УДК: 541.124.127: 66.081

Д.С.ЛУЦКИЙ
Металлургический факультет, группа МЦ-03,
ассистент профессора

ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА ПРОЦЕСС ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЦЕРИЯ(III) ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Получены данные по экстракции церия (III) растворами олеиновой кислоты в о-ксилоле из различных сред. По зависимостям коэффициента распределения от pH и состава органической и водной фаз вычислены константы и энергии Гиббса экстракционного равновесия, определен состав сольватных комплексов.

Experimental data on solvent extraction of cerium (III) by solutions of oleinic acids in *o*-dimethylbenzene was obtained. After mathematical analysis of the dependences of the distribution coefficient from pH and composition of organic and aqueous phases was determined the structure and composition of solvate complexes and value of the Gibbs free energies and reaction equilibrium constant.

Целью работы является изучение гетерогенных гидрометаллургических систем, развитие теории термодинамического моделирования процессов экстракции, разработка теоретических основ ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий гидрометаллургического передела редкометаллического сырья. Была исследована жидкостная экстракция церия(III) из сульфатных, нитратных и хлоридных сред олеиновой кислотой в о-ксилоле.

Определены сольватные числа экстрагируемых комплексов, константы и энергии Гиббса процессов экстракции солей РЗМ олеиновой кислотой. На основе полученных данных можно объяснить влияние природы аниона извлекаемой соли на процесс экстракции.

Согласно литературным данным, наиболее легко РЗЭ можно выделить жидкостной экстракцией из азотно-кислых растворов после разложения бедного техногенного сырья. Однако в целом использование азотной кислоты проблематично вследствие ее высокой стоимости и трудности утилизации нитратных сбросов. Существуют серно-кислотная, а также соляно-кислая технологии вскрытия [1].

Важным фактором, влияющим на процесс жидкостной экстракции РЗМ, а следовательно и на выбор таких технологических параметров как pH процесса, тип и концентрация экстрагента, является предшествующая технология вскрытия. Таким образом, результат влияния аниона соли экстрагируемого металла требует отдельного изучения.

В кислой среде РЗМ преимущественно существуют в виде заряженных комплексов состава $[Me(An)_x]^{3-zx}$, где An – кислотный остаток, x равен 1 или 2. Следовательно, целесообразно использование ионообменных экстрагентов, широкое распространение среди которых нашли карбоновые кислоты [3].

Экспериментальная часть исследований проведена с водными растворами, содержащими 0,01 моль/кг церия (III), что соответствует содержанию РЗМ в гидрометаллургических растворах, циркулирующих при экстракционном выделении редкоземельных металлов из бедного или техногенного сырья. В качестве экстрагента использовался раствор олеиновой кислоты в о-ксилоле.

Содержание РЗМ в органической фазе определяли по разности концентраций в

исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз:

$$\tilde{N}_{org} = (C_0 - C_{aq})\frac{m_{aq}}{m_{org}} =$$

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

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/кг; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/кг; V_{aq}/V_{org} – соотношение объемов водной и органической фаз, которое составляло в опытах 10 : 1.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле

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

В процессе экспериментальных исследований были получены зависимости коэффициента распределения от: pH водной фазы при постоянной концентрации экстрагента 0,5 н.; содержания хлорида и сульфата.

Необходимое содержание хлорида или сульфата задавалось введением в систему рассчитанного количества хлорида или сульфата натрия марки «х.ч.».

Контроль за содержанием хлорид- и сульфат-иона в системе до и после экстракции выполняли при помощи ионоселективного электрода с хлоридной и сульфатной функцией (при концентрации не более 0,05 М) либо методом меркуриметрического титрования для хлорид-иона и обратного титрования с хлоридом бария – для сульфат-иона.

Содержание РЗМ в водной фазе (C_0 и C_{aq}) определяли фотометрическим методом с индикатором ареназо III [2].

Процесс перемешивания осуществлялся с использованием лабораторной флотомашины в течение 15 мин с последующей доводкой пробы на лабораторном экстракторе в течение 40 мин. Разделение фаз осуществлялось на делительной воронке.

Экспериментальная зависимость коэффициента распределения от величины равновесного pH представлена на рис.1.

Коэффициент распределения при увеличении pH растет. Следует отметить, что при значении pH = 5 преимущественное извлечение церия из хлоридных сред, менее интенсивно извлечение из нитратных сред и наименьшим коэффициентом распределения характеризуются сульфатные среды. Зависимость коэффициента распределения от концентрации вводимого аниона изучена при постоянном значении pH, равном 4,0 ± 0,1. Результаты эксперимента представлены на рис.2, 3.

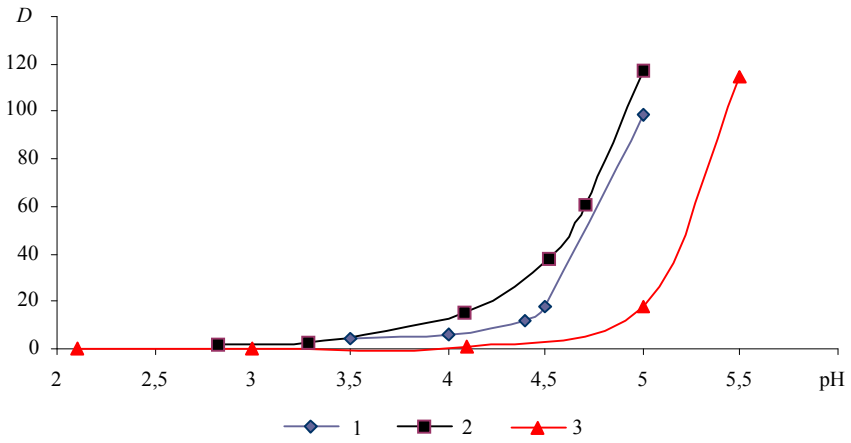


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) от величины равновесного pH при экстракции олеиновой кислотой из нитратной (1), хлоридной (2) и сульфатной (3) сред

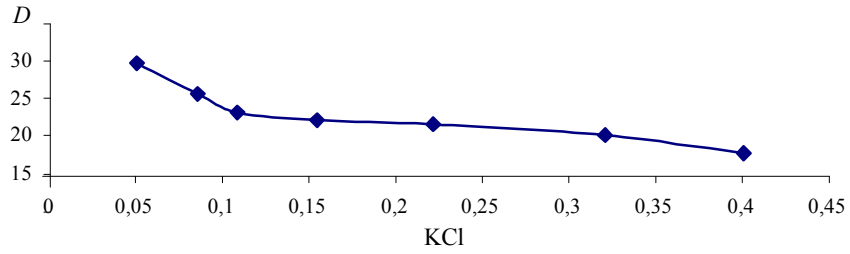


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) от концентрации вводимого KCl при экстракции олеиновой кислотой из различных сред при pH = 4

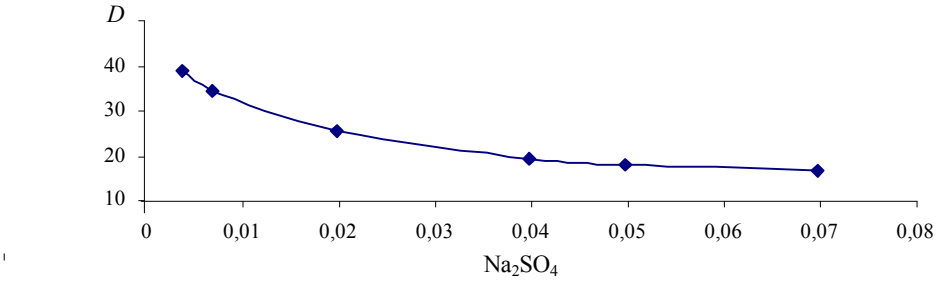


Рис.3. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) от концентрации вводимого Na_2SO_4 при экстракции олеиновой кислотой из различных сред при pH = 4

Увеличение концентрации хлорид-иона приводит к монотонному уменьшению коэффициента распределения. Присутствие сульфат-иона также приводит к снижению коэффициента распределения церия(III) в олеиновую кислоту по сравнению с нитратной и хлоридной системами.

Ниже сопоставлены характеристики процессов экстракции церия и иттрия 0,5 М раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле:

Экстрагент	Система	Коэффициент распределения	Жесткость аниона-лиганда по Пирсону	pH
HOl	$Ce - N\hat{I}_3^-$	100 ± 3	4,9	5
HOl	$Ce - Cl^-$	116,2 ± 2,2	4,7	5
HOl	$Ce - S\hat{I}_4^{2-}$	17,7 ± 0,2	5,5	5

Как следует из приведенных данных, в направлении $S\hat{I}_4^{2-} < N\hat{I}_3^- < Cl^-$ для карбоновых кислот происходит повышение экстрагируемости.

Объяснение наблюдаемому факту можно дать на основе взаимного влияния атомов в сольватированном комплексе, основываясь на теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона [4]. Сульфат-ион является наиболее «жестким» основанием в ряду $Cl^- \rightarrow N\hat{I}_3^- \rightarrow S\hat{I}_4^{2-}$. При замещении аниона в этой последовательности плотность отрицательного заряда на анионе растет.

Таким образом, существует взаимосвязь между плотностью заряда на анионе-лиганде, поляризующей способностью катиона металла и термодинамическими параметрами сольватного комплекса и экстракционной способностью органических реагентов. Если плотность заряда на анионе невелика, катион металла оказывает поляризующее действие на кислород карбоксильной группы, что приводит к упрочнению связи металл – молекула экстрагента и, как следствие, возрастанию коэффициента распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка соляно-кислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба и др. // Записки Горного института. 2005. Т.165. С.83-85.

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

3. *Хан И.* Химия флотационных реагентов / *И.Хан, Ю.Габриэлова.* М.: Наука, 1981. 278 с.

4. *Ralph G. Pearson.* Absolute Electronegativity and Hardness / Inorganic chemistry. 1988, 27, 734-740.

Научный руководитель д-р х.н. проф. *Д.Э.Чиркст*