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 ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ РАСХОДЕ ЭКСТРАГЕНТА

Определены экспериментальные данные по экстракции церия (III) и европия (III) нафтеновой кислотой из нитратных сред. Получены зависимость 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 CERIUM (III) AND EUROPIUM (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, carboxylic acids, naphthenic acid.

Перспективным источником редкоземельных (РЗМ) металлов являются эвдиалитовые руды, крупнейшее месторождение которых расположено на территории Ловозерского щелочного массива. Эвдиалит легко разлагается кислотами и содержит редкоземельные элементы как цериевой, так и иттриевой групп. Переработку растворов кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата предложено вести экстракционными методами с разделением лантаноидов цериевой и иттриевой групп [3-5].

В настоящее время для экстракционного извлечения и разделения редкоземельных металлов используют трибутилфосфат или Д2ЭГФК [1, 2, 6, 8].

Применимость нафтеновой кислоты, которая значительно дешевле существующих аналогов, для выделения катионов РЗМ из нитратных сред отмечена в работах [9-10].

Данная работа направлена на термодинамическое описание экстракционных равновесий с участием лантаноидов цериевой группы при стехиометрическом расходе

нафтеновой кислоты в диапазоне pH, близком к pH гидратообразования.

Экстракция катионов РЗМ проводилась при мольном отношении нафтеновая кислота – катион РЗМ, близком 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) [7].

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.

По данным исследований поверхностного поведения катионообменных экстрагентов, в поверхностном слое димеризованные молекулы состава $(HR)_2$ адсорбироваться не могут и в нем присутствуют только HR и R^-. Учитывая малую растворимость большинства карбоновых кислот в воде, сравнительно малый объем органической фазы и количество вещества экстрагента, близкое к стехиометрическому, можно предположить, что основная масса молекул экстрагента сосредоточена в поверхностном слое и диссоциация экстрагента происходит на поверхности раздела органической и водной фаз.

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

$$\mathrm{Ln}^{3+}_{aq} + z\mathrm{H_2O} + (3-z)R^-_{org} = \\ = \mathrm{Ln(OH)}_z R_{(3-z)org} + z\mathrm{H}^+_{aq}. \qquad (4)$$

Выражение для эффективной константы равновесия имеет вид

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

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:

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

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

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.

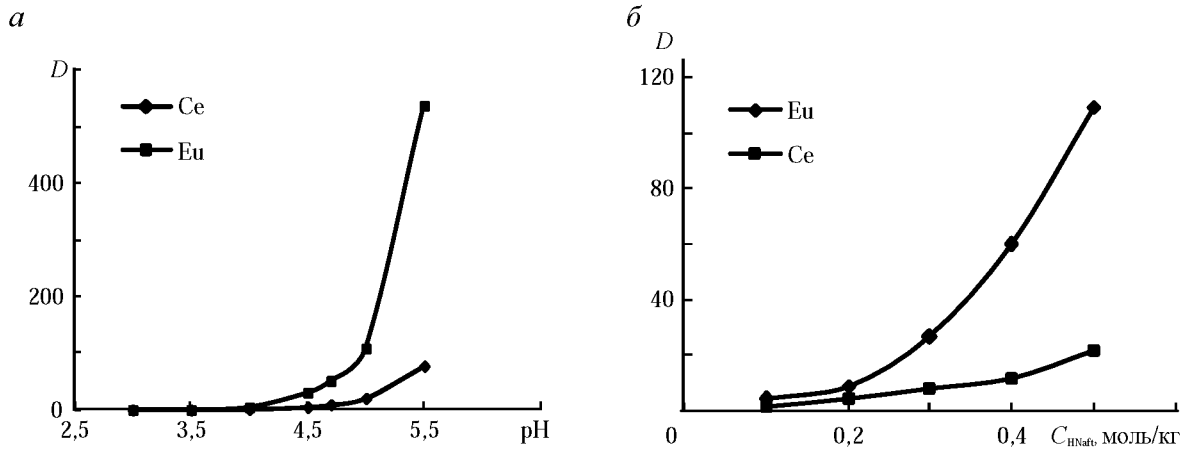


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения РЗМ от равновесного pH (*а*) и от концентрации нафтеновой кислоты (*б*)

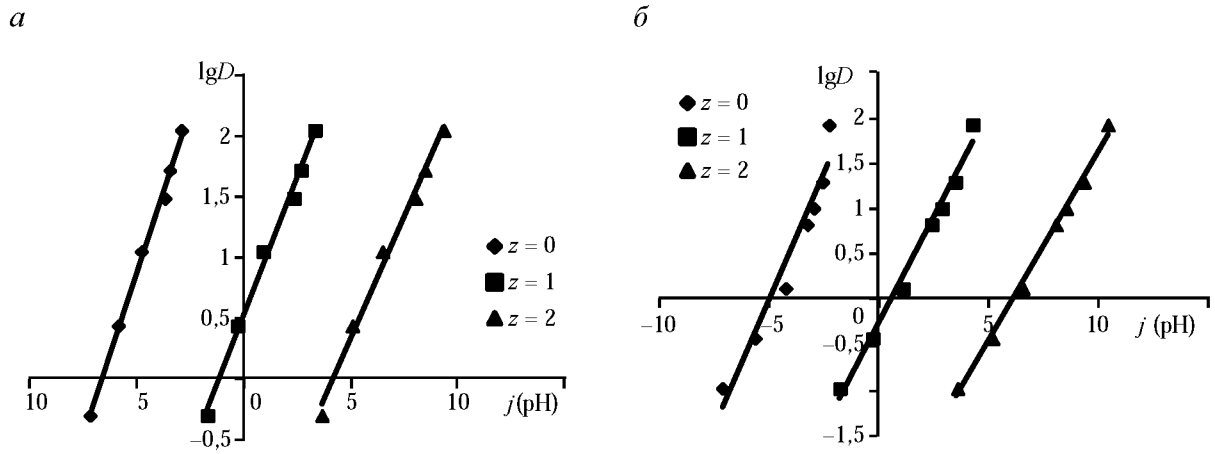


Рис.2. Зависимости логарифма коэффициента распределения европия (*а*) и церия (*б*) от функции pH (*j*(pH))

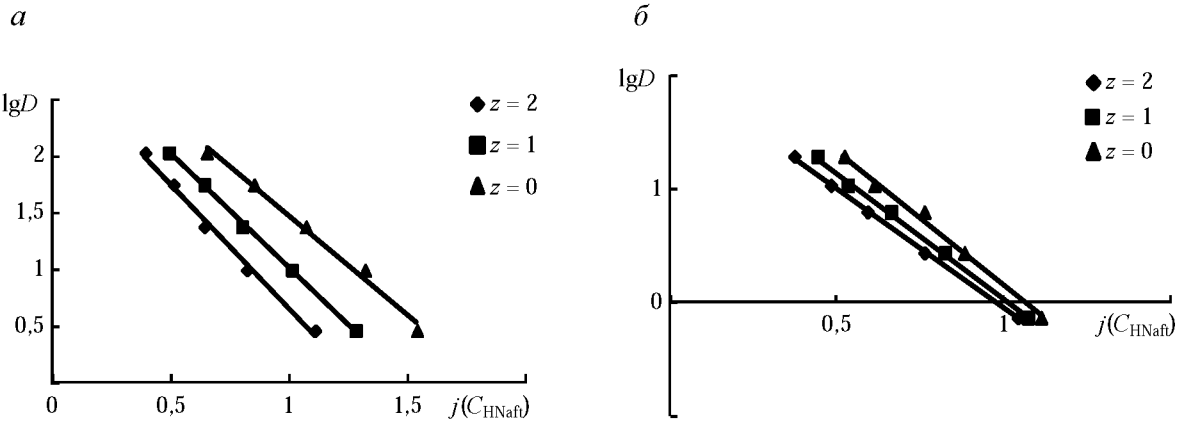


Рис.3. Зависимости логарифма коэффициента распределения европия (*а*) и церия (*б*) от концентрации нафтеновой кислоты $j(C_{HNaft})$

Уравнения зависимостей логарифма коэффициента распределения европия 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	$\lg D - j(C_{\text{HNaft}})$	$\lg K$	$\Delta_r G$, кДж/моль
			Европий			
0	$\lg D = 0{,}5j(\text{pH}) + 3{,}6$	3,6	–21,1	$\lg D = 1{,}7j(C_{\text{HNaft}}) + 3{,}2$	4,3	–24,9
1	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) + 0{,}6$	0,6	–4,1	$\lg D = 2j(C_{\text{HNaft}}) + 3{,}0$	–1,3	6,6
2	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) - 1{,}6$	–1,6	8,3	$\lg D = 2{,}1j(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}8$	–6,9	38,3
			Церий			
0	$\lg D = 0{,}5j(\text{pH}) + 2{,}8$	2,8	–16,6	$\lg D = 2{,}4j(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}6$	3,66	–21,5
1	$\lg D = 0{,}5j(\text{pH}) - 0{,}2$	–0,2	–2,2	$\lg D = 2{,}2j(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}3$	–1,9	10,6
2	$\lg D = 0{,}4j(\text{pH}) - 2{,}5$	–2,5	13,5	$\lg D = 2{,}1j(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}1$	–7,6	42,3

Таким образом, необходимо учитывать связанный в сольватный комплекс анион карбоновой кислоты. Совместным решением уравнений (6) и (7) находим равновесную концентрацию нафтенат-иона и подставляем в уравнение (5):

$$K = \frac{D a_{\text{H}^+}^{z} \left(1 + \dfrac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{\text{Ln}^{3+}_{aq}} \left(C_{extr} - (3-z)C_{org}\right)^{3-z}}. \qquad (8)$$

Логарифмированием уравнения (8) находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

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

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

$$j(\text{pH}) = z\text{pH} + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] -$$
$$- (3-z)\lg\left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right) \qquad (10)$$

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

$$j(C_{HR}) = \lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] \qquad (11)$$

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

$$\lg D = \lg K\gamma_{\text{Ln}^{3+}_{aq}} + aj(\text{pH}); \qquad (12)$$

$$\lg D = b + (3-z)\,j(C_{extr}). \qquad (13)$$

По значению свободного члена уравнений (12) и (13) 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 уравнению (11).

Результаты моделирования для европия и церия показаны на рис.2 и 3

Уравнения линейных зависимостей, а также значения эффективных констант равновесия и энергий Гиббса, вычисленных по уравнениям (12) – (13) для различных значений z приведены в таблице.

Средние значения эффективных констант равновесия и энергии Гиббса образования нафтенатов европия и церия следующие:

$\ln K_{\text{Eu}} = 9{,}3$; $\Delta_r G_{298}(\text{Eu}) = -23{,}0$ кДж/моль;
$\ln K_{\text{Ce}} = 7{,}7$; $\Delta_r G_{298}(\text{Ce}) = -19{,}1$ кДж/моль.

Термодинамический расчет содержания ионно-молекулярных форм лантаноидов в зависимости от pH водной фазы показал, что основной формой существования европия и церия при pH = 3 – 5,5 является Ln^{3+}. С другой стороны, при увеличении pH растет доля анионной формы нафтеновой кислоты. 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. *Дибров И.А.* Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып.5. С.727-730.

4. Разработка солянокислой технологии комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба и др. // Записки Горного института. Т.164. С.102-105.

5. *Маслобоев В.А.* Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки / В.А.Маслобоев, В.Н.Лебедев. КНЦ АН СССР. Апатиты, 1991. 152 с.

6. *Михайличенко А.И.* Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М., 1987. 232 с.

7. *Савин С.Б.* Арсеназо III. М., 1966. 255 с.

8. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol.690. P.2426-2438.

9. *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.

10. *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. *Dibrov I.A.* Thermodynamic investigation of evdialit acid leaching technology / I.A.Dibrov, D.E.Chirkst, T.E.Litvinova // Journal of Engineering Chemistry. 1996. Vol.69. P.727-730.

4. Investigation of complex evdialit leaching technology by using chloride acid / V.I.Zacharov, N.B.Voskoboinikov, G.S.Skiba et al. // Proceeding of the Mining Institute. Vol.164. P. 102-105.

5. *Masloboev V.A.* Rare earth metals of Kolskiy island and problems complex recycling / V.A.Masloboev, V.N.Lebedev. KNC AK USSR. Apatites, 1991. 152 p.

6. *Michailichenco A.I.* Rare earth metals / A.I.Michilichenco, E.B.Michlin, J.B.Patrikeev. Moscow, 1987. 232 p.

7. *Savin S.B.* Arsinazo (III). Moscow, 1966. 265 p.

8. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol.690. P.2426-2438.

9. *Singh D.K.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids / F. Miller, H.P. Singh, J.N. Mathur // Hydrometallurgy. 2006. Vol.81. P.174-181.

10. *Preston J.S.* Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. Vol.14. P.171–188.