УДК 546.65

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Для разработки новых способов извлечения и разделения редкоземельных металлов, эффективных при гидрометаллургических переделах бедного сырья, например эвдиалитовых концентратов, были экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения редкоземельных металлов из водных растворов органическими экстрагентами. На основе опытных данных выявлен механизм экстракции, проведен расчет термодинамических констант.

The purpose of this research is to work out a new method of rare-earth metal extraction and separation, which will be effective in hydrometallurgical processes i.e. eudialithe concentrate processing. The goal of this investigation is experimental determination of the distribution and separation coefficients in solvent extraction of rare-earth metals from aqueous solutions by organic extracting agents as well as calculation of the extraction mechanism and thermodynamic constants basing on the experimental data.

Ранее была изучена экстракция церия и иттрия растворами трибутилфосфата (ТБФ) и сульфата триалкилбензиламмония (ТАБАС) в о-ксилоле. На данном этапе исследовали экстракцию церия и иттрия 0,5 М растворами нафтеновой и олеиновой кислот в о-ксилоле. Нафтеновая кислота получена перегонкой технического асидола-1 Бакинского нефтеперерабатывающего завода в интервале температур 165-190 °С при остаточном давлении 5-7 мм рт. ст. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 226 г/моль, концентрация 4,4 моль/л. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Средняя константа диссоциации $pK_d = 5{,}1$. Концентрации церия и иттрия в водной фазе и в исходном растворе определялась фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3 с индикатором арсеназо III в ацетатном буферном растворе с pH = 3 при длине волны 670 нм. Содержание иттрия в органической фазе фиксировали по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз.

Реакцию экстракции можно записать в виде

$$Me^{3+}(aq) + zH_2O + (3 - z)R^-(org) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Me(OH)_zR_{3-z}(org) + zH^+(aq).$$

Константа равновесия

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

где C_{org} – концентрация редкоземельного металла в органической фазе; C_{aq} – концентрация экстрагентов в равновесной водной фазе; $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности нитрата лантаноида в равновесной водной фазе; D – коэффициент распределения; $[R^-]$ – концентрация анионов кислоты,

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

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

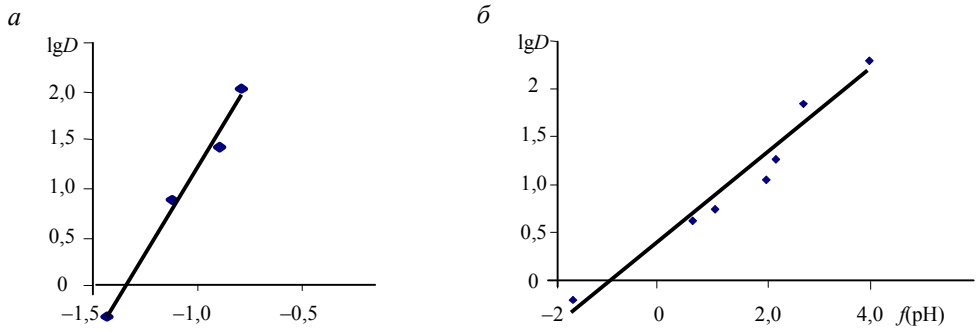


Рис.1. Зависимость логарифма коэффициента распределения иттрия (*а*) и церия (*б*) от функции pH по формуле (5)

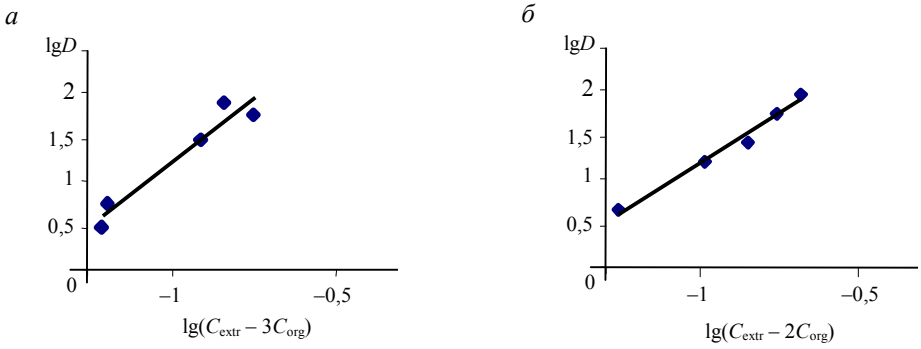


Рис.2. Зависимость коэффициента распределения иттрия (*а*) и церия (*б*) от концентрации соответственно свободной олеиновой и нафтеновой кислот в логарифмических координатах при постоянных pH = 5,0 ± 0,1 и молярном отношении $[HR_{общ}]$: Y = 4

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

C_{extr} – общая концентрация экстрагента в органической фазе.

Совместным решением уравнений (2) и (3) находим равновесную концентрацию свободного аниона кислоты

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

После подстановки в формулу (1) получим

$$K = \frac{Da_{H^+}^{z}\left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{\pm}\left[C_{extr} - (3-z)C_{org}\right]^{3-z}}. \qquad (4)$$

Логарифмированием формулы (4) находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

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

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

По данным экстракции церия и иттрия нафтеновой и олеиновой кислотами были построены зависимости lg*D* от аргументов $\lg(C_{extr} - 3C_{org})$ и

$$\varphi(\mathrm{pH}) = \lg(C_{extr} - 3C_{org}) - \lg\left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right). \qquad (5)$$

Эти зависимости (рис.1 и 2) при сольватном числе 2 для церия и 3 для иттрия линейные, они описываются (с фактором достоверности $R^2 > 0{,}95$) следующим образом:

Коэффициенты распределения, константы и энергии Гиббса экстракции церия и иттрия

Экстрагент	Церий			Иттрий		
	D	K	ΔG^0_{298}, кДж	D	K	ΔG^0_{298}, кДж
Нафтеновая кислота, pH = 5,1	83,2	623 ± 60	–16,0 ± 0,2	70	$(1{,}48 \pm 0{,}03) \cdot 10^5$	–29,51 ± 0,06
Олеиновая кислота, pH = 5,0	103	$1{,}22 \cdot 10^{10}$	–57,6 ± 0,2	30	$6{,}25 \cdot 10^4$	–27,37
ТБФ, 2,5-3 моль/кг $Mg(NO_3)_2$, pH = 3	26,4 ± 0,4	10,9 ± 0,1	–5,92 ± 0,03	7,3	5,2 ± 0,2	–4,10 ± 0,08
ТАБАС, 2 моль/кг $MgSO_4$, pH = 2÷4	35 ± 4	35 ± 4	–8,9 ± 0,3	10 ± 2	20 ± 2	–7,5 ± 0,2

• для экстракции иттрия нафтеновой кислотой

$$\lg D = 2{,}95\varphi(\mathrm{pH}) + 5{,}00$$

и

$$\lg D = 2{,}74\lg(C_{\mathrm{extr}} - 3C_{\mathrm{org}}) + 3{,}97;$$

• для экстракции иттрия олеиновой кислотой

$$\lg D = 3{,}42\varphi(\mathrm{pH}) + 4{,}64;$$

• для экстракции церия олеиновой кислотой

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

и

$$\lg D = 2{,}35\lg(C_{\mathrm{extr}} - 2C_{\mathrm{org}}) + 3{,}56.$$

По свободным членам уравнений можно вычислить термодинамические константы равновесий (см. таблицу). Коэффициент активности принят равным таковому для раствора хлорида лантана при ионной силе 0,70 ± 0,05.

Двумя независимыми методами, по зависимостям lg$D$ от pH и от концентрации экстрагента, получены хорошо согласующиеся значения констант экстракции и сольватного числа (2 для церия и 3 для иттрия). Причина различия в большей степени гидролиза церия. Церий образует в водном растворе устойчивый гидроксокомплекс с энергией Гиббса образования из ионов по реакции $Ce^{3+} + OH^- \Leftrightarrow Ce(OH)^{2+}$

$$\Delta_f G^0_{298} = -25{,}9 \text{ кДж/моль}.$$

Из таблицы следует, что экстрагенты по эффективности можно расположить в ряд: карбоновые кислоты >> ТАБАС > ТБФ. При этом экстракция карбоновыми кислотами протекает без высаливателя, что дает дополнительный экономический эффект и снижает загрязнение окружающей среды. Стоимость карбоновых кислот в сотни раз ниже, чем стоимость ТБФ и ТАБАС. Разделение цериевых и иттриевых земель с коэффициентом 3,5-4 можно реэкстракцией из смеси олеиновой кислоты и ТАБАС при pH = 3÷4 после коллективной экстракции редкоземельных металлов при pH = 5÷6.