экстракции оливковым и подсолнечным маслом без добавления олеиновой кислоты

Выводы

Для всех изученных растительных масел, как с добавлением чистой олеиновой кислоты, так и без него, наблюдаются схожие по форме сигма-образные зависимости степени извлечения Се (III) от pH;

При pH водной фазы менее 4,0 степень извлечения минимальна, однако на промежутке pH от 4,7 до 5,5 она начинает резко возрастать и достигает максимума при pH = 5,5 – 6,0;

Растительные масла без добавления чистой олеиновой кислоты являются малоэффективными экстрагентами церия из водно-солевых систем. Степень извлечения из водной фазы не превышает 10 %, таким образом, растительные масла играют больше роль растворителя, нежели дополнительного экстрагента;

При добавлении чистой олеиновой кислоты в количестве 0,5 моль на 1 л растительного масла, степень извлечения Се (III) до 90%, что подтверждает эффективность подобных экстракционных систем.

Литература

1. *Крюков В.А.* Стратегическое значение редкоземельных металлов в мире и в России / В.А. Крюков, А.В. Толстов, Н.Ю. Самсонов // ЭКО. – 2012. – № 11. – С. 5 – 16.
2. Разделение самария, европия и эрбия нафтеновой кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента / Д.Э. Чиркст, Д.С. Луцкий, В.А. Луцкая, С.В. Жуков, Т.Е. Литвинова // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. Том 1. - 2011. - С. 305-308.
3. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 1. Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС. 1996. 376 с.
4. *D.K. Singh, H. Singh, J.N. Mathur.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / Elsevier, Hydrometallurgy, 2006., Vol. 81., P. 174–181.
5. *J. S. Watson,* Separation Methods for Waste and Environmental Applications, Marcel Dekker, Inc., The United States of America, 1999.
6. *M. Cox,* Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. R. Choppin (Eds.), Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., The United States of America, 2004, pp. 457-462.
7. Разделение лантана, церия и неодима при экстракции олеиновой кислотой / Д.Э. Чиркст, Д.С. Луцкий, В.А. Луцкая, С.В. Хрускин, Т.Е. Литвинова // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. Том 1. - 2011. - С. 308-312.
8. *Z. Q. Ren, W. Zhang, Y. Dai, Y. Yang, Z. Hao,* Modeling of effect of pH on mass transfer of copper(II) extraction by hollow fiber renewal liquid membrane, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 4256-4262.
9. *M. Ak, D. Taban, H. Deligoz,* Transition metal cations extraction by ester and ketone derivatives of chromogenic azocalix[4]arenes, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 51-52.
10. *S. Memon, E. Akceylan, B. Sap, M. Tabakci, D. M. Roundhill, M. Yilmaz,* Polymer supported calix[4]arene derivatives for the extraction of metals and dichromate anions, J. Polym. Environ. 11 (2003) 67-69.
11. *J. P. Simonin, H. Hendrawan, F. Dardoize, G. Clodic,* Study of salt effects on the kinetics of extraction of cobalt(II) and zinc(II) at trace level by D2EHPA in n-dodecane, Hydrometallurgy. 69 (2003) 23-25.
12. *J. S. Watson,* Separation Methods for Waste and Environmental Applications, Marcel Dekker, Inc., The United States of America, 1999.