

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ГИДРОЛИЗА ЖЕЛЕЗА(III) И ЦЕРИЯ(III)

Изучен состав осадков, полученных при совместном гидролитическом осаждении церия(III) с железом(III) из сульфатных растворов при различных рН. Найдено, что прочность связи церия(III) с осадком достаточно велика, из пульпы извлекаются сульфокатионитом КУ-2х8 только ионы, находящиеся в растворе. Предложен механизм соосаждения, включающий усиление кислотных свойств присоединяемого иона и образование ковалентных связей.

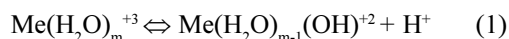
Редкоземельные элементы (РЗЭ) успешно используются в новейших областях техники: в оптических и лазерных системах, в полупроводниковых и вычислительных устройствах, в магнитных сплавах, конструкционных сталях для авиации и космонавтики, для изготовления катализаторов крекинга нефтепродуктов, в военной технике, при синтезе высокотемпературных сверхпроводников и т.д. В указанных областях эти элементы практически не имеют заменителей.

К сожалению, по уровню производства и потребления РЗЭ Россия существенно отстает от развитых стран. Территориально-производственная схема их получения после распада СССР оказалась разрушенной, в итоге готовую продукцию Россия импортирует из Казахстана, Кыргызстана, Украины, Эстонии [1]. В то же время в России имеется ряд нетрадиционных источников, имеющих повышенные концентрации редких элементов: бокситы, некоторые типы глин, угли, золы и т.д. Содержание суммы оксидов РЗЭ в отдельных пробах и рудоносных зонах составляет 0,1-2,5%, что соответствует кондициям перерабатываемых ныне комплексных руд и концентратов. Однако их переработка возможна только гидрометаллургическими методами и осложняется наличием ряда трудноотделяемых примесей, в частности, железа.

Целью настоящей работы является изучение процесса гидролитического осаждения трехвалентных ионов РЗЭ в присутствии железа(III) и выяснение механизма гидролиза. Это необходимо для выбора условий их разделения, оценки степени соосаждения и прочности связей в образующихся соединениях, а также возможности сорбционного извлечения РЗЭ из железосодержащих пульп.

Теоретическая часть

Гидролиз солей рассматривают [2-3] как взаимодействие высокозарядных ионов, обладающих сильным поляризующим влиянием, с молекулами воды внутренней гидратной оболочки этих ионов. Процесс ионизации идет ступенчато, образование моногидроксиокомплекса трехвалентного иона можно упрощенно представить схемой:



По данным эксперимента обычно рассчитывают концентрационные константы этого равновесия (константы гидролиза), например, для первой ступени:

$$K_r = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}(\text{OH})^{+2}][\text{H}^+] / [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m^{+3}] \quad (2)$$

Значение констант гидролиза определяет лёгкость образования тех или иных гидратированных форм ионов в водном растворе при различных рН. По увеличению отрицательного логарифма константы $\text{p}K_r$ ионы располагаются в ряд:



Эти величины хорошо коррелируют со значениями рН осаждения гидроксидов указанных элементов из разбавленных растворов индивидуальных солей. При повышении концентрации иона в растворе величина рН начала гидролиза сдвигается в более кислую область, что связано с агрегацией частиц и образованием легче ионизирующих полядерных гидроксокомплексов. Определенное влияние на рН начала гидролиза оказывают анионы: в перхлоратных, хлоридных и нитратных растворах оно минимально, а в заметно ком-

плексующих сульфатных, фторидных и карбонатных - сдвигается в щелочную область. Это объясняется образованием анионных комплексов. Наибольшее влияние оказывает соосаждение близких по свойствам элементов.

Указанные причины приводят к нарушению ряда (3) при осаждении ионов металлов из сложных (смешанных) растворов. Из практики работы предприятий [4-5] известно о больших потерях РЗЭ с осадками гидроксидов железа(III), алюминия, титана, циркония и др. Механизм соосаждения, формы осадков и их состав до сих пор неясны.

В работах [6-7] исследовано образование гидроксидов смешанных соединений в системах, содержащих сульфаты скандия, лантана, церия, алюминия, железа(II) и (III), кальция, магния, циркония, обнаружено их взаимное влияние на условия осаждения. Например, лантан и церий в присутствии циркония, железа(III) и алюминия начинают осаждаться при меньших значениях рН, однако образование смешанных фаз не отмечается, химизм этих процессов подробно не обсуждается. В ряде работ Ю.П.Давыдова, В.И.Плотникова и других [8-10] рассмотрен совместный гидролиз ионов скандия и железа(III). Изучение методом диализа в нитратных растворах показало, что при рН 3-3,5 аквакатионы скандия препятствуют образованию полиядерных комплексов железа и ослабляют его гидролиз, а в интервале рН 3,5-6,0 образуются прочные гетерогидроксо-комплексы.

В перхлоратных растворах методом спектрофотометрии найдено [9], что эффект ослабления гидролиза ионов железа в присутствии ионов скандия наблюдается лишь до рН 4,2, а выше происходит даже более глубокий гидролиз железа. Это также объясняется образованием смешанных гидроксокомплексов за счёт мостиковых связей общих гидроксогрупп. Присутствие железа, образующего полиядерные гидроксокомплексы в более кислой среде, в свою очередь сдвигает в сторону более низких значений рН область образования полиядерных комплексов скандия.

Исследование осаждения микроколичеств железа ($10^{-7} - 10^{-3}$ М) со скандием ($1,25 \cdot 10^{-3}$ М) из нитратных растворов показало [10], что рН осаждения железа совпадает с рН появления твёрдой фазы скандия (рН 5,2), т.е. образуются смешанные гидроксокомплексы.

Обсуждение результатов

Особый интерес представляют сульфатные растворы, так как серная кислота используется для разложения руд и concentra-

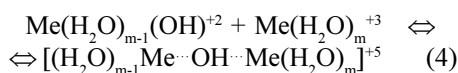
тов. Из ряда РЗЭ для исследований был выбран церий(III) из-за легкости его анализа в присутствии железа(III). Окислительно-восстановительная реакция между Fe^{3+} и Ce^{3+} исключается вследствие высокого стандартного потенциала Ce^{4+} . Как показано в [7], осаждение Ce^{3+} в кислой среде в атмосфере воздуха и азота тождественны.

Гидролиз проводили при 20-22°C, суммарной концентрации сульфатов Ce^{3+} и Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ М и ионной силе $I=1$, которую поддерживали введением сульфата аммония; растворы нейтрализовали до заданного значения рН аммиаком. После выдержки систем при перемешивании в течение 16-20 часов растворы фильтровали и анализировали на содержание металлов фотометрическим методом (железо - с роданидом аммония, церий - с пероксидом водорода). Осадок промывали на вакуум-фильтре, растворяли в соляной кислоте и анализировали на содержание металлов фотометрическим, а SO_4^{2-} - турбидиметрическим методом в виде сульфата бария. Результаты одной из серий экспериментов представлены в таблице.

Таблица
Содержание металлов и сульфат-иона в гидролитических осадках (моль 10^3).
Исходная концентрация Me^{3+} $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, объем раствора 100 мл.

pH	Fe ³⁺	Ce ³⁺	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ /Fe ³⁺	pH	Fe ³⁺	Ce ³⁺	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ /ΣM e ³⁺
Гидролиз Fe ₂ (SO ₄) ₃					Гидролиз смеси Fe ₂ (SO ₄) ₃ и Ce ₂ (SO ₄) ₃ (1:1)				
2,3	0,85	-	0,42	0,494	2,3	0,22	0,01	0,10	0,435
2,6	0,95	-	0,48	0,505	2,5	0,30	0,02	0,14	0,438
2,8	0,99	-	0,40	0,400	3,0	0,99	-	0,26	0,260
3,0	0,99	-	0,26	0,260	3,4	0,48	0,05	0,19	0,358
3,5	1,00	-	0,20	0,200	3,5	1,00	-	0,08	0,080
4,5	1,00	-	0,04	0,040	4,5	0,50	0,08	0,12	0,207
6,0	1,00	-	0,04	0,040	4,5	0,50	0,15	0,11	0,169
7,8	1,00	-	0,02	0,020	5,4	0,50	0,30	0,18	0,225
Гидролиз Ce ₂ (SO ₄) ₃					5,8	0,50	0,40	0,18	0,200
6,5	-	0,75	0,30	0,400	6,1	0,50	0,45	0,30	0,315
6,7	-	0,90	0,26	0,290	6,4	0,50	0,48	0,30	0,306
6,8	-	0,90	0,20	0,222	7,0	0,50	0,49	0,32	0,323
8,0	-	0,99	0,18	0,180	7,5	0,50	0,50	0,30	0,300
8,6	-	1,00	0,15	0,150	8,6	0,50	0,50	0,16	0,160

Железо(III) в данной системе начинает осаждаться при рН 1,8-2,0 (рис.1), причем чем выше концентрация, тем раньше появляются осадки. Это свидетельствует об усилении роли димеризации и полимеризации в процессе гидролиза ионов в концентрированных растворах. В результате взаимодействия моногидроксокомплексов с аквакомплексами за счет мостиковых гидроксогрупп («оловые связи» [3]) образуются димерные частицы:



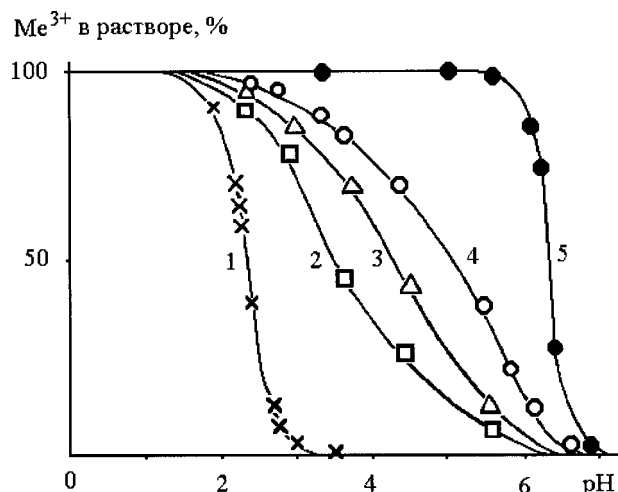
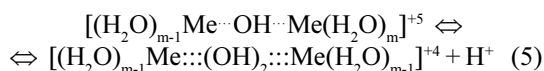


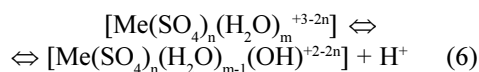
Рис.1. Зависимость гидrolитического осаждения железа (1) и церия (2-5) от pH при соотношении $Fe^{3+}:Ce^{3+} = 1:0$ (1), $0:1$ (5), $1:1$ (4), $8:1$ (3), $16:1$ (2). $SC_{Me\text{исх}} = 0,01$ моль/л.

При повышении pH возникают полимерные (цепочечные и разветвленные) агрегаты. Очевидно, ионизация таких частиц по реакции:



будет протекать легче, чем аквакомплексов - мономеров. Размеры и заряд полимеров больше, чем мономеров, они сильнее поляризуют молекулы воды, т.е. проявляют более сильные кислотные свойства.

Заметное соосаждение SO_4^{2-} (см. таблицу) указывает на комплексообразование металлов с этими лигандами и гидролиз комплексных ионов в сульфатных растворах по схеме:



В концентрированных растворах возможна полимеризация таких частиц, а в результате глубокого гидролиза - образование осадка основных солей. Мольное соотношение $Fe^{3+}:SO_4^{2-}$ в осадке при pH 2-2,5 достигает $1:0,5$, что отвечает известному соединению состава $Fe(OH)_3 \cdot Fe(OH)SO_4 \cdot nH_2O$ [11].

Аналогично поведение церия (см. рис.1): начало осаждения при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л приходится на pH 6,0, в более разбавленных растворах эта величина сдвигается в щелочную область. Наличие сульфат-иона в осадке также свидетельствует об об-

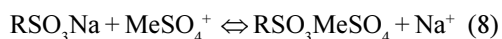
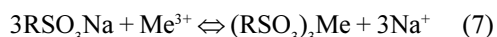
разовании основных солей, соотношение $Ce^{3+}:SO_4^{2-}$ при pH 6,5-7 достигает $1:0,4$, что указывает на более слабое комплексообразование по сравнению с железом. Это коррелирует с имеющимися данными по константам устойчивости сульфатных комплексов. Отметим, что таких сведений в литературе сравнительно много, но они существенно (на 1,5-2 порядка) различаются между собой. Например, для $FeSO_4^+$ $lgK_{\text{в}}=4,04$, для $Fe(SO_4)_2^-$ $lgK_{\text{в}}=5,38$, для $LaSO_4^+$ $lgK_{\text{в}}=1,40-3,82$ [2, 4, 5, 11]. При повышении pH содержание сульфат-иона в осадках снижается, т.е. основные соли переходят в гидроксиды.

В смешанных растворах характер осаждения железа(III) практически не зависит от присутствия сопоставимых количеств церия(III). Напротив, церий существенно соосаждается с основными солями железа при pH 2-6, т.е. в том интервале pH, где в отсутствие железа он должен находиться в ионной форме в растворе. Чем больше соотношение $Fe^{3+}:Ce^{3+}$ в исходном растворе, тем сильнее соосаждение. При этом для достижения заданного значения pH смешанных растворов в интервале 3-5 затрачивается большее количество аммиака, чем в отсутствие церия. Это свидетельствует о сдвиге pH начала гидролиза Ce^{3+} в более кислую область. Очевидно, при гидролизе в смешанных системах происходит взаимодействие гидроксокомплексов железа и аквакомплексов церия, усиление поляризующего действия ионов Ce^{3+} на молекулы воды и возрастание их кислотных свойств по реакциям (4)-(5). Аналогичные процессы были обнаружены и подробно изучены нами при сорбции РЗЭ на глинистых минералах [12].

Расчеты показали, что наиболее полное разделение железа и церия в сульфатных растворах достигается при pH 3,5-4. В зависимости от исходного содержания соотношение концентраций этих элементов в растворе меняется в 400-2300 раз, но при этом соосаждается от 10 до 25% церия. Поэтому экономичного и полного разделения железа и РЗЭ гидrolитическим методом достичь не удастся.

Характер и прочность связи РЗЭ и железа в гидrolитическом осадке нами оценивались методом сорбции в статических условиях. Гидrolитические осадки формировали при заданном значении pH и выдерживали 16-20 часов. Затем в полученную смесь (пульпу) добавляли 10-кратное (по отношению к стехиометрическому в расчете на сорбцию суммы металлов) количество сульфокатионита КУ-2х8 в Na-форме (для предотвращения изменения pH пульпы), и выдерживали при перемешивании еще 16-20 часов. Взаимодействие катиони-

та с простыми или комплексными ионами выражается уравнениями:



Ионит промывали на сите и десорбировали металлы раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л, пульпу также растворяли в кислоте и анализировали.

Результаты представлены на рисунке 2. Железо(III) в интервале pH 1-2 и церий при pH 1-6 из индивидуальных растворов извлекаются практически количественно. В более кислой среде сорбция ухудшается вследствие конкуренции ионов металлов с протонами, а в более щелочной - вследствие гидролиза. Сопоставление с рисунком 1 показывает, что в смесях степень извлечения церия практически совпадает с остаточным содержанием его в растворе после осаждения железа. Сорбируется только церий, находящийся в ионной форме в растворе. Прочность связи церия с осадком основных солей железа оказалась достаточно высокой. Это не

могут быть силы электростатического притяжения или физической адсорбции на поверхности. Вероятно, при соосаждении возникают химические (донорно-акцепторные, ковалентные) связи типа Fe-O...Ce, Fe-O-Ce.

Извлечение, %

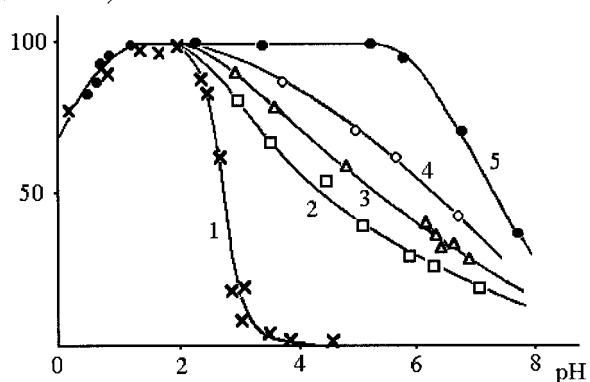


Рис.2. Зависимость степени извлечения железа (1) и церия (2-5) от pH растворов и пульпы катионитом КУ-2×8 в Na⁺-форме при соотношении Fe³⁺:Ce³⁺ = 1:0 (1), 0:1 (5), 1:1 (4), 8:1 (3), 16:1 (2). SC_{Me}исх = 0,01 моль/л, Sn_{Me} = 1·10⁻³ моль, m_{KY-2×8} = 10 г.

Список использованной литературы

1. Жариков В.А. и др. Состояние и перспективы минерально-сырьевой базы России. //Вестник РАН, 1993, т.63, № 11, с.988-994.
2. Назаренко В.А., Антонович В.И., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.- М.: Атомиздат, 1979. -315 с.
3. Вассерман И.В. Химическое осаждение из растворов.- Л.: Химия, 1980. - 208с.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.2. /Под ред. К.А.Большакова. -М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
5. Комиссарова Л.Н. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов. -М.: Metallurgizdat, 1962. -130 с.
6. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. -Алма-Ата: Изд.ОНТИ КазИМС, 1969. -230 с.
7. Труды по химии и химической технологии. Вып.3. /НИИ химии Горьковского ун-та, г.Горький, 1961. - 130 с.
8. Давыдов Ю.П., Глазачёва Г.И., Полещук В.В. // Журнал неорг. химии, 1982, т.27, вып.9, с.2347-2351.
9. Плотников В.И., Сафонов И.Н., Ефремов В.М. // Вестник АН КазССР, 1983, № 5, с.28-32.
10. Плотников В.И., Сафонов И.Н. // Докл. АН СССР, 1979, т.244, № 5, с.1174-1177.
11. Шарипов М. Гидрохимические превращения, реализуемые при участии ионов железа, алюминия и меди. // Дисс...д.х.н. -Караганда, 1995. -387 с.
12. Стряпков А.В. Сорбция скандия и РЗЭ как причина их накопления в корах выветривания. //Геохимия, 1997, № 9, с.930-936.

Статья поступила в редакцию 12.07.99.