

УДК 546.65

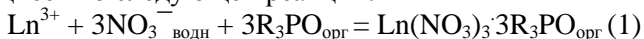
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТНОГО ЧИСЛА И КОНСТАНТ
РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИОННОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Зык Н.В., к.х.н., доцент каф. «Инженерная экология»
Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Республика Беларусь

В качестве экстрагентов применяли нейтральные фосфорорганические экстрагенты, а именно трибутилфосфат (ТБФ), диизооктилметилфосфонат (ДиОМФ), изоамилдибутилфосфиноксид (ФОР), которые представляют собой вязкие жидкости с плотностями менее 1000 г/л, поэтому экстракцию было целесообразно проводить не чистыми экстрагентами, а их растворами в несмешивающейся с водой органической жидкости с низкой вязкостью и плотностью – разбавителе. Наибольшее промышленное применение получили разбавители на основе алифатических углеводородов – керосин и ему подобные, такие, как уайт-спирт, синтин и др. Сольватное число в органической фазе при экстракции лантаноидов из водных растворов азотной кислоты при малых и умеренных (до 15% мас.) концентрациях было определено по методу разбавления органической фазы инертным разбавителем (керосином).

На основании анализа имеющихся литературных и собственных экспериментальных данных установлено, что коэффициенты распределения редкоземельных элементов изменяются пропорционально примерно третьей степени концентрации нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) в неводной фазе. На этом основании было принято, что экстрагируемое соединение имеет состав $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$, где S-массовая доля экстрагента. При высоких концентрациях НФОС наблюдается переход к зависимости более низкой, чем третья, что особенно заметно при низкой концентрации азотной кислоты. Нарушение предельного кубического закона в этом случае можно объяснить отклонением растворов от идеальных. С учетом полимеризации экстрагентов в разбавителе (коро-

сине) при экстракции РЗЭ изучаемыми нейтральными фосфорорганическими соединениями в органическую фазу в предельном случае, как правило, переходят сольваты типа $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_3\text{PO}$, образующиеся по следующей реакции:



Коэффициент распределения при данном механизме экстрагирования определяется следующим образом:

$$D = C(\text{Ln}^{3+})_{\text{орг}} / C(\text{Ln}^{3+})_{\text{водн.}}, \quad (2) \text{ откуда получим}$$

$$\lg K = \lg D - 3 \lg C(\text{NO}_3^-) - 3 \lg C_A, \quad (3)$$

где R_3PO – формула экстрагента, D – коэффициент распределения, C_A – аналитическая концентрация экстрагента в органической фазе, "водн" и "орг" – индексы, указывающие фазы, $(\text{Ln}^{3+})_{\text{водн.}}$,

$C(\text{NO}_3^-)_{\text{водн.}}$ – концентрации указанных компонентов (в уравнении (2) используются концентрации, так как активности компонентов реакции (1) неизвестны). Средняя величина коэффициента распределения $D_{\text{ср}}$ для двух соседних лантаноидов, вычисленная по уравнению (3) как $D_{\text{ср}} = K_{N_{э+1}}/K_{N_{э}}$, составила: для ТБФ – 1,15; ФОР – 1,27 и ДиОМФ – 1,46. Влияние степени разбавления инертным разбавителем на коэффициент распределения изучали при экстракции РЗЭ ТБФ, ФОР, ДиОМФ, разбавленных керосином до объемной концентрации 40, 25, 10 % в органической фазе.

Экспериментально установлены зависимости значения коэффициента распределения РЗЭ (D) от равновесной концентрации его в водной фазе для ДиОМФ с различным разбавлением. Ход этих кривых имеет типичный характер – максимум все более сдвигается в сторону больших равновесных концентраций РЗЭ в водной фазе с уменьшением концентрации ДиОМФ в органической фазе. Это объясняется тем, что с увеличением степени разбавления уменьшаются коэффициенты распределения, что связано с уменьшением концентрации экстрагента. Последнее приводит к тому, что насыщение происходит при большей равновесной концентрации РЗЭ в водной фазе. Таким образом, на основании проведенных исследований по определению констант экстракции и коэффициентов распределения РЗЭ указанные выше экстрагенты по экстракционной способности располагаются в следующем порядке (в направлении уменьшения экстракционной способности): ФОР – ДиОМФ – ТБФ.