

Рис. 2. Сравнение данных ДТ-анализов в зависимости от состава смеси реагентов

температуры, выдержка в течении 15 минут и последующий нагрев до 600 °С для удаления непрореагировавшего фторида аммония и разложения образовавшегося  $(\text{NH}_4)_2\text{TbF}_5$ . Опыты проводились при температурах 150/200/250 °С, содержание веществ в исходной смеси – 50/300, 50/450 и 50/600 мг. оксида тербия (III) и фторида аммония соответственно.

Нагрев и отслеживание изменения массы образцов проводились с помощью термоанализатора SDT Q600 в платиновых тиглях с продувкой воздухом в размере 0,1 л/мин.

В следствии того, что конечные массы (согласно рисунку 1) получаются одинаковыми, то можно утверждать, что времени проведения эксперимента хватает для проведения реакции в исследуемом диапазоне. Однако, чем ниже температура выдержки, тем медленнее идёт образование  $(\text{NH}_4)_2\text{TbF}_5$  и соответственно его разложение.

Согласно рисунку 2, и проведённым расчётам, выход продукта составил 7,274 мг., 4,861 мг. и 4,597 мг., что соответствует практическому выходу в 79,9 %, 90 % и 99,5 % для состава 1 : 1, 1 : 1,5 и 1 : 2 соответственно.

### Список литературы

1. Самсонов Н. Ю., Семягин И. Н. Обзор мирового и российского рынка редкоземельных металлов // ЭКО, 2014. – № 2 (476).

## ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

К. Т. Врона, В. А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ В. А. Карелин

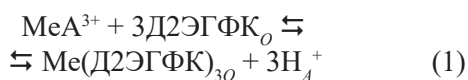
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vrova@tpu.ru

При проведении исследований по изучению экстракционной способности органических экстрагентов было показано, что ди-(2-этилгексил)ортофосфорная кислота,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})$ , (Д2ЭГФК), лучше экс-

трагирует по сравнению с трибутилфосфатом  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ , (ТБФ), за счет большей устойчивости к гидролизу и меньшей растворимости в воде. Для более подробного исследования экстракционной способности Д2ЭГФК изучены

особенности применения этого экстрагента для выделения редкоземельных элементов (РЗЭ) из нитратных растворов.

Процесс экстракционного выделения РЗЭ из водной фазы с помощью Д2ЭГФК в разбавителе можно описать уравнениями:



$$\frac{[\text{Me}(\text{Д2ЭГФК})_{3O}]/[\text{Me}^{3+}]_A}{[\text{Д2ЭГФК}]_O^3/[\text{H}^+]_A^3} = k_E \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{Me}(\text{Д2ЭГФК})_{3O}]/[\text{Me}^{3+}]_A}{\text{предполагается}} \quad (3)$$

$$K = k_E [\text{Д2ЭГФК}]_O^3 / [\text{H}^+]_A^3 \quad (4)$$

где подстрочные индексы *A* и *O* относятся к равновесным водной и органической фазам, а в квадратных скобках величины обозначают молярные концентрации веществ. В таблице 1 представлены данные по образованию хелатных соединений, которые сравнены с образованием аналогичного соединения с теноилтрифторацетоном (ТТФА) [1].

На рисунке 1 для микроколичеств экстрагируемых веществ приведена зависимость изменения  $\log K$  (коэффициента распределения) от порядкового номера лантанида *Z*, полученная при проведении экстракции 0,75 М Д2ЭГФК в толуоле из 0,5 М НСl. Линейная зависимость получена методом наименьших квадратов при коэффициенте корреляции  $r = 2,5$ . Коэффициент разделения  $\beta$  равен отношению коэффициентов распределения *K* двух лантанидов. Символом  $r$  обозначено отношение значений *K* лантанидов. Для определения значения  $\beta K_{Z=a+1}$  делят на  $K_{Z=a}$ . Для пары Lu-La  $\beta = 5 \times 10^5$ .

Аналогичное значение  $\beta_{\text{Lu-La}}$  при экстракции ТБФ из 15,6 М HNO<sub>3</sub> составляет  $2,1 \times 10^3$  [2]. Разделение с помощью Д2ЭГФК в  $5 \times 10^5 / 2,1 \times 10^3 = 2,38 \times 10^2$  раз эффективнее, чем при использовании ТБФ.

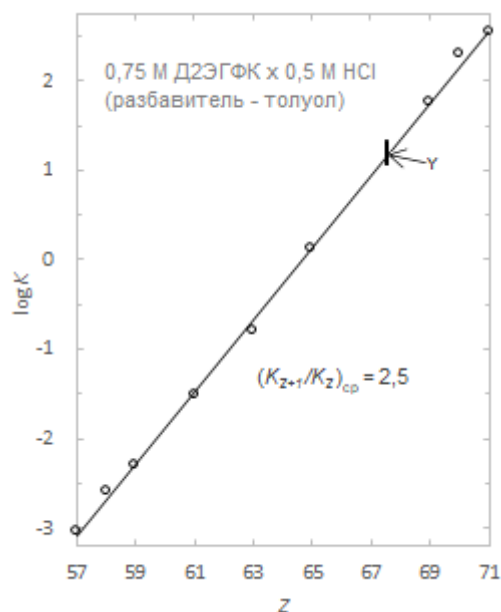


Рис. 1. Зависимость изменения  $\log K$  от порядкового номера экстрагируемого элемента *Z* в системе 0,75 М Д2ЭГФК – 0,5 М НСl. Стрелкой показан иттрий *Y*. Разбавитель Д2ЭГФК – толуол

Для следовых количеств лантанидов установлено, что экстракционная способность Д2ЭГФК зависит от выбора разбавителя и концентрации кислоты в водной фазе, а при для макрокonzентраций лантанидов показано, что экстракционное соединение не содержит никаких анионных соединений, кроме Д2ЭГФК.

При проведении экспериментов показано, что насыщение экстрагента происходит при низких концентрациях  $[\text{H}^+]$  при мольном отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{Д2ЭГФК} = 1 : 6$ , а при введении в органическую фазу дополнительного количества  $\text{Ln}^{3+}$  образуется аморфное твердое вещество. Поэтому образующееся экстракционное соединение описывается формулами  $\text{Ln}(\text{Д2ЭГФК})_6$  или  $\text{Ln}[(\text{Д2ЭГФК})_2]_3$ , причем последнее соединение соответствует хелатированию димерной ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой.

Таблица 1. Сравнение механизмов экстракции Д2ЭГФК и ТТФА

Экстрагент	Уравнение диссоциации	Структура комплекса с $\text{M}^{3+}$
Д2ЭГФК	$\begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{OR} \quad \text{OR}' \\   \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OR}' \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{M} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OR}' \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_3^-$
ТТФА	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HO}-\text{C} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O}-\text{C} \quad \text{R}' \\   \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O}-\text{C} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O}-\text{C} \quad \text{R}' \\   \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O}-\text{C} \\   \\ \text{M} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{CH} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_3^-$

### Список литературы

1. Hagemann F. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950. – Т. 72. – № 2. – С. 768–771.
2. Peppard D. F., Driscoll W. J., Sironen R. J., McCarty S. // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957. – Т. 4. – № 5–6. – С. 326–333.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РЕЦИКЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Nd–Fe–В

Е. К. Грачев, Д. К. Грачева, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев,  
И. К. Кикеина, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. С. Буйновский

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ  
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, e.k.grachev@gmail.com

В мире ежегодно происходит увеличение количества производства электроники и различных устройств, содержащих магниты. Наибольшую популярность в использовании нашли магниты, на основе сплавов с редкоземельными металлами NdFeB и SmCo. Магниты на основе этих сплавов обладают лучшими магнитными характеристиками из всех известных магнитных сплавов и по сей день. Но за этими положительными чертами, кроются и некоторые негативные особенности данных сплавов. Редкоземельные элементы, которые содержатся в упомянутых сплавах, содержатся в земной коре в смешанных рудах. В данном типе рудных залежей содержатся не только редкоземельные элементы, но и другие, к одним из которых относятся радиоактивные уран, торий, радий и радон. И при производстве индивидуальных редкоземельных металлов требуется очистка их не только от примесей простых элементов, но и от радиоактивных. Это накладывает сразу несколько негативных аспектов. Во-первых, это вытекает в существенные финансовые затраты на химическое разделение элементов методами экстракции или сорбции. Во-вторых, выделение радиоактивных элементов и их захоронение наносят серьезный урон экологии. И еще одной негативной особенностью сплавов NdFeB и SmCo, является отсутствие процессов грамотной утилизации и переработки электронных устройств, содержащих данные сплавы, а именно – их рециклированию.

Благодаря внедрению технологии рециклирования и её повсеместному использованию удастся решить вышеперечисленные негативные особенности сплавов NdFeB и SmCo. Причиной отсутствия повсеместного использования технологии рециклирования могут служить не только юридические трудности её реализации,

но и отсутствие рентабельной технологии, позволяющей восстановить, или даже улучшить утраченные в процессе эксплуатации магнитные свойства. Но также, следует привести обоснование всех проводимых процессов и их влияния на магнитные свойства с научной точки зрения.

На территории РФ практически отсутствуют научные работы по изучению технологии рециклирования. За пределами РФ работы по данному направлению начали появляться относительно недавно – первые работы публиковались в начале 2000-х годов. В данных работах [1, 2, 3, 4] приводятся различные технологические режимы процессов технологии рециклирования, которые относительно похожи на процессы классической технологии порошковой металлургии производства исходных магнитных сплавов. Но при этом в данных работах либо не удается в требуемых значениях восстановить магнитные свойства, либо процессы их восстановления и улучшения требуют немалых финансовых затрат. Но что самое главное – нет обоснования применения тех или иных процессов и интерпретации результатов с научной точки зрения.

Поэтому, для создания экономически выгодной технологии, способствующей восстановлению магнитных свойств в нужном объеме, в Северском технологическом институте НИЯУ МИФИ была создана научная группа, занимающаяся исследованием всех процессов технологии рециклирования, для поиска оптимальных и экономически выгодных процессов, с обоснованием всех результатов, с точки зрения научной новизны и научной интерпретации результатов. В докладе автора на конференции будут подробно представлены результаты данных исследований.