

УДК 541.124.127 : 66.081

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦЕРИЯ (III) ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2015 г. **О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова**

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 14.03.14 г., доработана 21.09.14 г., подписана в печать 27.09.14 г.

Изучен механизм экстракции церия трибутилфосфатом (ТБФ) из фосфатных растворов с использованием модельных и производственных растворов, содержащих, %: 26–28 P₂O₅, 1,2–2,8 SO₃, 0,3–0,8 CaO, 0,1–0,4 Al₂O₃, 0,3–0,4 Fe₂O₃, 0,09–0,1 PЗМ(NO₃)₃. Модельный раствор фосфорной кислоты по содержанию P₂O₅, Ce(NO₃)₃ и значению pH (0,6) соответствовал производственному раствору экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Получены зависимости показателей экстракции от концентрации ТБФ в о-ксилоле и концентрации нитрат-ионов, вносимых нитратами магния и кальция, используемыми в качестве высаливателя. Определен состав экстрагируемого органического комплекса церия Ce(H₂PO₄)(NO₃)₂·ТБФ_{орг}. Рассчитаны константа экстракционного равновесия и энергия Гиббса процесса экстракции. По результатам эксперимента сделан вывод о нецелесообразности использования ТБФ для извлечения Се из фосфорнокислых систем без внесения значительного количества высаливателя.

Ключевые слова: редкоземельные металлы (РЗМ), церий, экстракция, фосфорнокислые системы, трибутилфосфат, высаливатель, сольватное число, Раман-спектры, термодинамическое исследование экстракции, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК).

Для цитирования: Черемисина О.В., Сергеев В.В., Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е. Термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33.

Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E.

Thermodynamic investigation of extraction of cerium(III) by tributyl phosphate from phosphoric acid solutions

A mechanism of extraction of cerium by tributyl phosphate (TBP) from phosphate solutions using model and production solutions containing, %: 26–28 P₂O₅, 1,2–2,8 SO₃, 0,3–0,8 CaO, 0,1–0,4 Al₂O₃, 0,3–0,4 Fe₂O₃, and 0,09–0,1 REM(NO₃)₃. A model solution of phosphoric acid corresponded to the industrial solution of extraction phosphoric acid (EPA) by the content of P₂O₅ and Ce(NO₃)₃ and value of pH (0,6). Dependences of extraction parameters on the TBP concentration in o-xylene and concentration of nitrate ions introduced by magnesium and calcium nitrates, which are used as a salting-out agent, are found. The composition of the extracted organic complex of cerium Ce(H₂PO₄)(NO₃)₂·TBP_{org} is determined. A constant of extraction equilibrium and the Gibbs energy of extraction are calculated. It is concluded by the results of the experiment that it is unreasonable to use TBP to extract Ce from phosphoric acid systems without introducing a considerable amount of the salting-out agent.

Keywords: rare-earth metals (REM), cerium, extraction, phosphoric acid systems, tributyl phosphate, salting-out agent, solvate number, Raman spectra, thermodynamic investigation into extraction, extraction phosphoric acid (EPA).

Citation: Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E. Termodinamicheskoe issledovanie ekstraksii tseriya (III) tributilfosfatom iz rastvorov fosfornoi kisloty. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 25–33.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33.

Черемисина О.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры общей и физической химии НМСУ «Горный» (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Сергеев В.В. — аспирант этой кафедры. E-mail: sergeev.spmi@yandex.ru.

Чиркст Д.Э. — докт. хим. наук, профессор, заведующий этой кафедрой. E-mail: chirkst47@mail.ru.

Литвинова Т.Е. — канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: viritsa@mail.ru.

Введение

Перспективными и устойчивыми источниками сырья редкоземельных металлов (РЗМ) как цериевой, так и иттриевой групп являются апатитовые концентраты, из которых РЗМ могут быть получены попутно по технологиям переработки руды на удобрения.

Апатитовый концентрат в России перерабатывается в удобрения двумя методами. Для меньшей ($\leq 15\%$) части его объема используется азотно-кислотный метод (предприятия Великого Новгорода, Кирово-Чепецка, Дорогобужа и Россоси) [1]. При вскрытии апатита азотной кислотой до 90 % РЗМ переходят в азотно-фосфорнокислый раствор, не требуя дополнительных расходов на их растворение. Технология извлечения РЗМ при азотно-кислотном вскрытии апатита прошла успешные пилотные испытания в ОАО «Акрон» (г. В. Новгород).

Однако большая часть апатитового концентрата перерабатывается по серно-кислотному способу с получением экстракционных фосфорных кислот (ЭФК): оборотной (ОЭФК) и производственной (ПЭФК), содержащих не более 0,1 % РЗМ. Основная масса РЗМ переходит в состав отхода производства — фосфогипса. Процесс извлечения редких земель из фосфогипса отработан в полупромышленном масштабе, но он достаточно трудоемкий и требует значительных затрат на организацию практически дополнительного производства.

Извлечение РЗМ из производственных растворов ЭФК, получаемых в результате переработки апатита серно-кислотным способом, не проводится ввиду отсутствия технологии попутного выделения. Тем не менее ЭФК являются практически готовым сырьем, не требующим предварительной обработки (измельчения, растворения, обогащения), что обуславливает его потенциальную экономическую привлекательность.

Для извлечения РЗМ из кислых растворов предложены различные методы, но все они в основном сводятся к экстракционным, сорбционным или осадительным [2–4]. Для получения концентратов РЗМ, в том числе и для выделения индивидуальных лантаноидов, широко применяют экстракционные способы.

В качестве экстрагентов обычно используют фосфорорганические соединения или карбоновые кислоты [5]. Из фосфорорганических экстрагентов в промышленности РЗМ наибольшее применение

нашли трибутилфосфат (ТБФ) и ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [6]. Экстракция редкоземельных металлов с помощью ТБФ изучена в нитратных, хлоридных, роданидных системах. Имеются данные об экстракции РЗМ из нитратно-фосфатных растворов [7, 8]. Известно, что сульфаты РЗМ плохо экстрагируются нейтральными фосфорорганическими соединениями, в том числе ТБФ [9].

В работе [7] с целью исследования механизма экстракции РЗМ из нитратно-фосфатных растворов использовали модельные и производственные растворы, содержащие, г/л: 91–266 HNO_3 , 147–201 H_3PO_4 , 5,0–6,2 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (где Ln — сумма РЗМ), 402–549 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В качестве экстрагента применяли ТБФ марки «чистый» без предварительного насыщения его азотной кислотой и без разбавителей, высаливателем служил нитрат аммония. По результатам эксперимента авторы [7] сделали вывод об извлечении значительных количеств РЗМ в органическую фазу с увеличением концентрации высаливателя.

Кроме высаливателя существенное влияние на экстракцию РЗМ оказывает кислотность раствора: при уменьшении значения pH от 1,4 до 0,8 (данные значения pH устанавливали путем нейтрализации азотнокислого раствора аммиачной водой) процент извлечения возрастает с 33 до 88 % для суммы РЗМ цериевой группы. Кроме того, отмечено, что фосфат-ион заметно экстрагируется ТБФ (14–18 %), но анализ органической фазы показал отсутствие стехиометрических соотношений между фосфором и лантаном и наличие нитратных комплексов РЗМ с ТБФ.

С другой стороны, ТБФ как экстрагент используют в процессе эксплуатации технологической системы очистки ЭФК. С 1995 г. в ОАО «Воскресенский НИУиФ» работает опытно-промышленная установка по производству очищенной фосфорной кислоты, получаемой из ЭФК после применения ТБФ для очистки фосфорнокислых растворов [10]. Для производства очищенной фосфорной кислоты используются пульсационные колонны мощностью свыше 15 тыс. т P_2O_5 в год.

В процессе эксплуатации технологической системы очистки ЭФК в экстрагенте накапливаются органические примеси — такие, как дибутилфосфорная кислота, оксиэтилированные алкилфенолы, бутиловый спирт, амины, олеиновая, абиетиновая, стеариновая и нафтеновая кислоты, содержащиеся в апатитовом концентрате. Отмечено присутствие в ТБФ и неорганических примесей: фосфорной кис-

лоты, фосфогипса, фосфатов натрия и железа [11]. Однако отсутствуют данные о наличии РЗМ в органической фазе ТБФ после его применения в фосфорнокислых растворах, что может быть обусловлено и крайне низким содержанием РЗМ (0,0035–0,013 г/л) в производственных растворах ЭФК, полученных осаждением полугидрата сульфата кальция.

Цель настоящей работы — термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты и оценка эффективности использования ТБФ для экстракции РЗМ (на примере церия) из многокомпонентных фосфорнокислых растворов, получаемых в результате серно-кислотной переработки апатита.

Объект и методы исследований

Закономерности процесса экстракции РЗМ посредством ТБФ из фосфорнокислых растворов были изучены с использованием модельных растворов фосфорной кислоты, составы которых по содержанию P_2O_5 и церия соответствовали составу производственных растворов ЭФК, получаемых при переработке апатита по серно-кислотному способу осаждением дигидрата сульфата кальция в условиях ООО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково). Состав растворов ЭФК приведен в табл. 1.

Модельный раствор фосфорной кислоты по содержанию P_2O_5 и значению pH соответствовал производственному раствору ПЭФК и содержал от 4,49 до 8,49 ммоль/л церия (III). Контакт фаз и их разделение осуществляли в лабораторных экстракторах ES-8110 с фторопластовой мешалкой. Скорость перемешивания составляла 2000 об/мин и задавалась при помощи автоматического блока управления перемешивающего устройства. Интенсивное перемешивание обеспечивало высокую скорость массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу их раздела.

Необходимая продолжительность контакта фаз

для достижения равновесия устанавливалась экспериментально и составляла 30 мин. Длительность расслаивания фаз не превышала 20 мин. Анализ на содержание церия (III) в водной фазе выполняли фотометрическим методом с индикатором арсеназо (III) в ацетатном буферном растворе при pH = 3 и длине волны 670 нм [12] и рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра РЕАН. Применяемые в аналитических работах реактивы соответствовали маркам ХЧ и ЧДА. Так как в термодинамических расчетах используется молярная концентрационная шкала, концентрации церия и высаливающих агентов рассчитаны в моль вещества на килограмм растворителя.

Содержание церия (III) в органической фазе определяли следующим образом:

$$C_{\text{орг}} = (C_0 - C_{\text{вод}}) m_{\text{вод}} / m_{\text{орг}}, \quad (1)$$

где C_0 , $C_{\text{вод}}$ — соответственно исходная и равновесная концентрации церия (III) в водной фазе, моль/кг $_{H_2O}$; $C_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе, ммоль/кг $_{\text{орг}}$; $m_{\text{вод}}/m_{\text{орг}}$ — отношение масс воды и органической фазы.

Экспериментальное значение коэффициента распределения церия (III) рассчитывали по формуле

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{вод}}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Для выяснения механизма экстракции РЗМ ТБФ и расчета констант экстракционных равновесий в работе использован физико-химический метод сдвига равновесия, основанный на получении зависимости коэффициентов распределения церия (III) между водной и органической фазами от концентрации ТБФ в керосине [5]. Зависимости изучали при постоянной ионной силе $I = 7,12$ моль/кг в присутствии высаливателя $Mg(NO_3)_2$ концентрацией

Таблица 1
Состав, мас.%, растворов ЭФК, использованных в работе

| Кислота | Ln | P_2O_5 | SO_3 | F | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | SiO_2 |
|---------|-----------|----------|---------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| ПЭФК | 0,07–0,1 | 26–28 | 1,2–1,8 | 1,4–1,5 | 0,1–0,4 | 0,3–0,8 | 0,3–0,4 | 0,8–1,1 |
| ОЭФК | 0,07–0,08 | 20–22 | 1,3–1,5 | 0,8–1,1 | 0,1–0,2 | 0,3–0,8 | 0,1–0,2 | 0,7–1,4 |

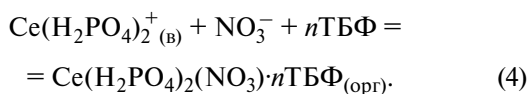
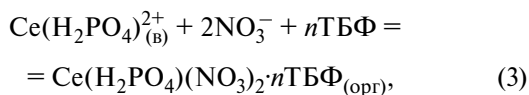
Примечание. Температура растворов ЭФК на выходе из аппарата составляла 60–65 °С для ОЭФК и 73–75 °С для ПЭФК.
Ln — сумма РЗМ, в основном цериевой подгруппы.

Таблица 2
Значения коэффициента распределения в зависимости от логарифма молярной доли ТБФ ($\ln x_{\text{ТБФ}}$)

| $m_{\text{вод}}/m_{\text{орг}}$ | Концентрация, ммоль/кг | | | D | $\ln x_{\text{ТБФ}}$ | $\ln D$ |
|---------------------------------|------------------------|------------------|------------------|-------|----------------------|---------|
| | C_0 | $C_{\text{вод}}$ | $C_{\text{орг}}$ | | | |
| 2,21 | 5,597 | 3,004 | 5,731 | 1,908 | 0,000 | 0,646 |
| 2,25 | 4,494 | 2,485 | 4,524 | 1,820 | -0,511 | 0,599 |
| 2,30 | 4,494 | 3,226 | 2,912 | 0,903 | -0,916 | -0,102 |
| 2,36 | 4,494 | 3,884 | 1,443 | 0,371 | -1,833 | -0,990 |
| 2,41 | 4,494 | 4,289 | 0,494 | 0,115 | -2,996 | -2,160 |

2,3 моль/кг. Полученные в результате эксперимента значения коэффициента распределения D в зависимости от логарифма молярной доли ТБФ в разбавителе приведены в табл. 2. Концентрация ТБФ выражена в молярных долях, так как стандартное состояние экстрагента — чистая жидкость с молярной долей $x = 1$.

Экстракционное равновесие выразили следующими уравнениями с учетом существования церия (3+) в фосфорнокислых растворах в виде дигидрофосфатных комплексов первой и второй ступеней координации состава $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ и $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ [8, 13]:



Выражение закона действующих масс для равновесных реакций (3) и (4) примет вид

$$K = \frac{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{ТБФ}]}{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 [\text{ТБФ}]^n}, \quad (5)$$

$$K = \frac{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3) \cdot n\text{ТБФ}]}{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+][\text{NO}_3^-] \cdot \gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{ТБФ}]^n}, \quad (6)$$

где $\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}}$, $\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+}$, $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ — коэффициенты активности соответствующих ионов, связанные со среднеионными коэффициентами активности выражениями

$$\gamma_{\pm,1} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\pm,2} = \sqrt{\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}}. \quad (8)$$

После подстановки значения D в уравнения (5) и (6) с учетом формул (7) и (8) получаются следующие выражения:

$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\pm,1}^3 \cdot [\text{ТБФ}]^n}, \quad (9)$$

$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-] \cdot \gamma_{\pm,2}^2 \cdot [\text{ТБФ}]^n}, \quad (10)$$

логарифмическая форма которых имеет вид

$$\ln D = \ln K + 2\ln[\text{NO}_3^-] + 3\ln\gamma_{\pm,1} + n\ln[\text{ТБФ}] \quad (11)$$

или

$$\ln D = \ln K + \ln[\text{NO}_3^-] + 2\ln\gamma_{\pm,2} + n\ln[\text{ТБФ}]. \quad (12)$$

При постоянной ионной силе зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма молярной доли ТБФ должна быть линейна, причем значение углового коэффициента определяет сольватное число в экстрагируемом комплексе.

На рис. 1 приведена полученная зависимость коэффициента распределения церия (III) от логарифма молярной доли ТБФ, аппроксимируемая следующим уравнением с фактором достоверности $R^2 = 0,98$:

$$\ln D = 0,99\ln x_{\text{ТБФ}} + 0,84. \quad (13)$$

Таким образом, полученное сольватное число для фосфатного комплекса церия составило в пределах удовлетворительной погрешности $n = 1$, что подтверждает возможность существования экстракционных равновесий (3) или (4).

Для определения количества нитрат-ионов, входящих в состав экстрагируемого комплекса, и рас-

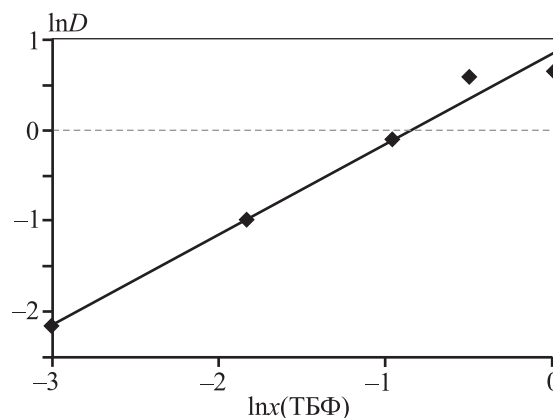


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма молярной доли ТБФ

Таблица 3

Зависимость коэффициента распределения (D) и степени извлечения церия (α) в органическую фазу от концентрации высаливателя $Mg(NO_3)_2$

| $C_{Mg(NO_3)_2}$, МОЛЬ/КГ | $m_{\text{вод}}/m_{\text{ТБФ}}$ | Концентрация, ммоль/кг | | | D | $\ln D$ | I , МОЛЬ/КГ | γ_{\pm} | α | $\ln a_{NO_3^-}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------|------------------|-----|---------|---------------|----------------|----------|------------------|
| | | C_0 | $C_{\text{вод}}$ | $C_{\text{орг}}$ | | | | | | |
| 1,23 | 1,87 | 6,94 | 5,49 | 2,70 | 0,5 | -0,71 | 3,7 | 0,33 | 20,8 | -0,21 |
| 1,56 | 1,96 | 6,52 | 4,48 | 4,00 | 0,9 | -0,11 | 4,7 | 0,34 | 31,3 | 0,06 |
| 1,83 | 2,04 | 6,19 | 3,97 | 4,53 | 1,1 | 0,13 | 5,5 | 0,34 | 35,8 | 0,22 |
| 2,30 | 2,21 | 5,59 | 3,00 | 5,73 | 1,9 | 0,64 | 6,9 | 0,35 | 46,3 | 0,48 |
| 2,51 | 2,21 | 3,18 | 1,59 | 3,51 | 2,2 | 0,79 | 7,5 | 0,37 | 50,1 | 0,62 |
| 2,72 | 2,39 | 4,08 | 2,19 | 4,51 | 2,1 | 0,72 | 8,2 | 0,37 | 46,3 | 0,70 |
| 2,96 | 2,52 | 3,83 | 1,85 | 4,99 | 2,7 | 0,99 | 8,9 | 0,38 | 51,7 | 0,81 |
| 4,00 | 2,82 | 2,48 | 0,84 | 4,65 | 5,6 | 1,71 | 12,0 | 0,4 | 66,3 | 1,16 |
| 4,81 | 3,35 | 2,09 | 0,61 | 4,98 | 8,1 | 2,11 | 14,4 | 0,34 | 71,0 | 1,19 |
| 5,33 | 3,78 | 1,85 | 0,55 | 4,94 | 9,0 | 2,20 | 16,0 | 0,29 | 70,5 | 1,13 |

чета константы экстракционного равновесия была изучена зависимость $\ln D$ от концентрации высаливателя $Mg(NO_3)_2$. Опыты проводили с использованием ТБФ без разбавителя. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

При определении среднеионных коэффициентов активности электролитов ввиду их слабой зависимости от индивидуальной природы аниона и основной зависимости от зарядов ионов и ионной силы раствора вид аппроксимирующего уравнения устанавливали исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных. Значение среднеионного коэффициента активности принимали равным таковому для $Ca(NO_3)_2$ при ионной силе $I = 3,69 \div 15,99$ моль/кг [14].

Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов описывается линейным уравнением с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,96$ (рис. 2):

$$\ln D = 1,92 \ln a_{NO_3^-} - 0,34. \quad (14)$$

Значение углового коэффициента в уравнении (14), определяемое количеством нитрат-ионов, входящих в состав экстрагируемого комплекса, в пределах погрешности равно 2. Таким образом, экстракционное равновесие соответствует реакции (3).

По величине свободного члена аппроксимации (13) вычислили константу экстракционного равновесия из уравнения (11):

$$\ln K = 0,84 - 2 \ln [NO_3^-] - 3 \ln \gamma_{\pm}. \quad (15)$$

Концентрация нитрат-ионов в опыте составляла 4,6 моль/кг, значение среднеионного коэффициента активности принимали равным таковому для $Ca(NO_3)_2$ при ионной силе $I = 7,12$ моль/кг: $\gamma_{\pm} = 0,346$ [14]. Отсюда значение логарифма константы экстракционного равновесия составило $\ln K = 0,97$.

Значение логарифма константы экстракционного равновесия, вычисленное из аппроксимации (14):

$$\ln K = -0,34 - \ln \gamma_{\pm}, \quad (16)$$

составило $\ln K = 0,74$.

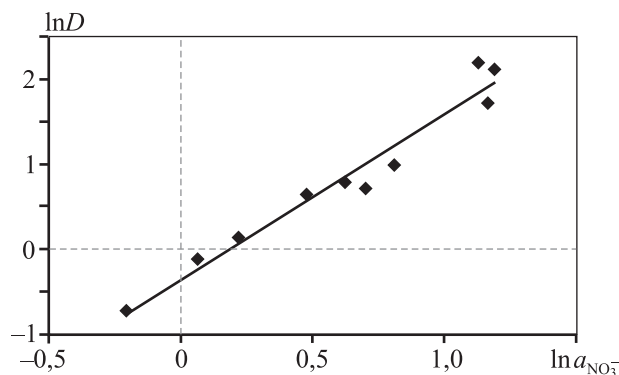


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов в присутствии $Mg(NO_3)_2$

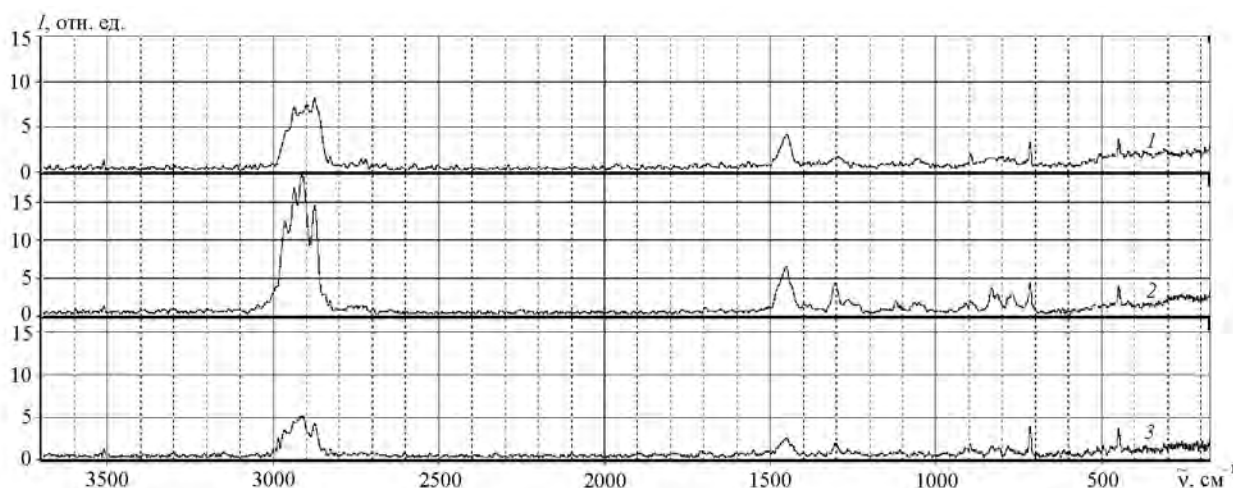


Рис. 3. Раман-спектры ТБФ до (1) и после (2, 3) проведения экстракции
2 — экстракция в 0,5М Н₃Р₄; 3 — в 2М Н₃Р₄

Таким образом, среднее рассчитанное значение логарифма константы экстракционного равновесия реакции (3) равно $0,86 \pm 0,11$.

В результате использования различных вариантов метода сдвига равновесия, основанного на зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента и концентрации высаливателя и дающего надежные результаты при образовании в системе одного химического соединения [5], получены удовлетворительно согласующиеся между собой величины термодинамических характеристик процесса экстракции: константа экстракционного равновесия $K = 2,36 \pm 0,31$ и значение энергии Гиббса процесса экстракции $\Delta_r G^0 = -2,12 \pm 0,27$ кДж/моль.

Полученное значение константы экстракционного равновесия из фосфорнокислых растворов характеризует небольшое смещение равновесия реакции (3) в сторону экстракции церия. Поэтому использование высаливающих агентов является необходимым условием для извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов ЭФК.

Для подтверждения состава экстрагируемого комплекса исследованы Раман-спектры органической фазы до и после проведения экстракции, представленные на рис. 3.

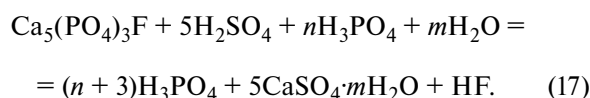
В спектрах ТБФ марки ХЧ и экстрактов наблюдается спектральная полоса с волновым числом $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$, характерная для фосфорильной группы Р=О. Однако увеличение интенсивности спектральной полосы и ее расщепление с появлением полосы в области $\nu = 1100 \div 1010 \text{ см}^{-1}$ в спектрах экстракта характеризуют поляризацию связи Р=О вследствие

образования донорно-акцепторной связи с катионом РЗМ [9, 15].

Наличие в спектрах комбинационного рассеяния экстрактов характеристической линии со значением волнового числа 840 см^{-1} отражает присутствие в составе сольватов группы NO_3^- [15].

Для подтверждения стехиометрического состава сольватного комплекса проведен анализ экстрактов на содержание фосфора рентгенофлуоресцентным методом с использованием методик расчета содержания компонента: Лукса-Туса и стандарт-фона. Содержание фосфора в составе экстрагента с экстрагируемым соединением превышает исходное содержание фосфора в ТБФ на величину, пропорциональную содержанию церия, что соответствует стехиометрическому молярному отношению $\text{Ce}_3^+ : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 1 : 1$.

Технологический процесс получения экстракционной фосфорной кислоты заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой, сопровождающемся кристаллизацией сульфата кальция и отделением последнего на вакуум-фильтрах. Вскрытие проводят смесью серной и фосфорной кислот по следующей реакции:



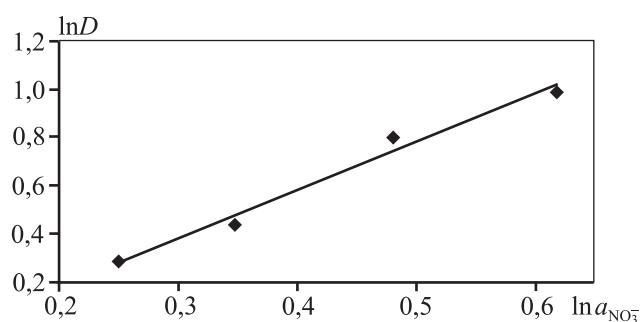
В составе неупаренной ЭФК, получаемой осаждением дигидрата сульфата кальция, содержания не превышают, мас. %: P_2O_5 — 30, CaO — 0,8, MgO — 0,04, сумма РЗМ — 0,1.

Концентрация содержащихся в производствен-

Таблица 4

Зависимость коэффициента распределения от концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

| $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, МОЛЬ/КГ | $m_{\text{вод}}/m_{\text{ТБФ}}$ | Концентрация, ммоль/кг | | | D | Степень извлечения в органическую фазу α , % | γ_{\pm} | $\ln a_{\text{NO}_3^-}$ |
|---|---------------------------------|------------------------|------------------|------------------|------|---|----------------|-------------------------|
| | | C_0 | $C_{\text{вод}}$ | $C_{\text{орг}}$ | | | | |
| 1,98 | 2 | 3,96 | 2,283 | 3,354 | 1,55 | 42,4 | 0,36 | 0,35 |
| 1,83 | 2 | 3,9 | 2,385 | 3,03 | 1,34 | 38,8 | 0,35 | 0,25 |
| 2,32 | 2 | 3,96 | 1,93 | 4,061 | 2,22 | 51,3 | 0,35 | 0,48 |
| 2,59 | 2 | 3,96 | 1,734 | 4,453 | 2,71 | 56,2 | 0,36 | 0,62 |


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

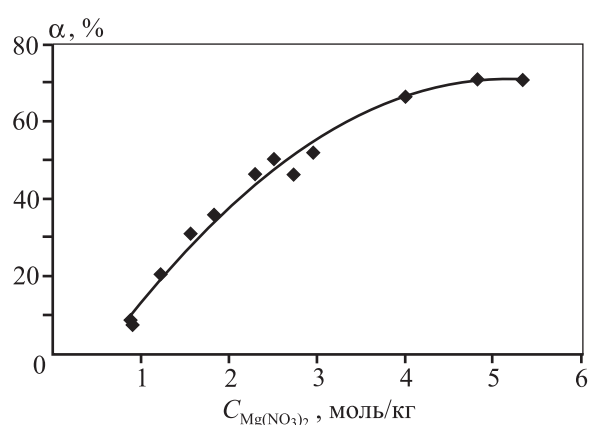
ном растворе солей кальция и магния недостаточна для обеспечения высаливающего эффекта. Поэтому в фосфорнокислые растворы для извлечения РЗМ необходимо либо вводить в качестве высаливающего агента (соли) нитраты магния или кальция, либо использовать упаренную ЭФК.

Использование $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, по сравнению с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, менее эффективно в силу низкой растворимости различных солей кальция (CaHPO_4 , CaSO_4), образующихся в результате введения нитрата кальция в фосфорнокислые растворы.

При добавлении раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией более 3,0 моль/кг наблюдали выпадение осадков малорастворимых солей кальция из фосфорнокислых растворов. Экстракцию проводили из модельных растворов фосфорной кислоты концентрацией 3,8 моль/л, соответствующей концентрации ПЭФК, с исходным содержанием церия 3,96 ммоль/кг и молярной долей ТБФ, равной 1.

Результаты проведенных экспериментальных исследований приведены в табл. 4.

Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов, приведенная на рис. 4, аппроксимируется следующим уравнением


Рис. 5. Зависимость степени извлечения церия (III) от концентрации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

$$\ln D = 1,99 \ln a_{\text{NO}_3^-} - 0,22 \quad (R^2 = 0,98), \quad (18)$$

удовлетворительно совпадающим с выражением (14), что подтверждает рассчитанные значения термодинамических констант.

Величина $\ln K$, полученная из (18), составила $0,86 \pm 0,10$.

Более высокую (вплоть до 70 %) степень извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов в органическую фазу возможно получить при использовании в качестве высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 5).

Так как в технологической системе очистки растворов ЭФК из апатитового концентрата уже применяется ТБФ, непрерывно циркулирующий в системе, имеет смысл использовать экстрагент для извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов, получаемых осаждением дигидрата сульфата кальция.

Выводы

1. Изучен процесс экстракции церия (III) «чистым» ТБФ и раствором ТБФ в *o*-ксилоле из модель-

ных фосфорнокислых растворов в присутствии высаливателя $Mg(NO_3)_2$ или $Ca(NO_3)_2$. Из экспериментальных зависимостей коэффициентов распределения церия (III) между водной и органической фазами от концентрации ТБФ в о-ксилоле при постоянной ионной силе, равной 7,12 моль/кг, создаваемой присутствием высаливателя, определено сольватное число в экстрагируемом комплексе, равное единице.

2. Согласно полученной зависимости логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов получено значение углового коэффициента, определяющее количество нитрат-ионов, равное 2, что указывает на существование катиона церия в органической фазе в виде комплекса ступени координации состава $Ce(H_2PO_4)(NO_3)_2 \cdot TBФ$. Рассчитанные значения константы экстракционного равновесия ($2,36 \pm 0,31$) и энергии Гиббса процесса экстракции ($-2,12 \pm 0,27$ кДж/моль) характеризуют возможность проведения экстракции из фосфорнокислых растворов, эффективность которой определяется присутствием высаливателя $Mg(NO_3)_2$ или $Ca(NO_3)_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Организация проведения научных исследований».

Литература

1. *Самонов А.Е., Самонов А.А.* Кто освоит редкоземельный «Клондайк» // Химия и Бизнес. 2006. No. 6. С. 57–61.
2. *Белокосков В.И., Смирнова И.П., Лебедев В.Н.* Экстракционное извлечение РЗЭ из редкоземельного апатитового концентрата // Технология и изучение соединений редких элементов. Апатиты: Кольский научный центр АН СССР, 1983. С. 143–152.
3. *Пласкин И.Н.* Ионный обмен и экстракция в процессах переработки руд // Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогачительных процессах. М.: Наука, 1965. С. 3–13.
4. *Гольдинов В.Н., Моисеев С.Д., Новоселов Ф.И.* Комплексная азотно-кислотная переработка фосфатного сырья // Хим. пром-сть. 1980. No. 4. С. 225–226.
5. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
6. *Пузиков Е.А.* Экстракция азотной кислоты и уранилнитрата разбавленным трибутилфосфатом в присутствии высаливателей и ее математическое описание // Радиохимия. 2013. Т. 55. No. 4. С. 302–308.

7. *Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Олевинский М.И.* Экстракция редкоземельных металлов трибутилфосфатом из нитратно-фосфатных систем // Журн. прикл. химии. 1968. No. 12. С. 2757–2759.
8. *Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G.* Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 101. P. 41–47.
9. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.В.* Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1987.
10. *Бушуев Н.Н.* Технология глубокой очистки ЭФК — одно из приоритетных направлений малотоннажной химии // Тр. НИУИФ (К 85-летию). М.: НИУИФ, 2004. С. 96–105.
11. *Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В.* и др. Идентификация примесей, накапливающихся в экстрагенте в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. No. 9. С. 1425–1429.
12. *Саввин С.Б.* Арсеназо (III). М.: Атомиздат, 1966.
13. *Чиркст Д.Э., Дибров И.А., Черемисина О.В., Мелихов И.В.* Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. No. 8. С. 2180–2183.
14. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
15. *Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W.* Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: Wiley and Sons, 2003.

References

1. *Samonov A.E., Samonov A.A.* Kto osvoit redkozemel'nyi «Klondaik» [Who will master the rare earth «Klondike»]. *Khimiya i Biznes*. 2006. No. 6. P. 57–61.
2. *Belokoskov V.I., Smirnova I.P., Lebedev V.N.* Ekstraktsionnoe izvlechenie RZE iz redkozemel'nogo apatitovogo kontsentrata [Solvent extraction rare earth elements from apatite concentrate]. In: *Tekhnologiya i izuchenie soedinenii redkikh elementov* [The technology and studying of rare elements]. Apatity: Kol'skii nauchnyi tsentr AN SSSR, 1983. P. 143–152.
3. *Plaskin I.N.* Ionnyi obmen i ekstraktsiya v protsessakh pererabotki rud [Using of ion exchange and solvent extraction in the processing of ore]. In: *Ionoobmennyye i ekstraktsionnye metody v khimiko-obogatitel'nykh protsessakh* [Using of ion-exchange and extraction in chemical and concentrating processes]. Moscow: Nauka, 1965. P. 3–13.
4. *Gol'dinov V.N., Moiseev S.D., Novoselov F.I.* Kompleksnaya azotno-kislotnaya pererabotka fosfatnogo syr'ya [Integra-

- ted processing of phosphate raw materials by nitric acid]. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1980. No. 4. P. 225—226.
5. Vol'dman G.M., Zelikman A.N. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov [Theory of hydrometallurgical processes]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2003.
 6. Puzikov E.A. Ekstraktsiya azotnoi kisloty i uralnitrata razbavlenym tributilfosfatom v prisutstvii vysalivatelei i ee matematicheskoe opisaniye [Solvent extraction of nitric acid and uranyl nitrate by diluted tributylphosphate in the presence of salting-out agents and the mathematical description of these processes]. *Radiokhimiya*. 2013. Vol. 55. No. 4. P. 302—308.
 7. Golub A.M., Mulyarchuk I.F., Olevinskii M.I. Ekstraktsiya redkozemel'nykh metallov tributilfosfatom iz nitratno-fosfatnykh sistem [Solvent extraction of rare earth elements from nitrate-phosphate medium by tributylphosphate]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1968. No. 12. P. 2757—2759.
 8. Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydro-metallurgy*. 2010. Vol. 101. P. 41—47.
 9. Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.V. Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
 10. Bushuev N.N. Tekhnologiya glubokoi ochistki EFK — odno iz prioritnykh napravlenii malotonnazhnoi khimii [The technology of deep purification of WPA — one of the priorities of low-tonnage chemistry]. In: *Proceedings of NIUIF (To 85-th anniversary)*. Moscow: NIUIF, 2004. P. 96—105.
 11. Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V. Identifikatsiya primesei, nakaplivayushchikhsya v ekstragente v protsesse ochistki ekstraktsionnoi fosfornoj kisloty tri-n-butilfosfatom [Identification of impurities in the extractant, which were accumulated in the purification process of phosphoric acid by tri-n-butyl phosphate]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2004. Vol. 77. No. 9. P. 1425—1429.
 12. Savvin S.B. Arsenazo (III). Moscow: Atomizdat, 1966.
 13. Chirkst D.E., Dibrov I.A., Cheremisina O.V., Melikhov I.V. Rastvorimost' fosfata tseriya (III) v fosfornoj kislotte [Solubility of cerium phosphate (III) in phosphoric acid]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1991. Vol. 65. No. 8. P. 2180—2183.
 14. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference physico-chemical quantities]. Eds. A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva. Leningrad: Khimiya, 1983.
 15. Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: Wiley and Sons, 2003.