УДК 541.124.127: 66.081

Д.С.ЛУЦКИЙ, *канд. техн. наук, ассистент, denis.lutskii@gmail.com*
Т.Е.ЛИТВИНОВА, *канд. техн. наук, доцент, viritsa@mail.ru*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, viritsa@mail.ru*
В.А.ЛУЦКАЯ, *аспирантка, veronika.lit@mail.ru*
С.В.ЖУКОВ, *аспирант, zhukov-stanislav@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

D.S.LUTSKIY, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, denis.lutskii@gmail.com*
T.E.LITVINOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, viritsa@mail.ru*
D.E.CHIRKST, *Dr. in chem. sc., professor, viritsa@mail.ru*
V.A.LUTSKAIA, *post-graduate student, veronika.lit@mail.ru*
S.V.ZHUKOV, *post-graduate student, zhukov-stanislav@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЛАНТАНА И САМАРИЯ НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ РАСХОДЕ ЭКСТРАГЕНТА

В работе представлены экспериментальные данные по экстракции лантана (III) и самария (III) нафтеновой кислотой из нитратных сред. Получены зависимости коэффициента распределения от pH и концентрации органического экстрагента. Определен механизм процесса экстракции и термодинамические характеристики экстракционного равновесия.

Ключевые слова: термодинамика, экстракция, редкоземельные металлы, разделение, лантаноиды, карбоновые кислоты, нафтеновая кислота.

THERMODYNAMIC OF LANTHANUM (III) AND SAMARIUM (III) EXTRACTION BY USING STOICHIOMETRIC CONCENTRATION SOLUTIONS OF NAPHTENIC ACID

Experimental data on solvent extraction of lanthanum (III) and samarium (III) by solutions of naphthenic acid from nitrate medium was obtained. Dependences of distribution coefficient of pH, concentration of organic and aqueous phase was obtained. thermodynamic characteristics of extraction equilibrium was calculated.

Key words: Thermodynamic, extraction, rare earth metals, separation, lanthanides, TR, carboxylic acids, naphthenic acid.

В настоящее время для экстракционного извлечения и разделения редкоземельных металлов (РЗМ) из растворов кислотного выщелачивания бедного сырья используют трибутилфосфат или Д2ЭГФК [1-3].

Для переработки эвдиалитового концентрата, который является бедным сырьем, требуются более дешевые реагенты, чем вещества, традиционно используемые в гидрометаллургии редкоземельных металлов. Применимость нафтеновой кислоты для выделения катионов РЗМ из нитратных сред отмечена в работах [4-7].

В данной работе произведено термодинамическое описание экстракционных равновесий с участием лантана и самария при стехиометрическом расходе нафтеновой кислоты в диапазоне pH, близком к pH гидратообразования лантаноидов.

Экстракция РЗМ осуществлялась из 0,01 М нитратных растворов для обеспечения минимального влияния комплексообразования в водной фазе.

При экспериментальном исследовании экстракции катионов РЗМ поддерживалось мольное отношение нафтеновая кислота –

катион РЗМ, близкое к стехиометрическому. Необходимое значение pH задавалось введением в систему раствора гидроксида натрия. Во всех сериях экспериментов поддерживалась постоянная ионная сила раствора путем добавления 1 М нитрата натрия. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра марки pH-150M с комбинированным электродом.

Определение концентрации РЗМ в исходной и равновесной водной фазах было выполнено фотометрическим методом в присутствии индикатора арсеназо (III). Содержание РЗМ в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов фаз:

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha}, \qquad (1)$$

где C_{org} и C_{aq}– равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/л; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/л; α – отношение объемов органической V_{org} и водной V_{aq} фаз; в условиях эксперимента α = 0,1.

Коэффициент распределения вычисляли по уравнению

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}. \qquad (2)$$

Для термодинамического описания экстракционных равновесий использован моляльный коэффициент распределения, отличающийся от объемного, определенного по уравнению (2), на величину плотности органической фазы:

$$D_m = \frac{D}{d_{org}}, \qquad (3)$$

где d_{org} – плотность органической фазы, г/см^3.

Зависимости извлечения лантаноидов от pH получены при концентрации экстрагента 0,5 М для pH = 3-5,5. Влияние концентрации экстрагента на извлечение РЗМ в органическую фазу изучено при pH = 5 и диапазоне концентрации экстрагента 0,1-0,5.

Извлечение РЗМ в органическую фазу закономерно увеличивается при увеличении pH раствора и концентрации экстрагента (рис.1). Из исследованных элементов в органическую фазу лучше переходит самарий с коэффициентом разделения $\beta_{Sm/La} = 18{,}3$ при pH = 5 и концентрации экстрагента 0,5 моль/л.

Учитывая возможные процессы гидролиза катиона, реакцию образования нафтената РЗМ запишем в виде

$$Ln^{3+}_{aq} + zH_2O + (3-z)R^-_{org} = \\ = Ln(OH)_z R_{(3-z)org} + zH^+_{aq}. \qquad (4)$$

Выражение для эффективной константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{C_{org} a^z_{H^+_{aq}}}{C_{aq} \gamma_{Ln^{3+}_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}} = \frac{D a^z_{H^+_{aq}}}{\gamma_{Ln^{3+}_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}}. \qquad (5)$$

Поскольку ионная сила раствора не превышала в эксперименте 0,2, коэффициент активности катиона РЗМ был вычислен по второму приближению уравнения Дебая – Хюккеля и составил 0,06.

Концентрация анионов карбоновой кислоты $[R^-]$ зависит от pH:

$$[R^-] = \frac{[HR]K_d}{a_{H^+}}, \qquad (6)$$

$$[HR] = C_{extr} - (3-z)C_{org} - [R^-], \qquad (7)$$

где K_d – константа карбоновой кислоты; $[HR]$ – концентрация недиссоциированной кислоты; C_{extr} – общая концентрация экстрагента в органической фазе; C_{org} – концентрация редкоземельного металла в органической фазе.

Таким образом, необходимо учитывать связанный в сольватный комплекс анион карбоновой кислоты. Совместным решением уравнений (6) и (7) находим равновесную концентрацию нафтенат-иона:

$$[R^-] = \frac{C_{extr} - (3-z)C_{org}}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right)}. \qquad (8)$$

После подстановки в уравнение (5):

$$K = \frac{D a^z_{H^+} \left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{Ln^{3+}_{aq}} (C_{extr} - (3-z)C_{org})^{3-z}}. \qquad (9)$$

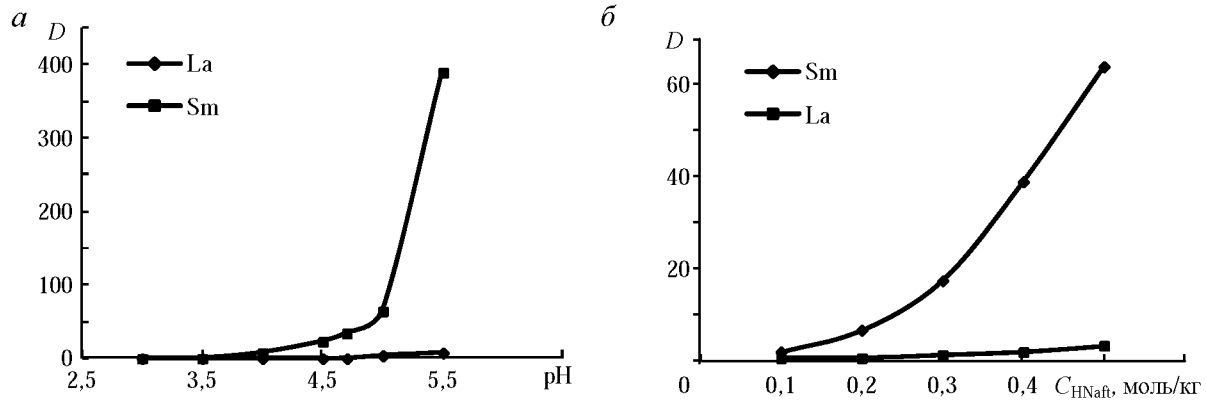


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения РЗМ от равновесного pH (*а*) и от концентрации нафтеновой кислоты (*б*)

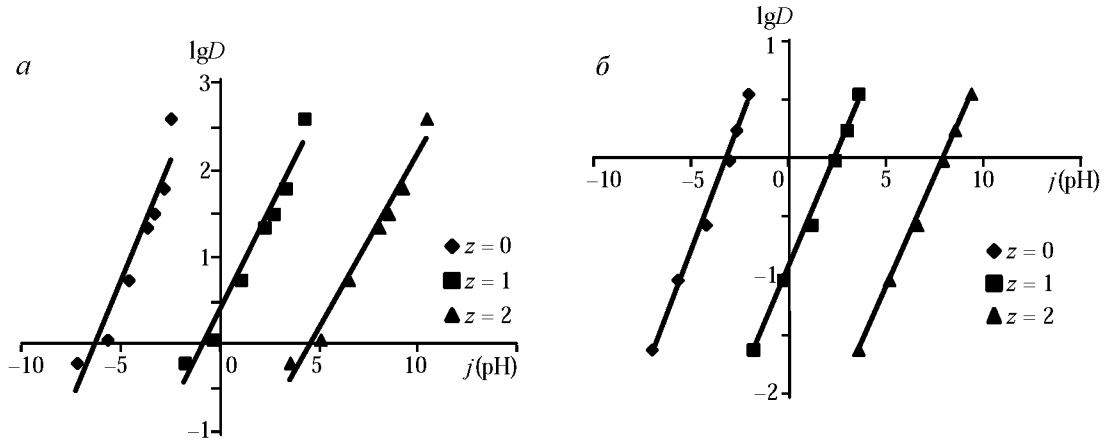


Рис.2. Зависимости логарифма коэффициента распределения самария (*а*) и лантана (*б*) от функции pH (j(pH))

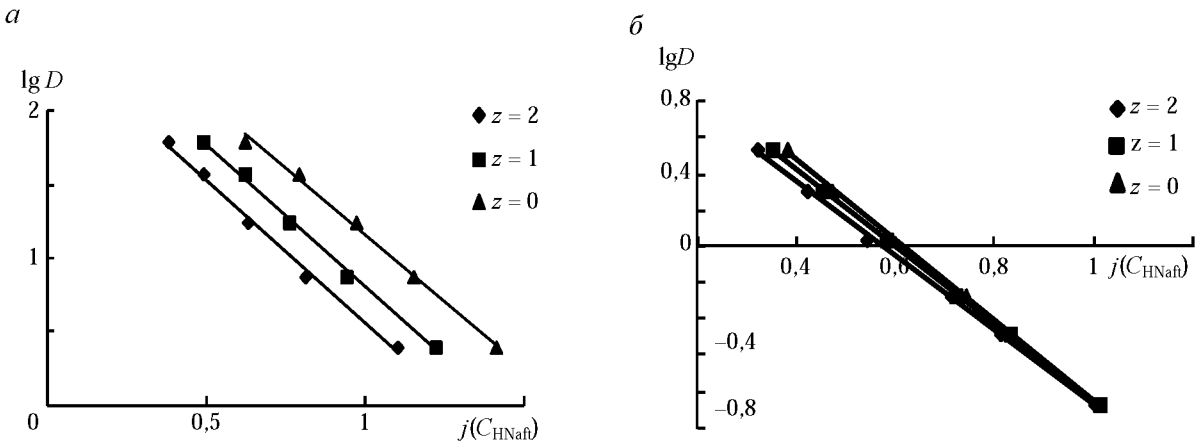


Рис.3. Зависимости логарифма коэффициента распределения самария (*а*) и лантана (*б*) от концентрации нафтеновой кислоты $j(C_{HNaft})$

Уравнения зависимостей логарифма коэффициента распределения лантана и церия от pH и концентрации нафтеновой кислоты и их термодинамические показатели

z	$\lg D - j(\text{pH})$	$\lg K$	$\Delta_r G$, кДж/моль	$\lg D - j(C_{HNaft})$	$\lg K$	$\Delta_r G$, кДж/моль
			Самарий			
0	$\lg D = 0{,}5j(\text{pH}) + 3{,}5$	3,5	–20,6	$\lg D = 1{,}8j(C_{HNaft}) + 3{,}0$	4,1	–23,8
1	$\lg D = 0{,}5j(\text{pH}) + 0{,}4$	0,4	–3,1	$\lg D = 1{,}9j(C_{HNaft}) + 2{,}7$	–1,6	8,1
2	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) - 1{,}8$	–1,8	9,7	$\lg D = 2{,}0j(C_{HNaft}) + 2{,}5$	–7,1	39,7
			Лантан			
0	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) + 1{,}4$	1,4	–8,6	$\lg D = 2{,}1j(C_{HNaft}) + 1{,}3$	2,4	–14,1
1	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) - 0{,}9$	–0,9	4,6	$\lg D = 2{,}1j(C_{HNaft}) + 1{,}2$	–3,1	16,6
2	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) - 3{,}0$	–3,0	16,3	$\lg D = 2{,}0j(C_{HNaft}) + 1{,}2$	–8,5	47,4

Логарифмированием уравнения (9) находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + z\text{pH} - (3-z)\lg\left(1+\frac{a_{H^+}}{K_d}\right) + \\ + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] + \lg\gamma_{Ln^{3+}_{aq}}. \quad (10)$$

По экспериментальным данным об изменении коэффициента распределения от pH или концентрации экстрагента были построены зависимости $\lg D$ от функции $j(\text{pH})$:

$$j(\text{pH}) = z\text{pH} + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] - \\ - (3-z)\lg\left(1+\frac{a_{H^+}}{K_d}\right) \quad (11)$$

и зависимости логарифма коэффициента распределения РЗМ от функции равновесной концентрации экстрагента:

$$j(C_{HR}) = \lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] \quad (12)$$

для различных значений z, принимаемых в зависимости от возможных значений сольватного числа $(3–z)$, равными 0, 1 и 2, должны получаться линейные:

$$\lg D = \lg K\gamma_{Ln^{3+}_{aq}} + aj(\text{pH}); \quad (13)$$

$$\lg D = b + (3-z)j(C_{extr}). \quad (14)$$

По значению свободного члена уравнений (13) и (14) можно определить значения константы равновесия и энергии Гиббса. Критерием справедливости принятой модели является совпадение констант экстракции и энергий Гиббса, определенных для данного значения z по зависимости (12).

Результаты моделирования для самария и лантана показаны на рис.2 и 3

Уравнения линейных зависимостей, а также значения эффективных констант равновесия и энергий Гиббса для различных значений z приведены в таблице.

Из полученных термодинамических характеристик образования нафтенатов лантаноидов удовлетворительно согласуются значения логарифмов эффективных констант равновесия и энергий Гиббса, полученные для $z = 0$. Для $z = 1$ и $z = 2$ значения констант равновесия и энергий Гиббса противоречат высокому коэффициенту распределения, а также не согласуются между собой. Средние значения эффективных констант равновесия и энергии Гиббса образования нафтенатов самария и лантана следующие:

$\ln K_{Sm} = 8{,}9$; $\Delta_r G_{298}(\text{Sm}) = -22{,}2$ кДж/моль;
$\ln K_{La} = 4{,}6$; $\Delta_r G_{298}(\text{La}) = -11{,}4$ кДж/моль.

Двумя независимыми методами получены удовлетворительно согласующиеся значения термодинамических параметров образования нафтенатов лантаноидов *цериевой* группы.

Работа выполнена в рамках АВЦП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.2/912.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М., 2003. 464 с.
2. *Гиндин Л.М.* Экстракционные процессы и их применение. М., 1984. 144 с.
3. *Михайличенко А.И.* Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М., 1987. 232 с.
4. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol.690. P.2426-2438.
5. *Miller F.* Carboxylic acids as metal extractants // Talanta rev. 1974. Vol.2. P.685-703.
6. *Singh D.K.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / D.K.Singh, H.P.Singh, J.N.Mathur // Hydrometallurgy. 2006. Vol.81. P.174-181.
7. *Preston J.S.* Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. Vol.14. P.171–188.

REFERENCES

1. *Voldman G.M.* Theory of hydrometallurgical processes / G.M.Voldman, G.M.Zelekman. Moscow. 2003. 464 p.
2. *Gindin L.M.* Extraction processes and technology. Moscow, 1984. 144 p.
3. *Michailichenco A.I.* Rare earth metals / A.I.Michilichenco, E.B.Michlin, J.B.Patrikeev. Moscow, 1987. 232 p.
4. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol.690. P. 2426-2438.
5. *Miller F.* Carboxylic acids as metal extractants // Talanta rev. 1974. Vol.2. P.685-703.
6. *Singh D.K.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / D.K.Singh, H.P.Singh, J.N.Mathur // Hydrometallurgy. 2006. Vol.81. P.174-181.
7. *Preston J.S.* Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. Vol.14. P.171-188.