

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ АМИНОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Complexes of nitrate of amine for rare earth metals division.

Researches of solubility of triple aqua-salt systems of nitrate of amine and nitrate of metal in water-solutions allow to reveal nice peculiarities in behavior of cations of metals in complex formation. Constractions of diagrammes of solubility gives an opportunity to find the optimal conditions for research metal division. Graphic calculation are made and proved practically for division of La from Nd, Pr from Nd and Nd from Dy.

М.К. Боева,
Башкирский государственный
университет
Самарский технический
университет

Особенности поведения нитратов РЗЭ по нитратам аминов в водных растворах [1—4] позволяют наметить пути их возможного разделения. И хотя из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных пока еще нельзя осуществлять последовательное разделение всех представителей группы друг от друга, но решение частных задач по разделению двух представителей лантаноидов вполне возможно. Правда, и в этом случае не исключается экспериментальное изучение растворимости в четверных системах, однако, как нам думается, ориентировочно могут быть использованы только данные по тройным системам.

Осуществление графических расчетов по диаграммам состояния было предпринято на системах, содержащих в качестве постоянного солевого компонента нитрат хинолина. Выбор солевого компонента продиктован тем, что он взаимодействует с нитратами отдельных редкоземельных элементов, а также тем, что имеются экспериментальные данные по отдельным тройным системам, которые состоят из нитрата редкоземельного элемента, нитрата хинолина и воды [5—10].

1. Графические расчеты по отделению нитрата неодима от нитрата лантана

Как известно, изотерма четверной системы представляет собой объемную фигуру и при выражении концентрации системы в массовых процентах соответствует равностороннему тетраэдру. Такую объемную фигуру будет представлять собой 20-градусная изотерма четверной системы, состоящая из нитратов лантана, неодима, хинолина и воды [5, 6]. Так как при количественных расчетах фазовых превраще-

ний в четверной системе затруднительно пользоваться объемной фигурой, то на практике чаще всего пользуются проекциями пространств, полей, линий и точек фазовых состояний на одну из граней тетраэдра. Кристаллогидрат двойной соли нитрата лантана с нитратом хинолина характеризуется большей стабильностью, чем аналогичное соединение для нитрата неодима. Соответственно его растворимость в воде намного ниже, чем для соединения нитратов неодима и хинолина. Более того, составы по солевым компонентам различаются между собой. Сопоставление изотерм растворимости двух данных тройных систем позволяет утверждать, что нитрат лантана может быть отделен от нитрата неодима через комплексообразование с нитратом хинолина (рис. 1, 2)

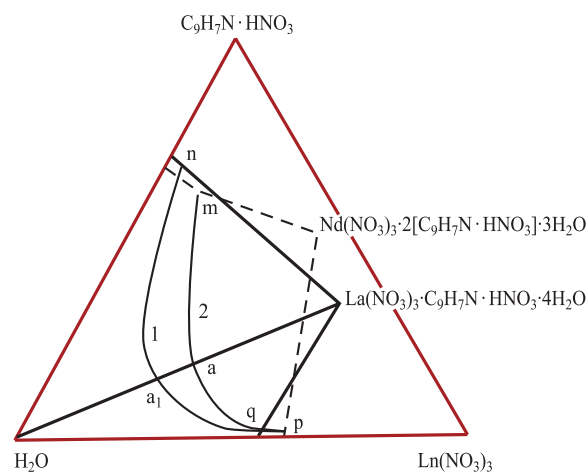


Рисунок 1. Изотермы растворимости при температуре 20°C.
1 — системы нитрат лантана — нитрат хинолина — вода;
2 — системы нитрат неодима — нитрат хинолина — вода.

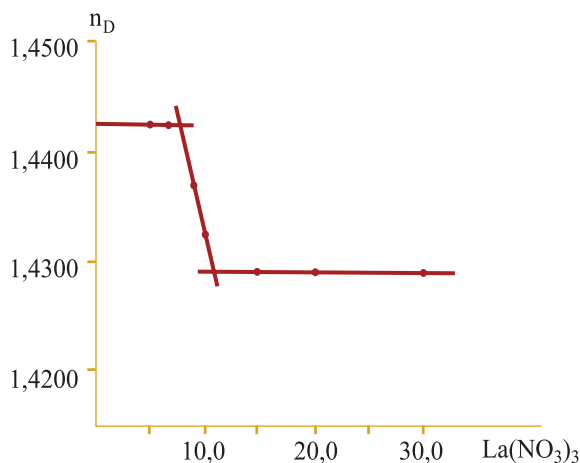
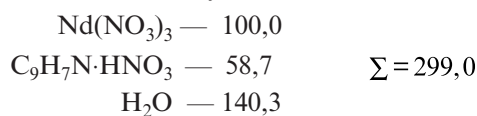


Рисунок 2. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитрата лантана.

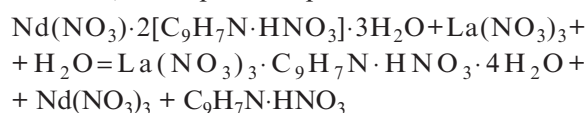
Зная действительное соотношение нитратов лантана и неодима в их общей смеси, можно найти необходимые концентрации двух других компонентов и решить задачу более или менее полного отделения лантана от неодима. Однако, нам казалось, что более целесообразно найти такой путь решения этой задачи, который позволил бы делить компоненты при любых соотношениях в их общей смеси. Из вершины треугольника, отвечающей воде, проведем линию в точку, соответствующую составу кристаллогидрата двойного нитрата лантана с нитратом хинолина (рис. 1). Зададимся на этой линии фигуративной точкой *a*. Она для грани тетраэдра, отвечающей тройной системе нитрат неодима - нитрат хинолина — вода, соответствует насыщенному раствору по твердой фазе $Nd(NO_3)_3 \cdot 2[C_9H_7N \cdot HNO_3] \cdot 3H_2O$. Состав этой фигуративной точки на 100 весовых частей нитрата неодима следующий:



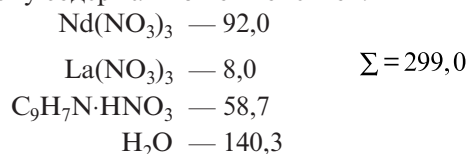
В то же время для пограничной системы нитрат лантана — нитрат хинолина — вода эта точка *a* попадает в поле кристаллизации двойной соли нитрата лантана. Следовательно, сама точка *a* является проекцией линии, идущей от одной пограничной системы тетраэдра к другой. Система, отвечающая данной точке, распадается на две равновесные фазы: насыщенный раствор точки *a* и твердую фазу состава $La(NO_3)_3$.

Допустим теперь, что нитрат лантана представляет собой смесь с нитратом неодима. И так как растворимость двойного нитрата лантана с

хинолином ниже, чем аналогичного соединения неодима, то по реакции разложения



первым в донную фазу должен пойти нитрат лантана. Следовательно, состав фигуративной точки *a* оптимален, и для достижения большей полноты отделения нитрата лантана от нитрата неодима следует, что поле, ограниченное точками *n — m — Q — P*, фактически является взаимным пересечением по одной линии двух поверхностей первичной кристаллизации кристаллогидратов двойных соединений нитратов лантана и неодима с нитратом хинолина (рис. 1). Положение этой линии, отвечающей составам двояконасыщенных растворов, нам неизвестно без дополнительного экспериментального изучения четверной системы в целом. Однако эту задачу для заданного сечения мы решили упрощенно и следующим образом. В растворе, отвечающем точке *a*, заменяли последовательно нитрат неодима нитратом лантана, имея всегда их общую массу 100 вес. ч. Приготовленные таким образом системы термостатировались при 20°C и интенсивно встряхивались до установления равновесия. Подобно тому, как изучалась растворимость в тройных системах, от приготовленных растворов отбиралась часть жидкой фазы и на рефрактометре определялся ее показатель преломления. Построение графика (рис. 1) состав-свойство позволило определить насыщение раствора и по отношению к нитрату лантана. Предел растворимости равен 8%. Таким образом, состав двояконасыщенного раствора отвечает следующему содержанию компонентов:



Если содержание нитрата лантана в системе окажется меньше 8%, то *I* такая система будет гомогенной, если же больше, то он частично пойдет в донную фазу. Количество нитрата лантана, уходящего в донную фазу, будет пропорционально его содержанию в общей смеси нитратов данных РЗЭ. Изобразим последнее графически в прямоугольной системе координат (рис. 3). На оси абсцисс отложим соотношение нитратов РЗЭ, а на оси ординат массу выделяющейся твердой фазы. Линия *I* этого рисунка характеризует массу твердой фазы от состава смеси нитратов лантана и неодима.

Таблица 1. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитратов лантана и неодима в системе нитрат лантана — нитрат — неодима — нитрат хинолина — вода.

Содержание в системе			n _D жидкой фазы	Состояние системы
La(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃	C ₉ H ₇ N·HNO ₃		
0,0	90,0	58,7	1,4460	гом
2,5	97,5	58,7	1,4460	—
5,0	95,0	58,7	1,4460	—
7,0	93,5	58,7	1,4460	—
9,0	91,0	58,7	1,4370	гет
10,0	90,0	58,7	1,4350	—
11,0	89,0	58,7	1,4275	—
15,0	85,0	58,7	1,4295	—
20,0	80,0	58,7	1,4295	—
25,0	75,0	58,7	1,4295	—

Тогда, когда содержание нитрата лантана в его общей смеси с нитратом неодима оказывается большим указанной выше величины, необходимо изменение концентрации системы. Поскольку масса солевых компонентов задана и задано их строгое соотношение, то единственной переменной величиной оказывается содержание воды в системе. Это соответствует перемещению точки *a* к составу кристаллогидрата двойной соли нитратов лантана и хинолина.

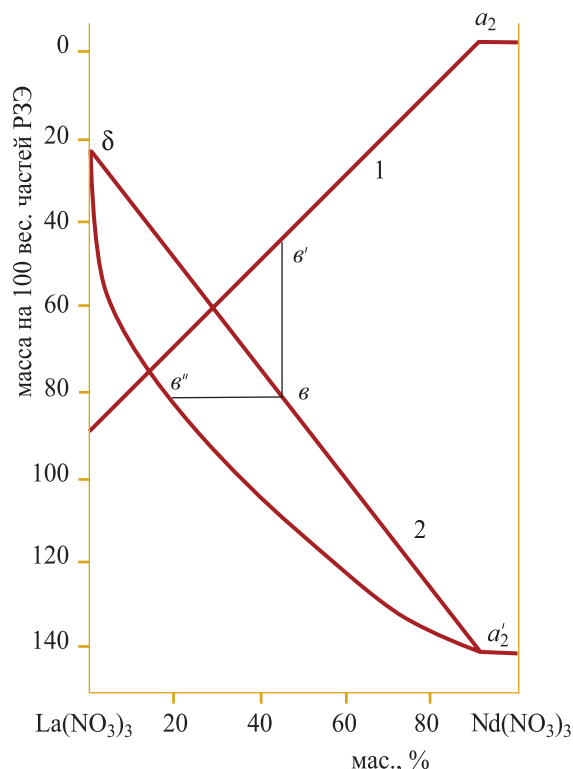


Рисунок 3. Изменение концентрации компонентов при отделении нитрата лантана от нитрата неодима: 1 — самопроизвольно образующаяся твердой фазы La(NO₃)₃·C₉H₇N·HNO₃·4H₂O 2 — воды.

Количественные расчеты, выполненные для различных фигуративных точек линии *a* — La(NO₃)₃·C₉H₇N·HNO₃·4H₂O, показали, что изменение концентрации воды в системе подчиняется линейной зависимости. Для упрощения дальнейших расчетов, а также наглядности, эта линейная зависимость представлена в прямоугольной системе координат на рис. 3 линией *a*₂' — δ. Линия *a*₂' — δ есть коннода, связывающая равновесные фазы. Независимо от того, как распределяются нитраты лантана и неодима между жидкой и твердой фазами, найдем массу этих фаз для отдельных фигуративных точек указанной линии, считая, что твердая фаза имеет состав La(NO₃)₃·C₉H₇N·HNO₃·4H₂O, а жидкая — отвечает составу точки *a*₂. Так, зададимся на этой линии фигуративной точкой *8* и найдем общую массу системы:

$$\begin{aligned} \text{Ln(NO}_3)_3 &— 100,0 \\ \text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HNO}_3 &— 58,7 & \Sigma = 240,0 \\ \text{H}_2\text{O} &— 81,3 \end{aligned}$$

Из рис. 3 видно, что для заданного количества воды в системе часть нитрата лантана произвольно должна уйти в донную фазу в виде двойной соли, так как жидкая фаза принимает состав точки.

Теперь, приняв точку *b* за опору рычага, рассчитаем массы равновесных фаз. Будем считать, что твердая фаза является соединением нитратов лантана и хинолина, а не представля-

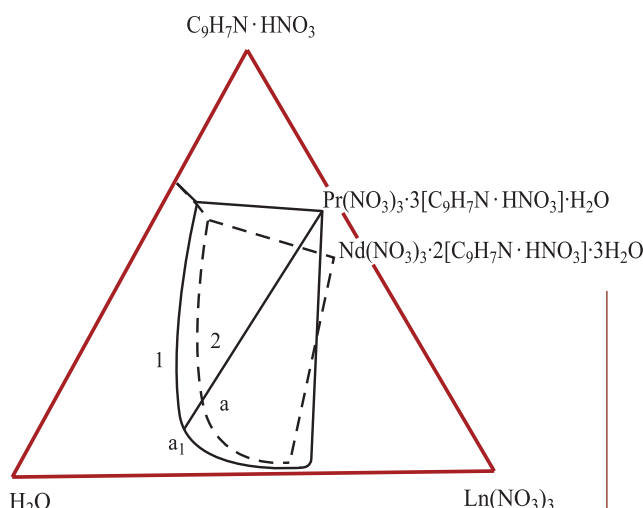


Рисунок 4. Изотерма растворимости при температуре 20°С 1 — системы нитрат празеодима — нитрат хинолина — вода 2 — системы нитрат неодима — нитрат хинолина — вода.

ет собой смесь последнего с нитратом неодима. Пользуясь знанием состава кристаллогидрата двойной соли и общей массой донной фазы $97,8 + 44,4 = 142,2$, найдем его оптимальное содержание.

Таким образом, для заданного содержания воды в системе (точка в) в донную фазу может максимально уйти 78,4 нитрата лантана. Если его содержание меньше данной величины, то вместе с ним пойдет часть нитрата неодима, если же больше, то из-за разности указанной величины останется в жидкой фазе. Маточник отвечает составу точки a_2 . А так как он является двояконасыщенным раствором и должен в себе неизбежно содержать нитрат лантана, то в об-

щей смеси нитратов лантана и неодима нитрата лантана должно быть $78,4 + 2,6 = 81,0$. Используя ту же ось абсцисс как соотношение масс нитратов лантана и неодима, переместим точку в точку в" согласно ее солево-му составу.

Произведем аналогичные расчеты для других фигуративных точек линии $a_2'' - \delta$, по общей массе системы найдем массы соравновесных фаз, а следовательно, и максимальное осаждение в донную фазу нитрата лантана.

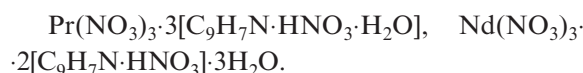
График, построенный по расчетным данным, пригоден для решения частных задач по разделению любых смесей нитратов лантана и неодима через их комплексообразование в водных растворах с нитратом хинолина (табл. 2).

Таблица 2. Состав разделяемых смесей нитратов лантана и неодима

Содержание $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ на 100 вес.ч. его с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	Необходимая масса		Содержание $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в	
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HNO}_3$	H_2O	твёрдой фазе	жидкой фазе
8,0	58,7	140,3	0,0	8,0
20,0	—	136,0	13,6	4,6
40,0	—	122,0	35,2	4,8
60,0	—	103,5	56,8	3,2
80,0	—	82,7	78,4	1,6
95,0	—	58,5	94,6	0,4
100,0	—	22,1	100,0	0,0

2. Графические расчеты по отделению нитрата неодима от нитрата празеодима

На объединенном рисунке 4 представлены изотермы растворимости тройных систем нитрат неодима — нитрат хинолина — вода и нитрат празеодима — нитрат хинолина — вода при температуре 20°C . Как указывалось выше, обе системы характеризуются взаимодействием компонентов, при котором возникают кристаллогидраты двойных солей состава:



Поскольку эти соединения различаются своим составом, а сами редкоземельные катионы характеризуются различными координационными числами, то они, вероятно, не изоморфны друг другу. Наименьшую растворимость в воде имеет соединение празеодима и, следовательно, через комплексообразование с нитратом хинолина нитраты неодима и празеодима могут быть отделены друг от друга.

Для нахождения оптимальных концентраций нитрата амина и воды возьмем на стороне тетраэдра вода — нитрат хинолина — нитрат неодима фигуративную точку а и соединим ее с точкой, соответствующей составу двойного соединения $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нам кажется, что направление данного луча наиболее оптимальное, поскольку он дает максимальное различие в растворимости кристаллогидратов двойных соединений, сосуществующих в данной четверной системе, а также потому, что вдоль этого луча идет интенсивное изменение в системе комплексооб-

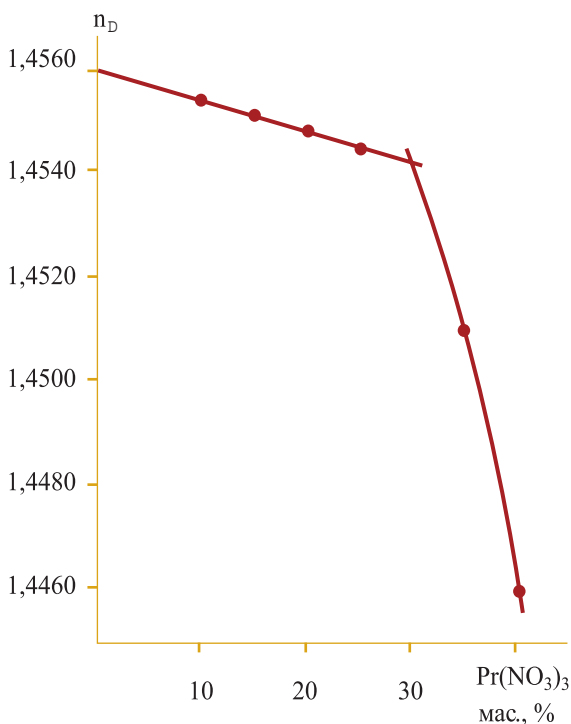
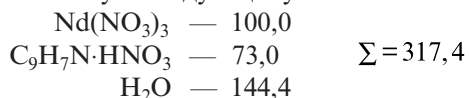


Рисунок 5. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитрата празеодима

разователя нитрата хинолина. Состав точки *a*, выраженный на 100,0 вес.ч. нитрата неодима, соответствует следующему:



Раствор, отвечающий фигуративной точке *a*, насыщен только в отношении соединения нитрата неодима. Нам необходимо знать его насыщение кристаллогидратом двойного соединения празеодима. Так как графически это сделать невозможно, то последовательно заменяем нитрат неодима на нитрат празеодима. Приготовленные таким образом, системы изучали при температуре 20°C по показателю преломления жидкой фазы. Результаты этого исследования собраны в табл. 3 и графически показаны на рис. 5.

Как следует из этих данных, насыщение раствора, соответствующего составу точки *a* нитратом празеодима, достигается при 30,0 масс. %, так как кристаллогидраты бинарных соединений нитратов празеодима и неодима с нитратом хинолина в меньшей степени различаются своей растворимостью, чем это имеет место с нитратом лантана.

Полученные данные, с учетом состава насыщенного раствора, на котором ось абсцисс будет характеризовать соотношения в системе масс равновесных фаз, а ось ординат — переменные значения концентраций двух компонентов системы воды и нитрата хинолина. Как видно из этого рисунка, до 30,0 масс. % нитрата празеодима массовое содержание нитрата хинолина и воды точно такое же, как и в точке *a*. Чтобы из смесей более богатых содержанием нитрата празеодима происходила кристаллизация соединения $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HNO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, необходимо, с одной стороны, увеличивать массу нитрата хинолина, а с другой стороны, уменьшать массу воды. Допустим, что это изме-

Таблица 3. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитратов празеодима и неодима в системе нитрат празеодима — нитрат неодима — нитрат хинолина — вода

Содержание в системе			n_D	Состояние жидкой фазы
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HNO}_3$		
0,0	100,0	73,0	1,4560	гом
10,0	90,0	—	1,4554	—
15,0	85,0	—	1,4550	—
20,0	80,0	—	1,4548	—
25,0	75,0	—	1,4545	—
30,0	70,0	—	1,4540	гет
35,0	65,0	—	1,4510	—
40,0	60,0	—	1,4460	—

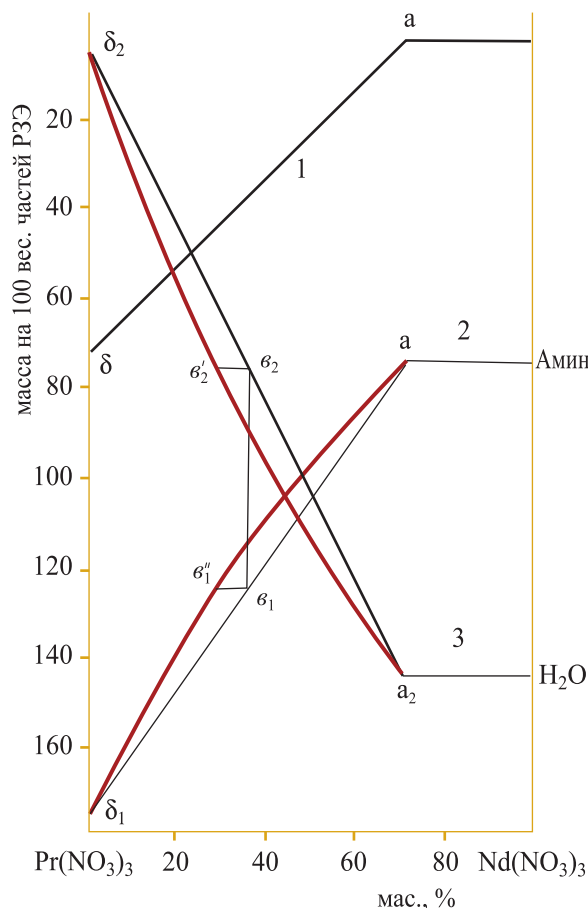


Рисунок 6. Изменение концентрации компонентов при отделении празеодима от нитрата неодима:
1 — самопроизвольно образующейся твердой фазы $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HNO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
2 — нитрата хинолина
3 — воды

нение идет аддитивно, вплоть до состава кристаллогидрата двойной соли празеодима. Линия a_2 — δ_2 характеризует изменение воды в системе, а линия a_1 — δ_1 изменение концентрации нитрата амина при переходе от состава жидкой фазы к составу двойной соли



Для пограничной системы нитрат празеодима — нитрат хинолина — вода фигуративная точка *a* попадает в поле кристаллизации соединения



Приняв эту точку за опору рычага, вычислим массу образующейся твердой фазы:

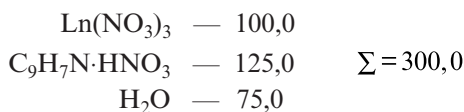
$$P_{\text{тв.фазы}} = \frac{317,4}{1+3,4} = 72,0$$

Если для заданной массы системы нитрат празеодима будет частично замещаться нитратом неодима, то количество образующейся твердой фазы окажется пропорционально доле содержащегося в их общей смеси нитрата празеодима. На том же плоскостном рисунке б изображали это линией I. Как на треугольном рисунке линию а —



можно рассматривать как проекцию конноды, так и на плоскостном рисунке любая из линий а — δ есть коннода. Будем считать, что любая фигуративная точка линий а — δ распадается на равновесные фазы, жидкая отвечает составу точки а твердая — составу кристаллогидрата двойной соли празеодима.

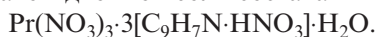
Теперь остается решить последнюю неопределенность, а именно, найти наиболее оптимальные условия распределения нитратов празеодима и неодима между равновесными фазами. Здесь, как и в предшествующей четверной системе, поступим следующим образом. Зададимся фигуративной точкой v_2 на линии. Примем ее за точку опоры рычага и по линиям а — δ найдем отвечающую ей массу системы:



По линии I определим массу самопроизвольно образовавшейся твердой 1 фазы и вычтем ее из общей массы системы: $300,0 - 36,0 = 264,0$. Точка v_2 делит рычаг на два равных плеча, и следовательно:

$$P_{\text{тв. фазы}} = 264,0 / (1+1) = 132,0$$

Будем считать, что данная донная фаза в том и другом случае должна быть кристаллогидратом двойной соли состава



Тогда, массу этой фазы найдем после сложения $134,0 + 36,0 = 170,0$ и вычислим содержание нитрата празеодима, зная состав двойной I соли: $100,0 - 35,5$

$$170,0 - X \quad X = 60,5.$$

Чтобы из системы указанного выше состава в донную фазу ушло такое количество нитрата празеодима, необходимо иметь его в системе больше с учетом той части, которая должна находиться и в жидкой фазе. Это составляет от общей массы нитратов РЗЭ: $60,5 + 12,7 = 73,2$.

Таким образом, для заданной массы системы и содержания в ней 75,0 вес.ч. воды оптимальный выход донной фазы 168,5 достигается тогда, когда в 100,0 частях нитратов празеодима и неодима находится 73,2 вес.ч. нитрата празеодима. Согласно содержанию в системе воды сместим эту фигуративную точку с линии аддитивности (точка v_2). Сообразно найденному значению нитрата празеодима сместим фигуративную точку в, с линии аддитивности $a_1 - \delta_1$, характеризующей изменение концентрации нитрата хинолина в системе. Принятый прием расчета был осуществлен для различных фигуративных точек линий $a_2 - \delta_2$. Результаты этого расчета собраны в табл. 4. Она описывает истинное изменение составов воды и нитрата амина. Для воды это несколько вогнутая к оси состава линия, а для нитрата амина — выпуклая.

Из выполненных графических расчетов можно сделать следующие обобщения:

1. Разделение нитратов данных РЗЭ через комплексообразование с нитратом хинолина невозможно, если нитрата празеодима в его общей смеси меньше 30,0%.

2. При его больших концентрациях может быть отделена его некоторая часть и тем больше, чем выше содержание нитрата празеодима в его общей смеси с нитратом неодима.

Таблица 4. Оптимальные концентрации компонентов при отделении нитрата празеодима от нитрата неодима

Содержание $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в его общей смеси с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	Потребное количество		Содержание $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в	
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ на 100 вес.ч. смеси нитратов РЗЭ	H_2O на 100 вес.ч. смеси нитратов РЗЭ	твердой фазе	жидкой фазе
30,0	73,0	144,4	0,0	30,0
40,0	84,5	129,5	18,9	24,5
50,0	96,4	113,5	37,5	19,1
60,0	109,0	97,0	52,4	14,6
70,0	123,0	78,4	66,0	10,6
80,0	138,0	57,3	79,4	6,5
90,0	154,3	34,0	90,6	3,1
100,0	176,0	5,5	100,0	0,0

3. Зная действительный состав смеси нитратов данных элементов, по графику можно найти необходимые количества воды и нитрата хинолина как оптимальные в процессе их деления

3. Графические расчеты по отделению нитрата неодима от нитрата диспрозия

На рис. 7 сопоставлены изотермы растворимости при температуре 20°C в тройной водно-солевых системах нитрат неодима — нитрат хинолина — вода и нитрат диспрозия — нитрат хинолина — вода. В данных системах обнаружены кристаллогидраты двойных нитратов одного и того же состава. Однако, кристаллогидрат двойного соединения нитрата неодима и хинолина более стабилен и имеет меньшую растворимость в воде по сравнению с растворимостью кристаллогидрата нитратов диспрозия и хинолина.

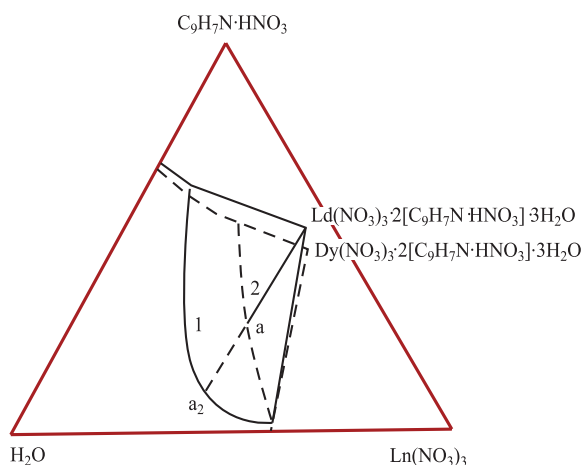


Рисунок 7. Изотерма растворимости при температуре 20°C:
1 — системы нитрат неодима — нитрат хинолина — вода;
2 — системы нитрат диспрозия — нитрат хинолина — вода

Аналогично рассмотренному ранее проведем и здесь линию, соединяющую фигуративную точку *a* с составом соединения



Поскольку этот луч пронизывает объем тетраэдра четверной системы от его одной пограничной грани к другой, то он характеризует собой не только изменение концентраций воды и нитрата хинолина вдоль этого луча, но и изменение соотношений таких солевых компонентов системы, как нитрат неодима и нитрат диспрозия. Точка *a* располагается на линии растворимости двойного нитрата диспрозия. Состав соединения $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ находится на грани тетраэдра вода-нитрат хинолина —

нитрат неодима. Выбор данного направления луча обусловлен тем, что он характеризует наибольшее различие в растворимости двойных нитратов неодима и диспрозия и постепенное увеличение концентрации нитрата амина в рабочей системе. Это, как нам кажется, должно благоприятствовать полноте отделения нитрата неодима от нитрата диспрозия при их любых концентрационных соотношениях в разделяемой смеси.

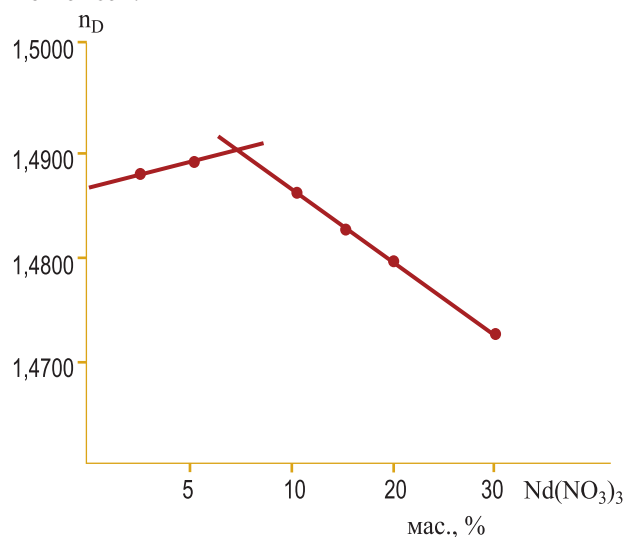


Рисунок 8. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитрата неодима.

задаваясь на этом луче отдельными фигуративными точками, выявим изменение массы нитрата хинолина и воды во всех случаях на 100,0 вес.ч. любой смеси нитратов РЗЭ. Выполненные расчеты показали, что концентрации нитрата хинолина и воды линейно изменяются от состава точки *a* до состава кристаллогидрата двойной соли неодима.

Раствор точки *a* насыщен только в отношении твердой соли



Чтобы найти его насыщенность по второму солевому компоненту,

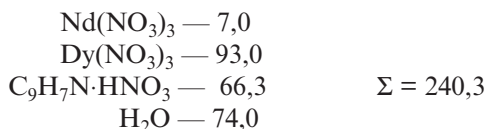


нужен эксперимент. Здесь также в растворе, которому соответствует точка *a*, частично и последовательно нитрат диспрозия замещался нитратом неодима. Приготовленные таким образом смеси подвергались изучению, подобно предшествующим системам. Изменение показателя преломления жидкой фазы от состава системы представлено в табл. 5 и на рис. 8. Из рисунка видно, что насыщение раствора, соответствующего составу точки *a*, нитратом неодима достигается при его 7,0 мас.

%). На участке концентрации нитрата неодима от 0 до 7,0 (рис. 8) содержание в системе воды и нитрата хинолина постоянно. И только за пределами концевых точек a_1 и a_2 будет происходить изменение концентрации воды и нитрата амина. Примем, что и здесь изменение их концентраций осуществляется линейно. Соединим составы, соответствующие точкам a_1 и a_2 , с точками δ_1 и δ_2 , отвечающих содержанию воды и нитрата хинолина в соединении



Точка a соответствует раствору следующего состава:



Если содержание нитрата неодима будет больше указанной величины, то он в виде двойной соли частично пойдет в донную фазу и тем больше, чем выше его концентрация в растворе. Максимальное количество донной фазы следует ожидать для чистого нитрата неодима. Вычислим ее массу для данного конкретного случая:

$$P_{\text{тв. фазы}} = 240,3 / (1 + 1,19) = 109,7.$$

Будем считать, что для промежуточных значений фигуративных точек масса образующейся твердой фазы пропорциональна содержанию $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в его смеси с $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ и подчиняется линейной зависимости от точки a до точки δ (рис. 9).

Линии $a - \delta$ есть не что иное, как проекции коннод, связывающих равновесные фазы, а поэтому, хотя бы по линии $a_1 - \delta_1$, можно вычислить массы соравновесных фаз и тем самым найти оптимальные концентрационные составы разделяемых компонентов.

Таблица 5. Изменение показателя преломления жидкой фазы в зависимости от содержания нитратов неодима и диспрозия в системе нитрат неодима — нитрат диспрозия — нитрат хинолина — вода

Содержание в системе			n_D жидкой фазы	Состояние системы
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3$		
0,0	100,0	67,0	1,4870	гом
2,5	97,5	—	1,4890	—
5,0	95,0	—	1,4895	—
6,0	94,0	—	1,4900	—
7,5	92,5	—	1,4900	гет
10,0	90,0	—	1,4880	—
15,0	85,0	—	1,4825	—
20,0	80,0	—	1,4800	—
30,0	70,0	—	1,4730	—

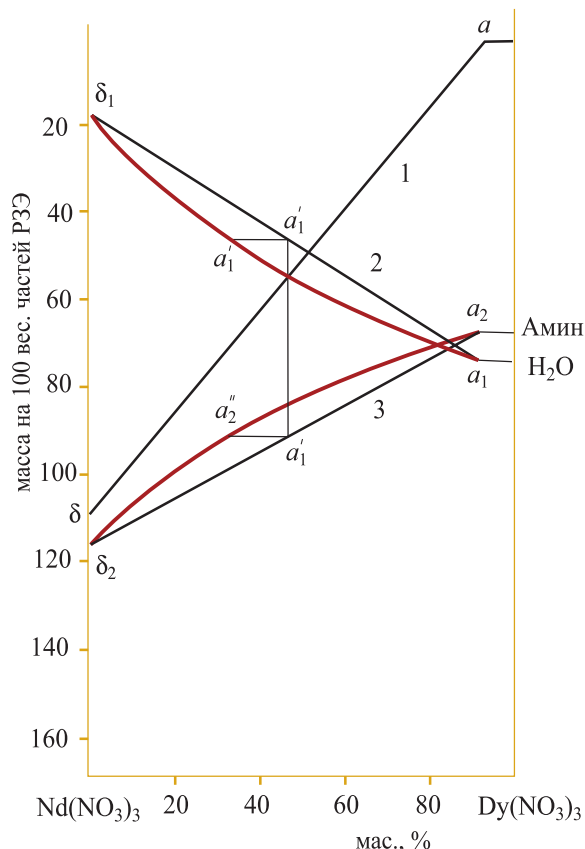
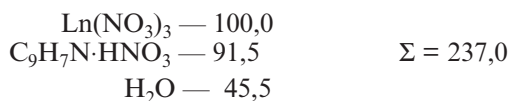


Рисунок 9. Изменение концентрации компонентов при отделении нитрата неодима от нитрата диспрозия:
1 — самопроизвольно образующейся твердой фазы $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2 — нитрата хинолина
3 — воды

Зададимся фигуративной точкой a на рис. 8. Ее массовый состав по графику будет:



По линии I графика 9 найдем для точки a количество самопроизвольно выпадающей твердой фазы и вычтем его из общей массы системы:

$$237,0 - 54,4 = 182,6.$$

Точка a_1' является опорой рычага для равновесной твердой фазы (точка δ_1) и равновесной жидкой фазы (точка a_1). А так как рычаг равноплечий, то масса дополнительно образующейся твердой фазы будет:

$$P_{\text{тв. фазы}} = 182,6 / (1 + 1) = 91,3$$

Если эта твердая фаза с массой $91,3 + 54,4 = 143,7$ идентична и только отвечает составу менее растворимого соединения

$Nd(NO_3)_3 \cdot 2[C_9H_7N \cdot HNO_3] \cdot 3H_2O$, то простым расчетом от ее общей массы можем найти долю связанного в ней нитрата неодима. Она равна:

$$\frac{100,0}{143,7} = \frac{43,0}{x} \quad x = 62,7$$

Таким образом, максимально может уйти в донную фазу 62,7 нитрата неодима. Так как нитрат неодима еще частично обязан находиться и в жидкой фазе, то общее содержание его в системе должно быть следующим:

$62,7 + 2,66 = 65,25$. Если теперь ось абсцисс принять за соотношение солей РЗЭ, то смещение фигуративной точки a_1' по концентрации воды и нитрата амина дает истинную концентрацию разделяемых объектов.

Поступая аналогичным образом, произвели графические расчеты для иных фигуративных точек линии a_1 — δ_1 и a_2 — δ_2 . Такие расчетные данные по всему интервалу возможных смесей нитратов неодима и диспрозия представлены в табл. 6 и на рис. 9.

4. Экспериментальная проверка графических расчетов

Проверка графических расчетов по разделению друг от друга двух представителей редкоземельных элементов произведена экспериментально. Согласно представленным графикам и таблицам были приготовлены смеси компонентов систем. Эти смеси выдерживались в термостате при температуре $20^\circ C$ в течение 3 — 4 суток, качественно оценивалась масса твердой и жидкой фазы. Фазы разделялись, и осуществлялось количественное исследование содержания катиона неодима в твердой и жидкой фазах методом УФ-спектроскопии.

Для этого жидкую и твердую фазы растворяли в воде и осаждали катионы РЗЭ щавелевой кислотой. После отделения осадков от маточника, первые сжигались при температуре $800-1000^\circ C$. Полученные окислы РЗЭ растворялись в разбавленной соляной кислоте и на спектрографе «Specord» снимались спектры этих растворов. Содержание катиона неодима определялось по калибровочной кривой.

Результаты этих исследований представлены в табл. 7

Таблица 6. Оптимальные концентрации компонентов при отделении нитрата неодима от нитрата диспрозия

Содержание $Nd(NO_3)_3$ в его общей смеси с $Dy(NO_3)_3$	Потребное количество		Содержание $Nd(NO_3)_3$ в	
	$C_9H_7N \cdot HNO_3$ на 100 вес.ч. $Ln(NO_3)_3$	H_2O на 100 вес.ч. $Ln(NO_3)_3$	твердой фазе	жидкой фазе
7,0	66,3	74,0	0,0	7,0
10,0	67,5	73,0	3,7	6,3
20,0	70,5	69,5	19,5	5,2
30,0	75,0	65,0	36,7	4,5
40,0	79,0	60,0	48,4	3,7
50,0	83,0	55,0	58,7	2,9
60,0	88,5	49,2	69,2	2,2
70,0	93,5	43,5	80,0	1,4
80,0	99,7	36,0	86,7	0,9
90,0	106,8	27,5	94,3	0,2
100,0	116,3	16,3	100,0	0,0

Таблица 7. Экспериментальные данные проверки графических расчетов по отделению нитрата неодима от нитрата лантана, празеодима и диспрозия

Разделяемые пары	Соотношение нитратов РЗЭ	Содержание $Nd(NO_3)_3$ в масс. %	
		В твердой фазе	В жидкой фазе
$La(NO_3)_3 : Nd(NO_3)_3$	40:60	15,0	80,0
$Pr(NO_3)_3 : Nd(NO_3)_3$	40:60	20,0	70,0
$Nd(NO_3)_3 : Dy(NO_3)_3$	40:60	90,0	10,0

Как видно из табличных данных, отделение нитрата неодима от нитратов лантана, празеодима и диспрозия через нитрат хинолина характеризуется следующими показателями: твердая фаза в системе лантан — неодим обогащается на 85% нитратом лантана, на 80% — в системе празеодим — неодим и на 90% — в системе неодим — диспрозий нитратом неодима. Жидкая фаза на 80%, 70% и на 90% соответственно. Полнота разделения зависит от степени отделения маточника от осадка. Как видно из табличных данных, полнота отделения выше в том случае, когда сильнее различаются растворимости комплексных соединений в разделяемых парах.

Несоответствие расчетных данных с экспериментальными, вероятно, следует объяснить тем, что изменение концентраций компонентов системы вдоль избранных лучей не подчиняется аддитивности. Специфика взаимоотношений веществ четверной системы накладывает свой индивидуальный отпечаток.

Тем не менее, наши исследования наглядно свидетельствуют о том, что обогащение фаз разделяемыми компонентами весьма ощутимо и может быть использовано как предварительный этап в технологии деления РЗЭ. Примене-

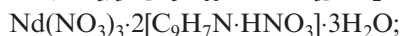
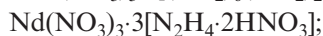
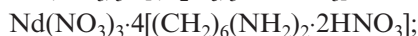
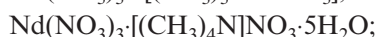
ние обогащения руд по неодиму через нитрат хинолина, которое позволяет за один прием дробной кристаллизации получать богатые концентраты, значительно снизит себестоимость и упростит технологические приемы в промышленности.

Для получения высокочистых РЗЭ (99,999%), после обогащения нашим методом, можно применять экстракцию или ионообменную очистку

Выводы

1. Изучение взаимной растворимости твердых фаз при 20 и 40°C в тройных водно-солевых системах типа: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ — Амин· HNO_3 — H_2O позволило выявить влияние природы нитрата амина на тип диаграммы состояния системы:

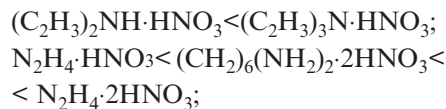
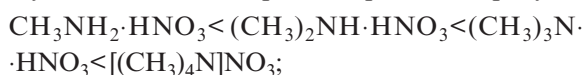
а) установлено, что системы на основе нитрата неодима, воды и нитрата гидразина, триметил-, тетраметил-, триэтиламинков, динитратов гидразина и гексаметилендиамина, а также нитратов пиридина, пиперидина, хинолина относятся к системам с химическим взаимодействием. Выделено II новых двойных нитратов неодима: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3]$;



б) системы с нитратами циклогексиламина, мочевины и ее производных, с динитратом пиперазина относятся к системам эвтонического типа;

в) в системах с нитратами метил-, диметил-, диэтил-, изобутилатлинов и с тринитратом диэтилентриамина обнаружены линии растворимости исходных солевых компонентов, обрывающиеся по квазибинарному сечению.

2. Показано, что на характер взаимодействия нитрата неодима с нитратами аминов в водных растворах оказывает влияние размер и симметрия молекул органических аминов. При увеличении размеров внешнесферных катионов и уменьшении их энергия гидратации в ряду:



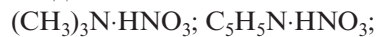
а) способность к комплексообразованию нитрата неодима возрастает;

б) поля кристаллизации нитратных комплексов расширяются и возрастает их стабильность в водных растворах;

в) растворимость соответствующих двойных нитратов падает, температуры плавления и разложения возрастают.

3. Природа внешнесферного катиона обуславливает изменение состава продукта взаимодействия:

а) относительно малые размеры второго солевого компонента приводит к образованию внутрисферных нитратных комплексов неодима:



б) с увеличением длины углеводородной цепи в молекулах органических аминов возрастает вероятность образования аквокомплексов нитрата неодима: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3$; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HNO}_3$;



4. При комплексообразовании с нитратами органических аминов трехвалентный катион неодима координирует переменные числа нитрат-ионов: 4—5 — в аквокомплексах и 6—11 — в безводных двойных нитратах.

5. По данным ИК-спектроскопии следует, что природа химической связи в синтезированных комплексах нитрата неодима преимущественно ионная с примесью ковалентной связи:

а) увеличение размеров внешнесферных катионов повышает степень деформируемости нитрат-ионов;

б) искажение симметрии нитрат-ионов выше в безводных комплексах, чем в аквокомплексах нитрата неодима;

в) при дегидратации симметрия нитрат-ионов понижается.

6. Сопоставление наших экспериментальных и литературных данных показывает:

а) растворимость двойных нитратов практически линейно увеличивается в ряду редкоземельных элементов от лантана к диспрозию;

б) поля кристаллизации ацидокомплексов в том же порядке сокращаются;

в) координационные числа по нитратным лигандам падают.

7. На примере систем с нитратом хинолина показан принцип прогнозирования возможности разделения РЗЭ друг от друга на основе ко-

личественных характеристик диаграмм состояния тройных систем, не прибегая к изучению более сложных четверных систем, подтвержден графическими расчетами, осуществленными впервые на аналогичных системах.

8. Из выполненных графических расчетов вытекает:

а) разделение нитратов РЗЭ через комплексобразование с нитратом хинолина невозможно;

но, если в его общей смеси концентрация нитрата лантана меньше 8 %, нитрата празеодима — 30 % и нитрата диспрозия — 7 %.

б) зная действительный состав нитратов данных элементов, по графикам можно найти необходимое количество воды и нитрата неодаима как оптимальное в процессе разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боева М.К., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 22, 7, 1977 (1977)

2. Боева М.К., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 22, 4, 1112 (1977)

3. Журавлев Е.Ф., Боева М.К. Ж. неорг. хим., 19, 12, 3369 (1974)

4. Боева М.К., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 22, 1, 263 (1977)

5. Журавлев Е.Ф., Боева М.К. Сб.: Фазовые равновесия. Труды Калининского ун-та, вып. 2, 1975, с.45

6. Горшунцова В.П., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 18, 6, 1688, (1973)

7. Журавлев Е.В., Старикова Л.И. Ж. неорг. хим., 20, 5, 1406 (1975)

8. Катаманов В.Л., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 21, 6, 1610 (1976)

9. Кузнецова Л.С., Журавлев Е.Ф. Ж. неорг. хим., 22, 2, 515 (1977)



Боева Майсара Каримовна, доцент кафедры неорганической химии Башкирского государственного университета.

Тел.: (83472) 50-48-42
E-mail: bouevamk@mail.ru

www.ogbus.ru

Федоринов И.А.
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БЕНЗИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОЛГОГРАДСКОГО НПЗ

http://www.ogbus.ru/authors/Fedorinov/Fedorinov_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 — «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Цель работы — анализ и обобщение технических показателей существующих установок каталитического ри-

форминга, современного состояния топливного производства ВМПЗ и разработка технологии регулирования содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола (процесс риформинг — гидроизомеризация — РИГИЗ), в риформате.

Аль-Окля Вахиб Абдель
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ

И ПОДГОТОВКА НЕФТИ
http://www.ogbus.ru/authors/AIOkla/AIOkla_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 — «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Цель работы — разработать универсальные математические модели для расчетов критических и стандартных физико-химических свойств и их термической и барической зависимостей, а также для идентификации углеводородов; выбрать оптимальные режимы работы трехступенчатой сепарации нефти в соответствии с возрастающими экологическими требованиями.

Лю Синьчжоу
РАЗРАБОТКА ВЫСОКООКТАНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

http://www.ogbus.ru/authors/Shijianguo/Shijianguo_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 — «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Цель работы — повышение эффективности применения этанол-бензиновых топливных композиций с учетом химического состава бензина, а также разработка новых кислородсодержащих высокооктановых топливных композиций.

Десяткин А.А.
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ

http://www.ogbus.ru/authors/Desyatkin/Desyatkin_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 — «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Цель работы — разработка комплексной технологии утилизации нефтяных шламов, начиная от исследования характеристик нефтешлама и физикохимических основ процесса и заканчивая выдачей практических рекомендаций для технико-экономического обоснования строительства опытно-промышленной установки утилизации нефтешламов.

Касьянов А.А.
МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

http://www.ogbus.ru/authors/Kasyanov/Kasyanov_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 — «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Цель работы — разработка модернизированной технологии каталитического риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси.

Ситдикова С.Р.
ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

http://www.ogbus.ru/authors/Sitdikova/Sitdikova_1.pdf

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 07.00.10 — «История науки и техники», 02.00.13 — «Нефтехимия».

Цели работы: — проанализировать и установить основные этапы и направления применения химических реагентов; — определить группы наиболее эффективных реагентов, позволяющих повысить качество товарной нефти и снизить себестоимость подготовки нефти.

www.ogbus.ru