УДК 541.124.127: 66.081

Д.С.ЛУЦКИЙ, *аспирант. denis.lutskii@gmail.com*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

D.S.LUTSKIY, *post-graduate student, denis.lutskii@gmail.com*
Saint Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЛАНТАНА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Получены данные по экстракции лантана (III) олеиновой кислотой из нитратных сред: механизм процесса экстракции, зависимость коэффициента распределения от pH и состава органической и водной фаз, термодинамические характеристики экстракционного равновесия.

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

THERMODYNAMIC OF LANTHANUM (III) EXTRACTION BY USING SOLUTIONS OF OLEIC ACID

Experimental data on solvent extraction of lanthanum (III) by solutions of oleic acid from nitrate medium was obtained: process direction, dependences of distribution coefficient of pH, concentration of organic and aqueous phase, thermodynamically characteristics of extraction equilibrium.

Key worlds: thermodynamic, extraction, rare earth metals, separation, lanthanides, TR, carboxylic acids, oleic acid.

Перспективным источником редкоземельных металлов являются эвдиалитовые руды, крупнейшее месторождение которых расположено на территории Ловозерского щелочного массива. Переработку растворов кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата предложено вести экстракционными методами с разделением лантаноидов цериевой и иттриевой групп [1-3].

Данная работа направлена на изучение поведения лантана и описание экстракционных равновесий при стехиометрическом расходе экстрагента в диапазоне pH, близком к pH гидратообразования.

Экстракция РЗМ осуществлялась из 0,01 М нитратных растворов лантана. Растворы экстрагента необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты олеиновой кислоты в о-ксилоле марки «х.ч.». Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра марки pH-150 М с комбинированным электродом.

Контакт фаз осуществлялся в термостатированной ячейке при помощи перемешивающего устройства. Время контакта фаз составляло 20 мин. Разделение фаз проводилось на делительной воронке. Продолжительность разделения фаз составляла не более 1 мин. Было изучено влияние равновесного pH водной фазы при постоянстве концентрации олеиновой кислоты в органической фазе (0,5 М) и влияние концентрации экстрагента при постоянном pH = 5. Данное значение pH позволяет получить удовлетворительное извлечение катионов металлов в органическую фазу при сохранении низкой вязкости органической фазы. Определение концентрации РЗМ в исходной и равновесной водной фазах было выполнено фотометрическим методом в присутствии индикатора арсеназо (III) [4].

Зависимость коэффициента распределения лантана от pH получена при концентрации экстрагента 0,5 М для диапазона pH 3-5,5

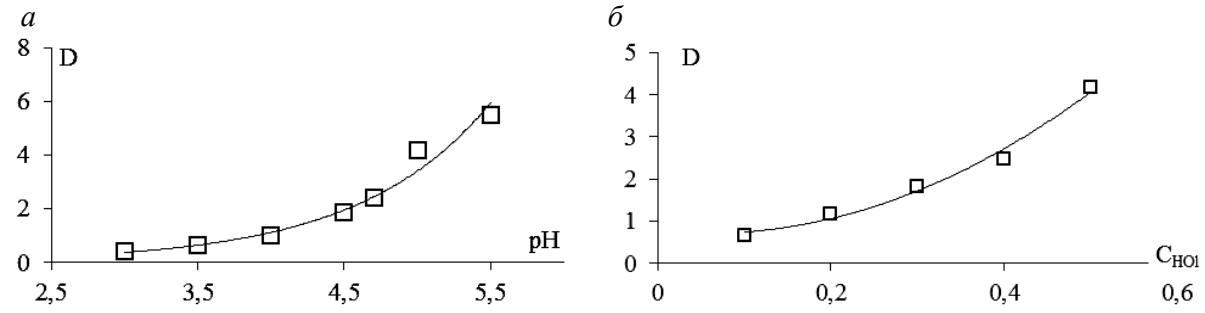


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения лантана от величины равновесного pH (*а*) и концентрации олеиновой кислоты (*б*)

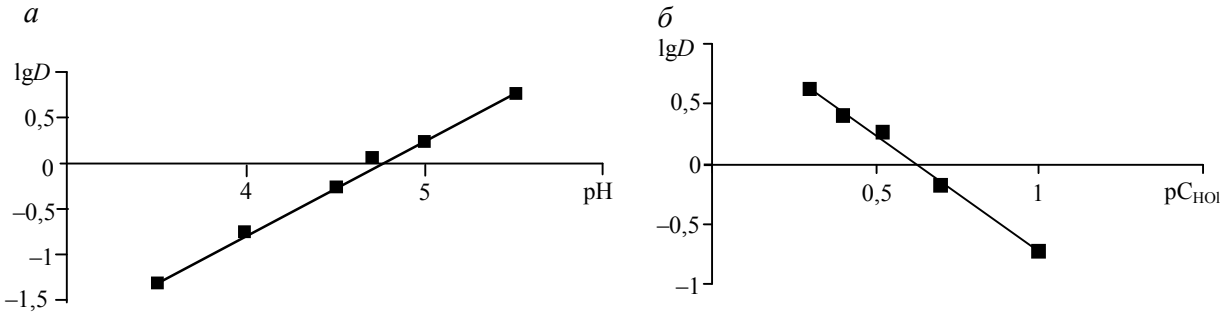


Рис.2. Зависимости логарифма коэффициента распределения лантана от равновесного pH (*а*) и концентрации экстрагента при экстракции олеиновой кислотой (*б*)

(рис.1). При более низком значении pH водной фазы степень извлечения РЗМ не превышает 10 %, разделение элементов невозможно. При более высоких pH резкое увеличение вязкости органической фазы делает процесс экстракции затруднительным. Влияние концентрации экстрагента на извлечение РЗМ в органическую фазу изучено при pH = 5 и в диапазоне концентраций экстрагента 0,1-0,5 М.

Экспериментальные зависимости логарифма коэффициента распределения от pH водной фазы и концентрации экстрагента для нитратных сред показаны на рис.2.

Зависимости получаются линейные и описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg D_{\mathrm{La}} = 1{,}05\mathrm{pH} - 4{,}77\,; \qquad (1)$$

$$\lg D_{\mathrm{La}} = -1{,}94\,pC_{\mathrm{HOl}} + 1{,}20\,. \qquad (2)$$

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^- [5-6].

Учитывая малую растворимость олеиновой кислоты в воде, которая не превышает 1 мг/л, можно предположить, что диссоциация экстрагента происходит на поверхности раздела органической и водной фаз:

$$\mathrm{HR}_{\mathrm{org}} = \mathrm{H}^+_{\mathrm{aq}} + \mathrm{R}^-_{\mathrm{org}}\,. \qquad (3)$$

С учетом возможных процессов гидролиза катиона, реакцию образования олеата РЗМ можно записать следующим образом:

$$\mathrm{La}^{3+}_{\mathrm{aq}} + z\mathrm{H_2O} + (3-z)\mathrm{R}^-_{\mathrm{org}} =$$

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

Выражение для эффективной константы равновесия будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{\gamma_{\pm_{\mathrm{org}}} C_{\mathrm{La}^{3+}_{\mathrm{org}}}\, a^z_{\mathrm{H}^+_{\mathrm{aq}}}}{\gamma_{\pm_{\mathrm{aq}}} C_{\mathrm{La}^{3+}_{\mathrm{aq}}} \gamma^{(3-z)}_{\pm_{\mathrm{org}}} [\mathrm{R}^-]^{3-z}_{\mathrm{org}}} =$$

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

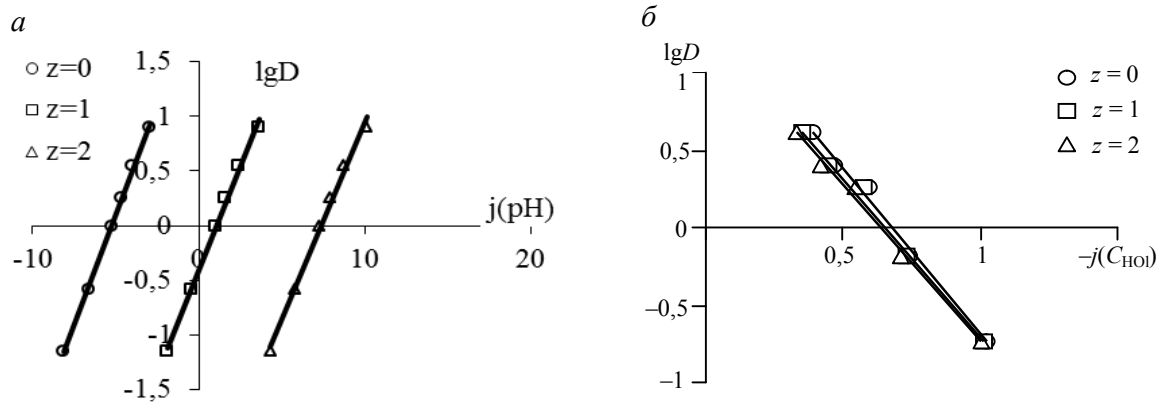


Рис.3. Зависимости логарифма коэффициента распределения лантана от функции pH (j(pH)) и от функции концентрации олеиновой кислоты $j(C_{\mathrm{HOl}})$

где $\gamma_{\pm_{aq}}$ – среднеионный коэффициент активности соли редкоземельного металла в равновесной водной фазе. Среднеионный коэффициент активности приняли равным таковому для раствора хлорида лантана при данной ионной силе 0,47 ± 0,05 [6].

Концентрация анионов карбоновой кислоты [R–] зависит от pH:

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

где K_d – константа диссоциации карбоновой кислоты, а концентрация недиссоциированной кислоты:

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

C_{extr} – общая концентрация экстрагента в органической фазе; C_{org} – концентрация редкоземельного металла в органической фазе.

Таким образом, учитываем связанный в сольватный комплекс анион карбоновой кислоты. Совместным решением уравнений (6) и (7) находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + z\mathrm{pH} - (3-z)\lg\left(1 + a_{\mathrm{H}^+} / K_d\right) + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] + \lg\gamma_{\pm}. \qquad (8)$$

По экспериментальным данным были построены зависимости lg$D$ от функции j(pH) (рис.3, *а*):

$$j(\mathrm{pH}) = z\mathrm{pH} + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] - (3-z)\lg\left(1 + a_{\mathrm{H}^+} / K_d\right) \qquad (9)$$

и зависимости логарифма коэффициента распределения РЗМ от функции равновесной концентрации экстрагента (рис.3, *б*):

$$j(C_{\mathrm{HR}}) = \lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}]. \qquad (10)$$

Уравнения линейных зависимостей, а также значения эффективных констант равновесия и энергий Гиббса, вычисленные по величине свободного члена согласно уравнениям (10)-(11), приведены в таблице для различных значений z.

Для z = 1 и 2 значения констант равновесия и энергий Гиббса противоречат высокому коэффициенту распределения, а также не согласуются между собой. Среднее значение энергии Гиббса образования олеата лантна из ионов равно −18,85 кДж/моль.

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

z	lg$D$ – j(pH)	lg$K$	ΔrG, кДж/моль	lg$D$ – $j(C_{\mathrm{HOl}})$	lg$K$	ΔrG, кДж/моль
0	lg$D$ = 0,40j(pH) + 2,34	2,34	–12,7	lg$D$ = 2,11$j(C_{\mathrm{HOl}})$ + 1,43	4,26	–25,0
1	lg$D$ = 0,38j(pH) – 0,40	–0,40	–3,01	lg$D$ = 2,05$j(C_{\mathrm{HOl}})$ + 1,34	–1,75	9,0
2	lg$D$ = 0,36j(pH) − 2,70	–2,70	14,52	lg$D$ = 2,00$j(C_{\mathrm{HOl}})$ + 1,27	–7,78	43,1

С учетом угловых коэффициентов эмпирических зависимостей логарифмов коэффициентов распределения лантаноидов от pH и логарифма концентрации олеиновой кислоты, а также с учетом правила электронейтральности, уравнение экстракции для лантана можно представить в виде:

$$La^{3+}_{aq} + 2(NaR \cdot HR)_{org} = \\ = (LaR_3 \cdot HR)_{org} + H^+_{aq} + 2Na^+_{aq}. \qquad (11)$$

Выводы

Двумя независимыми методами получены удовлетворительно согласующиеся между собой значения термодинамических параметров образования олеата лантана из ионов. Методом анализа угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициента распределения от pH и концентрации экстрагента получено уравнение экстракции олеиновой кислотой при стехиометрии ческом расходе экстрагента.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.

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

3. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба и др. // Записки Горного института. 2005. Т. 164. С. 102-105.

4. *Савин С.Б.* Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 265 с.

5. *MacPhee J.A.* Steric effect: I. A critical examination of the taft steric parameter-Es. Definition of a revised, broader and homogeneous scale. Extension to highly congested alkyl groups / J.A.MacPhee, A.Panaye, J.E.Dubois // Tetrahedron. 1978. V.34. P. 35-53.

6. *Panaye A.* Steric effect: II. Relation between topology and the steric parameter Es-topology as a tool for the correlation and prediction of steric effects / A.Panaye, J.A.MacPhee, J.E.Dubois // Tetrahedron. 1980. V.36. 759 p.

REFERENCES

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

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

3. *Zacharov V.I.* Investigation of complex evdialit leaching technology by using chloride acid/ V.I.Zacharov, N.B.Voskoboinikov, G.S.Skiba // Proceedings of the Mining Institute. 2005. V.164. P.102-10.

4. S*avin S.B.* Arsinazo (III). Moscow: Aromizdat, 1966. 265 p.

5. *MacPhee J.A.* Steric effect: I. A critical examination of the taft steric parameter-Es. Definition of a revised, broader and homogeneous scale. Extension to highly congested alkyl groups / J.A.MacPhee, A.Panaye, J.E.Dubois // Tetrahedron. 1978. V.34. P. 35-53.

6. *Panaye A.* Steric effect: II. Relation between topology and the steric parameter Es-topology as a tool for the correlation and prediction of steric effects / A.Panaye, J.A.MacPhee, J.E.Dubois // Tetrahedron. 1980. V.36. 759 p.