УДК 546.621.631

М.А.ПОНОМАРЕВА, *аспирантка, mashulka-05@mail.ru*
О.В.ЧЕРЕМИСИНА, *д-р техн. наук, доцент, ovcheremisina@yandex.ru*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, ovcheremisina@yandex.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

M.A.PONOMAREVA, *post-graduate student, mashulka-05@mail.ru*
O.V.CHEREMISINA, *PhD in eng. sc., associate professor, ovcheremisina@yandex.ru*
D.E.CHIRKST, *Dr. in chem., professor, ovcheremisina@yandex.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА АНИОНИТЕ

Получены изотермы сорбции церия в виде сульфатного комплекса на анионите D-403 при температуре 298 K и pH = 2÷4 в присутствии сульфата магния различной концентрации. Термодинамическое описание изотермы сорбции сульфатных комплексов церия проведено методом, основанным на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для реакции ионного обмена. Рассчитаны значения кажущейся константы ионного обмена и дифференциальной энергии Гиббса для ионов $Ce(SO_4)_2^-$.

***Ключевые слова*:** сорбция, анионит D-403, сульфатные растворы, дисульфатоцерратион, модификация уравнения закона действующих масс, ионообменное равновесие.

THERMODYNAMICS SORPTION OF COMPLEX OF CERIUM IONS ON THE ANION EXCHANGER

Sorption isotherms was obtained in the form sulfate complex of cerium on the anion exchanger D-403 at a temperature of 298 K and pH = 2÷4 in the presence of various concentrations of magnesium sulfate. Thermodynamic description of the sorption isotherm sulfate complexes of cerium by the method, which based on linearization of the equations of the law of mass action modifed for the reaction of ion exchange. The values of the apparent constants of ion exchange and differential Gibbs energy calculated for the ions of $Ce(SO_4)_2^-$.

***Key words*:** sorption, anion exchanger D-403, sulfate solutions, disulfatotserrat ion, a modification of the equation of the law of mass action, ion-exchange equilibrium.

Основным мировым экспортером редкоземельных элементов (РЗЭ) в настоящее время является Китай, удовлетворяющий потребности в РЗЭ на 95 %. В результате резкого сокращения экспорта из Китая и дальнейшего ужесточения экспортных квот практически все высокотехнологичные секторы мирового производства оказались под угрозой коллапса, что привело к взрывному росту цен на основные виды РЗЭ. Для обеспечения России редкоземельными металлами эффективным может быть использование нетрадиционных видов редкометалльного минерального сырья: апатитов, фторапатитов, эвдиалитов и др. [1].

Известные в настоящее время способы выделения и разделения РЗЭ не удовлетворяют увеличивающейся потребности в редкоземельной продукции, поэтому поиск новых эффективных способов переработки низкоконцентрированного редкоземельного сырья является актуальным.

Несмотря на химическую специфичность группы РЗЭ, выделение этих металлов из растворов сложносолевого состава представляет далеко не простую задачу.

Основным способом концентрирования РЗЭ является метод ионного обмена. Для выделения РЗЭ широко используют различные катионообменные смолы.

В литературе отсутствуют данные об использовании анионообменных смол для извлечения РЗЭ в виде сульфатных комплексов. В работе исследована возможность применения различных анионитов для извлечения церия в растворах сульфата магния.

Согласно проведенному термодинамическому расчету по программе «Гиббс», в сульфатных средах церий (3+) находится в основном в форме дисульфатоцеррат-ионов $[Ce(SO_4)^2]^-$ [2].

Исследована сорбция церия в виде сульфатных комплексов из азотно-кислых сред при pH = 1÷4 с использованием слабоосновного анионита D-403, представляющего собой макропористый полистирольный хелатный анионит молочно-белого цвета с размерами гранул 0,40-1,25 мм. Активной функциональной группой является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β-, γ-, δ-положениях, снижающими подвижность неподеленной пары электронов азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта.

Анионит перед опытами был переведен в сульфатную форму. Величину сорбции дисульфатоцеррат-ионов анионитом D-403 определяли в статических условиях при соотношении объемов фаз Ж:Т = 5 (объем раствора 20 см^3 и сорбента 4 см^3) и температуре 298 К методом переменных концентраций при различном значении pH. Раствор со смолой интенсивно встряхивали в течение 5-6 ч. Содержание церия в пробах определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо (III) [4] и при концентрациях церия более 10^{-2} моль/кг рентгенофлуоресцентным методом при использовании кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан-U». Достоверность значений равновесной концентрации церия в растворе после сорбции подтверждается результатами вышеуказанных методов анализа. Концентрацию сульфата магния в растворе определяли трилонометрическим титрованием [3].

Величину сорбции Γ (моль на килограмм) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty)V\rho}{m}, \qquad (1)$$

где C_0 и C_∞ – исходные и равновесные концентрации ионов церия в исследуемом растворе, моль/кг; V, ρ – объем (20 см^3) и плотность (1,1 г/см^3) раствора; m –масса сухого анионита, $m = 2{,}92 \cdot 10^{-3}$ кг.

Полученные изотермы сорбции сульфатных комплексов из растворов сульфата магния различной концентрации приведены на рис.1.

Термодинамическое описание изотерм сорбции сульфатных комплексов церия проведено методом, основанным на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для реакции ионного обмена [5]:

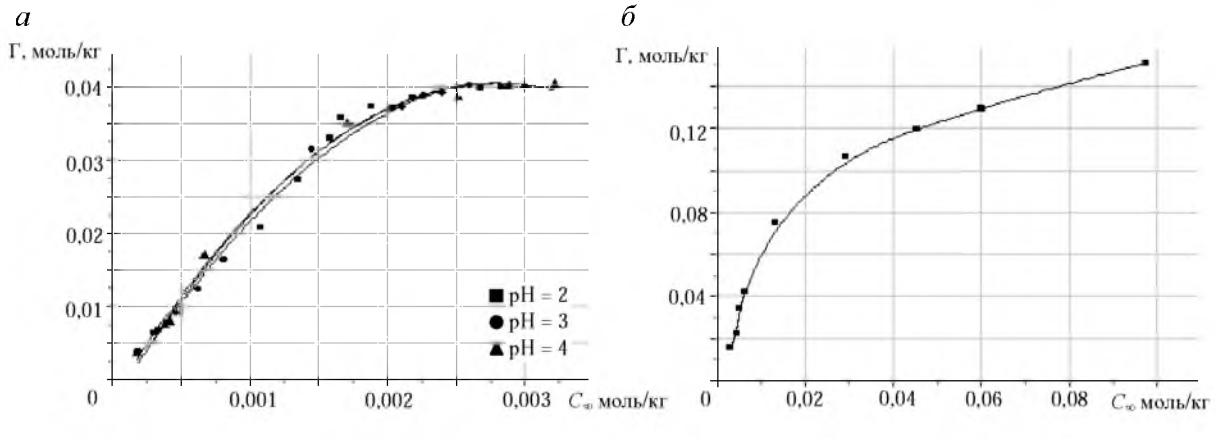


Рис.1. Изотерма сорбции ионов $Ce(SO_4)_2^-$ на аниоците D-403 в присутствии сульфата магния концентрацией 2 моль/кг (*а*) и 1 моль/кг (*б*)

$$3R_2\left[SO_4^{2-}\right] + 2Ce(SO_4)^{2-} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow 2R_3\left[Ce(SO_4)_3^{3-}\right] + SO_4^{2-}. \quad (2)$$

Для реакции ионного обмена уравнение закона действующих масс имеет вид

$$K = \frac{\Gamma^2_{[Ce(SO_4)_3]^{3-}} a_{SO_4^{2-}}}{\Gamma^3_{SO_4^{2-}} a^2_{[Ce(SO_4)_2^-]}} =$$
$$= \frac{\Gamma^2_{[Ce(SO_4)_3]^{3-}} \left[SO_4^{2-}\right] \gamma^2_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^3_{SO_4^{2-}} \left[Ce(SO_4)_2^-\right]^2 \gamma^3_{\pm Mg[Ce(SO_4)_2]^2}}, \quad (3)$$

линейная форма:

$$\frac{1}{\Gamma[Ce(SO_4)_2]^{3-}} = \frac{3}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K^{1/2}} \times$$
$$\times \left(\frac{2[SO_4^{2-}]^{1/2} \gamma^{2/3}_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^{1/2}_{[Ce(SO_4)_3]^{2-}} [Ce(SO_4)_2^-]^{2/3} \gamma_{\pm Mg[Ce(SO_4)_2]_2}} \right), \quad (4)$$

где K – кажущаяся константа обмена; $\Gamma_{[Ce(SO_4)_3]^{3-}}$ и $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ – значения концентрации дисульфатоцеррат-ионов в фазе ионита (сухого ионита), моль/кг, и равновесное количество сульфат-ионов в фазе ионита, моль/кг.

Коэффициенты активности в твердой фазе принимались равными единице. Выбор вида аппроксимирующего уравнения при определении среднеионных коэффициентов активности электролитов определялся по наиболее достоверному математическому описанию справочных данных при допущении слабой зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от индивидуальной природы аниона.

По значению линейного члена зависимости обратных величин концентрации дисульфатоцеррат-ионов в фазе ионита от аргумента (рис.2)

$$f(c) = \frac{2[SO_4^{2-}]^{1/3} \gamma^{2/3}_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^{1/3}_{[Ce(SO_4)_3]^{3-}} [Ce(SO_4)_2^-]^{2/3} \gamma_{\pm Mg[Ce(SO_4)_2]_2}}.$$

Оценили величину предельной сорбции анионита D-403.

В пределах погрешности значения константы ионообменного равновесия и предельной сорбции ионов $Ce(SO_4)^{2-}$ не зависят от значения pH. При концентрации сульфата магния 2 моль/кг $\Gamma_\infty = 1{,}22 \pm 0{,}02$ экв/кг, константа ионного обмена $K = 1{,}68 \pm 0{,}01$ и дифференциальная энергия Гиббса $\Delta_r G_{298} = -1{,}27 \pm 0{,}02$ кДж/моль; при концентрации 1 моль/кг $\Gamma_\infty = 1{,}18 \pm 0{,}02$ экв/кг, $K = 1{,}77 \pm 0{,}06$ и $\Delta_r G_{298} = -1{,}42 \pm 0{,}06$ кДж/моль.

Полученные значения показали, что предельная концентрация ионов в фазе ионита и константа ионного обмена не зависят от концентрации комплексообразующего компонента.

Низкое значение предельной сорбции сульфатных комплексов церия, равное $0{,}040 \pm 0{,}001$ моль/кг при концентрации сульфата магния 2 моль/кг и $0{,}15 \pm 0{,}02$ моль/кг при 1 моль/кг, позволяет предположить конкуренцию сульфат-ионов в процессе ионного обмена.

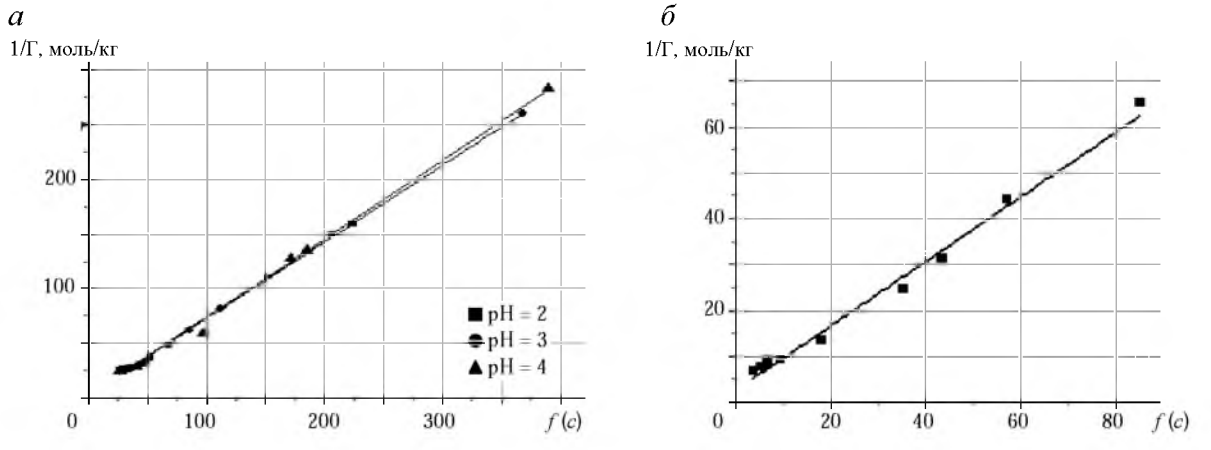


Рис.2. Линейная форма изотерм сорбции ионов $Ce(SO_4)_2^-$ на аниоците D-403 при концентрации сульфата магния 2 моль/кг (*а*) и 1 моль/кг (*б*)

а – pH = 2÷4; *б* – pH = 3

Таким образом, совпадение величины предельной сорбции ионов из сульфатных растворов с емкостью анионита D-403 по сертификату, равной 1,22±0,02 экв/кг, предполагает протекание процесса ионного обмена по предложенной реакции (2).

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов церия в виде сульфатных комплексов показана принципиальная возможность извлечения церия из сульфатных сред анионитом D-403, причем значение предельной сорбции церия в виде дисультатоцеррат-иона значительно превышает значения сорбции церия (3+) на используемых катионитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волкова Н.М.* Проблемы использования нетрадиционного редкометалльного минерального сырья / Н.М.Волкова, Д.С.Ключарев, М.Ф.Комин // Первая всероссийская научно-практическая конференция «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ». 26-27 сентября 2011 г. М., 2011. 141 с.

2. *Дибров И.А.* Термодинамическое моделирование экстракции церия (III) из сульфатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. Вып.2. С.197-201.

3. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.

4. *Савин С.Б.* Арсеназо (III). М., 1966. 175 с.

5. *Чистяков А.А.* Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионе D-403 / А.А.Чистяков, Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина // Журнал физической химии. 2011. Т.85. Вып.11. С.2137-2142.

REFERENCES

1. *Volkova N., Klyucharyov D., Comyn M.* Problems of using non-traditional rare-metal minerals // First all-Russian scientific-practical conference «Prospects of mining production and application of rare earth» 26-27 September 2011. Moscow. 2011. 141 p.

2. *Dibrov I.A., Chirkst D.E., Litvinova T.E.* Thermodynamic modeling of the extraction of cerium (III) from sulphate solutions of quaternary ammonium base // Journal of Applied Chemistry. 2002. Vol.75. Issue 2. P.197-201.

3. *Lurie Y.* Analytical chemistry of industrial wastewater. Moscow, 1984. 448 p.

4. *Sawin S.* Arsenazo (III). Moscow, 1966. 175 p.

5. *Chistyakov A.A., Chirks D.E., Cheremisina O.V.* Sorption of aluminate from alkaline solutions on the anion exchanger D-403 // Journal of physical chemistry. 2011. Vol.85. Issue 11. P.2137-2142.