

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД

Получены данные по экстракции церия (III) и иттрия (III) растворами олеиновой и нафтеновой кислот в *o*-ксилоле из нитратных 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) and yttrium (III) by solutions of oleinic and naphthenic 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.

В настоящее время более всего изучена экстракция редкоземельных металлов (РЗМ) из нитратных сред различными фосфорорганическими соединениями, среди которых преимущественно применяется трибутилфосфат (ТБФ) [2]. Однако в процессах выщелачивания при переработке бедного и техногенного сырья предпочтительно использование серно-кислотной или соляно-кислотной схем, для которых применение трибутилфосфата неэффективно.

В кислой среде РЗМ, как правило, существуют в виде заряженных комплексов состава  $[Me(An)_x]^{3-x}$ , где An – кислотный остаток;  $x$  – заряд кислотного остатка,  $x = 1$  или  $x = 2$ . Следовательно, целесообразны ионообменные экстрагенты, среди которых широкое распространение нашли карбоновые кислоты.

Проведены экспериментальные исследования зависимости коэффициента распределения от различных факторов при жидкостной экстракции РЗМ из нитратных сред (табл. 1, 2).

Таблица 1

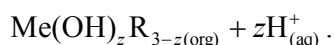
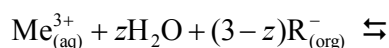
Зависимость коэффициента распределения от pH

Нафтеновая кислота				Олеиновая кислота			
pH	$D_Y$	pH	$D_{Ce}$	pH	$D_Y$	pH	$D_{Ce}$
3,81	1,49	4,1	2,2	3,48	0,68	3,0	0,65
3,87	0,53	4,3	5,4	4	0,71	3,5	4,52
4,25	6,20	4,5	13,7	4,38	0,71	4,0	5,81
4,4	8,99	4,7	27,8	4,5	1,88	4,4	11,78
4,45	10,62	4,9	37,6	4,55	1,48	4,5	19,70
4,6	25,99	5,1	41,5	4,7	1,91	4,8	71,67
4,8	48,63	5,6	48,2	4,9	5,54	5,0	98,89
4,9	62,88	–	–	5,34	15,21	5,5	235,00
5,1	78,55	–	–	5,5	80,9	–	–

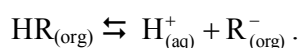
Зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента

Нафтеновая кислота			Олеиновая кислота		
$C_{H(\text{нафт})}$ , моль/л	$D_Y$	$D_{Ce}$	$C_{H(О)}$ , моль/л	$D_Y$	$D_{Ce}$
0,1	2,92	2,89	0,1	1,25	4,60
0,125	5,91	4,49	0,2	2,73	15,69
0,167	–	7,46	0,3	4,92	29,10
0,2	–	11,75	0,4	7,02	63,21
0,25	–	18,85	0,5	10,05	103,28
0,4	29,24	–	–	–	–
0,5	78,45	40,9	–	–	–

В отдельных опытах анионы соли не входили в состав экстрагируемого сольвата. Поэтому реакция экстракции имеет следующий вид:



Рассмотрим диссоциацию oleиновой или нафтеновой кислот как гетерогенный процесс, протекающий согласно уравнению



Константа равновесия данного процесса

$$K = \frac{Da_{H_{(aq)}^+}^z \left(1 + \frac{a_{H_{(aq)}^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{\pm} [C_{extr} - (3-z)C_{org}]^{3-z}}.$$

Прологарифмировав, находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + zpH - (3-z) \lg \left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right) +$$

$$+ (3-z) \lg [C_{extr} - (3-z)C_{org}] + \lg \gamma_{\pm}.$$

По данным табл.1 и 2 были построены зависимости  $\lg D$  от функции pH:

$$\varphi(pH) = zpH + (3-z) \lg [C_{extr} - (3-z)C_{org}] -$$

$$- (3-z) \lg \left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right),$$

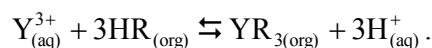
и от аргумента

$$\varphi(C_{extr}) = \lg [C_{extr} - (3-z)C_{org}],$$

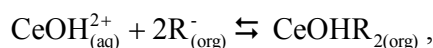
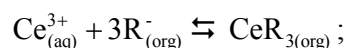
представленные для различного возможного числа  $z$  (см. рисунок). По свободному члену полученных линейных зависимостей были вычислены константы экстракционных равновесий и энергии Гиббса. При обработке зависимостей (см. рисунок) по угловому коэффициенту также определено сольватное число  $(3-z)$ .

После математической обработки получены следующие данные.

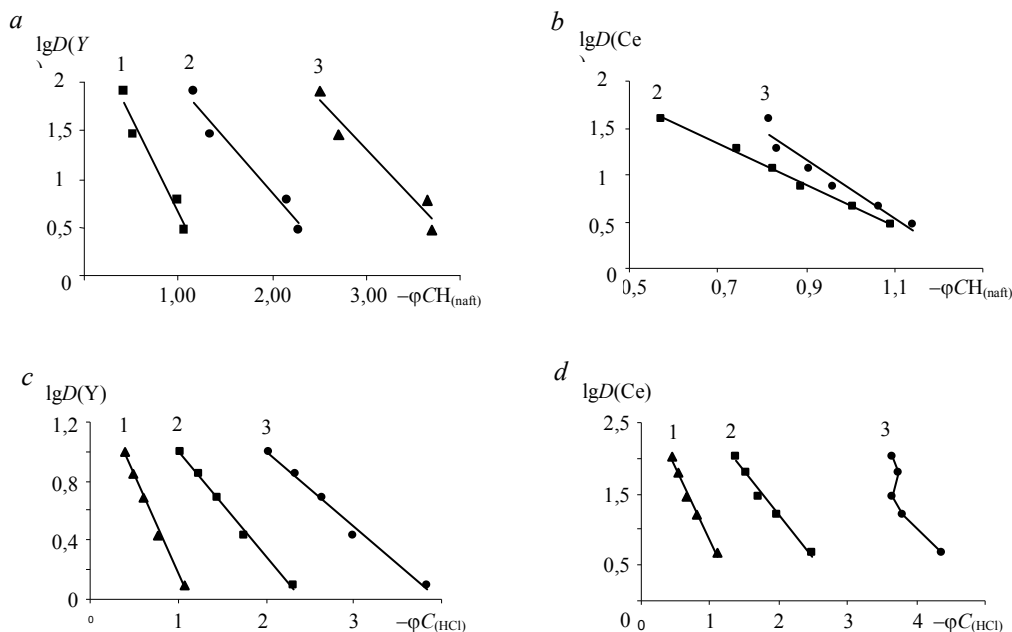
Сольватное число иттрия при его экстракции нафтеновой кислотой равно 3, и процесс экстракции можно представить уравнением



Вычисленное сольватное число церия (III) составляет 2,33, что указывает на одновременное протекание реакций



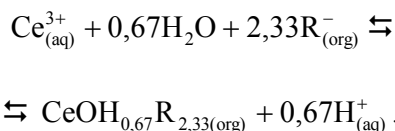
сумма которых с коэффициентами пропорциональности, соответствующими содержанию той или иной формы существования



Зависимости логарифма коэффициента распределения иттрия (III) (a, c) и церия (III) (b, d) от функции концентрации экстрагента при экстракции 0,05 М нафтенной (a, b) и олеиновой кислотой (c, d)

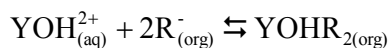
1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

церия (III), дает уравнение экстракции церия нафтенной кислотой:

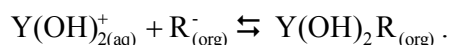


Таким образом, экстракция РЗМ нафтенной кислотой обусловлена преимущественным переходом в органическую фазу катионов  $\text{Me}^{3+}$  и частично гидроксокомплексов состава  $[\text{MeOH}]^{2+}$ .

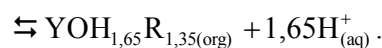
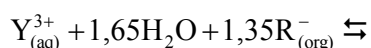
Угловой коэффициент при экстракции иттрия олеиновой кислотой соответствует сольватному числу иттрия 1,35 и указывает на процесс сольватации гидроксокомплексов иттрия (III):



и



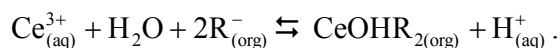
Суммарный процесс экстракции представим в виде уравнения



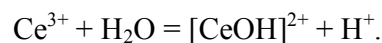
Энергия Гиббса суммарного процесса с учетом процессов гидролиза равна  $-33,09$  кДж/моль, константа равновесия составляет  $6,27 \cdot 10^5$  [1, 3].

Обработка зависимостей 1d позволила получить следующие уравнения зависимости коэффициента распределения церия (III) от pH и концентрации олеиновой кислоты.

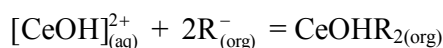
Угловой коэффициент при экстракции церия олеиновой кислотой соответствует сольватному числу церия 2, что соответствует сольватации гидроксокомплекса церия  $\text{CeOH}^{+}$  и протеканию процесса:



Образование катиона  $[\text{CeOH}]_{(\text{aq})}^{2+}$  обусловлено процессом гидролиза:



Энергия Гиббса процесса сольватации



может быть вычислена по разности энергий Гиббса экстракции и гидролиза [1, 3]:

$$\Delta_{\text{solv}}G = \Delta_{\text{extr}}G - \Delta_{\text{h}}G = -58,6 \pm 1,7 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, экстракция РЗМ олеиновой кислотой протекает за счет сольватации катионов  $[\text{MeOH}]^{2+}$  и частично гидрокомплексов состава  $[\text{Me}(\text{OH})_2]^+$ .

В табл.3 приведена сравнительная характеристика экстракции нитратов иттрия (III) и церия (III) 20 %-ным раствором ТБФ в *o*-ксилоле, 0,5 М раствором нитрата триалкилбензиламмония (ТАБАН) в *o*-ксилоле, 0,5 М раствором нафтеновой и олеиновой кислот в *o*-ксилоле.

Таблица 3

Характеристики экстракции нитрата иттрия (III) и нитрата церия (III) различными экстрагентами

Экстрагент	Элемент	pH	<i>D</i>	$-\Delta_r G_{298}^0$ , кДж/моль	Сольватное число
ТБФ	Иттрий	5	7,5 ± 0,3	4,1 ± 0,2	2
	Церий	5	9,0 ± 0,4	6,3 ± 0,3	1,6
ТАБАН	Иттрий	3	10,2 ± 0,4	7,9 ± 0,5	1
	Церий	3	35 ± 4	8,9 ± 0,3	1
Нафтеновая кислота $pK_a = 5,1$	Иттрий	5	78,5	27,6 ± 0,4	3
	Церий	5	39 ± 1	36,2 ± 0,3	2,33
Олеиновая кислота $pK_a = 5,9$	Иттрий	5	10,1 ± 0,2	33,1 ± 0,4	1,35
	Церий	5	100 ± 3	58,6 ± 0,7	2

Как следует из данных табл.3, к уменьшению коэффициента распределения приводит снижение сольватного числа и переход от экстракции по ионообменному механизму к сольватному ТБФ.

В случае нафтеновой кислоты сольватное число и коэффициент распределения для иттрия (III) больше, чем у церия. Данный факт объясняется большим ионным потенциалом иттрия (соотношением  $z/r_{\text{кр}}$ ), т.е. меньшим кристаллографическим радиусом  $r_{\text{кр}}$ .

Следовательно, экстракция РЗМ карбоновыми кислотами наиболее эффективнее

экстракции фосфорорганическими соединениями, особенно в условиях переработки бедного и техногенного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя. М.: Высшая школа, 2001.
1. Пяртман А.К. Экстракция нитратов лантаноидов (III) и иттрия (III) нафтенатом триалкилбензиламмония в толуоле / А.К.Пяртман, А.А.Копырин, Д.А.Жихарев // Журн. приклад. химии. 2003. Т.76. Вып.1.
3. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. Т.8. М.: Изд-во АН СССР, 1978.

Научный руководитель д.х.н. проф. Д.Э.Чиркст