

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ И НЕОДИМА В ВОДНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

П.А. Осипов, Ж. А. Алыбаев, Р.А. Шаяхметова

Изучена растворимость индивидуальных хлоридов лантана, церия, неодима и их суммы в водных и солянокислых растворах. Показано относительное уменьшение содержания неодима при совместном растворении особенно заметное с ростом температуры и концентрации кислоты.

Ключевые слова: лантан; церий; неодим; растворимость хлоридов РЗМ; растворимость; солянокислые растворы.

При существующей технологии кислотного вскрытия и переработки наиболее распространенных рудных тел и концентратов, содержащих редкоземельные элементы часто приходится иметь дело со сложной солевой системой, где учесть взаимное влияние различных элементов на характер выщелачивания и растворимость довольно сложно [1–3]. Между тем информация о растворимости и растворимости этих металлов крайне важна для определения оптимальных режимов и параметров выщелачивания, фильтрации и приготовления растворов для дальнейшей переработки; экстракции, сорбции, осаждению и т.д.

Известны данные о растворимости солей индивидуальных редкоземельных металлов в водных растворах [4 – 6]. Однако сведений об их совместном растворении и влиянии концентрации кислоты на их растворимость явно недостаточно. Между тем в условиях реального металлургического передела приходится иметь дело со смесью редкоземельных металлов в растворах повышенной кислотности [7 – 9].

В работе изучена растворимость хлоридов лантана, церия и неодима и их суммы в соотношении 1: 3: 1 (что близко к реальному соотношению

в природных концентратах) в водных растворах при различных температурах. Было рассмотрено влияние концентрации кислоты на растворимость индивидуальных РЗМ и их суммы. Использовались методы химического, кристаллооптического и рентгеноспектрального анализов.

Исходные соли лантана, церия и неодима марки ЧДА тщательно очищали от следов примесей (Fe, Si, Ca); содержание других РЗЭ колебалось от сотых до тысячных долей процента. Хлориды готовили растворением соли или окиси в соляной кислоте с последующим многократным упариванием на водяной бане. Из нейтрального раствора кристаллизовали хлориды и анализировали на содержание Me^+ и хлор иона Cl^- .

Для получения совместных кристаллов хлоридов лантана, церия и неодима исходные соли смешивали в отношении 1: 3: 1, растворяли в воде и кристаллизовали на водяной бане.

Изучение растворимости проводили в цилиндрических стеклянных сосудах емкостью 45 – 50 мл с гидравлическим затвором и винтовыми мешалками. Сосуды помещали в термостат, регулировку температуры в котором осуществляли контактным термометром, включенным вместе с ртутным реле в цепь нагревателя.

Таблица 1

Политермы растворимости хлоридов лантана, церия, неодима и их смеси в воде, %

Температура, °С	20	30	40	50	60	70	80
LaCl ₃	51,1	52,3	53,4	55,6	57,1	58,6	61,2
CeCl ₃	47,5	49,0	51,3	52,4	54,5	56,6	58,7
NdCl ₃	49,2	49,5	49,8	50,2	51,5	53,5	55,2
∑LnCl ₃	48,5	49,7	51,8	53,3	55,4	57,4	59,1

Температуру измеряли контрольным термометром, ее колебания не превышали $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Равновесную концентрацию в насыщенных растворах проверяли как сверху, так и снизу.

Пробы раствора для анализа отбирали с помощью пипетки, снабженной наконечником, в который помещали стеклянную вату для отделения жидкой фазы от твердой. Пипетки имели температуру раствора. Пробы прозрачного раствора и донной фазы переносили в заранее взвешенный бюкс и взвешивали. Затем переводили в мерные колбы и анализировали на содержание лантана, церия, неодима, их суммы, хлора и свободной HCl в случае кислых растворов.

Содержание лантана, церия, неодима и их суммы находили весовым методом. Из смешанных растворов церий определяли объемным методом. Метод основан на окислении церия персульфатом аммония до четырехвалентного, последующим восстановлением титрованным раствором соли Мора и титровании избытка последней раствором перманганата калия. Хлор определяли по Фольгарду осаждением раствором азотнокислого серебра и обратным титрованием избытка серебра роданистым аммонием в присутствии трехвалентного железа как индикатора.

Содержание свободной кислоты в растворе определяли как непосредственным титрованием NaOH с индикатором бромфеноловосиним, так и по количеству хлора, не связанного с определенным металлом в хлорид последнего. Результаты, полученные обоими методами, были близки, и нами взяты их средние значения.

Изучение растворимости хлоридов РЗЭ в воде. Растворимость хлоридов церия, неодима и их смеси в воде определяли временем, необходимым для установления равновесия в изучаемых системах. В литературе имеются данные о быстром достижении равновесия при растворении хлоридов РЗЭ в воде. Результаты наших

опытов показали, что за 8–10 часов равновесные концентрации хлоридов церия и неодима в насыщенных растворах достигают очень близкого значения при подходе к равновесию как сверху, так и снизу (табл. 1).

Видно, что растворимость исследуемых хлоридов увеличивается с повышением температуры: для хлоридов лантана это составляет от 51,1% при 20°C , до 61,2% при 80°C . Растворимость хлоридов церия меняется от 47,5% при 20°C до 58,7% при 80°C . Для хлорида неодима изменение растворимости незначительно в интервале от 20 до 50°C (49,2–50,2%) и затем медленно повышается до 55,2% в интервале от 50 до 80°C . Наблюдается даже некоторый перелом на кривой растворимости. Однако химический и кристаллооптический анализы показали, что состав донной фазы остается неизменным во всем интервале температур и соответствует составам исходных хлоридов как для лантана, так и для церия и неодима, а именно формулам: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Политерма растворимости смеси хлоридов лантана, церия и неодима при соотношении 1:3:1 лежит в пределах растворимости индивидуальных хлоридов и приближается к политерме растворимости церия.

Установлено, что вследствие взаимного влияния одноименных анионов, растворимость как лантана, так церия и неодима при совместном их присутствии значительно уменьшается по сравнению с растворимостью индивидуальных солей (табл. 2). Однако если растворимость хлоридов лантана с повышением температуры возрастает от 14,2% при 20°C до 19,2% при 80°C , а хлоридов церия с 24,2% при 20°C до 29,1% при 80°C , то растворимость хлорида неодима остается практически постоянной и составляет в среднем 10,5%. Присутствие хлорида лантана и церия как бы подавляет растворимость хлорида неодима.

Таблица 2

Политермы растворимости суммы хлоридов РЗМ и отдельно лантана, хлорида церия и хлорида неодима при их совместном присутствии, %

Температура, °С	20	30	40	50	60	70	80
ΣLnCl_3	48,5	49,7	51,8	53,3	55,4	57,4	59,1
LaCl_3	14,2	14,4	15,6	16,4	17,6	18,5	19,2
CeCl_3	24,2	25,1	25,4	26,4	27,2	28,9	29,1
NdCl_3	10,1	10,2	10,3	10,5	10,6	10,7	10,8

Таблица 3

Политермы растворимости хлоридов лантана, церия, неодима и их смесей в водных растворах соляной кислоты, %

Хлорид	Концентрация HCl, %	Растворимость, % при температуре, °С			
		20	40	60	80
LaCl_3	6	39,5	42,7	46,9	52,3
	12	28,4	32,4	34,9	
CeCl_3	6	40,3	43,2	47,2	53,5
	12	30,7	33,2	35,2	
NdCl_3	6	42,2	43,3	45,1	47,4
	12	31,3	32,5	34,5	
ΣLnCl_3	6	40,5	43,3	47,5	54,2
	12	31,2	33,1	35,7	

Изучение растворимости хлоридов РЗЭ в водных растворах соляной кислоты. Растворимость хлоридов лантана, церия, неодима и их смесей в водных растворах соляной кислоты изучалась в интервале температур 20–80°С.

Известно, что добавление одноименного иона к раствору соли, как правило, приводит к уменьшению ее растворимости, однако встречаются аномальные случаи, когда происходит обратное явление. Химическая природа растворимого вещества и растворителя не поддается учету, и расчетным путем нет возможности установить влияние вводимого иона.

В описанных выше условиях эксперимента определяли растворимость хлоридов и состав находящихся в равновесии с ними донных фаз при кислотности 6 и 12 % HCl (4N). Равновесие проверяли как сверху, так и снизу.

В табл. 3 представлены изотермы растворимости хлоридов лантана, церия, неодима и их смесей в водных растворах 6 и 12 %-ной соляной кислоты. Как видно, с повышением содержания свободной кислоты растворимость меняется обратно пропорционально кислотности при всех температурах, т.е. чем выше кислотность, тем ниже растворимость при одной и той же температуре. Однако абсолютное значение растворимости каждого хлорида, выраженное в весовых

процентах безводной соли, для одной и той же кислотности повышается с ростом температуры.

При температуре 20°С растворимость хлорида неодима в 6 %-ной соляной кислоте превышает растворимость хлорида церия и хлорида лантана. То же можно сказать о растворе 12 %-ной соляной кислоты.

При температуре 40°С растворимости хлоридов лантана, церия, неодима и их суммы практически одинаковы для всех концентраций кислот и составляют примерно 43 % для 6 %-ного раствора HCl и 33 % для 12 %-ного раствора.

С ростом температуры (до 60°С) наблюдается повышение растворимости хлоридов лантана, церия, неодима и их смеси. При этом рост растворимости более заметен для хлоридов лантана, церия, а также их смеси и менее выражен для хлоридов неодима. Причем для 12 %-ной концентрации кислоты это проявляется наиболее заметно.

Повышение температуры до 80°С приводит к более заметному различию в поведении растворимости хлоридов при изменении концентрации кислоты, если для 6 %-ной кислоты можно отметить увеличение растворимости как для индивидуальных хлоридов, так и для суммы (у неодима менее заметно), то при концентрации 12 % HCl рост растворимости всех хлоридов менее заметен.

Политермы растворимости индивидуальных хлоридов лантана, церия и неодима в растворах HCl при совместном присутствии

Хлорид	Концентрация HCl, %	Растворимость, % при температуре, °С			
		20	20	20	20
ΣLnCl_3	6	38,2	39,8	42,4	47,2
	12	27,0	32,2	36,1	43,2
LaCl_3	6	10,5	11,4	13,1	14,7
	12	9,1	10,7	11,2	13,3
CeCl_3	6	21,2	22,8	26,5	29,7
	12	13,7	17,8	21,2	28,3
NdCl_3	6	6,5	5,6	4,3	2,8
	12	4,2	3,6	2,9	2,1

Подобное поведение можно объяснить подавлением растворимости катионов металла диссоциированным ионом водорода, содержание которого растет пропорционально концентрации кислоты. С ростом температуры увеличивается содержание всех катионов. Однако при высоких концентрациях кислоты “угнетающее” действие катиона водорода становится более заметным. Поэтому интересно проследить их суммарное влияние друг на друга при высоких концентрациях катиона водорода.

В табл. 4 приведены изотермы растворимости LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 и их суммы в растворах HCl при совместном их присутствии. Табличные данные и графический материал позволяют судить о растворимости смеси хлоридов церия и неодима в указанных условиях. Как и в случае растворения смеси хлоридов в воде, в растворах HCl растворимость входящих в состав смеси хлоридов лантана, церия и неодима значительно уменьшается по сравнению с растворимостью индивидуальных солей.

Видно, что для хлорида лантана в этом случае сохраняется та же зависимость растворимости от кислотности раствора и температуры, что и у индивидуально взятого хлорида, т. е. понижение растворимости для всего диапазона температур с повышением кислотности и рост растворимости с повышением температуры для одной и той же кислотности (например, при 6 % HCl растворимость хлорида лантана меняется от 10,5 % при 20°C до 14,7 % при 80°C).

Для хлорида церия можно отметить несколько меньшую зависимость растворимости от температуры, чем у индивидуального раствора хлорида церия, что объясняется несколько меньшей химической активностью церия чем лантана.

У хлорида неодима наблюдается несколько обратная картина по сравнению с индивидуальным раствором, его растворимость уменьшается как с ростом концентрации кислоты, так и с ростом температуры. Если при содержании 6 % HCl она меняется от 6,5 % NdCl_3 при 20°C до 2,8 % при 80°C, то при 12 % HCl это уменьшение составляет с 4,2 до 2,1 %, т.е. при растворении смеси в солянокислых растворах суммарное “угнетение” растворимости неодима более заметно.

Таким образом, можно отметить схожесть индивидуальных растворимостей хлоридов лантана, церия и неодима в водных растворах при всех температурах (отклонение 10 %). Однако при их суммарном растворении наблюдается относительное уменьшение растворимости неодима, более заметное с ростом температуры. Особенно характерно это проявляется в растворах соляной кислоты, где при нагревании содержание неодима резко падает.

Подобное поведение можно объяснить подавлением растворимости неодима одноименными более активными ионами лантана и церия, которая повышается в присутствии избыточного катиона водорода из добавленной кислоты. Это явление необходимо учитывать при вскрытии природных и техногенных концентратов, которое, как правило, происходит при избытке кислоты и высоких температурах, снижая возможность перехода в раствор редкоземельных элементов тяжелой, более дорогой группы.

Литература

1. Осипов П.А., Алыбаев Ж.А., Мауль Т.А. Разработка технологии извлечения редкоземельных металлов из техногенного сырья Таразского завода минеральных удобрений (ТЗМУ). Каталог инновационных проектов в области металлургии. Алматы: КазНТУ, 2006. С. 23.

2. *Плаксин И.Н., Ивановский И.Д., Стрижко В.С.* и др. Проблемы металлургии редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1968. 315 с.
3. Редкоземельные элементы. Технология и применение / Под ред. Ф. Виллами. М.: Металлургия, 1985. 376 с.
4. *Серебренников В.В.* Химия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1971. Т. 2. 583 с.
5. *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
6. *Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 431 с.
7. Экстракции неорганических веществ / Под ред. А.В. Николаева. Новосибирск: Наука, 1970. 337 с.
8. *Чалова Е.П., Довбыш В.С., Анчарова Л.П.* и др. Экстракционное выделение циркония и тория из растворов сложного состава // Химия и технология редких и цветных металлов: Сб. статей. Фрунзе, 1985. С. 8 – 10.
9. *Мазалов Л.Н.* Электронно-структурные факторы в экстракции // Журнал структурной химии СО РАН. Новосибирск, 2003. Т. 44. № 1. С. 7–38.