

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Пономарева Мария Александровна

канд. хим. наук, ассистент кафедры

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой

университет «Горный»

г. Санкт-Петербург

РАСЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ АНИОННЫХ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ ДЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Аннотация: в работе рассчитано процентное содержание анионных сульфатных комплексов церия при концентрации сульфата магния 1 и 2 моль/кг, которое составило 94%.

Ключевые слова: РЗЭ, дисульфатоцеррат-ионы, анионные комплексы.

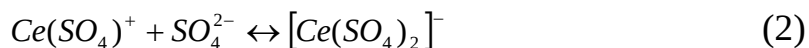
Основными источниками редких земель являются минералы бастнезит (фторокарбонат редкоземельных металлов), монацит, лопарит и ионно-абсорбционные руды. Однако в мире имеется лишь небольшое число рентабельных для разработки месторождений этих минералов.

Одним из применяемых методов переработки редкоземельного сырья серноокислотная переработка с целью отделения ценных компонентов, таких как титан и цирконий. В следствии этого в отработанных растворах возможно образование анионных сульфатных комплексов с редкоземельными элементами (РЗЭ), которые в дальнейшем выделить из растворов ионного обмена на анионитах.

В работе изучено образование сульфатных комплексов РЗЭ. В качестве модельного раствора использовался раствор нитрата церия(III) 0,1 моль/кг с добавление в качестве комплексообразующего агента сульфата магния 1,2 и 2,5 моль/кг.

Проведенный термодинамический расчет растворимости дисульфатоцеррат-ионов позволил рассчитать долю ионов $[Ce(SO_4)_2]^-$ в исследуемых растворах при указанных концентрациях ионов Ce^{3+} и SO_4^{2-} по следующим уравнениям

образования комплексных сульфатных соединений церия, характеризующимися константами нестойкости K_{N1} и K_{N2} , рассчитанных по термодинамическим данным [1]:



Общую концентрацию церия $[Ce^{3+}]_{общ}$ в растворе выразили через сумму равновесных концентраций возможных ионных форм церия:

$$[Ce^{3+}]_{общ} = [Ce(SO_4)^+] + [Ce(SO_4)_2]^- + [Ce^{3+}] = C_1 + C_2 + [Ce^{3+}] \quad (3)$$

Данной системе химических уравнений (1) и (2) соответствует алгебраическое уравнение (4), связывающее концентрации ионов с константами равновесий:

$$K_{N1} = \frac{[Ce^{3+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[Ce(SO_4)^+]} \cdot \Pi_{\gamma_1} = \frac{[Ce^{3+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{C_1} \cdot \Pi_{\gamma_1} \Rightarrow [Ce^{3+}] = \frac{K_{N1} \cdot C_1}{[SO_4^{2-}] \cdot \Pi_{\gamma_1}}$$

$$K_{N2} = \frac{[Ce(SO_4)^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[Ce(SO_4)_2]^-} \cdot \Pi_{\gamma_2} = \frac{C_1 \cdot [SO_4^{2-}]}{C_2} \cdot \Pi_{\gamma_2} \Rightarrow C_1 = \frac{K_{N2} \cdot C_2}{[SO_4^{2-}] \cdot \Pi_{\gamma_2}}$$

Подставив полученные значения равновесных концентраций в уравнение (3), получим следующее уравнение:

$$[Ce^{3+}]_{общ} = \frac{C_2 \cdot K_{N1} \cdot K_{N2}}{\Pi_{\gamma_1} \cdot \Pi_{\gamma_2} \cdot [SO_4^{2-}]^2} + \frac{C_2 \cdot K_{N2}}{\Pi_{\gamma_2} \cdot [SO_4^{2-}]} + C_2 \quad (4)$$

где $[Ce^{3+}]_{общ}$ – общая концентрация церия в растворе, определенная экспериментально, C_2 – концентрация дисульфатоцеррат-ионов, $K_{N1} = 1,63 \cdot 10^{-4}$ и $K_{N2} = 7,72 \cdot 10^{-3}$ – ступенчатые константы нестойкости комплекса и, соответственно, $[Ce(SO_4)_2]^-$ – Π_{γ_1} и Π_{γ_2} – отношения коэффициентов активности соответствующих ионов при ионной силе 8 моль/кг. Значения отношения коэффициентов активности ионов рассчитаны в работе [2] на основе проведенного термодинамического анализа ионного состава равновесных ионных форм по программе «Гиббс» [3].

Согласно термодинамическому расчету доля ионов $[Ce(SO_4)_2]^-$ – в растворах сульфата магния концентрацией 2 моль/кг, рассчитанная по формуле (5), составляет свыше 94%:

$$\frac{C_2}{[Ce^{3+}]_{общ}} = \left(\frac{K_{N_2}}{\Pi_{\gamma_2} \cdot [SO_4^{2-}]} + \frac{K_{N_1} \cdot K_{N_2}}{\Pi_{\gamma_1} \cdot \Pi_{\gamma_2} \cdot [SO_4^{2-}]^2} + 1 \right)^{-1} \quad (5)$$

Так же в растворе могут присутствовать сульфатные комплексы первой, второй и третьей степени координации. Отсутствие комплексов первой ступени координации, которые являются протонированными, доказывалось методом ионного обмена анионных сульфатных комплексов церия на анионите D-403. В данной работе рассматривались комплексы второй ступени координации, образованные сульфатом магния 1–2 моль/кг. Для получения комплексов третьей ступени координации необходимо повышать концентрацию сульфат-ионов в растворе, что невозможно из-за выпадения осадков.

Список литературы

1. Термические константы веществ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl/welcome.html>
2. Дибров И.А. Термодинамическое моделирование экстракции церия (III) из сульфатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований / И.А. Дибров, Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. – Вып. 2. – С. 197–201.
3. Шваров Ю.Д. // ДАН СССР, 1981. – Т. 257. – № 5. – С. 1221–1225.