УДК 66.061.3:669.85/86

Г.С.РОЩИН
Металлургический факультет,
группа МЦ-03, ассистент профессора

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ НИТРАТА ЦЕРИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Изучена экстракция нитрата церия из водных растворов раствором олеиновой кислоты в *о*-ксилоле. Выявлены зависимости коэффициента распределения нитрата церия от водородного показателя и от объема органической фазы с сохранением постоянного отношения между концентрациями олеиновой кислоты и церия. Определено сольватное число при экстракции нитрата церия олеиновой кислотой. Установлен механизм реакции. Вычислены константа равновесия и энергия Гиббса экстракции.

The article contains dependences of distribution coefficient of cerium nitrate as a function of pH and of the volume of organic phase with preservation of a constant ratio of concentrations of oleic acid and cerium. The solvated number of extraction of cerium nitrate by oleic acid is determined, the mechanism of reaction is established, the equilibrium constant and Gibbs's energy of reaction are counted up.

С целью оптимизации гидрометаллургического передела бедного редкоземельного сырья (РЗМ) изучена экстракция нитрата церия 0,5 М раствором олеиновой кислоты в *о*-ксилоле. Основные закономерности процесса экстракции были изучены на модельных растворах, имитирующих по содержанию РЗМ реальные растворы выщелачивания бедных руд. Процесс экстракции проводили согласно схеме (рис.1). Продолжительность контакта фаз 30 мин. Требуемое значение pH определяется при помощи pH-метра и поддерживается постоянным в ходе процесса экстракции. Концентрацию церия в водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3 с индикатором арсеназо III в ацетатном буферном растворе с pH = 3 при длине волны 670 нм.

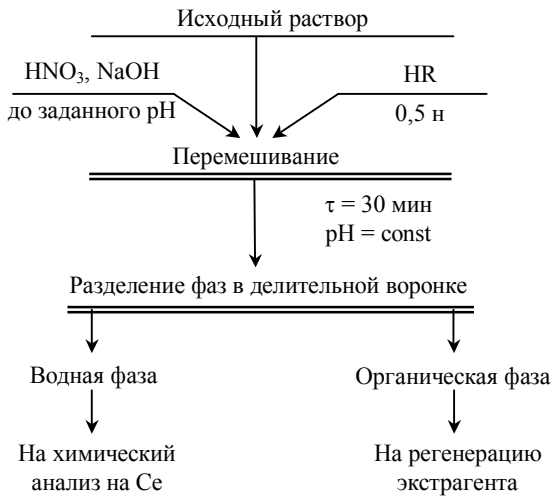


Рис.1. Схема опытов экстракции церия

Содержание элемента в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом отношения масс фаз:

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

где C_{org} – равновесная концентрация элемента в органической фазе, моль/л; C_{aq} – концентрация РЗМ в равновесной водной фазе, моль/л; C_0 – исходное содержание церия или иттрия в водной фазе, моль/л; m_{aq}/m_{org} – соотношение объемов водной и органической фаз соответственно.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле

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

Жидкостную экстракцию церия раствором олеиновой кислоты в *о*-ксилоле исследовали в интервале pH = 3 – 5,5. Увеличение pH > 6,0 нецелесообразно из-за выпадения осадка гидроксида металла. Получены следующие результаты зависимости коэффициента распределения церия (III) D(Ce) от равновесного pH:

pH	C_0, моль/кг	C_{aq}, моль/кг	C_{org}, моль/кг	D(Ce)
3	0,014	0,0098	0,042	4,24
3,5	0,014	0,0097	0,043	4,48
4	0,014	0,0088	0,052	6,00
4,4	0,014	0,0065	0,075	11,66
4,5	0,014	0,0048	0,092	19,39
4,8	0,014	0,0017	0,123	73,76
5,5	0,014	0,0006	0,134	208,51

Зависимость коэффициента распределения церия от концентрации олеиновой кислоты в органической фазе изучали при постоянном значении pH = 5,0 ± 0,1. Концентрацию кислоты изменяли путем разбавления органической фазы *о*-ксилолом. Результаты опыта следующие:

pH	C_{Hol}, моль/кг	C_0, моль/кг	C_{aq}, моль/кг	C_{org}, моль/кг	D(Ce)
5,0	0,10	0,014	0,0047	0,022	4,60
5,0	0,20	0,014	0,0031	0,049	15,69
5,0	0,30	0,014	0,0027	0,080	29,10
5,0	0,40	0,014	0,0018	0,114	63,21
5,0	0,50	0,014	0,0014	0,146	103,28

Процесс экстракции можно представить в виде равновесия:

$$Ce^{3+}_{(aq)} + zH_2O + (3-z)\,R^-_{(org)} \leftrightarrow Ce(OH)_zR_{3-z(org)} + zH^+_{(ag)},$$

для которого $K_p = \dfrac{Da^z_{H^+}(1 + a_{H^+}/K_d)^{3-z}}{\gamma_\pm\{C_{extr} - (3-z)C_{org}\}^{3-z}}$.

Логарифмированием формулы находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + z\text{pH} - (3-z)\lg(1 + a_{H^+}/K_d) + (3-z)\lg\{C_{extr} - (3-z)C_{org}\} + \lg\gamma_\pm.$$

Для уточнения механизма процесса экстракции (нахождения z) и определения K_p и ΔG после обработки экспериментальных g данных были получены зависимости $\lg D = \varphi(\text{pH})$ для различных z и $\lg D = \varphi(C_{Hol})$.

По данным зависимости коэффициента распределения церия (III) D(Ce) от равновесного pH (рис.2) построена зависимость $\lg D$ от аргумента:

$$\varphi(\text{pH}) = z\text{pH} - (3-z)\lg(1 + a_{H^+}/K_d) + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}].$$

Для $z = 1$, зависимость $\lg D$ линейна:

$$\lg D = 0{,}44\varphi(\text{pH}) + 0{,}470.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что при экстракции олеиновой кислотой сольватное число церия равно 2. Экстрагируется комплекс $Ce(OH)R_2$.

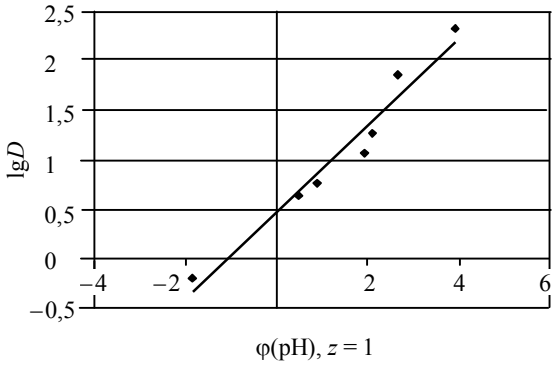


Рис.2. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от pH

Для процесса экстрагирования Ce олеиновой кислотой $\lg K = 0{,}47$; $K = 2{,}95$ и $\Delta G^0_{298} = -2{,}68$ кДж/моль.

Зависимость логарифма коэффициента распределения церия от логарифма концентрации олеиновой кислоты, за вычетом связанной в сольватах, определяется по формуле $\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}]$. Линейная зависимость $\lg D = \varphi(C_{Hol})$ получена при $z = 1$, что соответствует сольватному числу церия 2 и описывается уравнением $\lg D = 2{,}35\lg[C_{extr} - 2C_{org}] + 3{,}56$ (рис.3).

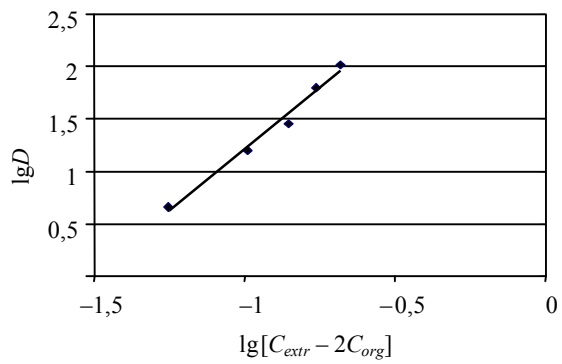


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения церия от концентрации свободной олеиновой кислоты в логарифмических координатах для сольватного числа 2

Угловой коэффициент уравнения приближенно равен сольватному числу, lg$K$ = 0,47, как и по зависимости коэффициента распределения от pH. Двумя независимыми методами получены совпадающие между собой значения термодинамических характеристик экстракции церия олеиновой кислотой: $K = 2{,}95 \pm 0{,}01$ и $\Delta G^0_{298} = -2{,}68 \pm \pm 0{,}01$ кДж/моль.

Таким образом, экстракция Ce олеиновой кислотой осуществляется по реакции:

$$Ce(OH)^{2+}_{(aq)} + R^-_{(org)} \leftrightarrow Ce(OH)R_{2(org)}.$$

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