УДК 541.135:546.65:546.185

Д.Э.ЧИРКСТ, О.В.ЧЕРЕМИСИНА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Проведенный термодинамический расчет растворимости и ионных равновесий в фосфорно-кислых растворах церия (III) позволил оценить ионный состав растворов, описать механизм процессов кристаллизации и растворения $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, определить зависимость растворимости от температуры и концентрации растворов.

The conducted thermodynamic calculation of an oxygen solubility and ionic stand place in phosphates acids solutions of cerium (III) has allowed to estimate an ionic structure of solutions and to describe the gear of processes of a crystallization and dilution $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, and also to determine relation of an oxygen solubility to temperature and concentration of solutions.

Одним из важнейших резервных источников редкоземельного сырья России являются кольские апатиты. Они содержат около 1 % лантаноидов, преимущественно цериевой группы (около 55 % от суммы лантаноидов), при полном отсутствии радиоактивных элементов, обычных спутников редкоземельных металлов (РЗМ) в других видах редкоземельного сырья [7, 8]. Однако используемые сегодня схемы серно-кислотного производства не предусматривают попутного извлечения РЗМ, и тысячи тонн этих ценных элементов остаются в отвалах фосфогипса объемом в сотни тысяч тонн.

Измельченный апатит обрабатывают избытком серной кислоты и получают продукционную и оборотную экстракционные ортофосфорные кислоты (ПЭФК и ОЭФК) с температурой на выходе из аппарата 60-80 °С, которые пересыщены как фосфатами, так и фторидами лантаноидов [4]. Нами был предложен метод извлечения РЗМ, основанный на кристаллизации фосфатов или фторидов лантаноидов на имеющих структурное подобие с ними затравочных гранулах [9].

Для определения оптимальных условий кристаллизационного извлечения РЗМ из ОЭФК и ПЭФК, получаемых при серно-кислотной переработке кольских апатитов, необходимо было изучить растворимость фосфатов лантаноидов в фосфорно-кислых растворах в зависимости от концентрации фосфорной кислоты и температуры.

Так как в апатитах лантаноиды представлены, в основном, цериевой подгруппой, было решено провести термодинамический расчет растворимости фосфата церия (III) при различных температурах и концентрациях кислоты. В качестве донной фазы по результатам анализов был выбран фосфат церия $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ [9], процесс растворения которого в растворе фосфорной кислоты с учетом основных ионных равновесий отражает следующие реакции:

$$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O = Ce^{3+} + PO_4^{3-} + 0{,}5H_2O; \quad (1)$$

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+; \; H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+; \quad (2)$$

$$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+; \; H_2O = H^+ + OH^-; \quad (3)$$

$$Ce^{3+} + H_2PO_4^- = Ce(H_2PO_4)^{2+}; \quad (4)$$

$$Ce(H_2PO_4)^{2+} + H_2PO_4^- = Ce(H_2PO_4)^+. \quad (5)$$

Модельная ортофосфорная кислота концентрацией 5,78 моль/кг соответствовала по концентрации продукционной экстракционной фосфорной кислоте ООО «ПГ Фосфорит» г. Кингисеппа (5,05-5,78 моль/кг).

Система химических реакций растворения $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и взаимодействия ионов при температурах 298,15-373,15 К включает семь ионных равновесий: равновесие твердой фазы $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ с ионами Ce^{3+} и PO_4^{3-} в растворе, равновесия диссоциации фосфорной кислоты (по трем ступеням) и воды, а также комплексообразования по двум ступеням. Данной системе соответствует система алгебраических уравнений, связывающих концентрации ионов с константами равновесий:

$$L_a = [Ce^{3+}][PO_4^{3-}]\gamma_{\pm}^2;$$

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}\gamma_{H^+}^2; K_{d1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]};$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}\gamma_{HPO_4^{2-}}; K_{d2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]};$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}\frac{\gamma_{PO_4^{3-}}\gamma_{H^+}}{\gamma_{HPO_4^{2-}}}; K_{d3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]};$$

$$K_w = [H^+][OH^-];$$

$$K_{a(N1)} = \frac{[Ce^{3+}][H_2PO_4^-]}{[Ce(H_2PO_4)^{2+}]}\frac{\gamma_{Ce^{3+}}\gamma_{H_2PO_4^-}}{\gamma_{Ce(H_2PO_4)^{2+}}};$$

$$K_{N1} = \frac{[Ce^{3+}][H_2PO_4^-]}{[Ce(H_2PO_4)^{2+}]}; \quad (6)$$

$$K_{a(N2)} = \frac{[Ce(H_2PO_4)^{2+}][H_2PO_4^-]}{[Ce(H_2PO_4)_2^+]}\gamma_{Ce(H_2PO_4)^{2+}};$$

$$K_{N2} = \frac{[Ce(H_2PO_4)^{2+}][H_2PO_4^-]}{[Ce(H_2PO_4)_2^+]}, \quad (7)$$

где $L_a, K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, K_{a(N1)}, K_{a(N2)}$ – термодинамические константы; K_{d1}, K_{d2}, K_{d3}, K_{N1}, K_{N2}, K_w – концентрационные константы.

Равновесия (6) и (7) описываются ступенчатыми константами нестойкости, пронумерованными по ступеням диссоциации комплексного иона $[Ce(H_2PO_4)_2]^+$. Первая константа нестойкости K_{N1} описывает первую ступень диссоциации, обратную реакции (4), а вторая K_{N2} – реакцию, обратную второй ступени комплесообразования (5).

Для решения системы из семи алгебраических уравнений (1)-(5) с девятью неизвестными концентрациями были составлены еще два уравнения, связывающие концентрации ионов: уравнения баланса масс и баланса зарядов.

Суммарные количества молей всех форм церия и всех фосфатных форм за вычетом концентрации исходной кислоты $C_к$ должны быть равны, соответственно баланс масс примет вид

$$[Ce^{3+}] + [Ce(H_2PO_4)^{2+}] + [Ce(H_2PO_4)_2^+] =$$

$$= [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] -$$

$$- C_k + [Ce(H_2PO_4)^{2+}] + 2[Ce(H_2PO_4)_2^+]. \quad (8)$$

Здесь за растворимость S фосфата церия (III) принята сумма всех концентраций ионов церия:

$$[Ce^{3+}] + [Ce(H_2PO_4)^{2+}] + [Ce(H_2PO_4)_2^+] = S. \quad (9)$$

Из условий электронейтральности вытекает равенство суммарных эквивалентных концентраций катионов и анионов. Учитывая, что эквивалентная концентрация иона равна произведению его молярной концентрации на заряд, получим уравнение баланса зарядов

$$3[Ce^{3+}] + 2[Ce(H_2PO_4)^{2+}] +$$

$$+ [Ce(H_2PO_4)_2^+] + [H^+] =$$

$$= 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-]. \quad (10)$$

Решение системы из девяти уравнений (1)-(5), (9) и (10) с девятью неизвестными

концентрациями даст концентрации всех ионов, т.е. ионный состав раствора.

Преобразовав уравнения (8) и (10) с учетом констант равновесия, можно записать уравнения баланса масс и баланса зарядов в виде

$$[PO_4^{3-}]^2 - (L + C_k[PO_4^{3-}])\left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{d3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{d2}K_{d3}} + \right.$$

$$\left. + \frac{[H^+]^3}{K_{d1}K_{d2}K_{d3}} + \frac{L[H^+]^4}{K_{N1}K_{N2}K_{d2}^2K_{d3}^2}\right\}^{-1} = 0; \quad (11)$$

$$[PO_4^{3-}]^2\left(\frac{L[H^+]^4}{K_{N1}K_{N2}K_{d2}^2K_{d3}^2} - \frac{2[H^+]}{K_{d3}} - \frac{[H^+]^2}{K_{d2}K_{d3}} - 3\right) +$$

$$+ [PO_4^{3-}]\left(\frac{2L[H^+]^2}{K_{N1}K_{d2}K_{d3}} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right) + 3L = 0. \quad (12)$$

Систему уравнений (11)-(12) решали графически. Корни системы получили как координаты точки пересечения зависимости концентрации ионов PO_4^{3-} от концентрации H^+, вычисленных по уравнению (11) и (12).

Концентрационные константы диссоциации ортофосфорной кислоты рассчитывали, исходя из значений термодинамических констант диссоциации ортофосфорной кислоты при 298,15 К $K_{a1} = 7{,}35 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6{,}25 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4{,}30 \cdot 10^{-13}$ [5, с.137], а коэффициенты активности ионов – по уравнению, предложенному в работе [6], где экспериментально показано, что в фосфорнокислых растворах зависимость γ_{H^+} от ионной силы μ в интервале от 0 до 2,0 моль/кг хорошо описывается уравнением, близким к уравнению Дэвиса [1, с.164]:

$$\lg_{\gamma_{H^+}} = -\frac{0{,}5065\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}49\sqrt{\mu}} - 0{,}2392\mu. \quad (13)$$

Среднеквадратическое отклонение рассчитанных по этому уравнению значений γ_{H^+} от экспериментально определенных составляло у автора ±0,002.

Так как значение произведения растворимости L не приводится в справочной литературе, его вычисляли через изменение энергии Гиббса в реакции (1) $\Delta_r G^0_{298} = 135{,}17$ кДж/моль, воспользовавшись известным соотношением

$$\ln L = -\frac{\Delta_r G^0_{298}}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8{,}3141$ кДж/моль; T – абсолютная температура, К.

Свободную энергию Гиббса образования фосфата церия (III) – рабдофанита $\Delta_f G^0_{298}(CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O)$ – и энтальпию образования этого соединения $\Delta_f H^0_{298}(CePO_4 \times \times 0{,}5H_2O)$ рассчитали с использованием данных по дегидратации гидратных форм фосфатов [2]:

$$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O \xrightarrow{300\,^\circ C} CePO_4 + 0{,}5H_2O\uparrow.$$

Термодинамические характеристики процесса дегидратации следующие:

$$\Delta_{г(22)} H^0_{298} = 35{,}35 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{г(22)} S^0_{298} = 79{,}71 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta_{г(22)} G^0_{298} = 11{,}59 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда свободная энергия Гиббса и энтальпия образования фосфата церия (III) соответственно

$$\Delta_f G^0_{298}(CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O) =$$

$$= \Delta_f G^0_{298}(CePO_4) + 0{,}5\Delta_f G^0_{298}(H_2O, г) - \Delta_{г(22)} G^0_{298};$$

$$\Delta_f H^0_{298}(CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O) =$$

$$= \Delta_f H^0_{298}(CePO_4) + 0{,}5\Delta_f G^0_{298}(H_2O, г) - \Delta_{г(22)} H^0_{298},$$

где $\Delta_{г(22)} G^0_{298}$ и $\Delta_{г(22)} H^0_{298}$ – значения стандартных энергии Гиббса и энтальпии процесса дегидратации рабдофанита.

В расчетах использовались термодинамические характеристики соединений ионов, представленные в справочниках, например в [5]:

Соединение	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
H_3PO_4	–1136,50	–1281,80
$H_2PO_4^-$	–1124,32	–1289,90
HPO_4^{2-}	–1083,20	–1285,20
PO_4^{3-}	–1012,60	–1271,50
Ce^{3+}	–675,36	–700,82
$[Ce(H_2PO_4)^{2+}]$	–1814,82	–1959,13
$[Ce(H_2PO_4)_2^+]$	–2943,67	–3249,02
$CePO_4$	–1815,86	–1931,78
$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	–1941,75	–2088,04
H_2O	–237,25	–285,83

Значения термодинамических констант нестойкости K_{N1} и K_{N2} комплексов соответственно $[Ce(H_2PO_4)^{2+}]$ и $[Ce(H_2PO_4)_2^+]$, определенные опытным путем, были взяты из работы [6], где комплексообразование церия (III) в 0,01-12 М растворе H_3PO_4 было исследовано спектрофотометрически и где получены следующие значения констант нестойкости фосфатных комплексов церия (III): $K_{N1} = 2{,}222 \cdot 10^{-3}$, $K_{N2} = 1{,}607 \cdot 10^{-1}$.

При исследовании температурной зависимости растворимости фосфата церия (III) все константы равновесия химических реакций растворения $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ рассчитывали по известному уравнению изобары

$$\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta_r H^0_{298}(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}, \qquad (14)$$

где K_{T1} и K_{T2} – константы равновесия химической реакции при температурах соответственно $T_1 = 298$ К и T_2; $\Delta_r H^0_{298}$ – энтальпия химической реакции при температуре 298 К.

Для вычисления $\Delta_r H^0_{298}$ реакций комплексообразования необходимы значения энтальпии образования комплексов $[Ce(H_2PO_4)^{2+}]$ и $[Ce(H_2PO_4)_2^+]$, которые отсутствуют в справочной литературе. Согласно предварительному расчету равновесного ионного состава исследуемого раствора экстракционных ортофосфорных кислот ООО «ПГ Фосфорит» г. Кингисеппа с использованием энергии Гиббса образования всех возможных ионов и твердых фаз при температурах от 25 до 100 °С и в широкой области концентраций ортофосфорной кислоты, 60 % растворимого церия находится в растворе в виде комплекса $[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq}$, а 40 % – в виде комплекса $[Ce(H_2PO_4)_2^+]_{aq}$ [3]. Так как практически весь церий в растворе находится в форме дигидрофосфатных комплексов, реакцию растворения аппроксимировали уравнением

$$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O_{(s)} + 2H_3PO_{4(aq)} =$$

$$= 0{,}6[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq} + 0{,}4[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq} +$$

$$+ 1{,}6H_2PO^-_{4_{aq}} + 0{,}5H_2O. \qquad (15)$$

По значению теплового эффекта данной реакции растворения фосфата церия (III) $\Delta_{r(26)} H^0_{298}$, равному –30,2 кДж/моль, была найдена сумма теплот образования комплексов $[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq}$ и $[Ce(H_2PO_4)_2^+]_{aq}$. Тепловой эффект реакции (15) равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta r_{(26)} H^0_{298} = 0{,}6\Delta_f H^0_{298}([Ce(H_2PO_4)]^{2+}) +$$

$$+ 0{,}4\Delta_f H^0_{298}([Ce(H_2PO_4)_2]^+) +$$

$$+ 1{,}6\Delta_f H^0_{298}(H_2PO_4^-) +$$

$$+ 0{,}5\Delta_f H^0_{298}(H_2O) - \Delta_f H^0_{298}(CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O) -$$

$$- 2\Delta_f H^0_{298}(H_3PO_4),$$

откуда сумма теплот образования комплексов $[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq}$ и $[Ce(H_2PO_4)_2^+]_{aq}$

$$0{,}6\Delta_f H^0_{298}([Ce(H_2PO_4)]^{2+}) + 0{,}4\Delta_f H^0_{298} \times$$

$$\times([Ce(H_2PO_4)_2]^+) = -2475{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

Для расчета энтальпии образования каждого комплекса были проведены вычисления по уравнениям

$$Ce^{3+} + 1{,}4H_2PO_4^- =$$

$$= 0{,}6[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{aq} + 0{,}4[Ce(H_2PO_4)_2]^{+}_{aq};$$

$$\Delta_{r(28)}H^0_{298} = 0{,}6\Delta_f H^0_{298}[Ce(H_2PO_4)]^{2+} +$$

$$+ 0{,}4\Delta_f H^0_{298}[Ce(H_2PO_4)_2]^{+} - \Delta_f H^0_{298}Ce^{3+} -$$

$$-1{,}4\Delta_f H^0_{298}(H_2PO^-_4) = 31{,}593 \text{ кДж/моль.}$$

В качестве допущения предположили, что тепловой эффект реакции образования каждого комплекса в отдельности по уравнениям

$$0{,}6Ce^{3+} + 0{,}6H_2PO^-_4 = 0{,}6[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{(aq)};$$

$$0{,}6\Delta_{r(28)}H^0_{298};$$

$$0{,}4Ce^{3+} + 0{,}8H_2PO^-_4 = 0{,}4[Ce(H_2PO_4)_2]^{+}_{(aq)};$$

$$0{,}4\,\Delta_{r(28)}H^0_{298}$$

равен половинному значению теплового эффекта реакции образования комплексов $[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{aq}$ и $[Ce(H_2PO_4)]^{+}_{aq}$.

Стандартные энтальпии химических реакций (1), (2), (4) и (5) при 298 К следующие, кДж/моль:

Реакция	1	2	3	4	5	6
$\Delta_r H^0_{298}$	–27,19	–8,10	4,7	13,62	–26,33	–13,16

Расчетные исходные концентрационные константы K_{d1}, K_{d2}, K_{d3}, K_{N1}, K_{N2}, Lc при температурах 298,15-373,15 К, рассчитанные по (14), приведены в табл.1.

Результаты термодинамического расчета концентрации ионов H^+, PO^{3-}_4, Ce^{3+}, $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, $Ce(H_2PO_4)^{+}_2$ и растворимости S по формуле (9) при концентрации H_3PO_4, равной 5,78 моль/кг, представлены в табл.2.

Таблица 1

Расчетные константы равновесий при температурах 298,15-373,15 К

Константа	Температура, К						
	298,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
K_{d1}	$1{,}096 \cdot 10^{-2}$	$9{,}370 \cdot 10^{-2}$	$8{,}510 \cdot 10^{-2}$	$7{,}773 \cdot 10^{-3}$	$7{,}138 \cdot 10^{-3}$	$6{,}587 \cdot 10^{-3}$	$6{,}105 \cdot 10^{-3}$
K_{d2}	$2{,}027 \cdot 10^{-7}$	$2{,}219 \cdot 10^{-7}$	$2{,}347 \cdot 10^{-7}$	$2{,}473 \cdot 10^{-7}$	$2{,}599 \cdot 10^{-7}$	$2{,}723 \cdot 10^{-7}$	$2{,}845 \cdot 10^{-7}$
K_{d3}	$2{,}659 \cdot 10^{-12}$	$3{,}459 \cdot 10^{-12}$	$4{,}067 \cdot 10^{-12}$	$4{,}726 \cdot 10^{-12}$	$5{,}465 \cdot 10^{-12}$	$6{,}256 \cdot 10^{-12}$	$7{,}109 \cdot 10^{-12}$
K_{N1}	$13{,}808 \cdot 10^{-3}$	$8{,}302 \cdot 10^{-3}$	$6{,}071 \cdot 10^{-3}$	$4{,}524 \cdot 10^{-3}$	$3{,}450 \cdot 10^{-3}$	$2{,}641 \cdot 10^{-3}$	$2{,}063 \cdot 10^{-3}$
K_{N2}	$5{,}209 \cdot 10^{-1}$	$4{,}039 \cdot 10^{-1}$	$3{,}454 \cdot 10^{-1}$	$2{,}982 \cdot 10^{-1}$	$2{,}596 \cdot 10^{-1}$	$2{,}278 \cdot 10^{-1}$	$2{,}014 \cdot 10^{-1}$
L_c	$5{,}673 \cdot 10^{-22}$	$3{,}354 \cdot 10^{-22}$	$2{,}428 \cdot 10^{-22}$	$1{,}792 \cdot 10^{-22}$	$1{,}246 \cdot 10^{-22}$	$1{,}028 \cdot 10^{-22}$	$7{,}963 \cdot 10^{-23}$

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета при температурах 298,15-363,15 К

Температура, К	Концентрации ионов, моль/кг					
	H^+	PO^{3-}_4	Ce^{3+}	$Ce(H_2PO_4)^{2+}$	$Ce(H_2PO_4)^{+}_2$	S
298,15	$2{,}403 \cdot 10^{-1}$	$2{,}351 \cdot 10^{-18}$	$2{,}413 \cdot 10^{-4}$	$4{,}404 \cdot 10^{-3}$	$2{,}130 \cdot 10^{-3}$	$6{,}755 \cdot 10^{-3}$
313,15	$2{,}244 \cdot 10^{-1}$	$3{,}529 \cdot 10^{-18}$	$0{,}951 \cdot 10^{-4}$	$2{,}652 \cdot 10^{-3}$	$1{,}521 \cdot 10^{-3}$	$4{,}268 \cdot 10^{-3}$
323,15	$2{,}149 \cdot 10^{-1}$	$4{,}550 \cdot 10^{-18}$	$5{,}331 \cdot 10^{-5}$	$1{,}935 \cdot 10^{-3}$	$1{,}233 \cdot 10^{-3}$	$3{,}221 \cdot 10^{-3}$
333,15	$2{,}061 \cdot 10^{-1}$	$5{,}793 \cdot 10^{-18}$	$3{,}093 \cdot 10^{-5}$	$1{,}436 \cdot 10^{-3}$	$1{,}012 \cdot 10^{-3}$	$2{,}479 \cdot 10^{-3}$
343,15	$1{,}980 \cdot 10^{-1}$	$7{,}283 \cdot 10^{-18}$	$1{,}848 \cdot 10^{-5}$	$1{,}084 \cdot 10^{-3}$	$0{,}839 \cdot 10^{-3}$	$1{,}942 \cdot 10^{-3}$
353,15	$1{,}906 \cdot 10^{-1}$	$9{,}047 \cdot 10^{-18}$	$1{,}136 \cdot 10^{-5}$	$0{,}830 \cdot 10^{-3}$	$0{,}703 \cdot 10^{-3}$	$1{,}545 \cdot 10^{-3}$
363,15	$1{,}839 \cdot 10^{-1}$	$1{,}111 \cdot 10^{-17}$	$0{,}961 \cdot 10^{-5}$	$0{,}645 \cdot 10^{-3}$	$0{,}595 \cdot 10^{-3}$	$1{,}250 \cdot 10^{-3}$

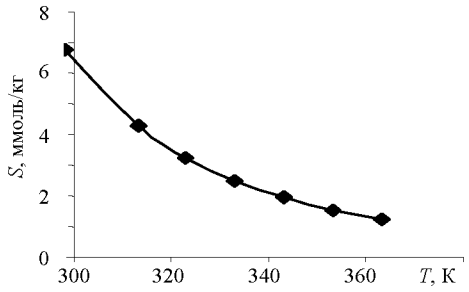


Рис.1. Зависимость растворимости фосфата церия (III) от температуры

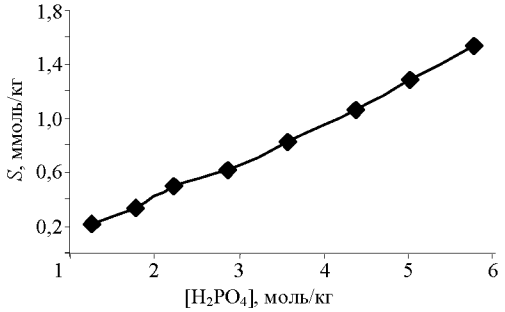


Рис.2. Зависимость растворимости S фосфата церия (III) от концентрации ортофосфорной кислоты [H_3PO_4] при температуре 353,15 К

Зависимость растворимости фосфата церия (III) от температуры при указанной концентрации H_3PO_4 (рис.1) показывает, что растворимость фосфата церия (III) растет с уменьшением температуры.

Для расчета растворимости фосфата церия (III) при различных концентрациях кислоты были взяты следующие молярные концентрации H_3PO_4: 4,5; 4,0; 3,6; 3,0; 2,5; 2,0; 1,6; 1,2 моль/л (соответствующие им моляльные концентрации приведены в табл.3). Коэффициенты активностей одно-, двух- и трехзарядных ионов определены по уравнению (13) [6].

Результаты термодинамического расчета зависимости растворимости фосфата церия (III) от концентрации ортофосфорной кислоты при температуре 353,15 К приведены в табл.4 и на рис.2.

Таким образом, на основании термодинамического расчета можно заключить, что растворимость фосфата церия (III) растет с ростом концентрации ортофосфорной кислоты.

По термодинамическим расчетам оценен ионный состав раствора: при концентрации H_3PO_4 5,78 моль/кг и $T = 298{,}15$ К 62 % церия (III) находится в растворе в виде гидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, а 36 % церия – в виде дигидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)_2^{+}$. С увеличением температуры и уменьшением концентрации фосфорной кислоты количество иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ уменьшается до 54-55 %, а количество $Ce(H_2PO_4)_2^{+}$ растет от 36 до 44 %.

Таблица 3

Исходные расчетные данные при температуре 353,15 К

Концентрация H_3PO_4, моль/кг	Константы					
	K_{d1}	K_{d2}	K_{d3}	K_{N1}	K_{N2}	L_c
5,78	$6{,}587 \cdot 10^{-3}$	$2{,}723 \cdot 10^{-7}$	$6{,}256 \cdot 10^{-12}$	$2{,}641 \cdot 10^{-3}$	$2{,}278 \cdot 10^{-1}$	$10{,}276 \cdot 10^{-22}$
5,03	$6{,}606 \cdot 10^{-3}$	$2{,}685 \cdot 10^{-7}$	$6{,}107 \cdot 10^{-12}$	$2{,}578 \cdot 10^{-3}$	$2{,}247 \cdot 10^{-1}$	$9{,}495 \cdot 10^{-23}$
4,38	$6{,}625 \cdot 10^{-3}$	$2{,}638 \cdot 10^{-7}$	$5{,}925 \cdot 10^{-12}$	$2{,}501 \cdot 10^{-3}$	$2{,}208 \cdot 10^{-1}$	$8{,}606 \cdot 10^{-23}$
3,59	$6{,}641 \cdot 10^{-3}$	$2{,}569 \cdot 10^{-7}$	$5{,}664 \cdot 10^{-12}$	$2{,}391 \cdot 10^{-3}$	$2{,}150 \cdot 10^{-1}$	$7{,}441 \cdot 10^{-23}$
2,88	$6{,}646 \cdot 10^{-3}$	$2{,}506 \cdot 10^{-7}$	$5{,}431 \cdot 10^{-12}$	$2{,}293 \cdot 10^{-3}$	$2{,}097 \cdot 10^{-1}$	$6{,}503 \cdot 10^{-23}$
2,24	$6{,}651 \cdot 10^{-3}$	$2{,}432 \cdot 10^{-7}$	$5{,}169 \cdot 10^{-12}$	$2{,}182 \cdot 10^{-3}$	$2{,}035 \cdot 10^{-1}$	$5{,}552 \cdot 10^{-23}$
1,77	$6{,}656 \cdot 10^{-3}$	$2{,}351 \cdot 10^{-7}$	$4{,}889 \cdot 10^{-12}$	$2{,}064 \cdot 10^{-3}$	$1{,}967 \cdot 10^{-1}$	$4{,}655 \cdot 10^{-23}$
1,26	$6{,}662 \cdot 10^{-3}$	$2{,}238 \cdot 10^{-7}$	$4{,}517 \cdot 10^{-12}$	$1{,}907 \cdot 10^{-3}$	$1{,}873 \cdot 10^{-1}$	$3{,}628 \cdot 10^{-23}$

Таблица 4

Расчет зависимости растворимости фосфата церия (III) от концентрации ортофосфорной кислоты

$[H_3PO_4]$, моль/кг	Концентрации ионов, моль/кг					
	H^+	PO_4^{3-}	Ce^{3+}	$Ce(H_2PO_4)^{2+}$	$Ce(H_2PO_4)_2^+$	S
5,78	$1{,}906 \cdot 10^{-1}$	$9{,}048 \cdot 10^{-18}$	$11{,}358 \cdot 10^{-6}$	$8{,}302 \cdot 10^{-4}$	$7{,}034 \cdot 10^{-4}$	$1{,}545 \cdot 10^{-3}$
5,03	$1{,}779 \cdot 10^{-1}$	$9{,}321 \cdot 10^{-18}$	$10{,}186 \cdot 10^{-6}$	$7{,}110 \cdot 10^{-4}$	$5{,}694 \cdot 10^{-4}$	$1{,}291 \cdot 10^{-3}$
4,38	$1{,}661 \cdot 10^{-1}$	$9{,}510 \cdot 10^{-18}$	$9{,}049 \cdot 10^{-6}$	$6{,}069 \cdot 10^{-4}$	$4{,}612 \cdot 10^{-4}$	$1{,}077 \cdot 10^{-3}$
3,59	$1{,}503 \cdot 10^{-1}$	$9{,}766 \cdot 10^{-18}$	$7{,}619 \cdot 10^{-6}$	$4{,}832 \cdot 10^{-4}$	$3{,}409 \cdot 10^{-4}$	$0{,}832 \cdot 10^{-3}$
2,88	$1{,}345 \cdot 10^{-1}$	$1{,}020 \cdot 10^{-18}$	$6{,}378 \cdot 10^{-6}$	$3{,}769 \cdot 10^{-4}$	$2{,}436 \cdot 10^{-4}$	$0{,}629 \cdot 10^{-3}$
2,24	$1{,}906 \cdot 10^{-1}$	$1{,}069 \cdot 10^{-18}$	$5{,}192 \cdot 10^{-6}$	$2{,}832 \cdot 10^{-4}$	$1{,}657 \cdot 10^{-4}$	$0{,}501 \cdot 10^{-3}$
1,77	$1{,}183 \cdot 10^{-1}$	$1{,}103 \cdot 10^{-17}$	$4{,}221 \cdot 10^{-6}$	$2{,}154 \cdot 10^{-4}$	$1{,}154 \cdot 10^{-4}$	$0{,}335 \cdot 10^{-3}$
1,26	$0{,}876 \cdot 10^{-1}$	$1{,}158 \cdot 10^{-17}$	$3{,}131 \cdot 10^{-6}$	$1{,}445 \cdot 10^{-4}$	$0{,}679 \cdot 10^{-4}$	$0{,}216 \cdot 10^{-3}$

По расчетным данным построена зависимость растворимости фосфата церия (III) от pH раствора, где показатель растворимости pS находится в линейной зависимости от pH раствора, описываемой уравнением

$$pS = -\lg[S] = 2pH + 1{,}4. \qquad (16)$$

Так как растворимость пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода $S \approx [H^+]^2$, то одной из определяющих стадий кристаллизации является отщепление двух протонов от дигидрофосфатного комплекса, и процесс кристаллизации происходит по реакции

$$0{,}6[Ce(H_2PO_4)^{2+}]_{aq} + 0{,}4[Ce(H_2PO_4)_2^+]_{aq} + 0{,}5H_2O = CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O_S + 0{,}4H_2PO_{4_{aq}}^- + 2H_{aq}^+, \qquad (17)$$

для которой $\Delta_{r(33)}G_{298}^0 = -13{,}476$ кДж/моль. Константа равновесия

$$K_{равн} = \frac{[H^+]^2[H_2PO_4^-]^{0,4}}{(0{,}6S)^{0,6}(0{,}4S)^{0,4}}.$$

Такая зависимость выполняется при условии, что практически весь церий (примерно 98 %) в растворе находится в форме гидро- и дигидрофосфатных комплексов. Для зависимости растворимости от квадрата концентрации ионов водорода была рассчитана константа равновесия по термодинамическим данным:

$$K_{равн} = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} = 5{,}44.$$

Тогда растворимость

$$S = \frac{[H^+]^2[H_2PO_4^-]^{0,4}}{0{,}6^{0,6}0{,}4^{0,4}K_{равн}} = \frac{[H^+]^2[H_2PO_4^-]^{0,4}}{0{,}5101K_{равн}},$$

т.е. растворимость пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода $S \approx [H^+]^2$. Значение свободного члена в уравнении, равное 1,43, вычисленное, исходя из расчетных значений S и концентрации ионов H^+ практически совпало с указанным в уравнении (16).

Выводы

1. Термодинамический расчет растворимости и равновесных ионных форм фосфата церия (III) позволил оценить ионный состав раствора, согласно которому при концентрации $[H_3PO_4] = 5{,}78$ моль/кг и $T = 298{,}15$ К в растворе находится 62 % церия (III) в виде гидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, а 36 % церия в виде дигидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)_2^+$. С увеличением температуры и уменьшением концентрации фосфорной кислоты количество иона

$Ce(H_2PO_4)^{2+}$ уменьшается до 54-55 %, а количество $Ce(H_2PO_4)_2^+$ растет от 36 до 44 %.

2. Описан реакциями (15) и (17) соответственно процесс кристаллизации и растворения $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

3. Определена зависимость растворимости от температуры и концентрации фосфорно-кислых растворов: растворимость фосфата церия (III) растет с ростом концентрации ортофосфорной кислоты и с понижением температуры.

4. Рассчитанный показатель растворимости p*S* находится в линейной зависимости от величины pH раствора и описывается уравнением (16).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 230 с.

2. *Волков А.И.* Синтез и термическое разложение гидратов ортофосфатов редкоземельных элементов гексагональной структуры / А.И.Волков, О.Н.Комшилова // Химия и химическая технология. 1981. № 6. С.33-38.

3. *Дибров И.А.* Растворимость фосфата церия(III) в фосфорной кислоте / И.А.Дибров, И.В.Мелихов, Д.Э.Чиркст // ЖФХ. 1991. Т.65. № 8. С.2180-2183.

4. *Дибров И.А.* Кристаллизация фосфатов и фторидов лантанидов из экстракционной ортофосфорной кислоты / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина // ЖПХ. 1999. Т.72. № 2. С.179-184.

5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

6. *Лебедев И.А.* Термодинамические константы устойчивости фосфатных комплексов / И.А.Лебедев, Ю.М.Куляко // ЖНХ. 1978. Т.23. № 12. С.3215-3227.

7. *Лебедев В.Н.* Сырьевые источники редкоземельных металлов России и проблемы их вовлечения в переработку / В.Н.Лебедев, Э.П.Локшин, В.А.Маслобоев // Цветные металлы. 1997. № 8. С.46-51.

8. *Победоносцев В.А.* Анализ редкоземельного сырья Кольского полуострова и продукты его переработки. Апатиты: Изд-во АН СССР, 1987. С.52-59.

9. *Чиркст Д.Э.* Формы кристаллизации лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты / Д.Э.Чиркст, И.В.Мелихов, О.В.Черемисина // ЖПХ. 1991. Т.8. № 12. С.2576-2581.