

УДК 544.353

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИТРАТ САМАРИЯ – АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ВОДА – ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2024 г. С.В. Курдакова^{а*}, Н.А. Коваленко^а, А.С. Архипин^а, М.Д. Каплина^а, А.В. Нестеров^а, И.А. Успенская^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

**e-mail: Kurdakova@td.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 08.08.2023

После доработки 08.08.2023

Принята к публикации 15.08.2023

Исследованы жидкофазные экстракционные равновесия в системах, образованных нитратом самария (III), азотной кислотой, водой, циклогексаном (толуолом, *n*-гептаном, *n*-додеканом) и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) при 298.15 К. Определены составы и плотности равновесных водных и органических фаз. Вычислены коэффициенты распределения самария между водными и органическими фазами.

Ключевые слова: экстракция, нитрат самария, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан.

DOI: 10.31857/S0044453724020019, EDN: RDWWJW

При проведении сернокислотной переработки апатитов или фосфоритов образуются техногенные отходы – фосфогипс, которые требуют значительных площадей для складирования и оказывают серьезную экологическую нагрузку на окружающую среду. Фосфогипс содержит разнообразные примеси, включая фторидные и фосфорные соединения, а также редкоземельные элементы (РЗЭ). Количество и природа примесных элементов зависят от использованных исходных материалов и технологий переработки. При этом следует отметить, что переработка фосфогипса позволяет получить ценный концентрат РЗЭ, который может быть использован для извлечения отдельных лантаноидов. Эти элементы обладают особой значимостью в современном производстве, они находят применение в различных сферах, включая электронику, производство магнитов и катализаторов [1–3].

Одним из этапов переработки фосфогипса является жидкофазная экстракция, которая позволяет получать как смеси, так и соли индивидуальных РЗЭ. В ходе разработки такого

рода процессов особое предпочтение при выборе экстрагента отдается фосфорорганическим соединениям, в частности ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоте (Д2ЭГФК), которая обеспечивает высокую эффективность извлечения и разделения лантаноидов [2]. Для снижения вязкости Д2ЭГФК применяют различные разбавители, и в качестве наиболее предпочтительных веществ выбираются те, которые имеют малую растворимость в воде, невысокую плотность, низкую вязкость и использование которых может быть экономически выгодным [1,4].

В промышленности для разбавления Д2ЭГФК часто используются органические разбавители в виде смесей, например керосин [2]. Однако разбавители могут быть представлены также индивидуальными соединениями различной природы, в том числе ароматическими или алифатическими соединениями, такими как алканы и циклоалканы. Варьируя разбавитель, можно не только снижать вязкость Д2ЭГФК, но и изменять степень извлечения лантаноидов за счет взаимодействия между экстрагентом

Таблица 1. Характеристика и производители реактивов

Название	CAS	Производитель	Массовая доля ^а	Метод анализа ^б
C ₁₆ H ₃₅ PO ₄ , ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота	298-07-7	Acros Organics	>0.97	¹ H и ³¹ P ЯМР, ПТ
Sm(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, кристаллогидрат нитрата самария ^в	97445-73-3	Ланхит	0.999	ИСП-МС
C ₇ H ₈ , толуол	108-88-3	Компонент реактив	0.998	ГХ
C ₆ H ₁₂ , циклогексан	110-82-7	Компонент реактив	0.998	ГХ
C ₇ H ₁₆ , <i>n</i> -гептан	142-82-5	Экос-1	0.994	ГХ
C ₁₂ H ₂₆ , <i>n</i> -додекан	112-40-3	Химмед	0.980	ГХ

^а Согласно используемым методам анализа.

^б ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ГХ – газовая хроматография; ПТ – потенциометрическое кислотно-основное титрование.

^в x = 5 – 6 по данным термогравиметрического анализа.

и разбавителем, а также изменять емкость органической фазы по отношению к извлекаемым соединениям РЗЭ.

Для моделирования процессов экстракции необходимо иметь в наличии данные о температурно-концентрационных зависимостях энергии Гиббса всех фаз исследуемых систем, как водных, так и органических. Расчет параметров таких зависимостей обычно проводится при совместной обработке экспериментальных данных о составе равновесных фаз и информации об их физико-химических свойствах.

Данное исследование является продолжением ряда работ, в которых были определены термодинамические свойства растворов Д2ЭГФК – разбавитель [5, 6], термодинамические и объемные свойства органических фаз [7–9], а также изучены жидкофазные равновесия в экстракционных системах с *o*-ксилолом в качестве разбавителя [10].

Цель настоящего исследования – получение набора экспериментальных данных для системы вода – азотная кислота – нитрат самария (III) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) при 298.15 К, достаточного для последующего проведения термодинамического моделирования экстракционных процессов с участием этих компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и их характеристика. В табл. 1 приведены основные характеристики и производители реактивов, которые были использованы в работе.

Методика экстракционных экспериментов. Экстракционные эксперименты проводили в делительных воронках на 100 мл. Смешивали навески исходных водных растворов {H₂O + HNO₃ + Sm(NO₃)₃} с навесками Д2ЭГФК и разбавителя (циклогексан, толуол, *n*-гептан или *n*-додекан). Смеси перемешивали на шейкере в течение 1 ч, а затем выдерживали в воздушном термостате ТСО-1/80 СПУ при 298.15 ± 0.5 К в течение 48 ч; после этого разделяли и анализировали равновесные органические и водные фазы. Время выдержки экстракционных систем при фиксированной температуре было выбрано по результатам работ [11–13], в которых исследовалась кинетика процессов извлечения РЗЭ с Д2ЭГФК.

В ходе экспериментальной работы были получены следующие данные об экстракционных равновесиях в системах вода – азотная кислота – нитрат самария (III) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан): концентрации азотной кислоты и нитрата самария в исходных и равновесных водных фазах, концентрации

ди-(2-этилгексил)фосфата самария в равновесных органических фазах, а также плотности исходных водных и всех равновесных фаз (см. табл. 2).

Анализ водных растворов. При анализе исходных водных растворов и равновесных водных фаз проводили количественное определение содержания азотной кислоты и нитрата самария. Концентрацию азотной кислоты определяли с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования раствором 0.1 М NaOH, используя автотитратор TitroMatic 1S и комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10604.

Содержание самария во всех водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с помощью масс-спектрометра «Perkin Elmer ELAN DRC II». Анализ проводили для изотопа самария 152 ($m/z = 152$). Предварительно строили внешнюю калибровку: «интенсивность сигнала – концентрация аналита», используя растворы с известным содержанием самария в диапазоне 0–10 мкг/мл. Растворы для калибровки готовили из стандартных растворов самария (PerkinElmer Pure, 1000 ± 5 мкг/мл), деионизованной воды и раствора перегнанной азотной кислоты.

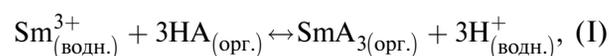
Анализ органической фазы. Определение самария в органической фазе проводили с помощью количественной реэкстракции самария из органической фазы в водный раствор. Для этого отбирали пробу равновесной органической фазы и добавляли к ней равный объем 5 мас.% раствора азотной кислоты. Смесь перемешивали в делительной воронке в течение 5 мин и оставляли до полного разделения фаз. После этого водную фазу отделяли, собирали в мерную колбу, а к оставшейся органической фазе добавляли новую порцию 5 мас.% азотной кислоты. После проведения тестовых экспериментов установили, что четырехкратного повторения описанной выше методики достаточно для реэкстрагирования не менее 99.9% самария из органической фазы. При анализе исследуемых равновесных органических экстракционных фаз проводили четырехступенчатую реэкстракцию с объединением водных вытяжек, пятый реэкстракт анализировали отдельно для контроля полноты проведенной реэкстракции. По результатам ИСП-МС содержание самария

в пятом реэкстракте не превышало 0.1 мас.% от общего содержания реэкстрагированного самария.

Определение плотности растворов. Плотности исследуемых растворов измеряли с помощью плотномера ВИП-2МР (ООО «Термэкс») со встроенным термостатом при 25.00 ± 0.05 °С (298.15 К). В качестве калибровочных растворов использовали воздух, дистиллированную воду и растворы со стандартизированной плотностью: эталонные материалы ВНИИМ 04.02.022-15/16 (РЭП-7, $\rho = 1.31556$ г/мл) и 04.02.008-15/09 (РЭП-8, $\rho = 1.61442$ г/мл). Принцип работы и детали эксперимента подробно описаны в работах [5], [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При невысоких концентрациях азотной кислоты (рН ~ 1 – 3) экстракция РЗЭ в органическую фазу, в случае использования в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, сопровождается образованием ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ [14–18]. При таких условиях доминирующим считается катионообменный механизм реакции, который можно при экстракции самария схематично представить в виде уравнения реакции:



где Sm^{3+} – катион самария, HA – Д2ЭГФК, а SmA_3 – ди-(2-этилгексил)фосфат самария, водн. и орг. – водная и органическая фазы соответственно. Ранее было показано, что нитрат-ион отсутствует в близких по условиям эксперимента и природе растворителя исследуемых экстракционных органических фазах, а содержание воды находится в пределах погрешности определения [10]. Ввиду крайне низкой растворимости Д2ЭГФК [19] и органических растворителей (циклогексана, толуола, *n*-гептана, *n*-додекана) в воде при составлении уравнений материального баланса можно допустить, что в равновесной органической фазе отсутствуют вода, азотная кислота и нитрат самария, а в равновесной водной фазе отсутствуют органический растворитель, Д2ЭГФК и SmA_3 . Если учесть, что единственно возможным способом переноса веществ в другую фазу в исследуемой экстракционной системе является механизм

Таблица 2. Экспериментальные данные о жидкофазных равновесиях системы разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III) при температуре 25 °С (298.15 К) и давлении $p = 0.1$ МПа^а

№ опыта	Исходные растворы до смешивания				Равновесные фазы						
	Водный раствор		Органический раствор		Водная фаза		Органическая фаза				
m^b г	ρ г/мл	$c(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3)^{b,г}$ моль/кг	$c(\text{HNO}_3)^{b,г}$ моль/кг	m (Д2ЭГФК) г	m (разбавителя) г	ρ г/мл	$c(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3)^{b,г}$ моль/кг	$c(\text{HNO}_3)^{b,г}$ моль/кг	ρ^d г/мл		
циклогексан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
1	45.175	1.0611	1.734×10^{-1}	2.018×10^{-1}	16.898	25.415	1.0430	9.620×10^{-2}	4.601×10^{-1}	7.282×10^{-2}	0.8553
2	42.406	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	10.445	33.463	1.0500	8.460×10^{-2}	7.827×10^{-1}	1.001×10^{-2}	0.8140
3	43.936	1.0402	8.997×10^{-2}	4.100×10^{-1}	6.057	36.898	1.0371	7.060×10^{-2}	4.665×10^{-1}	1.373×10^{-2}	0.7979
4	41.931	1.0613	1.776×10^{-1}	2.047×10^{-1}	11.938	30.121	1.0473	1.053×10^{-1}	4.195×10^{-1}	6.015×10^{-2}	0.8292
толуол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
5	45.230	1.0611	1.734×10^{-1}	2.017×10^{-1}	19.491	24.146	1.0501	1.286×10^{-1}	3.552×10^{-1}	4.792×10^{-2}	0.9171
6	41.764	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	9.992	34.437	1.0524	9.460×10^{-2}	7.465×10^{-1}	7.736×10^{-4}	0.8848
7	43.205	1.0402	8.997×10^{-2}	4.100×10^{-1}	6.094	36.958	1.0400	9.069×10^{-2}	4.081×10^{-1}	1.0×10^{-5}	0.8763
8	42.734	1.0613	1.776×10^{-1}	2.047×10^{-1}	12.006	30.064	1.0556	1.392×10^{-1}	2.769×10^{-1}	2.469×10^{-2}	0.8950
<i>n</i> -гептан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
9	42.305	1.0412	1.048×10^{-1}	4.035×10^{-1}	10.481	32.087	1.0337	6.430×10^{-2}	5.144×10^{-1}	3.810×10^{-2}	0.7395
10	42.323	1.0621	2.080×10^{-1}	9.800×10^{-2}	17.608	24.892	1.0387	8.710×10^{-2}	4.370×10^{-1}	1.167×10^{-1}	0.7932
11	42.625	1.0650	1.999×10^{-1}	1.962×10^{-1}	12.487	30.405	1.0494	1.236×10^{-1}	4.222×10^{-1}	7.549×10^{-2}	0.7554
12	42.420	1.0643	1.001×10^{-1}	1.062	15.551	26.943	1.0609	8.270×10^{-2}	1.099	1.895×10^{-2}	0.7676
<i>n</i> -додекан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
13	46.014	1.0611	1.734×10^{-1}	2.018×10^{-1}	17.625	25.675	1.0402	8.270×10^{-2}	5.034×10^{-1}	8.770×10^{-2}	0.8377
14	41.035	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	10.752	32.573	1.0477	7.220×10^{-2}	8.152×10^{-1}	1.760×10^{-2}	0.7934
15	43.070	1.0334	7.687×10^{-2}	4.253×10^{-1}	5.963	37.027	1.0364	7.168×10^{-2}	4.850×10^{-1}	- ^e	0.7728
16	42.065	1.0647	1.839×10^{-1}	2.047×10^{-1}	11.952	29.878	1.0461	1.096×10^{-1}	4.420×10^{-1}	7.391×10^{-2}	0.8087

^аСтандартные неопределенности: $u(T) = 0.5$ К, $u(p) = 10$ кПа, $u(m) = 2 \times 10^{-3}$ г, $u(\rho) = 2 \times 10^{-4}$ г/мл. Относительная стандартная неопределенность для концентрации азотной кислоты $u_c(c) = 0.03$. Для концентрации нитрата самария (III) в исходных и равновесных водных фазах относительная стандартная неопределенность $u_c(c) = 0.04$. Для концентрации нитрата самария (III) в органических фазах относительная стандартная неопределенность $u_c(c) = 0.05$, если $c(\text{PЗЭ}) > 1 \times 10^{-3}$ моль \times кг $^{-1}$, и стандартная неопределенность $u(c) = 5 \times 10^{-5}$ моль \times кг $^{-1}$, если $c(\text{PЗЭ}) \leq 1 \times 10^{-3}$ моль \times кг $^{-1}$. ^бОбщая масса водного раствора до смешения. ^вМоль электролита на килограмм раствора. ^гКоличество значащих цифр приведено с избытком во избежание накопления ошибок при использовании полученных данных в дальнейших расчетах. ^дПлотности индивидуальных Д2ЭГФК и разбавителей (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) приведены в работах [9,10]. ^еСодержание SmA_3 экспериментально не определено.

(I), то набор экспериментальных данных, представленных в табл. 2, является избыточным для расчета составов равновесных жидких фаз. Такая избыточность набора данных повышает надежность результатов расчета; первичные экспериментальные данные (табл. 2) могут быть проверены на самосогласованность с учетом протекания реакции по катионообменному механизму.

Обработка первичных экспериментальных данных в настоящей работе основывалась на расчете равновесного фазового состава, при этом расчетные результаты должны быть согласованы со всеми экспериментальными данными. В качестве фиксированных параметров использовали исходные массы Д2ЭГФК и разбавителя, а также общую массу исходного водного раствора. Количество вещества самария ($n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$) и азотной кислоты ($n_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$) в исходном водном растворе, а также количество вещества самария ($n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной органической фазе были выбраны в качестве варьируемых параметров.

В ходе процедуры оптимизации количества нитрата самария ($n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$) и азотной кислоты ($n_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной водной фазе рассчитывали по уравнениям материального баланса самария и водорода:

$$n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}} = n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}} - n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} \quad (1)$$

$$n_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}} = n_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}} + 3n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} \quad (2)$$

Расчет концентрации самария ($c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$, моль / кг) в равновесной органической фазе проводили по уравнению (3):

$$c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} = \frac{n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} \times 10^3}{m_{\text{разб}} + n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} \cdot M_{\text{SmA}_3} + (n_{\text{HA, орг.}}^{\text{исх.}} - 3n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}) M_{\text{HA}}} \quad (3)$$

где $m_{\text{разб}}$ – масса разбавителя (г), M_{SmA_3} – молярная масса SmA_3 (г/моль), $n_{\text{HA, орг.}}^{\text{исх.}}$ и M_{HA} – исходное количество вещества (моль) и молярная масса (г/моль) Д2ЭГФК.

Расчет концентраций самария ($c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$) и азотной кислоты ($c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$) в исходной водной фазе, а также расчет концентрации самария ($c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$) и азотной кислоты ($c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной водной фазе проводили по соотношению, представленным в [10].

Расчет варьируемых параметров проводили минимизацией целевой функции:

$$F = \sum_i^N w_1 \left(c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх., эксп.}} - c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх., расч.}} \right)^2 \times \\ \times \sum_i^N w_2 \left(c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх., эксп.}} - c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх., расч.}} \right)^2 + \\ + \sum_i^N w_3 \left(c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2 + \quad (4) \\ + \sum_i^N w_4 \left(c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2 + \\ + \sum_i^N w_5 \left(c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2,$$

где индексы «расч.» – рассчитанное значение, соответствующее каждому экспериментальному значению («эксп.»), w – статистический вес.

Рассчитанные по описанной выше процедуре составы фаз (мольные доли) представлены в табл. 3. Разница между экспериментальными и расчетными значениями в большинстве опытов не превышает погрешности экспериментального определения (рис. 1). В целом, согласие между экспериментальными и расчетными результатами косвенно подтверждает, что ионно-обменный экстракционный механизм является доминирующим в исследуемых системах в выбранном концентрационном диапазоне компонентов. Максимальные расхождения между расчетными и экспериментальными величинами, превышающими погрешности экспериментального определения, были выявлены для концентрации азотной кислоты в исходной и равновесной водной фазе опыта №1 (см. рис. 1), которые составили 5.9 и 5.7% соответственно. Эти расхождения могут быть связаны с увеличением вклада других возможных конкурирующих механизмов экстракции самария Д2ЭГФК, например сольватационного механизма [14, 20].

На основании данных о концентрациях самария в равновесных органических и водных фазах, были рассчитаны коэффициенты распределения самария (D) по уравнению 5 (см. табл. 3):

$$D_{\text{Sm}} = \frac{x(\text{SmA}_{3, \text{ орг.}}^{\text{равн.}})}{x(\text{Sm}(\text{NO}_3)_{3, \text{ водн.}}^{\text{равн.}})} \quad (5)$$

Таблица 3. Рекомендуемые данные о равновесии жидкость – жидкость для систем разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III) при температуре $T = 298.15$ К и давлении $p = 0.1$ МПа

№ опыта	Общий состав ^a										Равновесные фазы						D_{Sm}
	циклогексан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)					толуол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)					Водная фаза			Органическая фаза			
	H ₂ O $\times 10^1$	HNO ₃ $\times 10^3$	Sm(NO ₃) ₃ $\times 10^3$	ДЭГФК $\times 10^2$	разбавитель $\times 10^1$	H ₂ O $\times 10^1$	HNO ₃ $\times 10^3$	Sm(NO ₃) ₃ $\times 10^3$	Sm(NO ₃) ₃ $\times 10^3$	SmA ₃ $\times 10^3$	ДЭГФК $\times 10^2$	разбавитель $\times 10^1$					
1	8.626	3.568	2.792	1.938	1.117	9.900	8.229	1.826	9.336	12.26	8.681	5.1					
2	8.231	12.08	1.538	1.230	1.510	9.833	15.03	1.638	1.028	7.241	9.266	6.3×10^{-1}					
3	8.278	6.583	1.365	0.6750	1.575	9.900	8.657	1.371	1.335	3.719	9.615	9.7×10^{-1}					
4	8.403	3.496	2.778	1.439	1.391	9.902	7.792	2.050	6.862	7.446	9.187	3.3					
5	8.728	3.465	2.967	2.264	0.9815	9.908	6.728	2.437	6.888	16.94	8.238	2.8					
6	8.291	12.11	1.555	1.204	1.452	9.838	14.42	1.830	0.08489	7.633	9.236	4.6×10^{-2}					
7	8.368	6.533	1.443	0.6987	1.483	9.906	7.734	1.708	0.001025	4.500	9.550	6.0×10^{-4}					
8	8.533	3.369	2.784	1.440	1.261	9.919	5.314	2.770	2.869	9.441	9.027	1.0					
9	8.552	6.574	1.677	1.259	1.240	9.890	9.736	1.229	4.543	7.938	9.161	3.7					
10	8.734	1.590	3.402	2.191	0.9966	9.900	8.351	1.673	16.36	13.70	8.470	9.8					
11	8.586	3.274	3.319	1.526	1.195	9.895	8.103	2.382	9.469	8.693	9.040	4.0					
12	8.527	17.94	1.719	1.941	1.082	9.768	21.65	1.605	2.508	14.53	8.522	1.6					
13	9.142	3.757	2.995	2.104	0.5803	9.893	9.093	1.565	20.38	21.58	7.638	13					
14	8.900	13.10	1.617	1.414	0.8110	9.830	15.56	1.421	3.499	13.90	8.575	2.5					
15	8.975	7.551	1.346	0.7341	0.8629	9.899	8.826	1.319	1.609 ^б	7.383	9.246	1.2					
16	9.042	3.628	3.252	1.552	0.7344	9.895	8.398	2.083	15.63	13.30	8.514	7.5					

^aSmA₃ отсутствует в исходной смеси.

^бСодержание SmA₃ в равновесной органической фазе определено из предположения катионообменного механизма (I) экстракции самария ДЭГФК.

Непосредственно сравнить эти результаты с литературными данными не представляется возможным, так как в опубликованных данных отсутствует информация об общем составе исследуемых систем. Тем не менее общие закономерности, характерные для экстракционных систем с Д2ЭГФК (в частности, вид зависимости коэффициента распределения от содержания компонентов), выполняются [21–24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экстракционные равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) при 298.15 К. Уточнены составы и плотности исходных, равновесных водных и органических фаз. Определены коэффициенты распределения самария. Полученные экспериментальные данные согласуются с катионообменным механизмом экстракции самария для исследуемых систем.

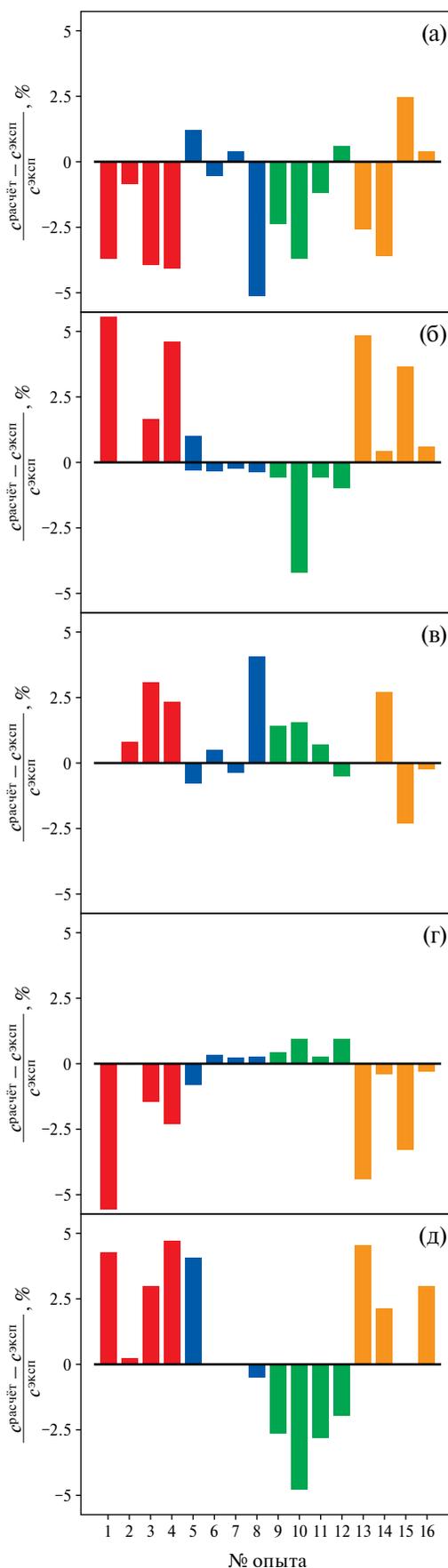
Отличительной чертой настоящей работы от многочисленных работ по данной тематике является то, что полученные результаты экстракционных экспериментов настоящей работы в дальнейшем могут быть непосредственно использованы для определения параметров термодинамических моделей многокомпонентных систем, включающих нитрат самария, воду, азотную кислоту, разбавители (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) и Д2ЭГФК. Эти результаты могут быть использованы также для расчета извлечения и разделения РЗЭ из азотнокислых сред ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой в циклогексане (толуоле, *n*-гептане, *n*-додекане).

Отклонения рекомендуемых рассчитанных величин от экспериментально определенных

$\left(\frac{c_{\text{расчет}} - c_{\text{эксп}}}{c_{\text{эксп}}}, \%\right)$: а) $c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$; б) $c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$;

в) $c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$; г) $c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$; д) $c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$

при температуре $T = 298.15$ К в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария – разбавитель. Столбцы: красные – циклогексан, синие – толуол, зеленые – *n*-гептан, оранжевые – *n*-додекан.



Исследование выполнено в рамках темы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ ЦИТИС – 121031300039-1). Авторы выражают благодарность А.А. Елисееву за помощь в проведении химического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balaram V.* // Geosci. Front. 2019. V. 10. № 4. P. 1285. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D. et al.* // Miner. Eng. 2014. V. 56. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. et al.* // J. Clean. Prod. 2013. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- Liu Y., Lee M.S.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 220. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.067>.
- Курдакова С.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия. 2016. Т. 57. С. 131. <https://doi.org/10.3103/S0027131416030068>.
(*Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2016. V. 71. №3. P. 147. <https://doi.org/10.3103/S0027131416030068>)
- Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 163. P. 106608. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106608>.
- Kurdakova S.V., Zapol'skikh T.V., Kovalenko N.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 3839. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00487>.
- Бабаян И.И., Курдакова С.В., Коваленко Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 61. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010046>. (*Babayan I.I., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 1. P. 84. <https://doi.org/10.1134/S0036024422010046>)
- Каплина М.Д., Поташиников А.А., Курдакова С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1759. <https://doi.org/10.31857/S0044453722120159>. (*Kaplina M.D., Potashnikov A.A., Kurdakova S.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 12. P. 2680. <https://doi.org/10.1134/S0036024422120159>)
- Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Petrov V.G. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 4337. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00696>.
- Danesi P.R., Vandegrift G.F.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3646. <https://doi.org/10.1021/j150624a024>.
- Geist A., Nitsch W., Kim J.* // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 1903. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00014-7).
- Torkaman R., Safdari J., Torab-Mostaedi M., Moosavian M.A.* // Hydrometallurgy. 2014. V. 150. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.002>.
- Михайличенко А.И., Пименова Р.М.* // Радиохимия. 1969. Т. 11. С. 8.
- Peppard D.F., Mason G.W., Maier J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957. V. 4. P. 334. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(57\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(57)80016-5).
- Peppard D.F., Mason G.W., Driscoll W.J., Sironen R.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 7. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(58\)80078-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80078-0).
- Harada T., Smutz M., Bautista R.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 203. <https://doi.org/10.1021/JE60053A052>.
- Marie C., Hiscox B., Nash K.L.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 1054. <https://doi.org/10.1039/c1dt11534k>.
- Ягодин Г.А., Тарасов В.* // Радиохимия. 1969. Т. 11. С. 148.
- Song N., Zhao X., Jia Q., Zhou W. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2010. V. 27. P. 1258. <https://doi.org/10.1007/S11814-010-0194-7>.
- Zhang J., Zhao B., Schreiner B.* Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Cham: Springer International Publishing, 2016. 259 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>.
- Mishra B.B., Devi N.* // Materials Today Proceedings. 2020. V. 30. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.355>.
- Chai J.* // Chinese J. Rare Met. 1998. V. 17. P. 30.
- Мельник М.И., Филимонов В.Т., Карелин Е.А.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. С. 67.