УДК: 541.124.127: 66.081

Д.Э.ЧИРКСТ, Т.Е.ЛИТВИНОВА,
В.С.СТАРШИНОВА, Д.С.ЛУЦКИЙ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕРИЯ (III) И ИТТРИЯ (III) НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД

Получены данные по экстракции церия (III) и иттрия (III) раствором нафтеновой кислот в о-ксилоле из хлоридных сред. Проведенный эксперимент показал W-образную зависимость коэффициента распределения церия (III) и иттрия (III) от содержания Cl^- в равновесной водной фазе. Минимумы зависимости объясняются образованием не экстрагируемых комплексов $MeCl^{2+}$ и $MeOH^{2+}$, максимумы – увеличением степени диссоциации нафтеновой кислоты и увеличеним ионной силы раствора.

Data on solvent extraction of cerium (III) and yttrium (III) by solution of naphthenic acids in o-dimethylbenzene from chloride media was obtained. The experiment show, that dependence of distribution coefficient of cerium (III) and yttrium (III) from Cl^- concentration has W-look character. Dip of curve is explain by formation of non extractable complexes $MeCl^{2+}$ and $MeOH^{2+}$; hump of curve is explain by increase of degree of dissociation of naphthenic acids and ionic force of solution.

Целью данной работы было исследование поведения церия (III) и иттрия (III) при их экстракции нафтеновой кислотой из хлоридных сред. В связи с разработкой солянокислотной технологии переработки эвдиалитовых концентратов Кольского полуострова [1, 2] экспериментальная часть исследований проведена с водными растворами, содержащими 0,01 моль/кг иттрия (III) или церия (III), что соответствует содержанию РЗМ в гидрометаллургических растворах, циркулирующих при экстракционном выделении редкоземельных металлов из бедного или техногенного сырья. В качестве экстрагента использовался 0,5 М раствор нафтеновой кислоты в додекане. Нафтеновая кислота получена перегонкой технического асидола-1 в интервале температур 165-190 °С при остаточном давлении 5-7 мм рт. ст. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты 226 г/моль. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Средняя константа диссоциации $pK_d = 5{,}1$ [3].

Содержание РЗМ в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз:

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

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, в наших опытах $V_{aq}/V_{org} = 40 : 3$ при плотности органической фазы $\rho_{org} = 0{,}86 \pm 0{,}01$ г/см^3.

Коэффициент распределения

$$D = C_{org}/C_{aq}.$$

Жидкостную экстракцию исследовали при pH = 5 ± 0,05 при концентрации нафтеновой кислоты 0,5 н. При данном уровне pH наблюдается наилучшее распределение металла в органическую фазу. При pH > 5 процесс экстракции затрудняется резким увеличением вязкости органической фазы. При меньшем значении pH нафтеновая кислота существует в молекулярной форме и катион

водорода должен вытесняться из недиссоциированной молекулы кислоты:

$$[Me(H_2O)_m(OH)_z]^{(3-z)}_{aq} + (3-z)HR_{org} =$$

$$= [Me(H_2O)_{m-(3-z)}(OH)_z R_{(3-z)}]_{org} + (3-z)H^+_{aq}.$$

где z – число гидроксильных групп в экстрагируемом сольвате.

В процессе экспериментальных исследований изучалось влияние содержания хлорид-иона на распределение катионов РЗМ в органическую фазу. Необходимое содержание хлорида задавалось введением в систему рассчитанного количества хлорида калия марки «хч». Контроль за содержанием хлорид-иона в системе до и после экстракции выполняли при помощи ионоселективного электрода с хлоридной функцией (при содержании Cl^- не более 0,05 М), либо методом меркуриметрического титрования.

Анализ водной фазы показал, что концентрация хлорида в водной фазе в процессе экстракции остается постоянной. Таким образом, хлорид-ионы не входят в состав экстрагируемого сольвата. Данный факт хорошо согласуется с данными об энергии диссоциации хлоридных, нитратных и гидроксокомплексов церия и иттрия на простые ионы [4]. Так, энергии Гиббса нестойкости комплексов Ce (III) и Y (III) следующие:

Комплекс	$[CeCl]^{2+}$	$[CeNO_3]^{2+}$	$[CeOH]^{2+}$
$\Delta_d G^0_{298}$, кДж/моль	5,91	6,34	25,87
Комплекс	$[YCl]^{2+}$	$[YNO_3]^{2+}$	$[YOH]^{2+}$
$\Delta_d G^0_{298}$, кДж/моль	7,22	3,47	28,86

Прочность хлорокомплексов сопоставима с нитратными и значительно ниже прочности гидроксокомплексов. Поэтому логично предположить, что процесс экстракции должен описываться уравнением, аналогичным экстракции РЗМ из нитратной среды:

$$Me^{3+} + zH_2O + (3-z)R^- =$$

$$= Me(OH)_z R_{3-z(org)} + zH^+.$$

Константа равновесия

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

$$= \frac{C_{org} a^z_{H^+_{aq}}}{C_{aq} \gamma_{\pm_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}} = \frac{D a^z_{H^+_{aq}}}{\gamma_{\pm_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}}, \qquad (1)$$

где a – активность соответствующих ионов; $\gamma_{\pm_{aq}}$ – среднеионный коэффициент активности катиона редкоземельного металла в равновесной водной фазе.

Среднеионный коэффициент активности компонента в органической фазе $\gamma_{\pm_{org}}$ принят равным единице ввиду использования неполярного растворителя (додекан). Концентрация анионов нафтеновой кислоты $[R^-]$ зависит от pH:

$$[R^-] = \frac{[HR] K_d}{a_{H^+}}, \qquad (2)$$

где K_d – константа диссоциации нафтеновой кислоты; [HR] – концентрация недиссоциированной формы кислоты,

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

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

Совместное решение уравнений (2) и (3) позволяет найти равновесную концентрацию свободного нафтенат-аниона в органической фазе

$$[R^-]_{org} = \frac{C_{extr} - (3-z) C_{org}}{\left(1 + \frac{\gamma_{\pm} a_{H^+_{aq}}}{K_d}\right)},$$

а после подстановки в уравнение (1) рассчитать

$$K = \frac{D a^z_{H^+} \left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{\pm} (C_{extr} - (3-z) C_{org})^{3-z}},$$

логарифмируя которое получим логарифм коэффициента распределения

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

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

Коэффициент распределения Me^{3+} согласно равновесию $Me^{3+}_{aq} = Me^{3+}_{org}$

$$D = \frac{[\mathrm{Me}^{3+}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{Me}^{3+}]_{\mathrm{aq}}} = \frac{[\mathrm{Me}^{3+}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{Me}^{3+}]_{\mathrm{aq\,общ}} - [\mathrm{MeCl}^{2+}]_{\mathrm{aq}}}.$$

Концентрацию хлорокомплекса в равновесной водной фазе можно оценить через константу нестойкости. Образование хлорокомплекса металла идет согласно реакции $Me^{3+} + Cl^- = MeCl^{2+}$, для которой константа равновесия, т.е. константа устойчивости

$$K_{\mathrm{y}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}^3}\frac{[\mathrm{MeCl}^{2+}]}{[\mathrm{Me}^{3+}][\mathrm{Cl}^-]} = \frac{1}{K_{\mathrm{н}}}, \qquad (4)$$

где $K_н$ – константа нестойкости хлорокомплекса металла; $[Me^{3+}]$ – равновесная концентрация катиона металла в водной фазе, $[Me^{3+}] = C_{aq} - [MeCl^{2+}]$; $[Cl^-]$ – равновесная концентрация хлорид-ионов в водной фазе, $[Cl^-] = C_{KCl} - [MeCl^{2+}]$; $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности катиона редкоземельного металла в равновесной водной фазе, который определяли по справочным данным для $LaCl^{2+}$ при соответствующей ионной силе раствора.

Решив уравнение (4), можно записать уравнение для расчета равновесной концентрации $[MeCl^{2+}]$:

$$[\mathrm{MeCl}^{2+}] = -0{,}5\left(C_{\mathrm{aq}} + C_{\mathrm{KCl}} + \frac{K_{\mathrm{н}_{\mathrm{MeCl}^{2+}}}}{\gamma_{\pm}^3}\right) +$$

$$+ 0{,}5\sqrt{\left(C_{\mathrm{aq}} + C_{\mathrm{KCl}} + \frac{K_{\mathrm{н}_{\mathrm{MeCl}^{2+}}}}{\gamma_{\pm}^3}\right) + 4C_{\mathrm{aq}} + C_{\mathrm{KCl}}}.$$

Величина коэффициента распределения зависит от следующих факторов:

- концентрации $MeCl^{2+}$ в водной фазе;
- среднеионного коэффициента активности водной фазы;
- концентрации нафтенат-иона;
- высаливающего действия хлорида калия.

Зависимость коэффициента распределения металлов от концентрации хлорид-иона

C_{KCl}, моль/кг	Иттрий			Церий		
	C_{aq}, моль/кг	C_{org}, моль/кг	D	C_{aq}, моль/кг	C_{org}, моль/кг	D
0	0,001775	0,1452	81,8	0,00246	0,1256	51,05
0,0037	0,003351	0,1223	36,5	0,00505	0,0865	17,13
0,00732	0,003817	0,1164	30,5	0,00638	0,0664	10,41
0,01429	0,003373	0,1264	37,5	0,00513	0,0884	17,23
0,02093	0,003018	0,1354	44,9	0,00441	0,1025	23,24
0,03333	0,00284	0,1448	51	0,0042	0,1109	26,41
0,03913	0,002619	0,1519	58	0,00352	0,1255	35,66
0,05	0,002308	0,1643	71,2	0,00344	0,1325	38,51
0,0732	0,002757	0,1332	48,3	0,0085	0,03269	3,85
0,143	–	–	–	0,008846	0,0279	3,15
0,2093	0,004492	0,1108	24,7	0,00895 0,0097	0,02686 0,0143	3 1,48
0,273	–	–	–	0,00978	0,0134	1,37
0,3913	0,004136	0,1225	29,5	0,00653	0,07183	11
0,6	0,003736	0,1406	37,6	0,005174	0,1044	20,2

Проведенный эксперимент показал W-образную зависимость коэффициента распределения церия (III) и иттрия (III) от содержания Cl^- в равновесной водной фазе (см. таблицу и рис.1, где pC – показатель концентрации, $pC = -\lg C$).

При введении в систему хлорида калия наблюдается резкое уменьшение коэффициента распределения. Это объясняется связыванием ионов Me^{3+} в комплекс состава $MeCl^{2+}$ (рис.2), который, как показал эксперимент, не экстрагируется. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида калия в водной фазе приводит к росту коэффициента распределения, что можно объяснить ростом ионной силы раствора, что, в свою очередь, уменьшает средний ионный коэффициент активности водной фазы. При этом увеличивается степень диссоциации нафтеновой кислоты согласно уравнению

$$\alpha_{HR} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt{\frac{K_{d_{HR}}}{C_{HR}}},$$

увеличивается концентрация нафтенат-иона R^- (рис.3) и, следовательно, растет коэффициент распределения.

Очередное уменьшение коэффициента распределения можно объяснить, с одной стороны, ростом доли РЗМ, связанной в хлоридный комплекс. С другой стороны, дальнейшее увеличение ионной силы раствора приводит к росту степени гидролиза Me^{3+}:

$$\beta_{Me^{3+}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt{\frac{K_{h_{Me^{3+}}}}{C_{Me^{3+}}}}.$$

Экстракция РЗМ нафтеновой кислотой обусловлена преимущественным переходом в органическую фазу катионов Me^{3+} и, частично, гидроксокомплексов состава $[MeOH]^{2+}$. Увеличение концентрации гидроксокомплекса приводит к увеличению энергии Гиббса процесса экстракции и, как следствие, снижению коэффициента распределения.

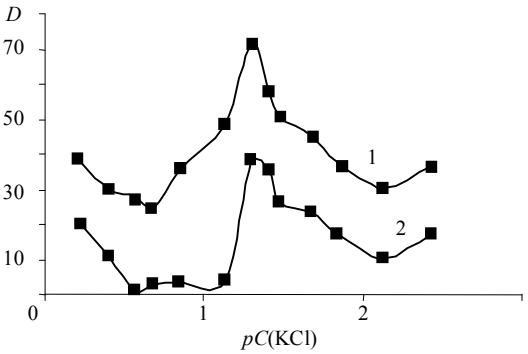


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения церия (1) и иттрия (2) от содержания хлорида калия в водной фазе

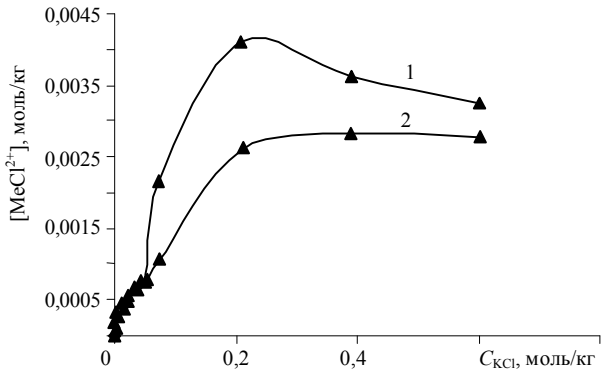


Рис.2. Зависимость содержания хлорокомплекса церия (1) и иттрия (2) от концентрации хлорида калия в водной фазе

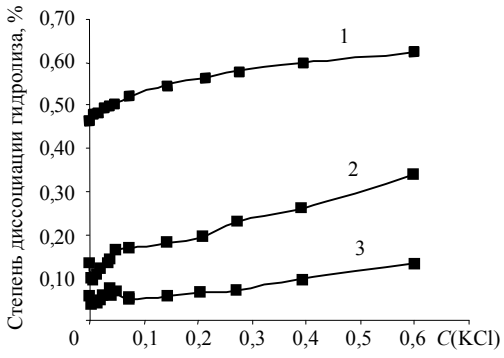


Рис.3. Зависимость степени диссоциации нафтеновой кислоты α_{HR} (1) и степени гидролиза иттрия β_Y (2) и церия β_{Ce} (3) от концентрации хлорида в водной фазе

Рост коэффициента распределения РЗМ при больших концентрациях хлорида калия может объясняться только высаливающим действием вводимой в систему соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дибров И.А.* Термодинамическое моделирование экстракции церия (III) из сульфатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // ЖПХ. 2002. Т.75. Вып.2. С.197-201.

2. Разработка соляно-кислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба, А.В.Соловьев, Д.В.Майоров, Д.А.Матвеев // Записки Горного института. СПб, 2005. Т.165. С.83-85.

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

4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П.Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978. Т.8. 574 с.