УДК 546.65

Д.Э.ЧИРКСТ, Т.Е.ЛИТВИНОВА, О.В.ЧЕРЕМИСИНА, М.В.ИВАНОВ

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Изучена экстракция церия (3+) трибутилфосфатом. По зависимостям коэффициента распределения от концентрации высаливателя и экстрагента вычислены константы экстракции. По их значениям соли церия располагаются в ряд хлорид< сульфат < нитрат, отвечающий понижению «жесткости» анионов по Пирсону.

Solvent extraction of cerium (III) by tributylphosphate is studied. On base of dependence of distribution coefficient from grain concentration and extractive solvent concentration extraction constants was calculated. From number of values of this constant follow, that cerium salts can be arrange in follow row: chloride < sulfate < nitrate with corresponding to decreasing of Pirson's inflexibility of anions.

Целью исследования является разработка теоретических основ ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий гидрометаллургического передела редкометаллического сырья. На данном этапе исследований определены термодинамические характеристики экстракции солей редкоземельных металлов (РЗМ) и условий эффективного извлечения и разделения РЗМ в гидрометаллургическом переделе руд.

Экстракцию изучали при исходной концентрации солей церия (3+) в водной фазе 0,01 моль/кг. Зависимость коэффициента распределения D от концентрации высаливателя (соли магния) изучали с использованием чистого трибутилфосфата (ТБФ). Зависимость D от концентрации ТБФ в ксилоле получали при концентрации соли магния 2 моль/кг. Значение pH водной фазы в опытах не изменялось (pH = 3). Анализ на содержание церия в водной фазе был выполнен фотометрическим методом с индикатором арсеназо III в ацетатном буфере с pH = 3 при длине волны 670 нм. Содержание церия в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз:

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

где C_{org} – равновесная концентрация церия в органической фазе, моль/кг; C_{aq} – концентрация церия в равновесной водной фазе, моль/кг; C_0 – исходное содержание церия в водной фазе, моль/кг; m_{aq}/m_{org} – соотношение масс водной и органической фаз.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле $D = C_{org}/C_{aq}$ (рис.1 и 2).

Уравнение экстракции нитрата и хлорида церия приведем на примере нитрата:

$$Ce^{3+}(aq) + 3NO_3^-(aq) + n\text{TBF}(org) \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow Ce(NO_3)_3 \cdot n\text{TBF}(org).$$

Закон действующих масс имеет вид

$$K = \frac{\left[Ce(NO_3)_3 n\text{TBF}\right]}{\left[Ce^{3+}\right]\left[NO_3^-\right]^3 \gamma_{Ce^{3+}} \gamma_{NO_3^-}^3 \left[\text{TBF}\right]^n},$$

где в квадратных скобках представлены концентрации компонентов; γ_i – коэффициенты активности ионов.

Введем в формулу среднеионный коэффициент активности нитрата церия $\gamma_\pm = \sqrt[4]{\gamma_{Ce^{3+}} \gamma_{NO_3^-}}$ и коэффициент распределения. Тогда

$$K = \frac{D}{\left[NO_3^-\right]^3 \gamma_\pm^4 \left[\text{TBF}\right]^n}.$$

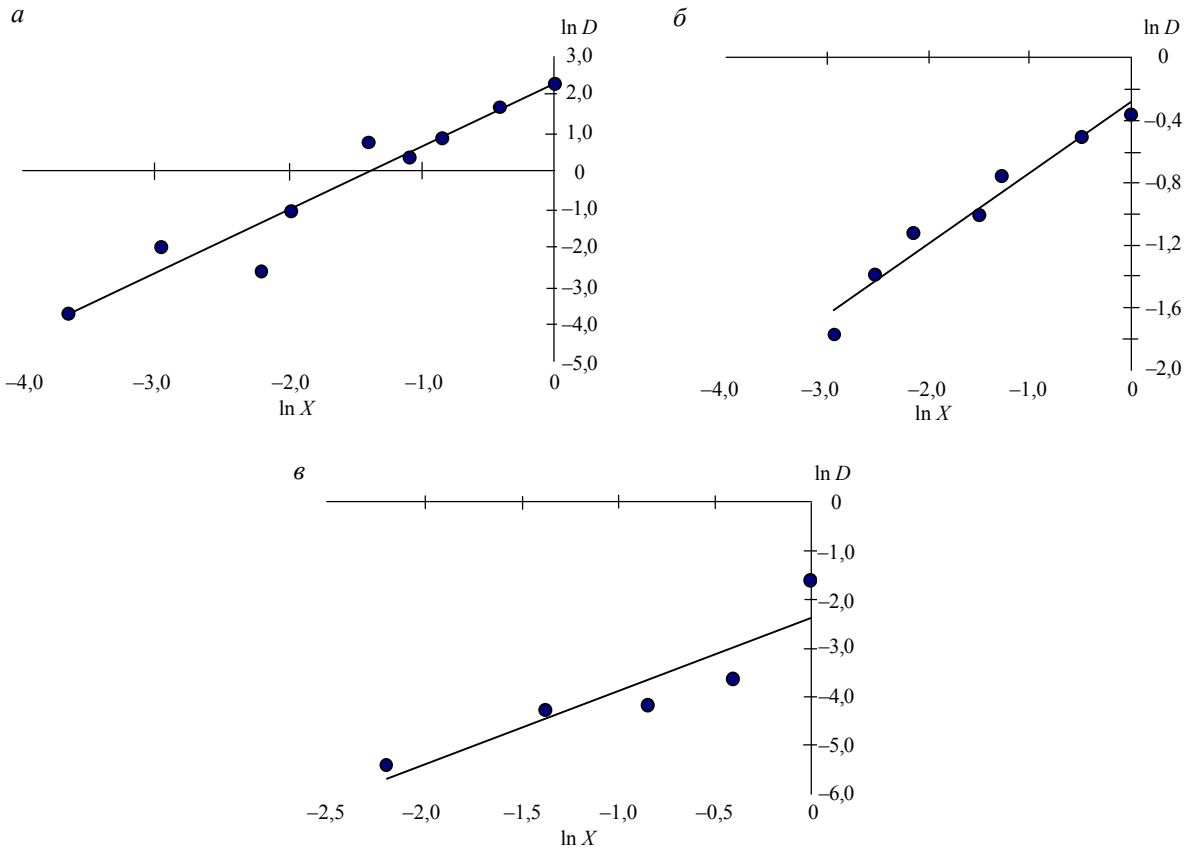


Рис.1. Зависимость логарифма коэффициента распределения нитрата церия (*а*), хлорида (*б*) и сульфата церия (*в*) от логарифма молярной доли трибутилфосфата в о-ксилоле

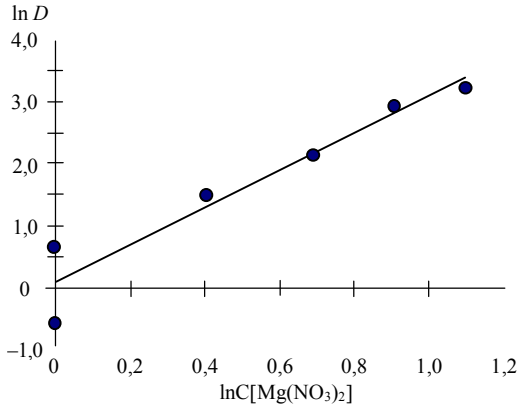


Рис.2. Зависимость логарифма коэффициента распределения нитрата церия от логарифма моляльной концентрации нитрата магния

После логарифмирования получим

$$\ln D = \ln K + 3\ln\left[NO_3^-\right] + 4\ln\gamma_{\pm} + n\ln\left[TBF\right].$$

Отсюда следует, что зависимость логарифма коэффициента распределения церия от логарифма концентрации ТБФ должна быть при постоянной ионной силе раствора линейной с угловым коэффициентом, равным сольватному числу в экстрагируемом комплексе. Зависимости, приведенные на рис.1, *а* и *в*, с факторами достоверности соответственно 0,94 и 0,96 аппроксимируются линейными уравнениями

$$\ln D = 1{,}64 \ln[\mathrm{TBF}] + 2{,}25;$$

$$\ln D = 0{,}5 \ln[\mathrm{TBF}] - 0{,}27.$$

Таким образом, сольватные числа n для нитрата и хлорида церия равны 1,64 и 0,5 соответственно. По величине свободного члена уравнения a можно определить константу экстракции

$$\ln K = a - 3 \ln[\mathrm{NO_3^-}] - 4 \ln \gamma_{\pm}.$$

Значение среднеионного коэффициента активности приняли равным таковому для хлорида лантана; при ионной силе 6 моль/кг $\gamma_{\pm} = 0{,}342$. Полученные значения констант и энергий Гиббса экстракции следующие:

Параметр	K	ΔG°_{298}
Нитрат:		
по рис.1, *а*	10,8	–5900
по рис.2	14,6	–6640
среднее	12,7±1,9	–6,27 ± 0,37
Хлорид (рис.1, *б*)	0,87	350
Сульфат (рис.1, *в*)	4,3	–3600

Для нитрата церия значение константы экстракции было подтверждено данными рис.2, на котором линейная зависимость ln$D$ от логарифма концентрации нитрата магния описывается линейным уравнением с достоверностью аппроксимации 0,92. Так как концентрация нитрат-ионов вдвое выше, то вычитая из значения свободного члена ln2, получим:

$$\ln D = 2{,}98 \ln[\mathrm{NO_3^-}] - 0{,}60.$$

Значение углового коэффициента в уравнении в пределах погрешности равно количеству анионов, входящих в состав сольвата. По величине свободного члена можно вычислить значение константы экстракции. Так как при изучении зависимости использовали чистый ТБФ без разбавителя, активность ТБФ в уравнении закона действующих масс равна единице по определению стандартного состояния. Тогда

$$\ln D = \ln K + 4 \ln \gamma_{\pm} + 3 \ln[\mathrm{NO_3^-}].$$

Так как концентрация высаливателя менялась от 1 до 3 моль/кг, среднеионный коэффициент активности изменялся от 0,266 до 0,584. Таким образом, логарифм среднеионного коэффициента активности в среднем составил –0,82. Итак, двумя независимыми методами получены согласующиеся между собой значения K.

По условию электронейтральности уравнение экстракции сульфата церия имеет вид

$$2\mathrm{Ce^{3+}}(aq) + 3\,\mathrm{SO_4^{2-}}(aq) + n\mathrm{TBF}(org) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \mathrm{Ce_2(SO_4)_3} \cdot n\mathrm{TBF}(org),$$

а закон действующих масс

$$K^2 = \frac{[\mathrm{Ce}]_{org}}{2[\mathrm{Ce^{3+}}]^2[\mathrm{SO_4^{2-}}]^3 \gamma_{\pm}^5 [\mathrm{TBF}]^n} =$$

$$= \frac{D}{2[\mathrm{Ce^{3+}}][\mathrm{SO_4^{2-}}]^3 \gamma_{\pm}^5 [\mathrm{TBF}]^n}.$$

Линейная зависимость на рис.1, *в* отвечает уравнению $\ln D = 1{,}5 \ln[\mathrm{TBF}] - 2{,}40$. Отсюда следует, что сольватное число для $\mathrm{Ce_2(SO_4)_3}$ равно 1,5. Вычислим константу:

$$\ln K = 0{,}5\big(-2{,}40 - \ln[\mathrm{Ce^{3+}}] - 3 \ln[\mathrm{SO_4^{2-}}] -$$

$$- \ln 2 - 5 \ln \gamma_{\pm}\big) = 1{,}45.$$

Можно заключить, что в ряду хлорид < сульфат < нитрат закономерно растут сольватное число и константа экстракции, и соответственно понижается энергия Гиббса. Причина – в понижении плотности заряда на анионах, приводящей к росту поляризации фосфорильной группы по схеме

$$\mathrm{An^{Z-}} \rightarrow \mathrm{Ce^{3+}} \leftarrow \mathrm{O{=}P(OC_4H_9)_3}.$$

Работа выполнена при поддержке российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE).