

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Нгуен Тхи Иен Хоа

**Экстракция редкоземельных элементов синергетными смесями
на основе солей четвертичных аммониевых оснований**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

Степанов Сергей Илларионович

доктор химических наук, профессор

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Физико-химические свойства РЗЭ	11
1.2. Химия водных нитратных растворов РЗЭ	14
1.3. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов НФОС	20
1.4. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов ЧАС	25
1.5. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе ЧАС	31
1.6. Экстракция РЗЭ смесями ЧАС и НФОС.....	36
1.7. Технологические схемы экстракционного разделения РЗЭ в системах с ЧАС	41
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Исходные вещества, реактивы.....	52
2.2. Методика приготовления исходных растворов РЗЭ	53
2.3. Методика приготовления растворов ТОМАН и ТБФ	53
2.4. Методика приготовления растворов 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ в толуоле	53
2.5. Методика «мокрого» сжигания ТБФ и экстрактов, насыщенных РЗЭ	54
2.6. Методики определения концентрации РЗЭ в водных растворах	54
2.7. Методика проведения экстракции.....	55
2.8. Метод изомолярных серий.....	56
2.9. Метод математического моделирования изотерм экстракции с использованием программы EXTREQ-2	57
ГЛАВА 3. ЭКСТРАКЦИЯ La, Ce(III), Pr, Nd ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН – ТБФ.....	60
3.1. Химия экстракции La смесями ТОМАН – ТБФ.....	60
3.2. Химия экстракции Ce(III) смесями ТОМАН – ТБФ.....	64
3.3. Химия экстракции Pr смесями ТОМАН – ТБФ.	67
3.4. Химия экстракции Nd смесями ТОМАН – ТБФ.....	70

3.5. Заключение по главе 3	74
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМ ЭКСТРАКЦИИ La, Pr и Nd СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	75
4.1. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	76
4.2. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	89
4.3. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	98
4.4. Сравнение термодинамических параметров экстракции La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ.....	100
4.5. Заключение по главе 4	102
ГЛАВА 5. РАЗДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЙ ГРУППЫ РЗЭ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	104
5.1. Выбор состава смесей ТОМАН-ТБФ для разделения по линиям La/Pr и Pr/Nd	107
5.2. Расчет экстракционного каскада для разделения La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ по линии La/Pr	109
5.3. Разделение La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ по линии La/Pr на лабораторном каскаде.....	114
5.4. Разделение La, Ce(III), Pr и Nd из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ	122
5.5. Заключение по главе 5	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Редкоземельные элементы нашли широкое применение в электронике, химической, металлургической, ядерно-химической, стекольной, автомобильной и других важных отраслях промышленности. Ранее, в СССР существовало хорошо развитое промышленное производство всех видов соединений РЗЭ и РЗМ. По масштабам производства РЗЭ СССР делил 1-2 места с США. В послеперестроечной России производство РЗЭ упало до низкого уровня. Основные потребности в потреблении РЗЭ в РФ удовлетворялись за счет импорта из КНР. Китайские компании, на долю которых приходится более 80% мирового рынка РЗЭ, постоянно манипулировали мировым рынком, что привело к значительной зависимости в потреблении РЗЭ от позиции Китая не только в развитых европейских странах и США, но и в РФ. В течение последних лет глобальный спрос на РЗЭ быстро вырос из-за широкого использования, как в новейших высокотехнологичных секторах гражданской промышленности, так и в оборонно-промышленном комплексе.

В 2011 году, на пике максимального роста цен на редкоземельную продукцию из Китая, в Постановлении Правительства РФ от 21 января 2014 г. № 42 была поставлена задача восстановления производства РЗЭ в РФ на основе новых, эффективных и конкурентоспособных технологий.

В природе РЗЭ, как правило, встречаются совместно в виде различных соединений, что приводит к необходимости после выделения из минерального сырья всей суммы РЗЭ, так называемого коллективного концентрата, проводить его разделение на три группы: легкую, среднюю и тяжелую, с последующим выделением индивидуальных элементов из каждой группы. В промышленности для разделения РЗЭ на группы и индивидуальные элементы наибольшее распространение получила жидкостная экстракция. Широкое распространение жидкостной экстракции в технологии РЗЭ обусловлено высокой селективностью экстрагентов различных классов, таких как НФОС, ФОК, соли аминов и ЧАС.

Одно из направлений развития новых экстракционных технологий связано с применением синергетных смесей экстрагентов разных классов для повышения извлечения РЗЭ из технологических растворов переработки минерального сырья, а также для повышения коэффициентов разделения ближайших пар элементов. Одной из особенностей синергетных смесей на основе солей четвертичных аммониевых оснований является их способность экстрагировать РЗЭ из растворов с низкой концентрацией минеральных кислот, в том числе, наиболее применяемой в технологии РЗЭ азотной кислоты. Это позволяет использовать такие смеси для разработки ресурсосберегающих, экономически рентабельных производств РЗЭ, что в полной мере соответствует целям Постановления Правительства РФ от 21 января 2014 г. № 42.

Степень разработанности темы. В практике разделения РЗЭ широкое практическое применение приобрела экстракция смесями ТБФ и ТАМАН для разделения средней группы РЗЭ: самария и гадолиния, при условии выделения европия осадительным методом. Особенностью этого процесса являлось использование в качестве водной среды нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты, что оказало существенное влияние на снижении себестоимости конечной продукции и улучшении условий труда обслуживающего персонала. В советские времена исследования по синергетной экстракции РЗЭ смесями ЧАС и НФОС широким фронтом проводились в таких институтах как «Гиредмет», «ВНИИХТ», СПбГТИ(ТУ), РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ РАН. В настоящее время систематические исследования по экстракционному разделению РЗЭ синергетными смесями на основе солей ЧАО продолжают проводиться на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, на кафедре химии НИЯУ «МИФИ», ИОНХ им. Н.С. Курнакова, ИФХЭ РАН, ГК «Скайград» и в других организациях. Накоплен обширный материал по химии экстракции РЗЭ из нитратных растворов смесями НФОС, ФОК, КК с четвертичными солями, разработаны новые технологические схемы разделения, преимущественно РЗЭ средней группы, с использованием синергетных смесей ТБФ-ТАМАН. Однако

более широкое практическое применение синергетных смесей на основе ЧАС с экстрагентами других классов пока остается недостаточно разработанным и освоенным в промышленном масштабе.

Цель работы. Разработка химии синергетной экстракции редкоземельных элементов легкой группы смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония с три-*n*-бутилфосфатом, а также определение составов синергетных смесей и условий для экстракционного разделения групповых концентратов на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.

Задачи работы. Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие основные задачи:

- изучить химию экстракции La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из индивидуальных нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты методами изомолярных серий и математического моделирования изотерм экстракции;
- для ЛРЗЭ определить области проявления синергетной экстракции смесями ТОМАН-ТБФ, составы синергетных смесей и экстрагируемых синергетных комплексов;
- определить условия для разделения ближайших пар ЛРЗЭ с высокими коэффициентами разделения из смешанных низкокислотных нитратных растворов без высаливателя синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- рассчитать параметры противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- на основании результатов теоретического расчета противоточных каскадов провести разделение модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ на лабораторном 60-ти ступенчатом каскаде на основе делительных воронок.

Научная новизна работы.

- Установлено, что химия синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты определяется образованием смешанных синергетных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ.
- Установлено, что основным мотивом изменения состава смешанных комплексов является замещение фосфорильных групп ТБФ нитратными при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратных групп ТОМАН фосфорильными при увеличении доли ТБФ в смеси.
- Определены области проявления синергетной экстракции La, Ce(III), Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.
- Определены составы экстрагируемых синергетных комплексов нитратов La, Ce(III), Pr и Nd в широкой области изменения концентрации лантаноидов.
- Для каждого экстрагируемого синергетного комплекса рассчитаны и табулированы термодинамические константы экстракции и гидратные параметры H_i , описывающие изотермы экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.
- Получены новые расчетные данные, подтверждающие концепцию нестехиометрического комплексообразования, для полученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.
- На основании проведенных расчетов определены и представлены математические уравнения для изученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.

Теоретическая и практическая значимость работы.

- Теоретическая значимость работы заключается в термодинамическом обосновании химии синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов, разработке

математических моделей изотерм экстракции лантаноидов синергетными экстрагентами, основанных на решении уравнения Закона Действующих Масс, записанного в терминах активности всех компонентов экстракционного равновесия.

– Установлены условия экстракционного разделения концентратов La, Ce(III), Pr и Nd на индивидуальные элементы синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов.

– Проведен теоретический расчет параметров противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ.

– Проведены лабораторные испытания экстракционного разделения модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане на 60 ступенчатом лабораторном противоточном каскаде, подтвердившие высокую эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований. В работе использованы следующие основные методы исследования: ИСП-МС, ИСП-АЭС, химический анализ жидких фаз, методы определения химии экстракции редких элементов смесями экстрагентов: метод изомолярных серий, метод математического моделирования изотерм экстракции.

Положения, выносимые на защиту:

– химия синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов по данным метода изомолярных серий;

– результаты математического моделирования изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов;

– составы синергетных смесей ТОМАН-ТБФ и условия для разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы из низкокислотных нитратных растворов;

– расчеты параметров экстракционных противоточных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr;

– результаты лабораторных испытаний разделения модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане на 60 ступенчатом лабораторном противоточном каскаде.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности представленных количественных данных определяется инструментальной погрешностью использованного аналитического оборудования и базируется на применении комплекса современных методов исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Результаты работы доложены и обсуждены на Международной конференции “Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology VINANST-13” (Халонг, Вьетнам, 2019); на XV, XVI, XVII и XIII Международных конгрессах по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке, постановке и выполнении эксперимента, аналитическом контроле содержания РЗЭ в индивидуальных и некоторых смешанных растворах, в подготовке проб для аналитического контроля в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке и оформлении к публикации всех материалов в

научных изданиях и докладах на конференциях, а также выступал с докладами на Международной конференции VINANST-13 и МКХТ-2019 и МКХТ-2020.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 3 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus, 8 работ – в других изданиях, включая сборники тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, трех экспериментальных глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 143 страницах печатного текста без приложения, содержит 37 рисунков и 26 таблиц, без приложения. Список литературы включает 128 наименований. Приложение включает 24 таблицы на 24 страницах.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства РЗЭ

Редкоземельные элементы включают лантан, 14 лантаноидов (атомный номер $Z = 57\div 71$) плюс иттрий и скандий. Как правило, РЗЭ делятся по растворимости их двойных солей на две подгруппы – ЛРЗЭ, также называемые цериевой группой (от лантана до европия); и ТРЗЭ (от гадолиния до лютеция), называемые иттриевой группой из-за сходства физических и химических свойств иттрию, а также их совместному нахождению в природе.

С другой стороны, по зависимости от экстрагируемости РЗЭ кислотными экстрагентами РЗЭ подразделяют на три подгруппы – ЛРЗЭ, от лантана до неодима ($Z = 57\div 60$); СРЗЭ, от самария до гадолиния ($Z = 62\div 64$); и ТРЗЭ, от тербия до лютеция ($Z = 65\div 71$), включая иттрий ($Z = 39$). Скандий не входит ни в ЛРЗЭ, ни в ТРЗЭ, потому что не встречается в редкоземельных минералах из-за его существенного отличия в химии (атомные и трехвалентные ионные радиусы у него, меньше чем у других редкоземельных элементов) [1, 2].

Химические свойства РЗЭ зависят от их электронной конфигурации. Электронные конфигурации атомов лантана, церия и гадолиния относятся к типу $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$; лютеция относится к типу $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ (особый случай тип $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$); все остальные лантаноиды относятся к типу $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, где $[\text{Xe}]$ электронная конфигурация ксенона, $n = 1\div 14$. Хотя в атоме иттрия 4f-электроны отсутствуют, электроны на его внешней орбитале имеют конфигурацию $(n-1)d^1ns^2$, поэтому его химические свойства подобны химическим свойствам лантаноидных элементов и его также включают в группу лантаноидов [1, 3].

С увеличением атомного номера лантаноидных элементов электронные конфигурации в двух внешних оболочках одинаковы ($5s^25p^65d^{0,1}6s^2$); а дополнительные электроны постепенно заполняют 4f-орбиталь, которая имеет емкость 14 электронов по порядку лантаноидных элементов (от $4f^0$ до $4f^{14}$). Сходство электронной конфигурации РЗЭ приводит к подобию физико-

химических свойств, что обуславливает трудности их разделения общими химическими методами.

При химическом взаимодействии 1 из 4f-электронов возбужденного атома лантаноида переходит на 5d-подуровень. Возникает электронная конфигурация $5d^16s^2$, которая в основном и определяет устойчивую степень окисления +3 лантанидов. Из-за близости 4f и 5d орбиталей 4f-подуровень заполняется непостоянно, например, у таких элементов как лютеций, церий и гадолиний, аналогично лантану, 1 электрон перемещается на 5d-подуровень [4].

Согласно правилу максимальной мультиплетности, заполнение 4f-подуровня у лантаноидов происходит таким образом, что у первых семи элементов группы (ряд Ce – Gd) спины электронов параллельны, а у последующих (ряд Tb – Lu) – антипараллельны в отношении предыдущих. Такой порядок заполнения электронами 4f-подуровня объясняет существование вторичной периодичности свойств в группе и является физической основой деления на цериевую и иттриевую подгруппы. Эти подгруппы существенно отличаются друг от друга по ряду химических свойств, в частности, по комплексообразующей способности, растворимости соединений [5].

Вторичная периодичность в группе лантанидов в значительной степени связана с повышенной стабильностью конфигурации инертного газа, f^0 , f^7 и f^{14} . РЗЭ легко теряют электроны в $(n-1)d^1ns^2$ или $4f^1$ и образуют ионы Ln^{3+} . Поэтому первая и наиболее устойчивая из них конфигурация $La^{3+}(4f^0)$ представляет собой структуру, изоэлектронную структуре инертного газа ксенона [Xe]. Вторая конфигурация $Gd^{3+}(4f^7)$ имеет наполовину заполненный 4f-подуровень и должна быть устойчивой в соответствии с квантовомеханическими расчётами. Наконец, устойчивость третьей электронной конфигурации $Lu^{3+}(4f^{14})$ объясняется предельным заполнением 4f-подуровня.

Электронная конфигурация $5d^16s^2$ определяет устойчивую степень окисления +3, но в ряду лантаноидов имеет место «аномальная валентность» шести лантаноидов: +2 (Sm, Eu, Yb) и +4 (Ce, Pr, Tb).

Лантанидное сжатие (f-сжатие) – физико-химическое явление уменьшения атомных и ионных радиусов элементов лантаноидов при увеличении их заряда ядра, рисунок 1.1.

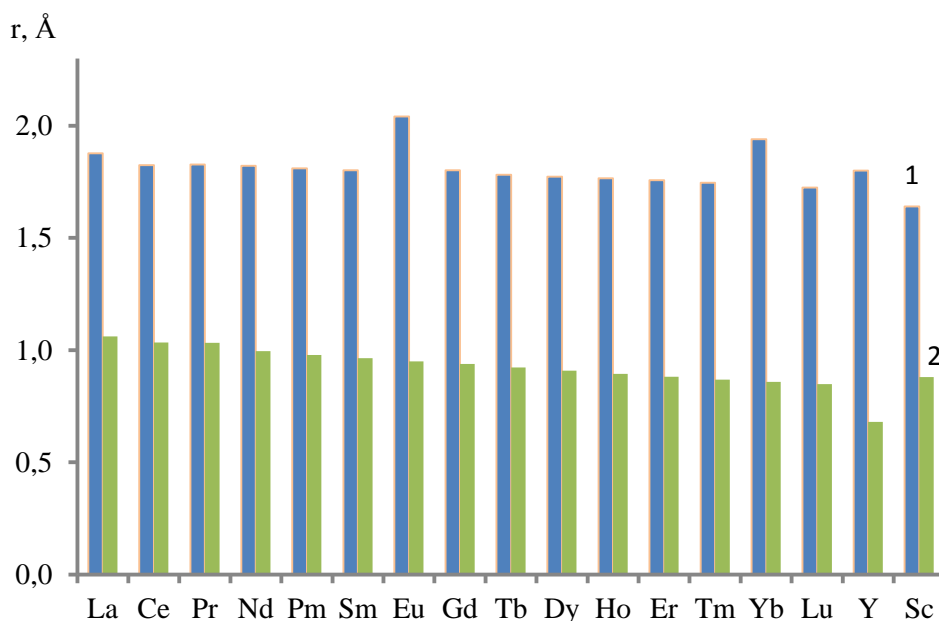


Рисунок.1.1 – Диаграмма атомных (1) и ионных Ln^{3+} (2) радиусов РЗЭ [1]

Размеры атома и иона являются важнейшими характеристиками элемента, различия в свойствах в значительной степени определяются соотношениями орбитальных, атомных и ионных радиусов элементов. В ряду La–Lu по мере увеличения заряда ядра растёт сила кулоновского притяжения валентных электронов, которые находятся на одной и той же электронной орбитале. С заполнением именно глубоко лежащего подуровня 4f связан и своеобразный ход изменения атомных и ионных радиусов в ряду лантаноидов: они уменьшаются от лантана к лютецию. Это явление получило название лантанидного сжатия. Такая последовательность в изменении размеров ионных радиусов объясняет свойства их соединений, например, характер изменения основностей гидроксидов, растворимости солей, устойчивости соответствующих комплексных соединений и т.п. Вследствие лантанидного сжатия пары элементов IV-VI групп Периодической системы (Zr–Hf, Nb–Ta, Mo–W), стоящие до и после лантанидов, имеют практически одинаковые атомные и ионные радиусы, а, следовательно, и близкие свойства.

1.2. Химия водных нитратных растворов РЗЭ

Экстракционное разделение РЗЭ проводят из растворов минеральных кислот, преимущественно из солянокислых или азотнокислых растворов. В бывшем СССР разделение РЗЭ, как правило, проводили из растворов HNO_3 . В настоящее время традиция разделения РЗЭ из азотнокислых растворов сохранилась и в РФ. В этой связи определяющую роль на экстракционное равновесие оказывает состояние нитратных солей РЗЭ в нейтральных и кислотных нитратных растворах, в том числе в присутствии высаливателя с одноименным нитратным анионом.

Как правило, в технологии нитратные растворы РЗЭ получают растворением оксидов или карбонатов РЗЭ в азотной кислоте, или растворением различных кристаллогидратов нитратов РЗЭ в воде или растворах HNO_3 . Сведения о составе гидратов нитратов РЗЭ и методах их получения представлены в многочисленных работах прошлого века и обобщены в монографии [6]. В системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации нитрата лантаноида и азотной кислоты образуются гидраты различного состава. В табл. 1.1 представлены данные по составу некоторых гидратов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Практически для всех лантаноидов характерно образование гидратов, содержащих 1-6 молекул воды в своем составе. В области высоких концентраций $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и средних и высоких концентрациях HNO_3 гидратные числа преимущественно составляют величину от 3 до 6. При низких концентрациях $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и высоких концентрациях HNO_3 гидратные числа снижаются до 0-1. Для неодима и элементов тяжелой подгруппы при высоких концентрациях HNO_3 образуются не гидраты, а сольваты с HNO_3 общей формулы $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{HNO}_3$. Образование таких сольватов свидетельствует о вытеснении воды нитрато-лигандом из внутренней координационной сферы лантаноида.

Выделение твердой фазы гидратов нитратов РЗЭ из их смешанных растворов с азотной кислотой указывает на их существование и в жидкой фазе,

что оказывает существенное влияние на экстрагируемость лантаноидов из азотнокислых растворов экстрагентами различных классов, и особенно, на экстракцию НФОС.

Таблица 1.1 - Составы некоторых гидратов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, образующихся в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [6]

Элемент	Состав жидкой фазы, % масс.		Состав твердой фазы
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	
La	59,0-29,1	0-34,69	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	29,62-21,61	40,17-58,36	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	2,79	70,00	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	0,56-0	87,85-90	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$
Ce(III)	63,4-40,5	0-27,4	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	40,5-39,0	27,4-30,4	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	39,0-23,4	30,4-57,1	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sm	61,14-14,5	0-52,1	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	14,6-17,5	52,3-65,0	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	17,5-18,3	65,0-69,7	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	18,5-1,6	11,0-98,3	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$
Tb	57,9-21,55	0-37,23	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	21,55-16,63	37,23-47,16	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	16,63-6,24	47,16-64,75	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	6,24-9,51	64,75-79,32	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	9,51-2,87	79,32-94,01	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{HNO}_3$
Yb	59,9-12,7	0-59,3	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	12,7-5,8	59,3-74,5	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	5,8-6,0	74,5-75,8	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6,0	75,8	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$
	6,0-1,2	78,2-91,2	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{HNO}_3$
Y	60,30-13,98	0-57,5	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	13,98-4,2	57,5-82	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Современные представления о структуре гидратов нитратов лантаноидов в твердой фазе и в водных растворах рассмотрены в обзоре [7]. В работе на основе анализа литературных кристаллографических данных установлено пять типов нейтральных комплексов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ с различным взаимным расположением нитрато- и аква-лигандов. В комплексах одного и того же состава такие различные конфигурации рассмотрены как отдельные структурные изомеры. Наибольшее количество таких изомеров, пять, было обнаружено для кристаллических структур, содержащих единицы

$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. Кроме того, известно о двух изомерах для комплексов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Эти типы структур представлены на рисунке 1.2.

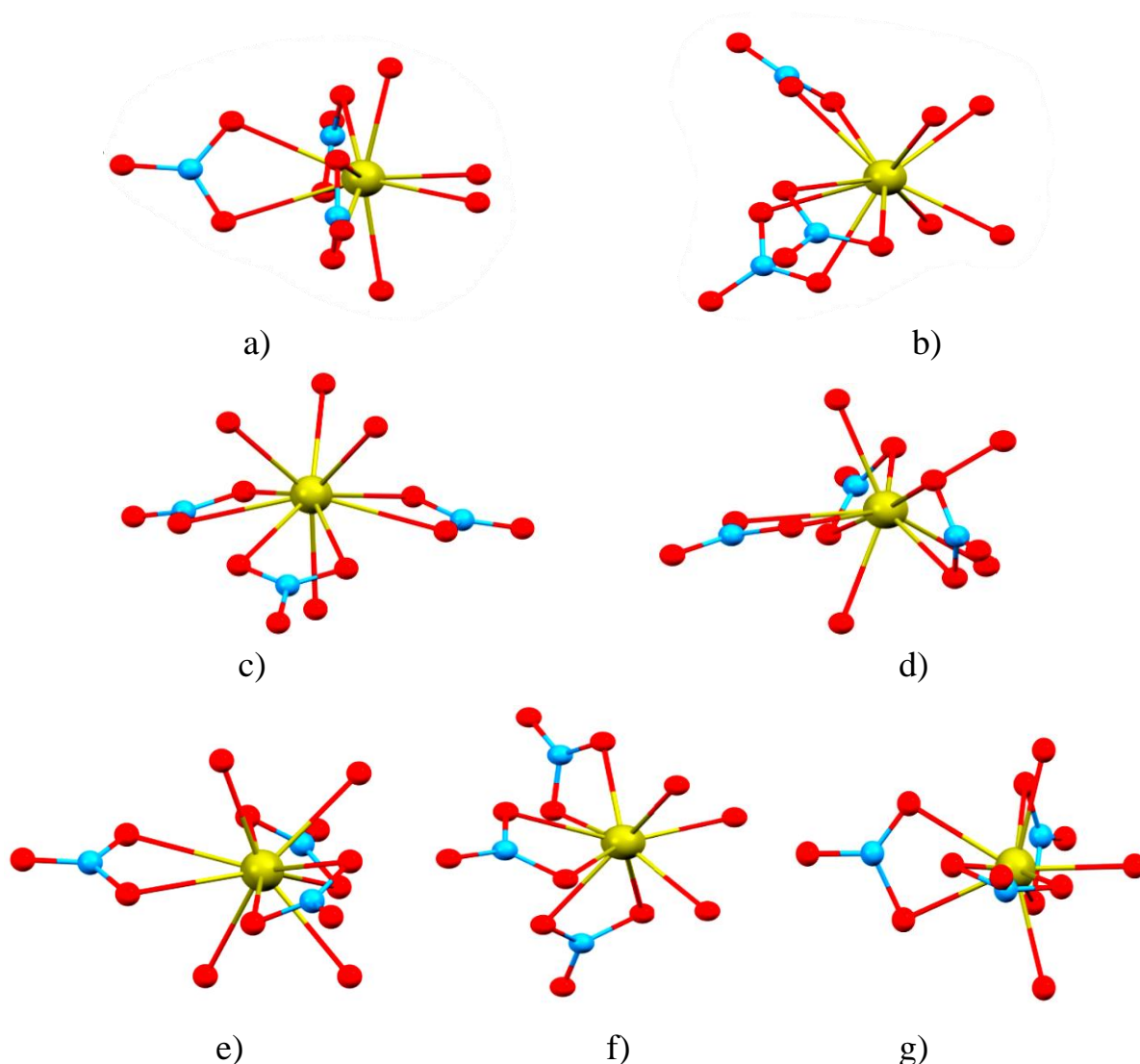


Рисунок 1.2 – Структуры комплексов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (a-e) и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (f, g) по данным РФФ; атомы водорода опущены [7]

Квантово-химические расчеты, выполненные на уровне теории функционала плотности с использованием различных приближений (полноэлектронный релятивистский подход и эффективный потенциал ядра) и различных функционалов и базисных наборов демонстрируют, что каждая из этих типов структур сходится к определенному энергетическому минимуму.

Во всех структурах изомеров, оптимизированных с использованием газофазного приближения, связи $\text{Ln}-\text{ONO}_2$ значительно короче, чем связи $\text{Ln}-\text{OH}_2$, в отличие от результатов рентгеновской дифракции монокристаллов и

исследований EXAFS водных растворов. Это несоответствие возникает из-за того, что в кристаллах и растворах молекулы нитратов лантаноидов образуют многочисленные водородные связи. Эти взаимодействия усиливают перенос заряда в цепочке $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{NO}_3^-$ и повышают относительную стабильность изомеров с асимметричной структурой.

Для устранения различий в длинах связей были проведены расчеты кластеров гидратов нитратов лантаноидов, содержащих 18, 21, 32 и 50 молекул воды. В рамках кластерной модели хорошее соответствие рассчитанных длин связей La-ONO_2 и La-OH_2 с кристаллографическими данными и с данными EXAFS для водных растворов было получено уже на уровне кластера минимального размера, включающего только первую и вторую координационные сферы катиона, например, $\{[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}$.

В разбавленных водных растворах при концентрации ниже 0,01 моль/л ионы лантаноидов Ln^{3+} находятся в растворе в виде аква-ионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, где $n=8, 9$. При повышении концентрации соли, а также при увеличении в растворе концентрации нитрат-анионов за счет добавок азотной кислоты или нитратов щелочных металлов молекулы воды во внутренней координационной сфере катионов Ln^{3+} замещаются бидентатными нитрат-анионами, рисунок 1.3. При этом последовательно образуются катионные, нейтральные и анионные комплексы.

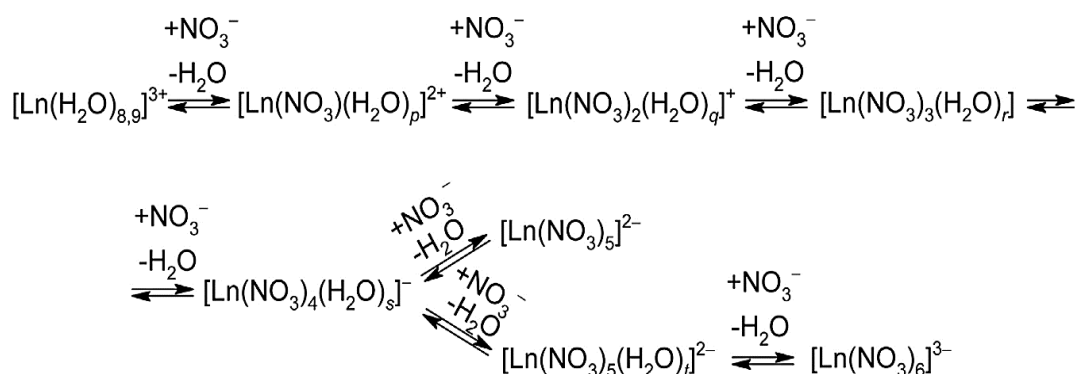


Рисунок 1.3 – Схема образования катионных, нейтральных и анионных комплексов в растворах нитратов лантаноидов [7]

Взаимопревращения этих комплексов происходят в результате реакций обмена нейтральных (молекулы воды) и анионных (нитрат-анионы) лигандов, протекающих с высокой скоростью. Время полуобмена молекул воды между первой координационной сферой ионов лантаноидов и раствором составляет порядка 10^{-7} – 10^{-8} секунд [8, 9], а обмен нитрат-анионов протекает примерно с той же скоростью [10]. Гибкие структуры кластеров $\{[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ где: $n = 18, 21, 32, 50$, находятся в полном согласии с этими результатами. Следовательно, весь набор равновесий, представленных на рис.1.3, следует рассматривать как динамическую комбинаторную библиотеку [11, 12]. Это означает, что любой из входящих в него комплексов может эффективно участвовать в происходящих химических превращениях при воздействии реагента, способного избирательно взаимодействовать с этим конкретным комплексом, независимо от его стационарной концентрации, в том числе и в экстракционных процессах.

Значительный массив экспериментальных данных по составу, строению и константам устойчивости катионных и анионных комплексов нитратов лантаноидов представлен в монографии [6]. Состав катионных и анионных комплексов зависит от концентрации HNO_3 , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и их мольного соотношения в растворе, а анионных комплексов и от концентрации фонового электролита с одноименным нитратным анионом (как правило нитратов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония). Для катионных комплексов лантаноидов установлено, что при низких концентрациях, < 1 г-ион/л, аква-лиганды вытесняют нитрато-лиганды во внешнюю координационную сферу. При высоких концентрациях NO_3^- анионов образуются внутрисферные нитратные катионные комплексы. Зависимости констант устойчивости комплексов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ от порядкового номера лантаноида проявляют немонотонный характер, что, по-видимому, является результатом вторичной периодичности и проявлением тетрадного эффекта.

С нитратными солями щелочных и щелочноземельных металлов нитраты лантаноидов образуют двойные соли, структура которых носит исключительно

комплексный характер. В водных растворах и в твердой фазе нитраты РЗЭ образуют с нитратами одновалентных металлов, преимущественно щелочных металлов и аммония, комплексы состава $Me(I)_n[Ln(NO_3)_{3+n}]$, где $n=1-3$, а с нитратами двухвалентных металлов – комплексные соли состава $Me(II)_3[Ln_2(NO_3)_{12}] \cdot 24H_2O$ [6]. Структуры некоторых типов нитратных анионных комплексов лантаноидов представлены на рисунке 1.4.

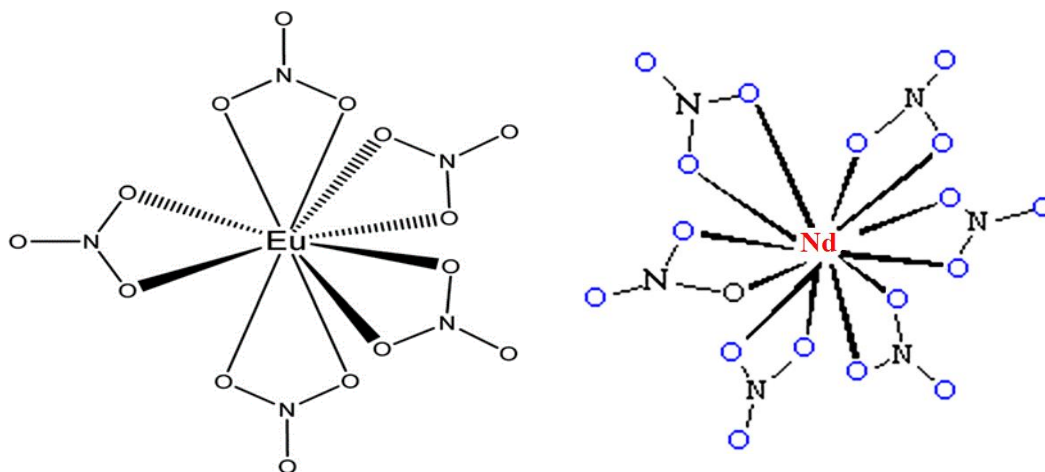


Рисунок 1.4 - Структура анионных нитратных комплексов



В нитратных анионных комплексах лантаноиды проявляют высокие координационные числа от 9 до 12. В то же время для образования лантаноидами в водных растворах трехзарядных анионных нитратных комплексов требуется высокая концентрация нитратных лигандов, поэтому в основном в водных растворах с одновалентными металлами образуются комплексы состава $Me(I)_2[Ln(NO_3)_5] \cdot xH_2O$.

При действии аммиака или щелочей на водные растворы нитратов РЗЭ образуются аморфные гелеобразные осадки гидроксидов РЗЭ типа $Ln(OH)_3 \cdot nH_2O$. Величины pH осаждения гидроксидов зависят от основности лантаноидов, температуры, концентрации соли, типа аниона (pH осаждения $Y(OH)_3$ из раствора нитрата – 7,39, хлорида – 6,78, сульфата – 6,8, ацетата – 6,83). pH осаждения гидроксидов РЗЭ возрастает от лютеция (~6,0) к лантану (~8,0), а pH осаждения иттрия составляет около 7,0. Самое низкое значение осаждения гидроксида $Se(OH)_4$ (осаждается при pH 0,7÷1,0 т.е. в условиях,

близких к условиям осаждения гидроксидов подгруппы титана). Осаждение гидроксидов лантаноидов часто используют для выделения их из раствора.

1.3. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов НФОС

Нейтральные органические соединения или НФОС представляют собой важную группу сольватирующих экстрагентов и, как правило, подразделяются на четыре вида: фосфаты, фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды. Число атомов кислорода, входящих в состав НФОС, является важнейшим структурным отличием этих экстрагентов, рисунок 1.5.

Активность фосфорильного кислорода, способность образовывать координационные комплексные соединения, электроотрицательность НФОС в процессах экстракции увеличиваются в ряду фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид.

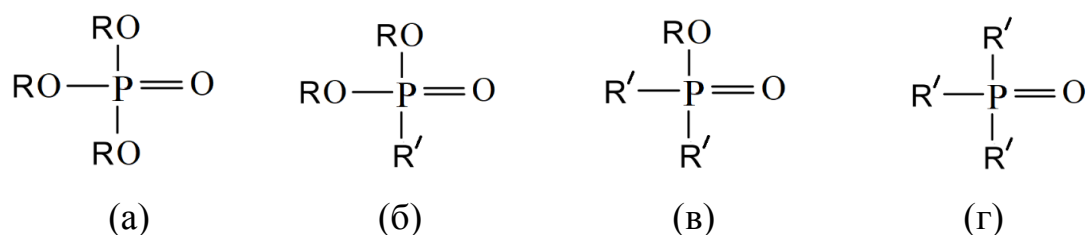


Рисунок 1.5 - Структурные формулы – (а) фосфатов, (б) фосфонатов, (в) фосфинатов, (г) фосфиноксидов. R, R' – углеводородный радикал

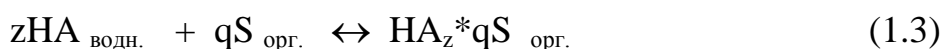
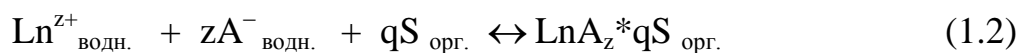
В соответствие с литературными данными [15, 16, 17] фосфаты и фосфиноксиды, такие как ТБФ, ТОРО, Суанех 923, наиболее распространённые экстрагенты для разделения металлов в технологии РЗЭ, особенно ТБФ, самый известный экстрагент. Фосфонаты и фосфинаты менее распространены, из-за того, что их синтез сложнее.

Экстрагенты класса НФОС малорастворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Чем длиннее углеводородные цепи их заместителей, тем меньше растворимость. Это обусловлено увеличением гидрофобности длинных углеводородных цепей. С ростом числа атомов углерода в углеводородных заместителях также возрастают сродство экстрагентов к органической фазе и экстракционная способность НФОС. Кроме

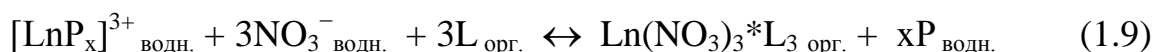
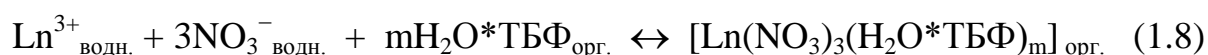
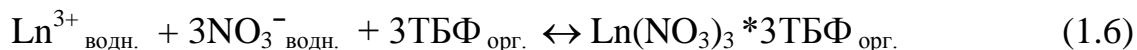
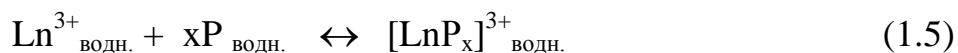
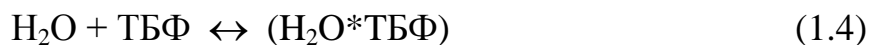
того, экстракционная способность НФОС зависит от структуры углеводородных цепей: эффективность экстракции НФОС ниже для заместителей с разветвленной цепью по сравнению с линейной цепью и неразветвлением. Снижение извлечения РЗЭ связано со стерическим эффектом, при котором пространственный объем молекулы разветвленных цепей препятствует координации НФОС с металлами [16, 17]. Действительно, показано, что факторы разделения $\beta_{\text{Ce(III)/La}}$ при экстракции ЛРЗЭ экстрагентами ТБФ, ДАМФ и Суанех 923 в одинаковых экспериментальных условиях равны 2,3; 2,8 и 4,0, соответственно [18].

НФОС характеризуются различием электроотрицательности фосфорильной группы P=O. Молекулы НФОС имеют электродонорную способность благодаря свободным электронным парам фосфорильного кислорода. Извлечение РЗЭ из водных растворов этими экстрагентами протекает по гидратно-сольватному или сольватному механизмам в результате образование координационной связи с металлами $\text{Ln}\cdots\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ [19]. При экстракции Ln(III) по сольватному механизму сольватное число НФОС, как правило, равно 3 [16, 20]. Установлено, что при концентрации ионов Ln^{3+} выше 10% молекулы H_2O не входят во внутреннюю координационную сферу сольватов РЗЭ с НФОС. При экстракции из растворов кислот с концентрацией ионов Ln^{3+} до 10 % одна молекула H_2O может входить в состав сольвата [18].

Следует подчеркнуть, что механизм экстракции РЗЭ экстрагентами НФОС в значительной степени зависит от кислотности водной фазы. В области высокой кислотности ($[\text{H}^+] > 7$ моль/л) образуется комплекс состава $\text{H}_x\text{LnA}_{z+x}^*\text{qS}$, а в области низкой кислотности состава LnA_z^*qS . Уравнения экстракции этих сольватов РЗЭ могут быть записаны следующим образом [21, 22, 23, 24, 25, 26]:



где: А – кислотные остатки одноосновной кислоты (такие как NO_3^- , SCN^- , Cl^- , Cl_3CCOO^- , CH_3COO^- и.д.), z – валентность катиона РЗЭ, S – экстрагент, q – значение сольватного числа. Например, процесс экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов ТБФ протекает по реакциям [18, 27, 16, 28, 29, 30]:



где: Ln^{3+} - катион трехвалентного РЗЭ; Р - молекула растворителя (вода, растворитель); x - количество молекул растворителя, сольватирующих катион; L - молекулы Суапех 923 или ТВР.

При экстракции РЗЭ ТБФ из водного раствора вода в органической фазе присутствует в связанной (в гидрато-сольваты) и свободной форме, что оказывает значительное влияние на термодинамическую активность экстрагента [31, 32]. Если в ТБФ переходят небольшие количества воды, то образуется комплекс $\text{H}_2\text{O}*2\text{ТБФ}$. При условии низкой концентрации ТБФ в инертных разбавителях образуется комплекс $\text{H}_2\text{O}*\text{ТБФ}$, уравнение (1.4). В насыщенных по воде растворах ТБФ состав гидратов менее определённый [33].

При экстракции РЗЭ с учетом сольватации катионов металла молекулами растворителя и экстрагента экстракция протекает в соответствии с уравнениями (1.6), (1.7). При экстракции по уравнению (1.9) могут образовываться не только трисольват $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3*3\text{ТБФ}]$, но и дисольват $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4*2\text{ТБФ}]$, или тетрасольват $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3*4\text{ТБФ}]$. При изучении экстракции ЛРЗЭ ТБФ установлено, что при любых концентрациях РЗЭ в водной фазе преобладает тетрасольват и лишь при высоких концентрациях образуется трисольват [34, 35], рисунок 1.6.

В присутствии в системе различных нитратных высаливателей (кроме нитрата лития) преобладает $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$. Если высаливателем является нитрат аммония, то коэффициенты распределения РЗЭ цериевой группы при экстракции ТБФ прямо пропорциональны количеству нитрата аммония и обратно пропорциональны суммарной молярной концентрации РЗЭ [34].

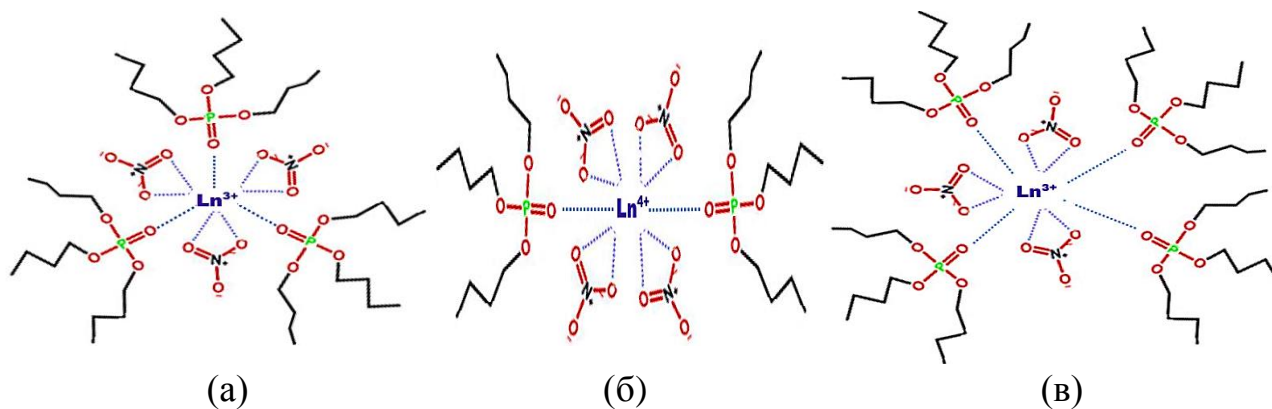
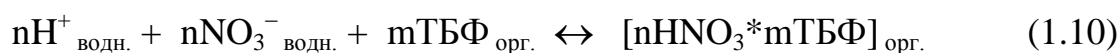


Рисунок 1.6 - Возможная структура – (а) трисольвата $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$, (б) дисольвата $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$, (в) тетрасольвата $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{ТБФ}]$ [36, 37]

В большинстве случаев, при добавке высаливателей значительно увеличиваются коэффициенты распределения и в ряде случаев, коэффициенты разделения РЗЭ [38, 39]. Это связано с изменением экстракционного равновесия, точнее с образованием сольватов благодаря увеличению концентрации нитрат-ионов, подавлением гидратации редкоземельных элементов и увеличением среднеионных коэффициентов активности экстрагируемых компонентов в водной фазе. В случае без высаливателя и достаточно низких концентрациях РЗЭ в растворах, коэффициенты разделения близлежащих элементов невысоки. Было показано, что значения коэффициентов распределения (разделения) зависят от концентрации РЗЭ, увеличиваются для ЛРЗЭ и уменьшаются для ТРЗЭ. Поэтому разделение РЗЭ на подгруппы лантаноидов, а также ЛРЗЭ на индивидуальные элементы, как правило, проводят из нитратных растворов с высокой концентрацией РЗЭ в экстракционной системе с НФОС [40, 41]. При этом следует иметь ввиду, что разделение элементов цериевой подгруппы наиболее удобно проводить из слабокислых растворов с высаливателем [42].

В общем случае, влияние концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения РЗЭ в НФОС носит сложный характер вследствие конкурентности процессов гидратации и сольватации. При концентрации HNO_3 более 6 моль/л преимущественно протекает сольватационный процесс.

В большинстве работ предполагается, что экстракция HNO_3 ТБФ в области невысоких концентраций азотной кислоты сопровождается образованием негидратированного моносольтата $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$ или полусольвата $2\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, а в области высоких концентраций - дисольвата $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{ТБФ}$ и трисольвата $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ в соответствие с уравнением (1.10):



На основании физико-химических исследований растворов азотной кислоты в ТБФ сделан вывод о том, что наиболее прочный негидратированный сольват, образующийся при экстракции азотной кислоты ТБФ, является моносольтатом $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$ [29, 43, 44, 45, 46].

В работе [18] изучено влияние концентрации HNO_3 на распределение и разделение РЗЭ при экстракции ТБФ. Показано, что коэффициенты распределения индивидуальных РЗЭ возрастают с ростом концентрации HNO_3 в области 0-3 моль/л, проходят через максимум при 3,0 моль/л, снижаются при концентрации HNO_3 от 3,0 до 7 моль/л, и опять возрастают в области высоких концентраций кислоты. Возможно, это связано с повышением активности HNO_3 как высаливателя. Для получения приемлемых величин коэффициентов разделения РЗЭ экстракцию, как правило, проводят из растворов HNO_3 с концентрацией 6 ÷ 8 моль/л; в 8 М HNO_3 получены $\beta_{\text{Sm/Nd}} = 2,5 \div 2,8$; $\beta_{\text{Nd/Pr}} = 1,3 \div 1,4$. Разделение РЗЭ и иттрия проводят из 12 ÷ 13 М азотной кислоты. При этом, чем выше концентрация кислоты, тем больше различие между $D_{\text{РЗЭ}}$ и D_{Y} , что приводит к увеличению разделения иттрия и других РЗЭ [18].

Наиболее высокие коэффициенты разделения РЗЭ достигаются при экстракции ТБФ из концентрированных по РЗЭ водных растворов. При этом образуются вязкие растворы органической фазы. Для снижения вязкости

органической фазы необходимо добавлять к ней углеводородный разбавитель. Было установлено, что введение разбавителя приводит к увеличению скорости расслаивания фаз, но к снижению содержания металла в органической фазе. Влияние разбавителя лучше выявляется в присутствии высаливателя. Чем выше полярность разбавителя, тем сильнее взаимодействие между нейтральным экстрагентом и разбавителем, тем ниже активность экстрагента и коэффициент распределения. При разбавлении ТБФ неполярными разбавителями коэффициенты распределения РЗЭ из растворов с низкой их концентрацией (без высаливателя) изменяются незначительно [18].

Хотя триалкилфосфиноксиды обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ при экстракции из растворов с низкой кислотностью разбавленными растворами экстрагентов, ТБФ наиболее широко применяется в технологии разделения РЗЭ из всей группы НФОС. Выбор ТБФ для разделения РЗЭ обусловлен рядом основных причин: большим объемом доступных экспериментальных данных [47]; низкой растворимостью в водной фазе (около 0,02% вес); высокой растворимостью в неводных средах, в том числе в углеводородных растворителях [48]; более высокой химической стабильностью его комплексов с катионами металлов в неводной среде, чем в водной [49]; высокая селективность при разделении элементов, которые имеют близкие свойства; способность к образованию синергетных смесей с другими экстрагентами.

1.4. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов ЧАС

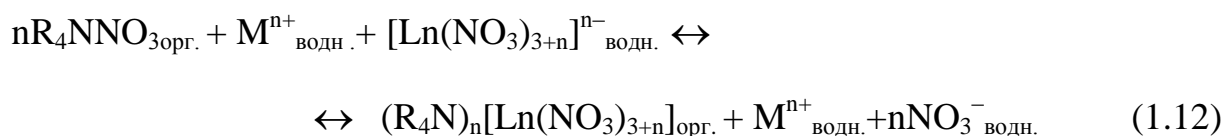
Четвертичные аммониевые соли эффективно экстрагируют РЗЭ из растворов различного состава – нитратных, хлоридных, роданидных, сульфатных, смешанных и др. Как правило, экстракцию лантаноидов из перечисленных выше сред проводят четвертичными солями в одноименной анионной форме, например, из нитратных растворов экстракцию проводят нитратами четвертичного аммония. Многочисленные данные по экстракции РЗЭ солями ЧАО представлены в справочниках Межова Э.А. [50, 51],

монографиях Шмидта В.С. [52], Степанова С.И. и Чекмарева А.М. [53]. Одной из первых публикаций по экстракции РЗЭ солями ЧАО следует считать, по-видимому, работу [54].

ЧАС в анионной форме неорганических кислот, нитраты, сульфаты, карбонаты, хлориды, роданиды и т.д. относят к анионообменным экстрагентам [55]. Основным механизмом экстракции ЧАС, является обмен простых или комплексных металлсодержащих анионов, находящихся в водной фазе, на анион четвертичной соли, находящейся в органической фазе:

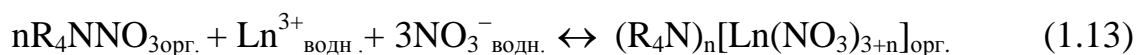


где: R_4NX – четвертичная аммониевая соль, MA – соль металла в другой анионной форме, чем ЧАС. Применительно к экстракции нитратов лантаноидов реакция по анионообменному механизму может быть записана следующим образом:



Как следует из уравнения (1.12), лантаноид в растворе должен находиться в виде комплексного нитратного аниона. Для перевода $Ln(NO_3)_3$ в анионную форму в раствор обычно добавляют фоновый электролит с одноименным анионом, например, $NaNO_3$ или NH_4NO_3 .

Другим механизмом экстракции солей лантаноидов солями ЧАО, в том числе из нитратных растворов, является сольватный или механизм присоединения, который применительно к экстракции $Ln(NO_3)_3$ из нитратных растворов нитратами ЧАС может быть записан следующим образом:



Как было показано в монографии В.С. Шмидта [54], термодинамически механизмы анионного обмена и присоединения при экстракции комплексных анионов четвертичными солями с одноименными анионами, не различимы. Были предприняты попытки кинетическими методами установить истинный

механизм экстракции в таких системах на примере экстракции сульфата уранила сульфатом амина, меченным изотопом ^{35}S [56]. Полученные результаты показали, что при нахождении уранила преимущественно в комплексной анионной форме $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, экстракция протекает по анионообменному механизму. При нахождении уранила в растворе в виде простого сульфата UO_2SO_4 экстракция протекает по механизму присоединения.

Таким образом, рассмотренные варианты экстракции солей металлов, в том числе нитратов лантаноидов, одноименными по аниону солями ЧАО позволяют рассматривать образование экстрагируемого соединения, протекающим по механизму присоединения или сольватному (гидратно-сольватному) механизмам.

Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от порядкового номера элемента при экстракции из нитратных растворов нитратами ЧАО носит ниспадающий характер, рисунок 1.7, обусловленный химией экстракции Ln в этих системах [57].

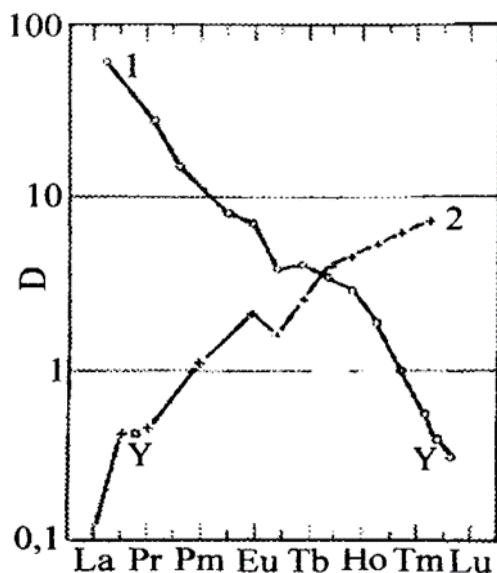


Рисунок 1.7 – Зависимость коэффициентов распределения иттрия и РЗЭ от порядкового номера лантаноида при экстракции Aliquat-336 в нитратной (1) и роданидной (2) системах

Экстракция нитратов лантаноидов нитратами четвертичного аммония обусловлена распределением анионных комплексов состава $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}]^{n-}$ по

реакциям анионного обмена с образованием в органической фазе комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n}]$, или распределением $Ln(NO_3)_3$ по сольватному механизму с образованием тех же самых комплексов с четвертичным аммониевым катионом. В большинстве случаев при использовании метода сдвига равновесия или метода насыщения состав экстрагируемого комплекса легких РЗЭ определяли как $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$, среднетяжелых РЗЭ – как $(R_4N)[Ln(NO_3)_4]$ [58, 59, 60, 61, 62, 52, 52]. Снижение зарядности комплекса или сольватного числа нитрата ЧАО при переходе от ЛРЗЭ к СТРЗЭ связывали со снижением радиуса Ln^{3+} за счет лантаноидного сжатия. Этот же фактор, по-видимому, определяет для нитратных систем уменьшение коэффициентов распределения трехвалентных лантаноидов с ростом их порядкового номера, рис.1.7.

Китайские исследователи [63, 64] выделили кристаллические соединения состава $(C_4H_9)_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n}]$, где: $n=3$ для La, Pr, Nd, $n=3$ или 2 для Sm и $n=2$ для Eu – Lu и Y, чем подтвердили снижение разрядности комплексов при переходе от легких РЗЭ к среднетяжелым. Однако, для выделенных структур число молекул R_4NNO_3 оказалось на одну больше, чем в рассмотренных выше работах. Для двух структур: $(C_4H_9)_4N)_3[Nd(NO_3)_6]$ и $(C_4H_9)_4N)_2[Er(NO_3)_5]$ был проведен рентгеноструктурный анализ, который показал, что все NO_3 – группы в комплексах координированы бидентатно. Координационное число, таким образом, для Nd составило 12, а для Er – 10, что также связано с уменьшением радиуса в ряду лантаноидов от La к Lu. Четвертичный катион и комплексный анион связаны электростатически.

Также в [65], был синтезирован биядерный комплекс неодима состава $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N)_4[Nd_2(NO_3)_{10}]$ с координационным числом 11. Две из десяти нитратных групп были мостиковыми, монодентатно связанные с каждым из двух атомов неодима. Эти работы показали возможность образования при экстракции более заряженных комплексов с четвертичными нитратами, в частности трехзарядных состава $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$.

Повышение сольватного числа от 4 до 6 при высоком мольном отношении $R_4NNO_3:Ln(NO_3)_3$, где: $Ln=Ce(III), Eu(III)$ и Lu , было описано в работах [66, 67]. Для объяснения наблюдаемого повышения сольватного числа был предложен следующий механизм экстракции:

- Сначала происходит образование низкозарядного комплекса состава $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$ при координации двух молекул экстрагента к одной молекуле нитрата лантаноида.
- Затем протекает дополнительная сольватация двухзарядного комплекса свободными молекулами R_4NNO_3 с образованием сольватов состава $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5] \cdot (1-4)R_4NNO_3$.

Таким образом, была определена область, далекая от насыщения, в которой дополнительная сольватация низкозарядных нитратных комплексов Ln приводит к образованию структур с высокими мольными отношениями $R_4NNO_3:Ln(NO_3)_3$.

В дальнейшем образование сольватов низкозарядных комплексов нитратов лантаноидов с избытком ТАМАН на начальных участках изотерм экстракции как легких: La, Pr, Nd , средних: Sm, Eu, Gd , так и тяжелых РЗЭ: Tb, Dy, Ho, Er, Yb , было подтверждено методами физико-химического анализа экстракционных систем с учетом гидратации компонентов органической фазы [55] и математического моделирования изотерм экстракции на основе ЗДМ с учетом активности всех компонентов экстракционной системы в работе [53, pp. 156-166]. В таблице 1.2 представлены значения сольватных чисел, определенных методом физико-химического анализа экстракционных систем [53, p. 158].

Сольваты с высокими значениями q_1 представляют собой, по-видимому, внешнесферные комплексы, так как внутренняя координационная сфера низкозарядных комплексов полностью заполнена бидентатными нитратными лигандами. Образование внешнесферных комплексов $Ln(NO_3)_3$ с нитратами

четвертичного аммония постулировал в своих работах Пяртман А.К. и сотр. [68, 69, 70, 71].

Еще одним важным вопросом химии экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ нитратами ЧАО является определение состава экстрагируемого соединения в области насыщения экстрагента.

Таблица 1.2 - Сольватные числа ТАМАН (q_1), определенные методом физико-химического анализа изотерм экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, [53, p. 158]

Экстракционная система	Сольватное число в точке перегиба.				q_1 при насыщении
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол	6,3		2,9		1,8
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол			3,0		2,6
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол		4,1	3,2		2,7
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол	6,0	4,1	3,0		2,6
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - 0,95 \text{ M}$ ТАМАН-толуол		4,4	2,9	2,1	2,0
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол		3,5		1,7	1,6
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол	6,4		2,5	2,0	1,8
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол			2,9	1,9	1,8
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол	5,4		3,1		3,2
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол		4,3		2,1	2,0
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \text{ M}$ ТАМАН-толуол	5,4		3,1		2,3
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - 2,0 \text{ M}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 1,08 \text{ M}$ ТАМАН-толуол			3,1		2,4
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - 2,0 \text{ M}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 1,08 \text{ M}$ ТАМАН-толуол				2,0	1,7

Как следует из данных табл. 1.2, сольватное число, рассчитанное как мольное отношение $\text{R}_4\text{NNO}_3:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ при однократном насыщении ТАМАН раствором с высокой исходной концентрацией лежит в пределах 1,8-2,6, а для $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ равно 3,2. Эти величины q_1 указывают на экстракцию двух и трехзарядных нитратных анионных комплексов лантаноидов при насыщении. Однако, метод математического моделирования таких изотерм экстракции показал образование при насыщении однозарядных нитратных комплексов состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]$, для всех перечисленных в табл. 1.2 лантаноидов [53, pp.

162-165] . Эти данные подтверждаются данными метода сдвига равновесия, полученными в работах [52, 59, 72].

Таким образом, химия экстракции нитратов лантаноидов нитратами ЧАО в отсутствие и в присутствии высаливателя определяется образованием комплексов преимущественного состава $R_4N[Ln(NO_3)_4]$, $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$ и $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$ в области средних мольных соотношений $R_4NNO_3:Ln(NO_3)_3$, сольватов комплексов $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$ с избыточными молекулами R_4NNO_3 состава $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]*(1-4)R_4NNO_3$ в области далекой от насыщения экстрагента, или на начальном участке изотермы экстракции, и преимущественного образования комплекса $R_4N[Ln(NO_3)_4]$ при насыщении экстрагента распределяемым элементом.

1.5. Экстракция РЗЭ из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе ЧАС

В разделе 1.3 были рассмотрены четвертичные аммониевые соли в анионной форме водорастворимых минеральных кислот, прежде всего азотной. Наряду с такими четвертичными солями широкое распространение получила экстракция РЗЭ четвертичными солями в анионной форме нерастворимых в водных растворах органических кислот, например карбоновых или фосфорорганических кислот с крупными алкильными заместителями. Такие четвертичные соли были названы бинарными экстрагентами, а экстракция этими солями – бинарной экстракцией [73]. Бинарные экстрагенты на основе ЧАС и карбоновых кислот могут быть описаны общей формулой $[R_4N]^+[O(O)CR']^-$, где: R_4N^+ – положительно заряженный катион ЧАО, а $R'S(O)O^-$ – отрицательно заряженный остаток карбоновой кислоты $R'SOON$. Особенность бинарных экстрагентов заключается в одновременной экстракции, как катиона, так и аниона извлекаемой соли в стехиометрическом соотношении, как при экстракции нейтральными экстрагентами. Однако с отдельными частями распределяемой соли осуществляется катионный и анионный обмен. Поэтому по типу протекающей реакции бинарная экстракция

относится к реакциям присоединения и, по-видимому, должны описываться сольватным или гидратно-сольватным механизмами, но по межфазному переносу – относится к катионообменному и анионообменному механизмам. Уравнение экстракции солей металлов бинарным экстрагентом на основе четвертичного аммониевого катиона и остатка карбоновой кислоты может быть записано следующим образом:



Традиционно экстракцию солей металлов, в том числе $Ln(NO_3)_3$, проводят из растворов минеральных кислот различной концентрации. Минеральная кислота также может экстрагироваться бинарным экстрагентом с образованием одноименной соли ЧАО и органической кислоты:



При полном насыщении бинарного экстрагента минеральной кислотой, последний переходит в смесь двух экстрагентов – четвертичной аммониевой соли и органической кислоты. Такие смеси, как было показано в работе Славинского К.А. [74], могут проявлять синергетные свойства и должны быть отнесены к классу синергетных экстрагентов. Переход от бинарной экстракции к синергетной определяется концентрациями бинарного экстрагента в органической фазе и минеральной кислоты в водной фазе, при которых осуществляется полное протонирование кислотного остатка органической кислоты. В работе [75] было показано, что для бинарного экстрагента 0,57 М ди-2-этилгексилфосфата метилтриалкиламмония (Д2ЭГФМТАА), равновесная концентрация HNO_3 , при которой протекает полное протонирование аниона Д2ЭГФК равна 1,25 М. Ниже этой концентрации существует бинарный экстрагент, выше смесь нитрата МТАА и Д2ЭГФК. Аналогичные равновесные концентрации HCl для 0,55 М Д2ЭГФМТАА и H_2SO_4 для 0,53 М Д2ЭГФМТАА равны 1,57 М и 4,36 М, соответственно. Таким образом, область проявления бинарной экстракции ограничена рамками существования четвертичной соли

органической кислоты и кислотностью, определяющей полное протонирование аниона бинарного экстрагента и его перехода в смесь двух экстрагентов.

Применительно к извлечению $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ из водных растворов бинарным экстрагентом на основе четвертичного аммониевого катиона и карбоновой кислоты уравнение экстракции может быть записано в общем виде следующим образом:

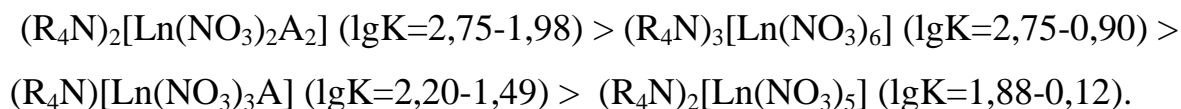


В соответствие с уравнением (1.16) в органической фазе образуется соль карбоновой кислоты с лантаноидом. Однако и второй экстрагент – нитрат четвертичного аммония, как было показано выше, способен эффективно экстрагировать $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с образованием комплексов $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}]$. Поэтому следует ожидать в процессе экстракции таким бинарным экстрагентом образование в органической фазе таких комплексов. Особенностью трехзарядных лантаноидов является их высокая способность к образованию комплексных соединений, в том числе смешанных комплексов с двумя экстрагентами. Поэтому при экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ бинарными экстрагентами следует ожидать образования комплексов состава $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3-n}(\text{A})_n]$, где: А – анионная часть бинарного экстрагента. Реакцию образования смешанных комплексов с бинарным экстрагентом на основе четвертичного катиона и аниона карбоновой кислоты можно записать следующим образом:



В работе Холькина А.И. и Пяртмана А.К. [76] была изучена экстракция нитратов Gd, Tb, Ho, Tm, Y и Lu 0,6 М раствором ди(2,4,4-триметилпентил)фосфината метилтриоктиламмония (МТОА или ДАФФТМТОА) в толуоле. Методом математического моделирования изотерм экстракции установлено образование следующих экстрагируемых соединений: LnA_3 , $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{A}_2]$ и $(\text{R}_4\text{N})[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{A}]$, где: А – анион диалкилфосфиновой кислоты – диалкилфосфинат. Для всех экстрагируемых соединений вычислены константы экстракции. Значения констант экстракции

LnA_3 , возрастают с ростом атомного номера лантаноида, в то время как для всех других перечисленных комплексных соединений – уменьшаются в этом же ряду. В соответствии с величинами констант экстракции экстрагируемые комплексы могут быть расположены в следующем ряду:



Значения lgK LnA_3 антибатно возрастают от 1,90 до 2,42. Таким образом, эти исследования подтвердили образование как индивидуальных соединений нитрата лантаноида с катионом и анионом бинарного экстрагента, так и смешанных комплексов различного состава.

В работе В.В. Беловой и сотр. [77] была изучена экстракция нитратов La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er и Yb бинарными экстрагентами на основе метилтриоктиламмониевого катиона и анионов диалкилфосфиновой, диалкилмонотиофосфиновой и диалкилдитиофосфиновой кислот (R_4NA). Показано, что состав экстрагируемого соединения зависит как от состава водной фазы (высаливатель, pH раствора, концентрация $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, так и состава органической фазы. Экстракция нитратов лантаноидов этими экстрагентами сопровождается образованием, по крайней мере, двух экстрагируемых соединений: $[\text{LnA}(\text{NO}_3)_2]$ и $(\text{R}_4\text{N})[\text{LnA}(\text{NO}_3)_3]$. Показано, что для ди(2,4,4-триметилпентил)фосфината метилтриоктиламмония наблюдаются более высокие коэффициенты разделения ближайших пар РЗЭ, чем для индивидуальных экстрагентов.

Дополнительные исследования по составу экстрагируемых соединений $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом МТОВА в толуоле были проведены в [78]. Методом математического моделирования изотерм экстракции были предложены следующие составы экстрагируемых соединений: для мольного отношения $\text{R}_4\text{NA}:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3=2:1$ – $[\text{La}(\text{NO}_3)\text{A}_2]$, $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{A}_2]$, $[\text{Yb}(\text{NO}_3)\text{A}_2]$ и $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{A}_2]$; для мольного отношения $\text{R}_4\text{NA}:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3=1:1$ – $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{A}]$, $\text{R}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{A}]$ и смесь состава

$(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5] + Ln(NO_3)_2A_2$; По мнению авторов, соотношение различных экстрагируемых форм в органической фазе определяется их термодинамической устойчивостью. Для уточнения истинного состава экстрагируемых соединений необходимо привлекать независимые методы определения.

В работе [79] были проведены сравнительные исследования по экстракции нитратов Sm, Gd и Tb из нитратных растворов без высаливателя растворами ди-2-этилгексилфосфата и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфината МТОА в толуоле. Показано, что Д2ЭГФМТОА экстрагирует нитраты лантаноидов с образованием соли LnA_3 , в то время как диалкилфосфинат МТОА, образует два соединения с мольными отношениями $R_4NA:Ln(NO_3)_3 = 2:1$ и $1:1$, что соответствует ранее определенным в [78] составам $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_3A_2]$ и $R_4N[Ln(NO_3)_3A]$. Необходимо отметить, что состав соединения с Д2ЭГФМТОА LnA_3 был определен по данным мольного отношения $R_4NA:Ln(NO_3)_3$ при насыщении = 3:1. Однако это же соотношение соответствует комплексу состава $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_3A_3]$. При условии бидентатного связывания нитратного лиганда и группы $=POO^-$ координационное число Ln будет равно 12, что характерно для образования лантаноидами таких комплексов.

В работе В.И. Кузьмина и сотр. [80] изучена экстракция $Ln(NO_3)_3$ ди-2-этилгексилфосфатами диоктиламмония (Д2ЭГФДОА), триоктиламмония (Д2ЭГФТОА), а также каприлатами этих аммониевых солей. Анализ изотерм экстракции $La(NO_3)_3$ этими бинарными экстрагентами привел авторов работы к заключению, что экстракция по классическому уравнению (1.16) с образованием солей LnA_3 , осложнена сольватацией LnA_3 избыточными молекулами R_4NA . Состав сольватов представлен следующей формулой: $LnA_3 \cdot S(R_2NH_2A)$ для солей ДОА и $LnA_3 \cdot S(R_3NHA)$, для солей ТОА, где S – сольватное число. Для систем с Д2ЭГФТОА и каприлатом ДОА соль LnA_3 S=3, для Д2ЭГФДОА S=2, каприната ТОА S=1.

На примере экстракции нитрата $Gd(NO_3)_3$ в [80] было установлено, что смеси бинарных экстрагентов (Д2ЭГФДОФ и каприлата ДОА) проявляют синергетный эффект, максимальная величина которого $\sim 2,5$ соответствует составу: Д2ЭГФДОФ – 60%, каприлат ДОА – 40%. Эти данные свидетельствуют об образовании смешанного комплекса $Gd(NO_3)_3$ с двумя бинарными экстрагентами, включающего катион ДОА и анионы Д2ЭГФК и каприловой кислоты.

Концепция сольватации соли LnA_3 избыточными молекулами бинарного экстрагента была поддержана в работе В.В. Беловой и Ю.В. Царевой [81] при изучении экстракции $Ln(NO_3)_3$ из нейтральных растворов каприлатом дициклогексиламмония (ДЦГА) и Д2ЭГФКТОА. Для бинарных экстрагентов на основе вторичных и третичных аминов, представляемых как R_2NH_2A и R_3NHA , соответственно, процесс экстракции $Ln(NO_3)_3$ сопровождается образованием соединений в органической фазе следующего состава: LnA_3 , $LnA_3 \cdot R_2NH_2A$, $LnA_3 \cdot nR_3NHA$, $Ln(NO_3)_3 \cdot nR_2NH_2A$, $Ln(NO_3)_3 \cdot nR_3NHA$, где: n – сольватное число. Конкретные значения n в работе не уточняются.

Более подробные сведения о бинарной экстракции лантаноидов из различных растворов можно найти в монографии [82].

Таким образом, экстракция нитратов лантаноидов из нейтральных нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе вторичного, третичного и четвертичного аммония и анионов органических кислот сопровождается образованием как индивидуальных солей с кислотными анионами, так и комплексами с четвертичными аммониевыми катионами и смешанных комплексов, включающих обе части бинарного экстрагента. Экстракцию с бинарными экстрагентами на основе вторичных и третичных аминов рассматривают с позиций образования сольватов соли LnA_3 .

1.6. Экстракция РЗЭ смесями ЧАС и НФОС

Экстракция РЗЭ смесями ЧАС и НФОС нашла промышленное применение в технологии разделения РЗЭ средней группы в 80-х годах прошлого века [83]. Промышленное применение нашли синергетные смеси

нитрата метилтриалкиламмония (ТАМАН) и ТБФ [84]. Известно, что смеси четвертичных аммониевых нитратов и НФОС проявляют синергетные свойства при экстракции РЗЭ из нитратных растворов [85]. К наиболее изученным смесям этих двух классов экстрагентов необходимо отнести смеси ТАМАН, нитрата бензилтриалкиламмония (ТАБАН) и, особенно, ТОМАН с ТБФ, ДИОМФ, ФОР и ТОФО [53].

В общем случае экстракция РЗЭ смесями ЧАС-НФОС протекает, по-видимому, по сольватному механизму или механизму присоединения. Реакция экстракции нитратов РЗЭ смесями ЧАС-НФОС из нитратных растворов может быть описана следующим образом:



где: R_4NNO_3 – соль ЧАО, Ln – лантаноид, S – молекула НФОС, $n = 1-3$, $m = 1-4$.

Подробные исследования по кинетике экстракции лантаноидов смесями ЧАС-НФОС не проводились. На основании известных положений о механизмах экстракции солей лантаноидов солями ЧАО [52], экстракция может протекать как по анионообменному механизму, так и по механизму присоединения, уравнения (1.12-1.13). НФОС экстрагируют лантаноиды по сольватному или гидратно-сольватному механизмам [55], уравнения (1.7-1.9). Исходя из этого, можно постулировать механизм экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ из нитратных растворов смесями нитрата ЧАС и НФОС как сольватный или гидратно-сольватный.

Термодинамическая константа синергетной экстракции, уравнение (1.18), в соответствии с ЗДМ может быть записана следующим образом:

$$K_{\text{син}} = \frac{a_{\text{кпс}}^1}{a_{\text{Ln}}^1 \cdot a_{\text{A}}^{z+n} \cdot a_{\text{R}_4\text{N}}^n \cdot a_{\text{S}}^m} \quad (1.19)$$

$$K_{\text{син}} = \frac{C_{\text{кпс}} \cdot \gamma_{\text{кпс}}}{C_{\text{Ln}} \cdot \gamma_{\text{Ln}} \cdot c_{\text{A}}^{z+n} \cdot \gamma_{\text{A}}^{z+n} \cdot c_{\text{R}_4\text{N}}^n \cdot \gamma_{\text{R}_4\text{N}}^n \cdot c_{\text{S}}^m \cdot \gamma_{\text{S}}^m} \quad (1.20)$$

где: a_i – термодинамическая активность i -того компонента, γ_i – коэффициенты активности компонентов, C_i – равновесные концентрации компонентов, n и m –

сольватные числа экстрагентов, соответственно, k_{pc} – индекс экстрагируемого комплекса, z – валентность катиона РЗЭ.

В соответствии с уравнением (1.20) коэффициенты распределения РЗЭ в смеси экстрагентов зависят от термодинамической активности нитрата РЗЭ в водной фазе и активностей экстрагентов и экстрагируемого комплекса в органической фазе.

Как показали многочисленные исследования, обзор которых до 2004 г. представлен в монографии [53, pp. 149-156], химия экстракции РЗЭ смесями ЧАС-НФОС определяется образованием смешанных комплексов различного состава. Для экстракции Ln практически всеми смесями ЧАС-НФОС наблюдается проявление синергетного эффекта.

Химию синергетной экстракции РЗЭ легкой группы: Ce(III), La, Pr и Nd связывают с образованием преимущественно однозарядного нитратного комплекса, содержащего одну молекулу НФОС – $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot S]$ [59, 86, 87] и, в некоторых случаях, двухзарядного комплекса, содержащего 1-2 молекулы НФОС $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot S]$ [88, 61, 89, 90].

Для элементов средней Sm – Gd и тяжелой Tb – Lu групп выделяют, как правило, два вида смешанных экстрагируемых соединений: однозарядный нитратный комплекс, содержащий 2-4 молекулы НФОС в своем составе, за счет внедрения фосфорильных групп (лигандов) во внутреннюю координационную сферу лантаноида – $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot (2-4)S]$ [87, 91, 92, 93, 94] и двухзарядный нитратный комплекс, содержащий 1-2 молекулы НФОС, также входящих во внутреннюю координационную сферу фосфорильными лигандами $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot (1-2)S]$ [89, 90].

Различия в количестве молекул НФОС, входящих в состав смешанных комплексов легких и среднетяжелых РЗЭ обычно объясняют уменьшением ионного радиуса трехвалентных лантаноидов при переходе от Ce(III) к Lu(III) и соответствующим изменением координационного числа. Однако, в ряде последних работ [53, pp. 172-184, 74, 95] показано, что количество молекул

нейтрального экстрагента, входящих в состав смешанного комплекса, и для РЗЭ легкой группы, и для РЗЭ среднетяжелой группы может быть больше, чем 1-2, и составлять более высокие числа: от 4 до 6.

Так, в работе [95] изучена синергетная экстракция микроколичеств нитрата неодима смесями изомеров ТБФ с ТАМАН из нитратных растворов. Установлено, что положение максимума синергетного эффекта на графике зависимости от состава изомолярных смесей соответствует мольному отношению НФОС : ТАМАН = 2 : 1 для ТБФ и (4–5) : 1 для три-изо-бутилфосфата (ТиБФ) и три-втор-бутилфосфата (ТвтБФ). Это позволило рассматривать экстракцию неодима как образование комплексов состава $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$ и $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot (4-5)ТиБФ]$. При насыщении органической фазы неодимом наблюдалось значительное снижение синергетного эффекта вплоть до его отсутствия, что указывало на распад синергетного комплекса.

В диссертации Славинского К.А. [74] методом математического моделирования изотерм экстракции нитратов Dy и Tb смесями ТАМАН с ТБФ, ДИОМФ и ФОР установлены следующие составы смешанных комплексов лантаноидов с ТАМАН и НФОС: $(R_4N)_2[Dy(NO_3)_5 \cdot 3ТБФ]$, $(R_4N)_3[Dy(NO_3)_6 \cdot 3ТБФ]$, $R_4N[Dy(NO_3)_4 \cdot 3ДИОМФ]$, $(R_4N)_2[Dy(NO_3)_5 \cdot 2ФОР]$, $R_4N[Dy(NO_3)_4 \cdot 3ФОР]$, $R_4N[Tb(NO_3)_4 \cdot 3ТБФ]$, $(R_4N)_3[Tb(NO_3)_6 \cdot 3ТБФ]$.

Расчеты, проведенные методом математического моделирования изотерм экстракции показали, что отнесение синергетных свойств смесей нитратов ЧАО и НФОС различного состава к экстракции только одного смешанного комплекса, не позволяет адекватно описать экстракционное равновесие в широком интервале концентраций распределяемого компонента. Это обусловлено, в первую очередь, изменением состава экстрагируемого комплекса для различных условий экстракции. При моделировании изотермы экстракции $Nd(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ в толуоле показано, что в интервале концентраций $Nd(NO_3)_3$ от 0,05 до 2,5 М в водном растворе химию экстракции определяют три комплекса: один смешанный состава

$R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot (1-3)ТБФ]$, и два индивидуальных с каждым экстрагентом смеси: $R_4N[Nd(NO_3)_4]$ и $Nd(NO_3)_4 \cdot (1-3)ТБФ$ [74]. При этом адекватное описание изотермы достигается для смешанного комплекса, содержащего как одну, так две или три молекулы ТБФ. Эти данные свидетельствуют о переменном составе синергетного комплекса, зависящего от соотношения концентраций неодима, экстрагентов в смеси и их мольного соотношения. В таблице 1.3 представлены данные по составу смешанных синергетных комплексов лантаноидов с ЧАС и НФОС, описанные в литературе к настоящему времени.

Таблица 1.3 - Составы смешанных комплексов $Ln(NO_3)_3$ с ЧАС и НФОС

РЗЭ	Водная фаза	Экстрагент	Состав комплексов	Лит.
La	3,0 М NH_4NO_3 , pH=1,5–2,0	Adogen 464–ТБФ– м-ксилол	$R_4N[La(NO_3)_4 \cdot ТБФ]$	[96]
La	$La(NO_3)_3$, pH=3,0	Adogen 464–ДИОМФ– толуол	$R_4N[La(NO_3)_4 \cdot ДИОМФ]$	[87]
Ce (III)	3,0 М HNO_3	Нитрат МТЛА–ТБФ– толуол (гексан)	$(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$	[97]
Nd	0,17 М $Nd(NO_3)_3$ – 3,0 М NH_4NO_3	ТАБАН–ТБФ–м-ксилол	$R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot ТБФ]$	[59]
Nd	2,0 М $LiNO_3$ pH=3,0	ТОМАН–ДИОМФ– м-ксилол	$R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot ДИОМФ]$	[86]
Nd	8М NH_4NO_3 , pH = 2,6	ТАМАН–ТБФ ТАМАН–Т-изо-БФ ТАМАН–Т-втор-БФ в толуоле	$R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$ $R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot (4-5)ТиБФ]$ $R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot (4-5)ТвтБФ]$	[95]
Nd	0,1-2,5М $Nd(NO_3)_3$, pH=3,0	ТАМАН–ТБФ–толуол	$R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot (1-3)ТБФ]$	[74]
Pr	$Pr(NO_3)_3$, pH=3,0	Aliquat 336–ТБФ–бензол (CCl_4)	$(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot 2ТБФ]$	[88] [61]
Sm, Gd	4М NH_4NO_3 , pH = 3,0	Aliquat 336 NO_3 –ТБФ– AMSCO	$R_4N[Sm(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$ $R_4N[Gd(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$	[93]
Eu, Gd	2,5 М NH_4NO_3 , pH=2,0	N_{263} –ТБФ–толуол	$(R_4N)_2[Eu(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$ $(R_4N)_2[Gd(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$	[94]
Eu, Gd	2,5 М NH_4NO_3 , pH=2,0	N_{263} –P350–толуол	$(R_4N)_2[Eu(NO_3)_5 \cdot 2P350]$ $(R_4N)_2[Gd(NO_3)_5 \cdot 2P350]$	[94]
Tb	0,1-2,5М $Tb(NO_3)_3$, pH=3,0	ТАМАН–ТБФ–толуол	$R_4N[Tb(NO_3)_4 \cdot 3ТБФ]$ $(R_4N)_3[Tb(NO_3)_6 \cdot 3ТБФ]$	[74]
Dy	0,1-2,5М $Dy(NO_3)_3$, pH=3,0	ТАМАН–ТБФ–толуол	$(R_4N)_2[Dy(NO_3)_5 \cdot 3ТБФ]$ $(R_4N)_3[Dy(NO_3)_6 \cdot 3ТБФ]$	[74]
Dy	0,1-2,5 М $Dy(NO_3)_3$, pH=3,0	ТАМАН–ДИОМФ– толуол	$R_4N[Dy(NO_3)_4 \cdot 3ДИОМФ]$	[74]
Dy	0,1-2,5 М $Dy(NO_3)_3$, pH=3,0	ТАМАН–ФОР– толуол	$(R_4N)_2[Dy(NO_3)_5 \cdot 2ФОР]$ $R_4N[Dy(NO_3)_4 \cdot 3ФОР]$	[74]
Er	$La(NO_3)_3$, pH=3,0	Adogen 464–ДИОМФ– толуол	$R_4N[Er(NO_3)_4 \cdot 2ДИОМФ]$	[87]
La-Pr	$Ln(NO_3)_3$, pH=2,0	ТАМАН–ТБФ–толуол	$(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot 2ТБФ]$	[89]
Y, Sm–Lu	$Ln(NO_3)_3$, pH=2,0	ТАМАН–ТБФ–толуол	$(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$	[90]

Рассмотренные выше литературные данные по химии экстракции лантаноидов смесями ЧАС-НФОС, как правило, относятся к узкому интервалу исследуемых концентраций $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и мольных отношений экстрагентов в смеси. Очевидно, что расширение этих интервалов, особенно мольных отношений $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$:ЧАС:НФОС, позволит установить более широкий состав экстрагируемых смешанных комплексов лантаноидов из нитратных растворов смесями ЧАС-НФОС.

1.7. Технологические схемы экстракционного разделения РЗЭ в системах с ЧАС

Экстракционное разделение РЗЭ на группы – легкую, среднюю и тяжелую, и на индивидуальные элементы, представляет собой хорошо разработанный и промышленно освоенный процесс. Основные технологические схемы, используемые для разделения РЗЭ в промышленном масштабе, описаны в многочисленной литературе, в том числе в вышедших в последнее время монографиях [1, 18, 98]

Жидкостная экстракция РЗЭ является наиболее эффективным и селективным методом разделения РЗЭ на групповые концентраты и индивидуальные элементы. Этот процесс нашел широкое применение для выделения РЗЭ из ряда технологических растворов переработки минерального сырья, содержащего РЗЭ, и разделения выделяемых концентратов на индивидуальные элементы [99]. Составы наиболее распространенных экстрагентов, используемых для извлечения и разделения РЗЭ из нитратных, хлоридных и смешанных растворов, представлены в табл. 1.4

Широкое применение для разделения РЗЭ легкой группы нашли нейтральные фосфорорганические соединения, в частности такой широко распространенный экстрагент, как ТБФ [100]. Для разделения РЗЭ средней и тяжелой групп хорошо зарекомендовали себя органические кислоты, как фосфорорганические [101], так и карбоновые кислоты [102]. Эти экстрагенты используют также для разделения среднетяжелой группы РЗЭ на среднюю и

тяжелую группы [103]. Для разделения РЗЭ средней группы, самария и гадолиния, после выделения из концентрата средних РЗЭ европия химическими методами, использовали смеси четвертичных аммониевых солей с НФОС, в частности, ТАМАН и ТБФ в углеводородном разбавителе [104]. Для разделения элементов тяжелой группы наиболее известными экстрагентами являются РС88А, СYANEX®572, СYANEX®923, Д2ЭГФК и их смеси с ТБФ и некоторыми другими НФОС [105, 106, 107].

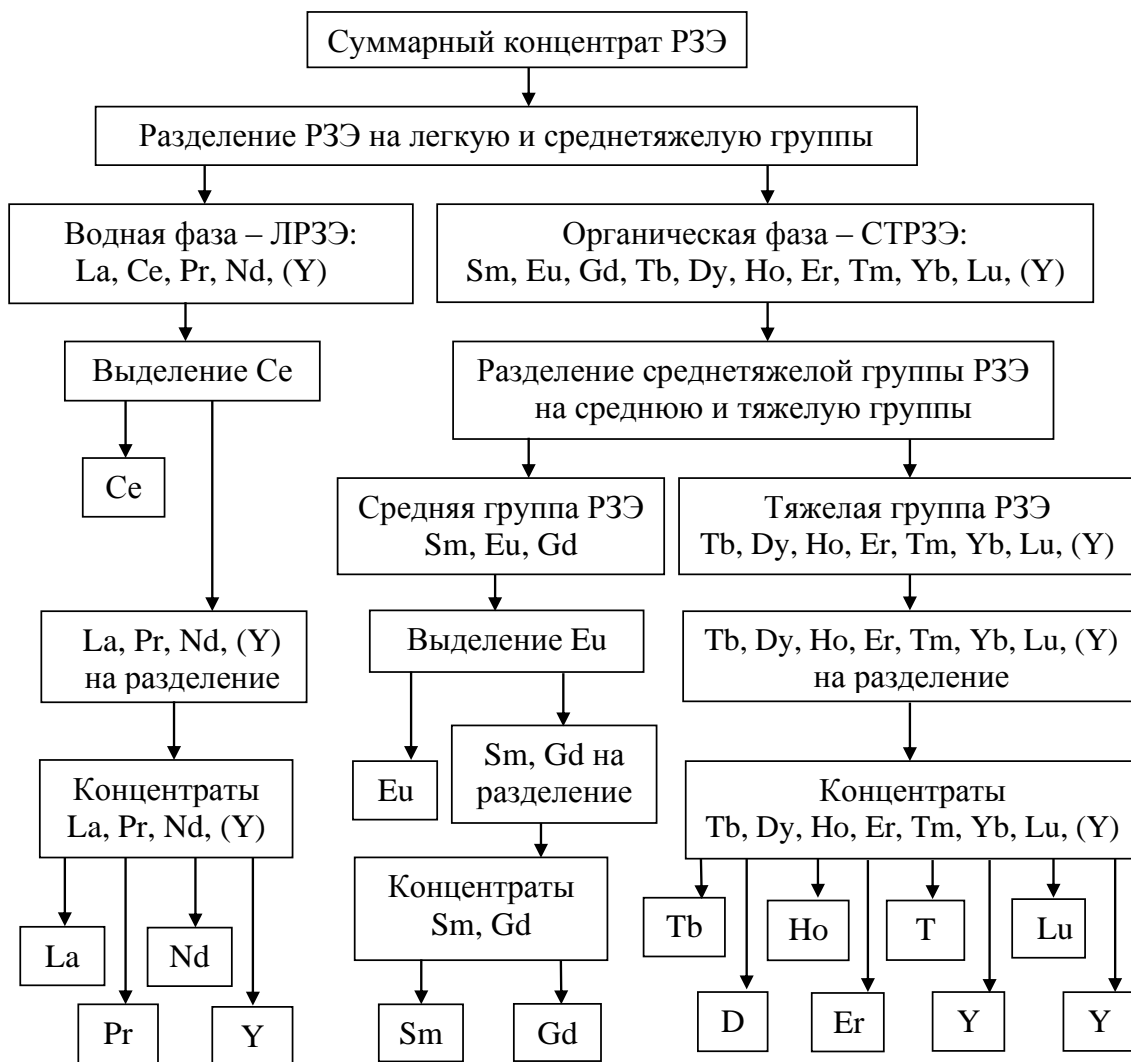
Таблица 1.4 - Состав и структура наиболее распространенных экстрагентов для выделения и разделения РЗЭ

типы	№	Экстрагенты, сокращенное название и Брендовая (торговая) марка	Структурная формула
Нейтральные	1	ТБФ – <i>три-бутилфосфат</i> ТВР	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \quad \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$
	2	ДМГМФ – <i>Ди-1метилгептил-метилфосфонат</i> Р350	
	3	Д2ЭГЭГФ – <i>Ди2этилгексил2-этилгексил фосфонат</i> Р503, ДЕНЕР	
	4	ТОФО – <i>Три-н-октилфосфин оксид</i> СYANEX 921	
	5	ТАФО, ФОР – <i>Триалкилфосфин оксид</i> СYANEX 923	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{-P-CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{array}$
Основные	7	Первичные амины Primene JMT	
	8	Метилтриалкиламмоний Хлорид (смесь С ₈ – С ₁₀) Aliquat 336	
	9	МТОА Метилтриоктиламмоний	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{CH}_3\text{-N-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]^+$

Продолжение таблицы 1.4

типы	№	Экстрагенты, сокращенное название и Брендовая (торговая) марка	Структурная формула
Кислотные	10	Д2ЭГФК – ди2этилгесил-фосфорная кислота D2ЕНРА, P204	
	11	Фосфоновая кислота (2 этилгексил) - моно (2-этилгексил) эфир P507, PC-88A, Ionquest 801	
	12	Ди-2-этилгесил-фосфиновая кислота P229	
	13	Ди-2,4,4 триметилпетил-фосфиновая кислота CYANEX 272, Ionquest 290	
	14	Бис-2,4,4 триметилпетил-монотиофосфиновая кислота CYANEX 302	
	15	Бис-2,4,4 триметилпетил-дитиофосфиновая кислота CYANEX 301	
	16	Неодекановая кислота Versatic 10 Versatic 911 ($R_1, R_2 = C_4, C_5$)	
	17	Нафтеновая кислота НА	
	18	Втор-октил-феноксиуксуная кислота CA-12	
	19	Втор-нонилфеноксиуксуная кислота CA-100	

На рисунке 1.8 представлена наиболее распространенная схема разделения РЗЭ на групповые и индивидуальные элементы [2]



Рисункок 1.8 - Обобщенная схема разделения РЗЭ из суммарных концентратов, выделенных из различных видов минерального сырья [2]

На первом этапе проводят разделение суммарного концентрата РЗЭ на групповые концентраты: легкой и среднетяжелой групп по линии Nd/Sm. В качестве экстрагента, как правило, используют 100%-ный ТБФ или его растворы в УВР. В нитратных системах разделение проводят из растворов 1-2 М HNO_3 . Итрий в зависимости от состава разделительной системы может сопутствовать как легким, так и тяжелым РЗЭ, поэтому символ Y на рисунке представлен в круглых скобках. Отделенную легкую группу РЗЭ направляют на выделение церия, которое проводят химическим или электрохимическим окислением Ce(III) до Ce(IV) с последующим осаждением соединений Ce(IV).

Обесцереженный концентрат ЛРЗЭ, содержащий La, Pr и Nd, разделяют на индивидуальные элементы экстракционно из 1-2 М растворов HNO_3 с использованием ТБФ в качестве экстрагента. На втором этапе проводят разделение среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую по линиям Gd/Tb или Tb/Dy, раствором Д2ЭГФК+ТБФ в УВР. Экстракцию в нитратных системах осуществляют, как правило, из растворов с высокой концентрацией HNO_3 , достигающей 8 М. Из концентрата СРЗЭ предварительно выделяют Eu, восстанавливая Eu(III) до Eu(II) и осаждая из раствора соединения Eu(II). Затем проводят экстракционное разделение смеси Sm и Gd с получением чистых соединений этих элементов. В качестве экстрагента из 1-2 М растворов HNO_3 используют ТБФ или его растворы в УВР. Для разделения тяжелой группы РЗЭ традиционно используют фосфорорганические или карбоновые кислоты. Лучшие результаты при разделении из нитратных сред достигаются для концентрированных растворов нитратов РЗЭ с высокой концентрацией азотной кислоты. Для устранения высокого расхода минеральных кислот в процессах разделения РЗЭ используют омыление органических кислот солями и гидроксидами натрия и/или аммония. В этом случае разделение проводят из растворов с низким содержанием минеральной, в том числе азотной, кислоты.

Особенностью рассмотренной общей схемы разделения коллективных концентратов РЗЭ, получаемых из различных видов минерального сырья, при использовании азотнокислых растворов нитратов РЗЭ является высокий расход дорогостоящей азотной кислоты. Для снижения расхода HNO_3 были предложены различные варианты проведения экстракционного разделения с использованием наиболее известных промышленно выпускаемых экстрагентов, а также поиски новых реагентов или подбор синергетных смесей на основе известных выпускаемых экстрагентов [18]. К таким экстракционным системам необходимо отнести синергетные смеси ТАМАН и ТБФ, которые были в промышленном масштабе использованы для разделения Sm и Gd из нитратных растворов, содержащих ~350 г/л суммы разделяемых Ln в 0,1-0,2 М HNO_3 после химического выделения из концентрата СРЗЭ европия [103, 104]. На рис.

1.9 представлена принципиальная технологическая схема разделения средней группы РЗЭ, полученной из минерального сырья месторождения «Меловое» [2].

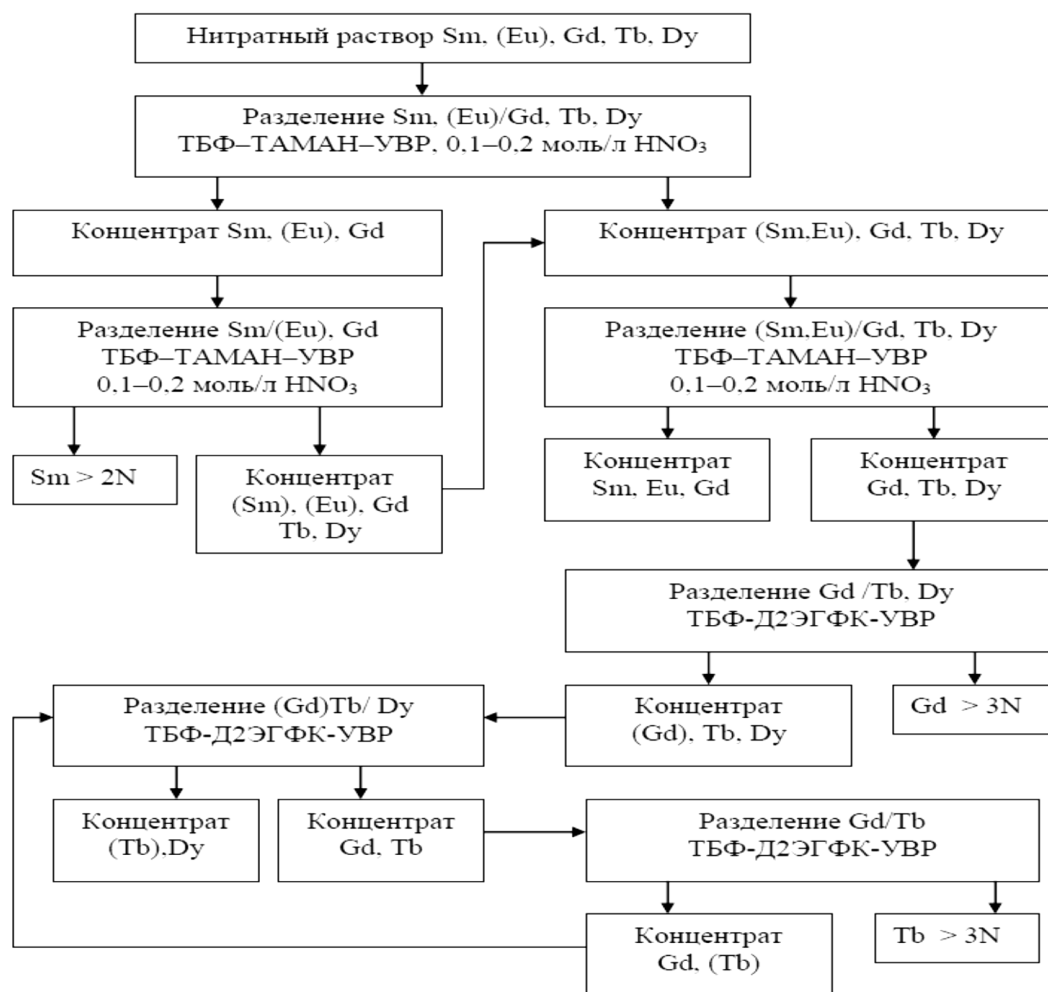


Рисунок 1.9 - Принципиальная технологическая схема разделения средней группы РЗЭ, полученной из минерального сырья месторождения «Меловое» [2]

Разделение среднетяжелой группы (СТГ), полученной из сырья месторождения «Меловое» проводили по линии Tb/Dy, поэтому исходный концентрат СРЗЭ содержал кроме Sm, Eu и Gd тербий и следы диспрозия. Для получения из такого концентрата чистых оксидов Sm и Gd предварительно выделяли Eu химическим методом: восстанавливали Eu(III) до Eu(II) цинком в солянокислых средах и осаждали все находящиеся в растворе РЗЭ аммиаком при pH=11-12. Осадок отделяли от раствора, содержащего Eu(II) и цинк, отмывали от примесей этих элементов и переводили в азотнокислый раствор. Разделение по линии Sm/Gd проводили из раствора, содержащего ~350 г/л

суммы РЗЭ и 0,1-0,2 М HNO_3 синергетной смесью ТАМАН-ТБФ в УВР. Полное разделение Sm и Gd проводили на трех каскадах с получением промежуточных концентратов, обогащенных по Sm или Gd. Состав синергетной смеси варьировали в зависимости от соотношения Sm и Gd на соответствующем разделительном каскаде. Конечными продуктами такой разделительной схемы являлись Sm_2O_3 чистотой 99,0% и Gd_2O_3 чистотой 99,9%.

Отделение тяжелых РЗЭ, Tb и Dy от Gd проводили также экстракцией из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями Д2ЭГФК-ТБФ в УВР. Разделение проводили по линии Gd/Tb. Замена ТАМАН в смесях с ТБФ на Д2ЭГФК обусловлена низкими коэффициентами распределения тяжелых РЗЭ в нитратных системах с ЧАС, рис. 1.7, что приводит к низким коэффициентам разделения и значительно повышает соотношение О:В как в экстракционной части разделительного каскада, так и в его промывной части.

Необходимо отметить, что рассмотренные варианты разделения средних и некоторых тяжелых РЗЭ смесями ТАМАН-ТБФ и Д2ЭГФК-ТБФ, проводили из растворов с низким содержанием HNO_3 , не превышающим 0,2 М или 12 г/л, что в значительной степени приводило к экономии этого дорогостоящего реагента и улучшало условия труда обслуживающего персонала. Опыт использования смесей ТАМАН-ТБФ для разделения РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов, накопленный в СССР в прошлом веке, получил дальнейшее развитие для практического применения в современных работах.

В работах В.Д. Косынкина и сотр. [84, 108]] предложены новые технологические схемы разделения РЗЭ и ТРЗЭ по линиям Gd/Tb, Tb/Dy и Dy/No растворами ИДФК в УВР из растворов, содержащих 1,0-1,2 М редкоземельных оксидов (РЗО) и 0,15-0,25 М HNO_3 ; по линии Eu/Gd смесь 30% ТАМАН-30% ТБФ в УВР из растворов 1,0-1,5 М РЗО и 0,1-0,5 М HNO_3 . Конечными продуктами экстракционного разделения в описанных выше системах являются чистые оксиды Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er и Y, а также ряд групповых концентратов, рисунок 1.10.

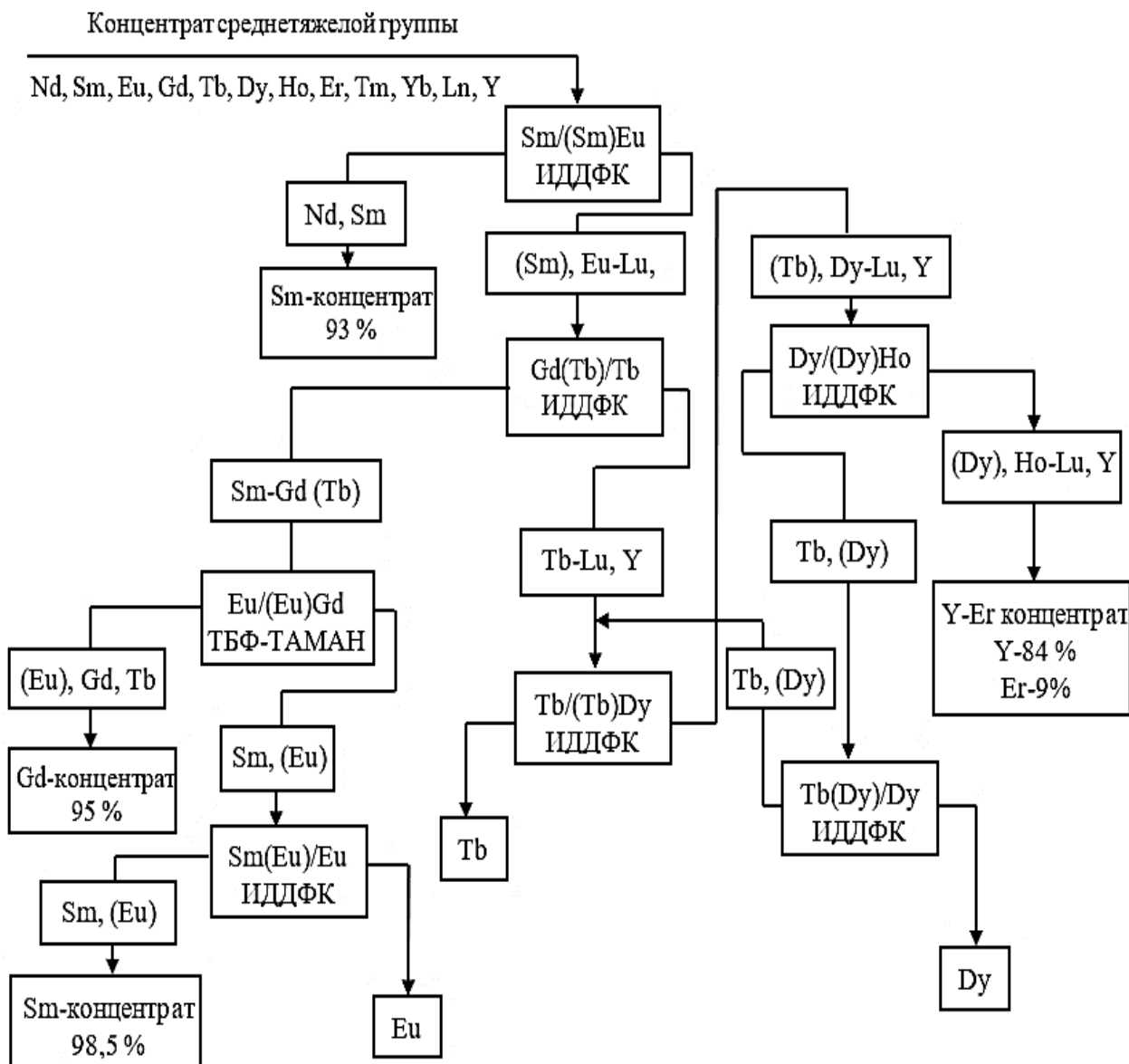


Рисунок 1.10 - Принципиальная схема разделения РЗЭ средней и тяжелой групп с использованием экстракции из низкокислотных нитратных растворов [108]

Для разделения ДРЗЭ, по-прежнему, используется 100% ТБФ, также как и для разделения по линии Nd/Sm. Этот блок разделительных процессов позволяет получать чистые оксиды Ce и Nd, концентраты лантана и празеодима.

Схемы разделения РЗЭ из нитратных растворов, в том числе с использованием солей ЧАО, разработаны в ГК «Скайград» Ж.Н. Галиевой и С.С. Шулиным [109, 110, 111, 112]. На рисунках 1.11 и 1.12 представлены две блок-схемы разделения среднетяжелой группы РЗЭ, выделенных из лопаритового и апатитового концентратов, соответственно [112].

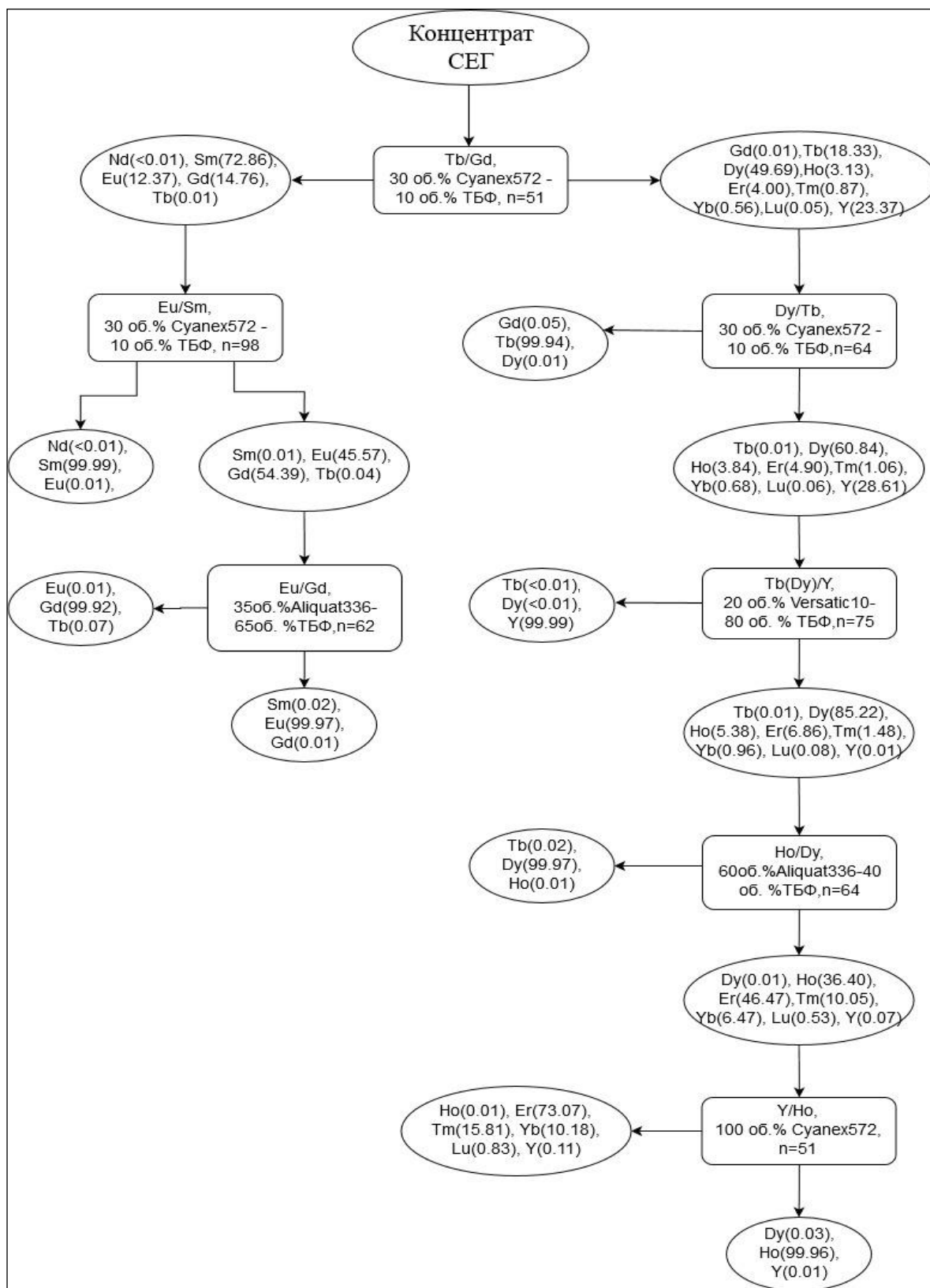


Рисунок 1.11 - Принципиальная блок-схема разделения СТГ РЗЭ, выделенной из лопаритового концентрата [112]

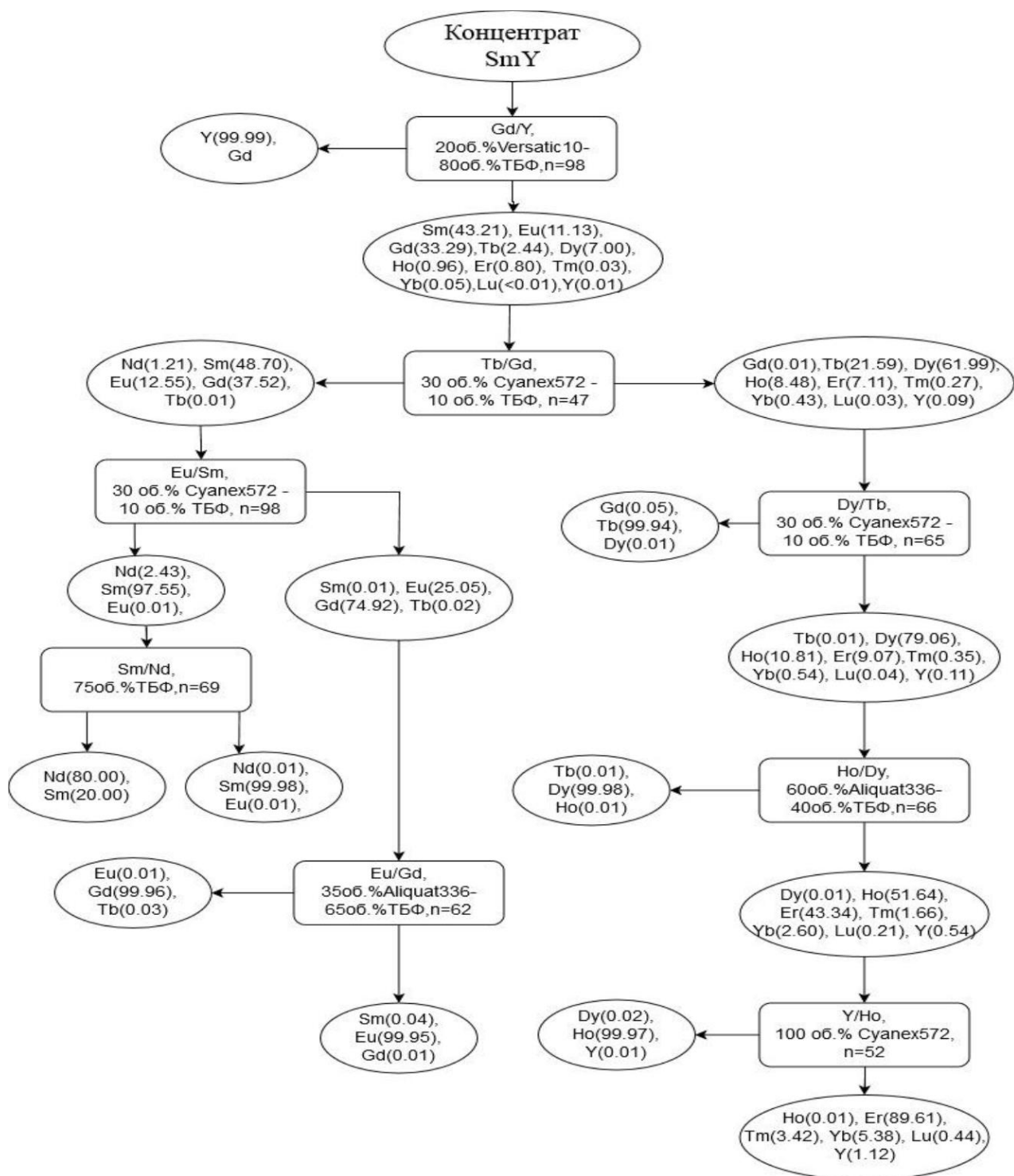


Рисунок 1.12 - Принципиальная блок-схема разделения СТГ РЗЭ, выделенной из апатитового концентрата [112]

Для экстракционного разделения СТГ РЗЭ смесь 60% об. Aliquat®336 – 40% об. ТБФ используют для разделения по линиям: Er/Gd с $\beta_{Ln1/Ln2} = 1,9$; Gd/Ho – 1,6, Ho/Dy – 2,0; Dy/Y – 1,8. Экстракцию проводят из нитратных растворов с pH=2,0. Смесь состава 35% об. Aliquat®336 – 65% об.ТБФ используют для разделения по линиям Eu/Gd с $\beta_{Ln1/Ln2} = 1,8$ и Dy/Y – 2,1.

Разделение по линиям Tb/Gd, Eu/Sm, Dy/Tb, Y/Ho проводят смесью 30% об. Cyanex 572-10% об. ТБФ в УВР с $\beta_{Ln1/Ln2} = 4,2, 2,1, 2,7$, соответственно.

Versatic®10 без добавок ТБФ используют для разделения по линиям Y/Eu и Tb/Eu, а с добавками ТБФ (смеси состава 10-20% об. Versatic®10 –80-90 % об. ТБФ) для выделения Y из СТГ апатитового концентрата.

На рис. 1.11 и 1.12 представлены составы чистых соединений РЗЭ и концентратов отдельных элементов, получаемых по данным схемам. Необходимо отметить, что использование смесей Aliquat®336–ТБФ позволяет получать Gd_2O_3 чистотой 99,96%, Eu_2O_3 – 99,95%, Dy_2O_3 – 99,98, Ho_2O_3 – 99,97%. Все разделительные процессы прошли опытную проверку на каскадах центробежных экстракторов опытного производства «Лаборатории инновационных технологий» ГК «Скайград».

В то же время блок разделения ЛРЗЭ в работах [109, 110, 111, 112]. остается традиционным при использовании ТБФ в УВР в качестве экстрагента и при проведении экстракции из 1,0-2,0 М растворов HNO_3 .

Рассмотренные в разделе 1.4 данные по экстракции РЗЭ смесями ТАМАН-ТБФ свидетельствуют о проявлении ими синергетных свойств по отношению к ЛРЗЭ, при проведении экстракции из растворов с низким содержанием 0,1-0,2 М или 6-12 г/л HNO_3 . Эти данные позволяют высказать предположение о возможности разделения ЛРЗЭ на индивидуальные элементы смесями ЧАС-НФОС, в том числе смесями ТОМАН(ТАМАН)-ТБФ в УВР из нитратных низкокислотных растворов, как альтернатива 100% ТБФ или его растворам в УВР, эффективная экстракция и разделение которыми проводится из растворов, содержащих 1-2,5 М (65-150 г/л) HNO_3 .

Настоящая работа посвящена определению возможности разделения, и при получении положительных результатов, практической реализации разделения ЛРЗЭ на индивидуальные элементы в системах с синергетными смесями нитратов ЧАО, в частности ТОМАН или ТАМАН с ТБФ из растворов, содержащих не более 10-12 г/л HNO_3 .

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

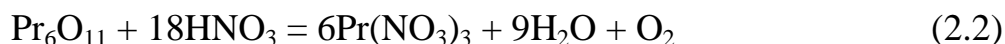
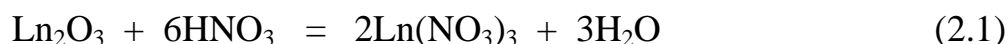
Исходные вещества и реактивы, использованные для проведения эксперимента и химических анализов, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Исходные вещества и реактивы, использованные в работе

№	Вещества и реактивы		Квал.	ГОСТ (ТУ)
	Название	Формула		
1	Оксид лантана	La_2O_3	«ч»	48-4-523-90
2	Оксид празеодима (III, IV)	Pr_6O_{11}	«ч»	48-4-523-90
3	Оксид неодима	Nd_2O_3	«ч»	48-4-523-90
4	Церия (III) нитрат гексагидрат	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«ч»	6-09-4081-84
5	Трибутилфосфат	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	«ч»	CAS 126-73-8
6	Три-н-октиламин	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$	«тех»	CAS 1116-76-3
7	ТОМАН	$\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NNO}_3$	«ч»	-
8	додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	«ч»	6-09-3730-74
9	Соль мора	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«ч»	4208-72
10	Гидроксид натрия	NaOH	«х.ч.»	4328-77
12	Нитрат серебра	AgNO_3	«х.ч.»	1277-75
13	Азотная кислота	HNO_3	«х.ч.»	4461-77
14	Уксусная кислота	CH_3COOH	«х.ч.»	61-75
15	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	«х.ч.»	5789 -78
16	Дифениламин-4-сульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NNaO}_3\text{S}$	«чда»	6-09-07-1637-87
17	Аммоний азотнокислый	NH_4NO_3	«чда»	22867-77
18	Трилон Б	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	«чда»	10652-73
19	Ксиленоловый оранжевый	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	«чда»	6-09-1509-78
20	Диметилловый эфир серной кислоты	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	«ИМП»	CAS 77-78-1
21	Аммиак водный	NH_4OH	«осч 23-5»	24147-80

2.2. Методика приготовления исходных растворов РЗЭ

Исходные растворы РЗЭ с концентрацией 0,01М HNO_3 готовили путем растворения рассчитанной навески нитрата лантаноида в 0,01 М азотной кислоте. Приготовление растворов из оксидов РЗЭ проводили следующим образом: навеску оксида растворяли в рассчитанном количестве концентрированной азотной кислоты с учетом протекания реакций 2.1 и 2.2:



Полученный раствор выдерживали при перемешивании до получения прозрачной водной фазы, отфильтровывали на воронке Бюхнера и анализировали на содержание HNO_3 потенциметрическим титрованием с записью кривой титрования. При избытке азотной кислоты раствор упаривали с отгонкой избыточной кислоты. Полученный раствор анализировали на содержание нитрата лантаноида и использовали для приготовления необходимых растворов с заданной концентрацией РЗЭ разбавлением в мерной колбе на 100 мл рассчитанной аликвоты раствора в 0,01 М HNO_3 .

2.3. Методика приготовления растворов ТОМАН и ТБФ

Исходные растворы ТОМАН и ТБФ в толуоле с концентрацией ~ 2,0 М готовили по точным навескам, рассчитанным на основании анализа исходных экстрагентов на содержание основного вещества. Растворы с заданной концентрацией ТОМАН и ТБФ готовили разбавлением рассчитанной аликвоты исходного раствора ТОМАН или ТБФ в мерных колбах на 50 или 100 мл.

2.4. Методика приготовления растворов 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ в толуоле

Растворы 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН–ТБФ в толуоле готовили в мерных колбах на 250 мл. В стеклянном стакане на 25 мл взвешивали навеску исходного экстрагента с точностью 0,0001 г, растворяли в небольшом количестве толуоле и количественно переносили в мерную колбу на 250 мл, после чего доводили толуолом до метки и тщательно перемешивали в течение 15 минут. Расчет навески проводили по следующей формуле:

$$m = \frac{\rho_{\text{экстрагент}} V_{\text{колб}} C^*}{C} \quad (2.3)$$

где: m , ρ , C – масса, плотность и концентрация исходного экстрагента, C^* и $V_{\text{Колб}}$ – концентрация экстрагента в смеси и объём колбы приготовленного раствора. Для расчета использовали следующие значения концентрации и плотности исходных экстрагентов: $C_{\text{ТБФ}} = 3,64 \text{ М}$, $\rho_{\text{ТБФ}} = 0,979 \text{ г/мл}$, $C_{\text{ТОМАН}} = 2,05 \text{ М}$, $\rho_{\text{ТОМАН}} = 0,923 \text{ г/мл}$.

Контроль отдельных 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ в толуоле на содержание экстрагентов проводили: для ТОМАН потенциометрическим титрованием йодидной формы экстрагента 0,1 М раствором AgNO_3 в присутствии йодид-селективного электрода фирмы RADELKIS [113], для ТБФ – «мокрым» сжиганием аликвоты раствора с последующим определением фосфора спектрофотометрически с [114].

2.5. Методика «мокрого» сжигания ТБФ и экстрактов, насыщенных РЗЭ

Аликвоту органической фазы помещали в термостойкую колбу Кьельдаля, приливали 5 мл смеси кислот: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$. Колбу нагревали на медленном огне газовой горелки до обесцвечивания раствора, после чего раствор охлаждали и добавляли ещё 5 мл указанной смеси. Раствор выдерживали при нагревании ещё в течение 20 мин. до полного обесцвечивания. Раствор охлаждали, количественно переносили в мерную колбу на 25-50 мл, доводили до метки водой, отбирали требуемую аликвоту и анализировали по соответствующей методике на содержание фосфора, для ТБФ или РЗЭ для экстрактов.

2.6. Методики определения концентрации РЗЭ в водных растворах

Концентрацию РЗЭ в индивидуальных водных растворах определяли комплексонометрическим титрованием Трилоном Б в присутствии Ксиленолового оранжевого [115], при концентрациях $L_n > 1 \text{ г/л}$, и спектрофотометрически с Ксиленоловым оранжевым при концентрациях $L_n < 1 \text{ г/л}$ [115].

Концентрацию РЗЭ в смешанных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе iCAPTM Q, Thermo Fisher Scientific, США, в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева по стандарту ГОСТ Р 56219-2014 в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

В растворах, содержащих La, Ce(III), Pr и Nd, при разделении легкой группы РЗЭ на каскаде определяли:

- сумму нитратов РЗЭ комплексонометрическим титрованием Трилоном Б в присутствии Ксиленолового оранжевого [115];
- содержание Pr и Nd спектрофотометрически [116] и по собственному поглощению при 444 нм для Pr и 794 нм – Nd [115];
- содержание Ce(III) окислительно-восстановительным титрованием солью Мора [115];
- содержание La определяли по разнице между общим содержанием РЗЭ и содержанием Ce(III), Pr и Nd;

2.7. Методика проведения экстракции

Экстракцию нитратов РЗЭ растворами ТОМАН, ТБФ и их смесями проводили в стеклянных делительных воронках на 25-50 мл при интенсивном перемешивании, комнатной температуре, выбранном соотношении объемов органической и водной фаз (О:В), как правило, при О:В=1:1, времени контакта фаз 5-15 минут, времени расслаивания фаз 20-30 минут. После полного расслаивания водную фазу отделяли от органической и анализировали на содержание металла. Концентрацию лантаноида в органической фазе, как правило, рассчитывали по разнице концентраций в исходном и равновесном водных растворах. В отдельных случаях, при низкой экстракции РЗЭ в органическую фазу, содержание металла в ней определяли непосредственно, после «мокрого» сжигания аликвоты в смеси неорганических кислот, раздел 2.5.

Экстракцию нитратов РЗЭ при получении изотерм экстракции проводили в термостатируемых делительных воронках объемом 25 мл при температуре

25±0,1°C, O:B=1:1, времени контакта фаз 15-30 минут, времени расслаивания фаз 20-30 минут. Расчет концентрации лантаноида в органической фазе также проводили по разнице концентраций в исходном и равновесном водных растворах.

2.8. Метод изомолярных серий

Метод изомолярных серий был использован для определения составов экстрагируемых синергетных комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ. Для количественного описания синергетной экстракции был введен, так называемый, синергетный эффект (синергетный коэффициент) S_{Ln} , [116] вычисляемый по уравнению:

$$S_{\text{Ln}} = \lg\left(\frac{D_{\text{Ln}}^{\text{CM}}}{D_{\text{Ln}}^1 + D_{\text{Ln}}^2}\right) \quad (2.4)$$

где: $D_{\text{Ln}}^{\text{CM}}$, D_{Ln}^1 , D_{Ln}^2 – коэффициенты распределения металла в смесь экстрагентов, в экстрагент 1 и экстрагент 2, соответственно. Если синергетный эффект невелик, то можно пользоваться соотношением [117]:

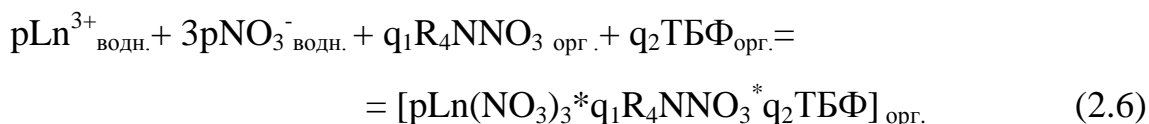
$$S_{\text{Ln}} = \frac{D_{\text{Ln}}^{\text{CM}}}{D_{\text{Ln}}^1 + D_{\text{Ln}}^2} \quad (2.5)$$

В соответствии с уравнениями (2.4) и (2.5) синергетный эффект наблюдается при $S_{\text{Ln}} > 0$ и $S_{\text{Ln}} > 1$, соответственно. Если $S_{\text{Ln}} < 0$ и $S_{\text{Ln}} < 1$, для тех же уравнений, то говорят об антагонистическом эффекте, т. е. о снижении распределения целевого компонента в смесь двух экстрагентов, по сравнению с аддитивным распределением в индивидуальные. Величина синергетного коэффициента позволяет количественно оценить экстракционную способность выбранной композиции. Для расчета величины синергетного эффекта экспериментально определяют зависимости D_{Ln} от концентрации экстрагента 1 и экстрагента 2 (для принятой в работе смеси экстрагент 1 - ТОМАН, экстрагент - 2 ТБФ) в пределах выбранной концентрации изомолярной смеси, а также зависимость $D_{\text{Ln}}^{\text{CM}}$ от состава изомолярной смеси. Полученные данные представляют на диаграмме в графической форме как зависимости $D_{\text{Ln}}^1 = f(C_{\text{ТОМАН}})$, $D_{\text{Ln}}^2 = f(C_{\text{ТБФ}})$ и $D_{\text{Ln}}^{\text{CM}} = f(\text{состав смеси})$. Для каждой точки состава

смеси на диаграмме определяют значение D_{Ln}^1 , D_{Ln}^2 и D_{Ln}^{CM} , и рассчитывают синергетный эффект (синергетный коэффициент) по уравнению (2.4) или (2.5). Рассчитанные значения S_{Ln} представляют на той же диаграмме как зависимость $S_{Ln}=f(\text{состав смеси})$. Такую зависимость называют синергетной кривой. Как правило, на синергетной кривой проявляются один или несколько максимумов. Рассчитывая и сопоставляя мольные отношения $Ln(NO_3)_3$:ТОМАН, $Ln(NO_3)_3$:ТБФ, ТОМАН:ТБФ в точке максимума определяют состав экстрагируемого синергетного комплекса для данного состава смеси.

2.9. Метод математического моделирования изотерм экстракции с использованием программы EXTREQ-2

Метод математического моделирования изотерм экстракции основан на решении уравнения Закона Действующих Масс (ЗДМ), записанного в терминах активности всех компонентов экстракционной системы. При описании синергетной экстракции нитрата лантаноида смесями ТОМАН-ТБФ уравнение экстракции может быть записано следующим образом:



С термодинамической константой экстракции:

$$K_{\text{син}}^T = \frac{a_s}{a_{Ln}^p \cdot a_{\text{ТОМАН}}^{q_1} \cdot a_{\text{ТБФ}}^{q_2}} = \frac{\overline{m}_s \cdot \overline{\gamma}_s}{a_{Ln}^p \cdot (m_{\text{ТОМАН}}^{q_1} \cdot \gamma_{\text{ТОМАН}}^{q_1}) (m_{\text{ТБФ}}^{q_2} \cdot \gamma_{\text{ТБФ}}^{q_2})} \quad (2.7)$$

где: $K_{\text{син}}^T$ – термодинамическая константа экстракции, a_i – термодинамическая активность i -того компонента, m_i – моляльная концентрация i -того компонента, γ_i – коэффициент активности i -того компонента, q_i – сольватное число соответствующего экстрагента. Уравнение 2.7 может быть записано как:

$$K_{\text{син}}^T = K_{\text{син}}^{\text{конц}} \frac{\overline{\gamma}_s}{\gamma_{\text{ТОМАН}}^{q_1} \cdot \gamma_{\text{ТБФ}}^{q_2}} ; \quad (2.8)$$

где: $K_{\text{син}}^{\text{конц}}$ – концентрационная константа экстракции. При использовании в соответствии с выводом для коэффициента активности компонента органической фазы, предложенном в [118], уравнения:

$$\gamma_i = \gamma_i^* e^{h_i(1-a_w)} \quad (2.9)$$

где: h_i – степень гидратации компонента в органической фазе при активности воды равной 1, a_w - активность воды, выражение для термодинамической константы экстракции принимает вид:

$$\begin{aligned} K_{\text{син}}^T &= K_{\text{син}}^{\text{конц}} \cdot \frac{\overline{\gamma_s^*} \cdot e^{h_s(1-a_w)}}{(\overline{\gamma_{\text{ТОМАН}}^{*q_1}} \cdot e^{q_1 h_{\text{ТОМАН}}(1-a_w)}) \cdot (\overline{\gamma_{\text{ТБФ}}^{*q_2}} \cdot e^{q_2 h_{\text{ТБФ}}(1-a_w)})} \\ &= K_{\text{син}}^{\text{конц}} \cdot \frac{\overline{\gamma_s^*}}{\overline{\gamma_{\text{ТОМАН}}^{*q_1}} \cdot \overline{\gamma_{\text{ТБФ}}^{*q_2}}} \cdot e^{(1-a_w)(h_s - q_1 h_{\text{ТОМАН}} - q_2 h_{\text{ТБФ}})} \end{aligned} \quad (2.10)$$

или в логарифмической форме:

$$\text{Ln } K_{\text{син}}^T = \text{Ln } K_{\text{син}}^{\text{конц}} + \text{Ln } \frac{\overline{\gamma_s^*}}{\overline{\gamma_{\text{ТОМАН}}^{*q_1}} \cdot \overline{\gamma_{\text{ТБФ}}^{*q_2}}} + H_{\text{син}} \cdot (1 - a_w) \quad (2.11)$$

где: $H_{\text{син}}$ параметр гидратации, определяемый выражением:

$$H_{\text{син}} = h_s - q_1 h_{\text{ТОМАН}} - q_2 h_{\text{ТБФ}} \quad (2.12)$$

На основании уравнения 2.13 может быть найдено уравнение изотермы экстракции, связывающее концентрацию $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в органической фазе с его активностью в водной фазе:

$$\overline{m_{\text{об}}} = K_{\text{син}}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{q_1}} \cdot \overline{m_{\text{ТБФ}}^{q_2}} e^{H_{\text{син}} \cdot (a_w - 1)} \quad (2.13)$$

Если в экстракционной системе образуется несколько экстрагируемых соединений нитрата лантаноида с каждым из экстрагентов и/или с их синергетной смесью, то уравнение изотермы экстракции приобретает вид:

$$\begin{aligned} \overline{m_{\text{об}}} &= \sum_1^n K_{\text{син}}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{q_1}} \cdot \overline{m_{\text{ТБФ}}^{q_2}} e^{H_{\text{син}} \cdot (a_w - 1)} + \\ &\quad \sum_1^i K_{\text{qp}i}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}/\text{ТБФ}}^{q_i}} e^{H_{\text{qp}i} \cdot (a_w - 1)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Уравнения баланса по каждому экстрагенту имеют следующий вид:

для ТОМАН:

$$\begin{aligned} \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{\text{исх}}} &= \overline{m_{\text{ТОМАН}}} + \sum_1^n q_1 K_{\text{син}}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{q_1}} \cdot \overline{m_{\text{ТБФ}}^{q_2}} e^{H_{\text{син}} \cdot (a_w - 1)} + \\ &\quad \sum_1^i q_1 K_{\text{qp}1}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{q_1}} e^{H_{\text{qp}1i} \cdot (a_w - 1)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

для ТБФ:

$$\begin{aligned} \overline{m_{\text{ТБФ}}^{\text{исх}}} = \overline{m_{\text{ТБФ}}} + \sum_1^n q_2 K_{\text{син}}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТОМАН}}^{q_1}} \cdot \overline{m_{\text{ТБФ}}^{q_2}} e^{H_{\text{син}} \cdot (a_w - 1)} \\ + \sum_1^i q_2 \cdot K_{qp2}^T \cdot a_{\text{Ln}}^p \cdot \overline{m_{\text{ТБФ}}^{q_2}} \cdot e^{H_{qp2i} \cdot (a_w - 1)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Решая систему уравнений (2.14), (2.15) и (2.16) можно определить все параметры, входящие в эти уравнения, в том числе термодинамические константы и гидратные параметры каждого экстрагируемого комплекса, а также рассчитать концентрацию каждого экстрагируемого комплекса и концентрации свободных экстрагентов для любой точки на изотерме экстракции. Этот процесс осуществляется с использованием программного комплекса EXTREQ-2, который был разработан К.А. Славинским и подробно описан в его диссертации [74]. При расчетах с использованием программного комплекса EXTREQ-2 требуется знание коэффициентов активности нитратов лантаноидов в водных индивидуальных растворах. Эти данные были взяты в работах [119, 120]. Для пересчета молярных концентраций $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в моляльные требуется знание плотностей водных растворов. Эти данные для бинарных водных растворов были взяты из [121]. Расчеты термодинамических свойств смешанных водных растворов электролитов по данным бинарных водных растворов проводили в соответствии с теорией изопиестических растворов, разработанной Ю.Г. Фроловым [122] и приведенными в его работах уравнениями, в том числе уравнением Микулина [123], с использованием программы ZDAN. Расчеты плотностей смешанных растворов нитратов лантаноидов, нитрата аммония и азотной кислоты по данным о плотностях бинарных растворов проводили в соответствии с методологией, разработанной Д.А. Денисовым [124], с использованием программы PLOTN. Большинство данных по термодинамике водных бинарных растворов нитратов лантаноидов составляют базу данных программного комплекса EXTREQ-2 и автоматически используются при расчетах изотерм экстракции.

ГЛАВА 3. ЭКСТРАКЦИЯ La, Ce(III), Pr, Nd ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН – ТБФ.

3.1. Химия экстракции La смесями ТОМАН – ТБФ.

На начальном этапе работы была изучена экстракция La(III) из индивидуальных нитратных растворов, содержащих 0,88 М La(NO₃)₃, 4,0 М NH₄NO₃, 0,01 М HNO₃ 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле. Полученные экспериментальные данные по экстракции La(III) индивидуальными растворами ТОМАН и ТБФ, а также 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле представлены на рисунке 3.1. и в таблице 4, приложения.

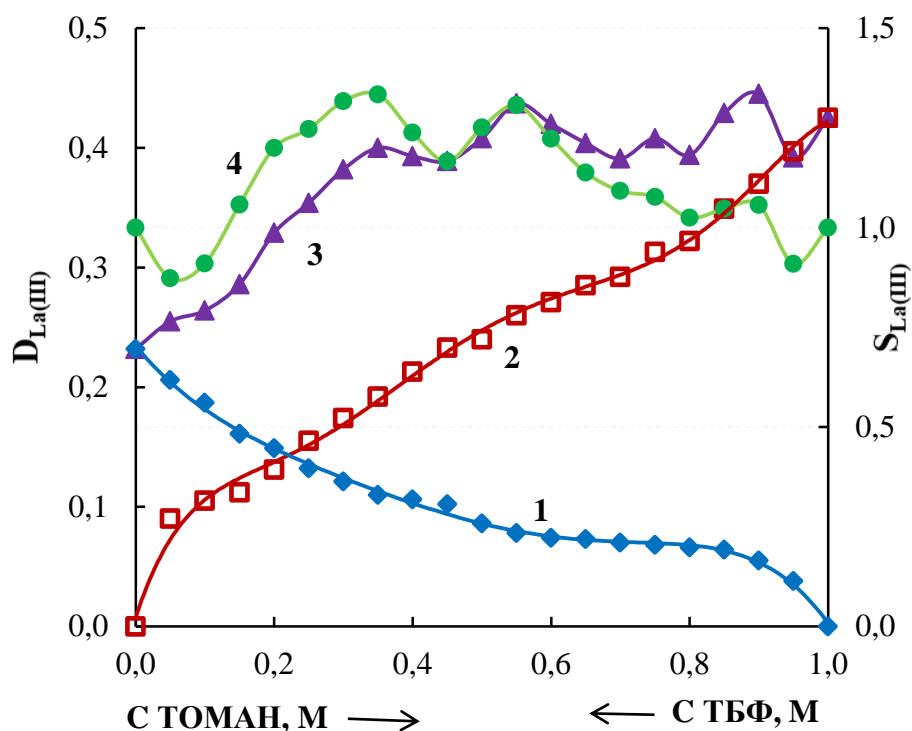


Рисунок 3.1 - Зависимость D_{La} от концентраций ТБФ(1), ТОМАН(2), состава 1,0 М изомолярных смесей ТБФ-ТОМАН (3) в толуоле и синергетная кривая (4) при экстракции из раствора, содержащего 0,88 М La(NO₃)₃, 4 М NH₄NO₃, 0,01 М HNO₃

Для зависимости D_{La} от концентрации ТБФ средняя статистическая ошибка определения концентрации лантана в исходном (титрование 3 аликвот) и равновесных водных растворах по 9 точкам (3 серии экспериментов с трехкратным титрованием каждой точки) при доверительной вероятности 95%

составила 0,256% и 0,344%, соответственно. Средняя статистическая ошибка в определении величины D_{La} для 3-х идентичных серий экспериментов этой зависимости составила 0,943%. Для зависимости D_{La} от концентрации ТОМАН средняя ошибка определения равновесной концентрации при тех же условиях составила 0,408%, а для D_{La} – 1,072%. Для усредненных экспериментальных точек обеих зависимостей была проведена процедура сглаживания по 5-ти точкам [53].

Результирующие зависимости после соответствующей обработки, рис. 3.1, представляют собой кривые с промежуточными перегибами. Мольное отношение La:ТБФ в точке перегиба соответствует образованию в органической фазе сольвата $La(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$, а мольные отношения La:ТОМАН в точках перегиба на кривой $D_{La} = f(C_{ТОМАН})$ - комплексам состава $R_4N[La(NO_3)_4]$, $(R_4N)_2[La(NO_3)_5]$ и $(R_4N)_3[La(NO_3)_6]$. Повышение концентрации как ТОМАН, так и ТБФ приводит к росту коэффициентов распределения D_{La} что согласуется с данными, представленными в литературе для подобных экстракционных систем.

Зависимость D_{La} от состава изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ представляет собой кривую с 4-мя выраженными максимумами для составов ТОМАН–ТБФ: 0,35 М-0,65 М; 0,55 М-0,45 М; 0,75 М-0,25 М и 0,9 М-0,1 М. Средняя статистическая ошибка экспериментального определения D_{La} для этой зависимости составила 1,46%, что верифицирует значимость максимумов на экспериментальной кривой.

На рис. 3.1 представлена также синергетная кривая или зависимость синергетного эффекта S_{La} от состава изомолярных смесей, рассчитанная по описанным выше зависимостям D_{La} . Точки, лежащие выше значений $S_{La} = 1$, определяют область синергетной экстракции, которая простирается от состава 0,15М ТОМАН-0,85М ТБФ до состава 0,9 М ТОМАН-0,1 М ТБФ. Прилежащие к этой области составы ТОМАН-ТБФ характеризуются антагонистическим эффектом. На синергетной кривой выделяются два ярко выраженных максимума с величиной $S_{La} = 1,33$ и 1,30 для составов 0,35 М ТОМАН-0,65 М

ТБФ и 0,55 М ТОМАН-0,45 М ТБФ, соответственно. Для синергетных смесей с шагом в 0,05 М были проведены расчеты мольных отношений La:ТОМАН:ТБФ по экспериментально определенным содержаниям лантана в органической фазе, представленные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Мольные отношения La:ТБФ:ТОМАН в области синергетной экстракции из растворов, содержащих 0,88 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,50
ТОМАН, М	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
ТБФ:ТОМАН	5,7:1	4:1	3:1	2,3:1	1,9:1	3:2	1,2:1	1:1
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,196	0,219	0,231	0,245	0,252	0,249	0,248	0,255
ТБФ: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	4,33	3,66	3,25	2,86	2,58	2,41	2,22	1,96
ТОМАН: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,76	0,92	1,08	1,23	1,39	1,61	1,82	1,96
ТБФ, М	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10
ТОМАН, М	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
ТБФ:ТОМАН	1:1,2	2:3	1:1,9	1:2,3	1:3	1:4	1:5,7	1:9
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,268	0,260	0,254	0,248	0,255	0,249	0,265	0,271
ТБФ: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,68	1,54	1,38	1,21	0,98	0,80	0,57	0,37
ТОМАН: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	2,05	2,31	2,56	2,82	2,94	3,21	3,21	3,32

Высокая концентрация $\text{La}(\text{NO}_3)_3 = 0,88$ М в исходном нитратном растворе и наличие высаливателя в водной фазе позволяют рассматривать содержание лантана в органических экстрактах как близкое к насыщению, а мольные отношения, представленные в табл.3.1, как отношения компонентов в экстрагируемом комплексе. На основании этих экспериментальных данных и данных, описанных в литературе, могут быть предложены составы экстрагируемых соединений нитрата лантана смесями ТОМАН-ТБФ в области изменения их концентраций, в том числе для максимумов на синергетной кривой.

В соответствии с литературными данными, рассмотренными в [53], экстракция РЗЭ смесями нитратов ЧАО с ТБФ сопровождается образованием смешанных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} * mTБФ]$, где $n = 1-3$, а $m=1-4$. По данным табл. 3.1, в области изменения концентрации ТОМАН от 0,15 до 0,3 М мольные отношения ТОМАН:La изменяются от 0,76 до 1,23, что соответствует образованию только однозарядного комплекса $R_4N[La(NO_3)_4]$. Мольные отношения La:ТБФ в этом же интервале концентраций ТОМАН изменяются от 4,33 до 2,86, что определяет образование сольватов $La(NO_3)_3 * 4TБФ$ и $La(NO_3)_3 * 3TБФ$. Это позволяет рассматривать состав смешанного комплекса в этом диапазоне изменения концентраций экстрагентов как $R_4N[La(NO_3)_4 * (4-3)TБФ]$ с переходом к комплексу $R_4N[La(NO_3)_4 * 2TБФ]$ при снижении доли ТБФ в составе смеси. Дальнейший рост концентрации ТОМАН, вплоть до 0,6 М, сопровождается образованием двухзарядных комплексов состава $(R_4N)_2[La(NO_3)_5 * 3TБФ]$ и $(R_4N)_2[La(NO_3)_5 * 2TБФ]$, которые экстрагируются наряду с однозарядными смешанными комплексами ТОМАН-ТБФ. В области 0,6-0,9 М ТОМАН протекает образование трехзарядных смешанных комплексов состава $(R_4N)_3[La(NO_3)_6 * (1-2)TБФ]$, содержащих 1 или 2 молекулы ТБФ в своем составе. При концентрации 0,9 М ТОМАН и выше экстракция сопровождается образованием анионных нитратных комплексов лантана с ТОМАН состава $(R_4N)_n[La(NO_3)_{3+n}]$, где $n=3-4$. ТБФ в этом случае полностью вытесняется из координационной сферы лантана нитратным лигандом и не оказывает влияния на его экстракцию четвертичной солью.

Два максимума на синергетной кривой соответствуют экстракции наиболее устойчивых смешанных комплексов состава $R_4N[La(NO_3)_4 * 3TБФ]$ и $(R_4N)_2[La(NO_3)_5 * 2TБФ]$. Основным мотивом в изменении состава экстрагируемых смешанных соединений лантана является замещение во внутренней координационной сфере фосфорильного лиганда ТБФ нитратным лигандом ТОМАН при увеличении содержания ТОМАН в смеси. При значительном преобладании ТОМАН наблюдается образование трехзарядного анионного комплекса, содержащего 1 молекулу ТБФ (один фосфорильный

лиганд) и последующее образование анионного комплекса с ТОМАН, содержащего 6 и даже 7 нитратных лигандов в своем составе.

Область с низким содержанием ТОМАН, от 0,05 до 0,15 М характеризуется антагонистическим эффектом при экстракции лантана из нитратных растворов с низкой кислотностью и высоким содержанием высаливателя. Этот эффект обусловлен, по-видимому, сольватацией ТОМАН избытком ТБФ в органической фазе, приводящей к понижению термодинамической активности ТОМАН [53], не способного в этих условиях эффективно экстрагировать однозарядный анионный комплекс состава $\text{NH}_4[\text{La}(\text{NO}_3)_4]$, который образуется в водном нитратном растворе при избытке NH_4NO_3 .

Таким образом, химию экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ из низкокислотных растворов с высаливателем 1,0 М изомолярными синергетными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле определяет последовательность экстрагируемых смешанных комплексов состава $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{La}(\text{NO}_3)_{3+n} \cdot m\text{ТБФ}]$, где $n=1-3$, $m=4-1$, в зависимости от соотношения ТОМАН-ТБФ. С ростом концентрации ТОМАН в смеси фосфорильные лиганды ТБФ замещаются нитратными лигандами ТОМАН, вплоть до полного вытеснения ТБФ из координационной сферы лантана. Этот процесс сопровождается повышением зарядности образующихся анионных нитратных комплексов лантана от однозарядного до 3-х зарядного и понижением сольватного числа ТБФ от 4 до 1. При значительном избытке ТБФ в смесях с ТОМАН наблюдается антагонистический эффект, обусловленный как снижением концентрации ТОМАН, так и его взаимодействием с молекулами ТБФ с понижением термодинамической активности обоих экстрагентов.

3.2. Химия экстракции Се(III) смесями ТОМАН – ТБФ.

Аналогичные исследования были проведены для экстракции Се(III) смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле. На рисунке 3.2 и в таблице 8 приложения представлены зависимости $D_{\text{Ce(III)}}$ от концентрации ТОМАН, ТБФ и состава их 1,0 М изомолярных смесей, а также синергетная кривая.

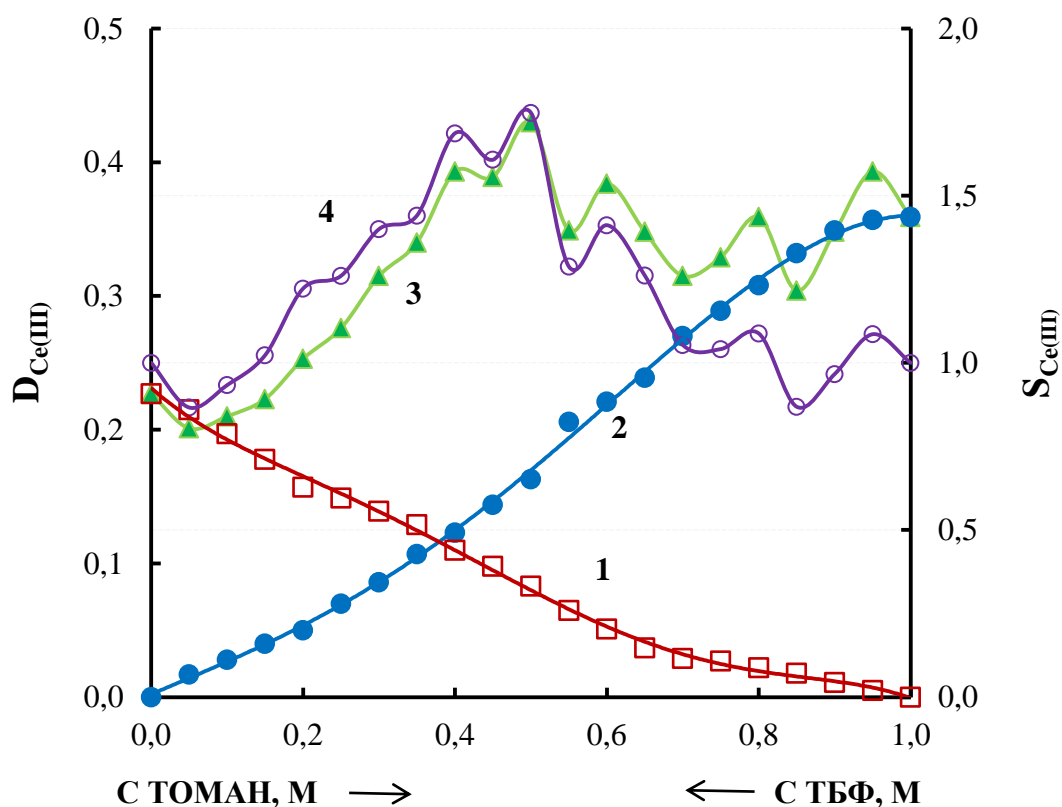


Рисунок 3.2 - Зависимость $D_{\text{Ce(III)}}$ от концентраций ТБФ(1), ТОМАН(2), состава 1,0 М изомолярных смесей ТБФ-ТОМАН(3) в толуоле и синергетная кривая (4) при экстракции из раствора, содержащего 1,04 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 4 М NH_4NO_3 , 0,01 М HNO_3

Зависимости $D_{\text{Ce(III)}}$ от концентрации ТОМАН и ТБФ представляют плавные кривые с неявно выраженными перегибами. Средняя ошибка определения $D_{\text{Ce(III)}}$ для кривой с ТОМАН составила 0,522%, для кривой с ТБФ 0,892%, для изомолярных смесей 0,893%.

Для зависимости $D_{\text{Ce(III)}}$ от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ в толуоле наблюдаются 5 максимумов в области составов от 0,4 М ТОМАН-0,6 М ТБФ до 0,95 М ТОМАН-0,05 М ТБФ. Аналогичные максимумы наблюдаются и для синергетной кривой, рис. 3.2, кривая 4. Однако область синергетной экстракции $S_{\text{Ce(III)}} > 1$ простирается от состава 0,2 М ТОМАН-0,8 М ТБФ до состава 0,8 М ТОМАН-0,2 М ТБФ, что несколько меньше, чем для синергетной экстракции La. Максимальная величина синергетного эффекта $S_{\text{Ce(III)}} = 1,75$ соответствует составу 0,5 М ТОМАН-0,5 М ТБФ. Другие максимумы синергетного эффекта отвечают следующим составам синергетных

смесей: $S_{Ce(III)}=1,69 - 0,4$ М ТОМАН-0,6 М ТБФ; $S_{Ce(III)} = 1,41 - 0,6$ М ТОМАН-0,4 М ТБФ; $S_{Ce(III)}=1,09 - 0,8$ М ТОМАН-0,2 М ТБФ. Области 1,0-0,80 М ТБФ и 0-0,20 М ТБФ характеризуются антагонистическим эффектом – $S_{Ce(III)} < 1$. Для области синергетной экстракции были рассчитаны молярные отношения Ce(III):ТОМАН:ТБФ, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Молярные отношения Ce(III):ТБФ:ТОМАН в области синергетной экстракции из растворов, содержащих 1,0 М $Ce(NO_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	0.80	0.75	0.70	0.65	0.60	0.55
ТОМАН, М	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
ТБФ:ТОМАН	4:1	3:1	2.3:1	1.9:1	3:2	1.2:1
$Ce(NO_3)_3$, орг., М	0.202	0.216	0.240	0.254	0.282	0.280
ТБФ: $Ce(NO_3)_3$	3.96	3.47	2.92	2.56	2.13	1.96
ТОМАН: $Ce(NO_3)_3$	0.99	1.16	1.25	1.38	1.42	1.61
ТБФ, М	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25
ТОМАН, М	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
ТБФ:ТОМАН	1:1	1:1.2	2:3	1:1.9	1:2.3	1:3
$Ce(NO_3)_3$, орг., М	0.301	0.259	0.277	0.258	0.240	0.248
ТБФ: $Ce(NO_3)_3$	1.66	1.74	1.44	1.36	1.21	1.01
ТОМАН: $Ce(NO_3)_3$	1.66	2.13	2.16	2.52	2.92	3.03

Для состава 0,20 М ТОМАН-0,80 М ТБФ экстракция протекает с образованием комплекса $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot 4TBF]$. При повышении концентрации ТОМАН в смеси от 0,2 М до 0,5 М наряду с однозарядным комплексом, приведенного выше состава, экстрагируется двухзарядный комплекс, содержащий 3 молекулы ТБФ – $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 3TBF]$. При дальнейшем снижении концентрации ТБФ в смеси количество его молекул в смешанном двухзарядном комплексе понижается до 2 – $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 2TBF]$. В точке максимума синергетного эффекта – 0,5 М ТОМАН–0,5 М ТБФ, в соответствии

с наблюдаемыми мольными отношениями Ce(III):ТБФ:ТОМАН, наиболее вероятно совместная экстракция двух смешанных комплексов состава $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot 4TBF]$ и $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 2TBF]$ в равных долях.

Дальнейшее повышение содержания ТОМАН в смесях сопровождается образованием трехзарядного нитратного анионного комплекса Ce(III) с ТОМАН, включающего 1 молекулу ТБФ $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 \cdot TBF]$, вплоть до состава 0,75 М ТОМАН-0,25 М ТБФ. Для составов, содержащих более 0,75 М ТОМАН, экстракция протекает с образованием трехзарядного комплекса состава $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6]$, не содержащего молекул ТБФ в своем составе. Мольное отношение Ce(III):ТОМАН в этой области увеличивается от 3,0 до 3,8 для 1,0 М раствора ТОМАН в толуоле, однако концентрация Ce(III) в органической фазе изменяется от 0,233 до 0,264 М. При экстракции индивидуальными 0,75-1,0 М растворами ТОМАН в толуоле концентрация Ce(III) в органической фазе также изменяется от 0,235 до 0,264 М, что подтверждает образование только анионных нитратных комплексов Ce(III) с ТОМАН. Возможно, что экстракция комплекса $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6]$ сопровождается дополнительной сольватацией 1-2 свободными молекулами R_4NNO_3 .

Таким образом, для экстракции Ce(III) 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ область синергетной экстракции уменьшается по сравнению с экстракцией La, а химию экстракции также определяет последовательность смешанных нитратных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot mTBF]$, где $n=1-3$, $m=4-1$. Основным мотивом изменения состава экстрагируемых смешанных комплексов, как и в случае экстракции La, является замещение фосфорильных лигандов нитратными при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратных лигандов фосфорильными при увеличении доли ТБФ в смеси. Необходимо также отметить возрастание доли тетрасольвата ТБФ в цериевых комплексах по сравнению с лантановыми комплексами.

3.3. Химия экстракции Pr смесями ТОМАН – ТБФ

Метод изомолярных серий был использован также для определения составов экстрагируемых соединений празеодима из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ, рис.3.3, таблица 12 приложения.

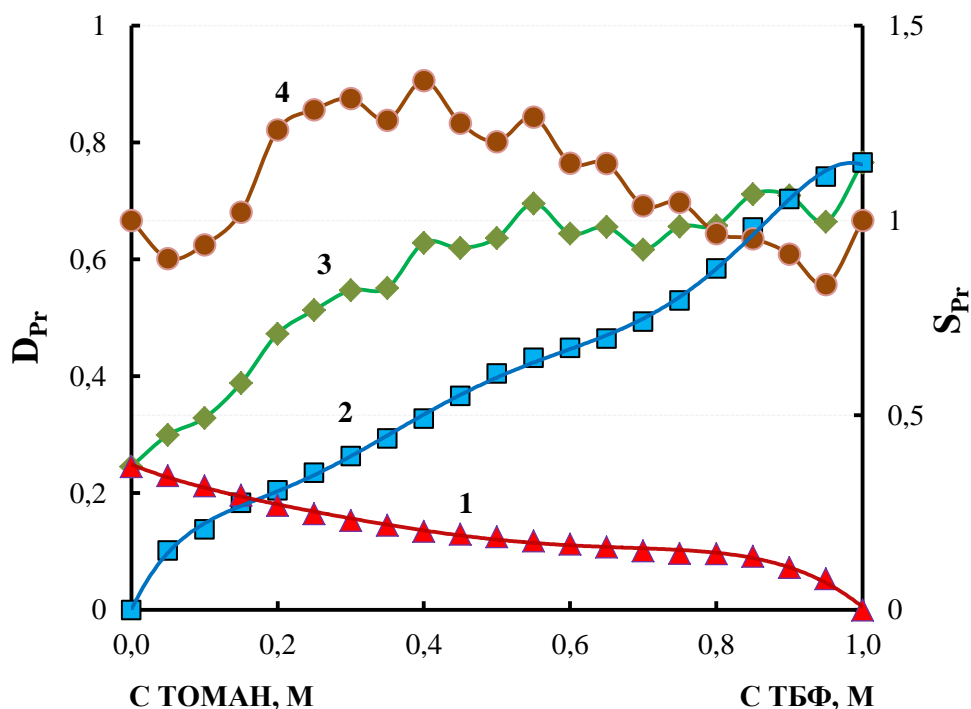


Рисунок 3.3 – Зависимости D_{Pr} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2), состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ (3) в толуоле и синергетная кривая (4) при экстракции Pr из раствора, содержащего 0,487 М $Pr(NO_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 , 0,01 М HNO_3

Средняя статистическая ошибка определения равновесной концентрации Pr в водной фазе по 6 точкам составила: 0,74% для кривой (1), 0,71% для кривой (2) и 0,60% для кривой (3). Рассчитанные средние значения статистической ошибки в определении величин D_{Pr} составили 1,64%, 1,5% и 1,35%, соответственно. Зависимости D_{Pr} от концентрации ТОМАН, ТБФ и состава смесей ТОМАН-ТБФ носят одинаковый характер с такими же зависимостями как для La и Ce(III). Синергетная кривая (4) для празеодима характеризуется наличием синергетного эффекта в области изменения концентрации ТОМАН в смесях от 0,2 М до 0,65 М. Эта область еще меньше, чем для La и Ce(III). В смежных областях концентраций ТОМАН от 0,05 М до 0,20 М и от 0,65 М до 1,0 М наблюдается антагонистический эффект.

На синергетной кривой наблюдается несколько максимумов с S_{Pr} от 1,14 до 1,36. В табл. 3.3 представлены мольные отношения Pr:ТБФ:ТОМАН для областей синергетной экстракции.

Таблица 3.3 - Мольные отношения Pr:ТБФ:ТОМАН в области синергетной экстракции из растворов, содержащих 0,487 М Pr(NO₃)₃, 4,0 М NH₄NO₃ и 0,01 М HNO₃

ТБФ, М	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60
ТОМАН, М	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
ТБФ:ТОМАН	4:1	3:1	2,3:1	1,9:1	3:2
Pr(NO ₃) ₃ , орг., М	0,156	0,165	0,172	0,173	0,188
ТБФ:Pr(NO ₃) ₃	5,13	4,55	4,07	3,76	3,19
ТОМАН:Pr(NO ₃) ₃	1,28	1,52	1,74	2,02	2,13
ТБФ, М	0,55	0,50	0,45	0,40	0,35
ТОМАН, М	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
ТБФ:ТОМАН	1,2:1	1:1	1:1,2	2:3	1:1,9
Pr(NO ₃) ₃ , орг., М	0,187	0,190	0,200	0,191	0,192
ТБФ:Pr(NO ₃) ₃	2,94	2,63	2,25	2,09	1,82
ТОМАН:Pr(NO ₃) ₃	2,41	2,63	2,75	3,14	3,39

Экстракция Pr смесями ТОМАН-ТБФ также сопровождается образованием смешанных комплексов, состав которых изменяется от R₄N[Pr(NO₃)₄*(4-5)ТБФ до (R₄N)₃[Pr(NO₃)₆*2ТБФ]. Необходимо отметить, что доля молекул ТБФ в смешанных комплексах Pr возрастает по сравнению со смешанными комплексами La и Ce(III), что также отличает экстракцию этого элемента синергетными смесями ТОМАН-ТБФ. Основной мотив изменения состава смешанных комплексов празеодима тот же – замещение фосфорильных лигандов нитратными при возрастании мольной доли ТОМАН в смеси, и замещение нитратных лигандов фосфорильными при росте мольной доли ТБФ в смеси. Повышение сольватного числа ТБФ в комплексах с Pr по сравнению с La и Ce(III) может быть связано с повышением плотности заряда на атоме празеодима за счет снижения его ионного радиуса (эффект лантаноидного сжатия) и возрастания энергии взаимодействия с фосфорильным кислородом.

В то же время, экстракция Pr смесями ТОМАН-ТБФ характеризуется двумя областями антагонистического эффекта при избытке в смеси как ТБФ, так и ТОМАН. Причиной проявления антисинергетной экстракции может являться понижение термодинамической активности экстрагентов за счет сольватации одного из них значительным избытком другого. Однако окончательной природы антагонизма в этих системах пока не установлено.

Таким образом, химию экстракции Pr синергетными смесями ТОМАН-ТБФ также определяет изменяющийся ряд смешанных комплексов состава $(R_4N)_n[Pr(NO_3)_{3+n} \cdot mTБФ]$, где $n=1-4$, $m=5-2$, обусловленный взаимным замещением нитратных лигандов фосфорильными и наоборот при возрастании мольной доли соответствующего экстрагента в смеси.

3.4. Химия экстракции Nd смесями ТОМАН – ТБФ

На рисунке 3.4 и в таблице 16 приложения представлены экспериментальные данные метода изомолярных серий для экстракции Nd из раствора, содержащего 0,429 М $Nd(NO_3)_3$, 4 М NH_4NO_3 , 0,01 М HNO_3 .

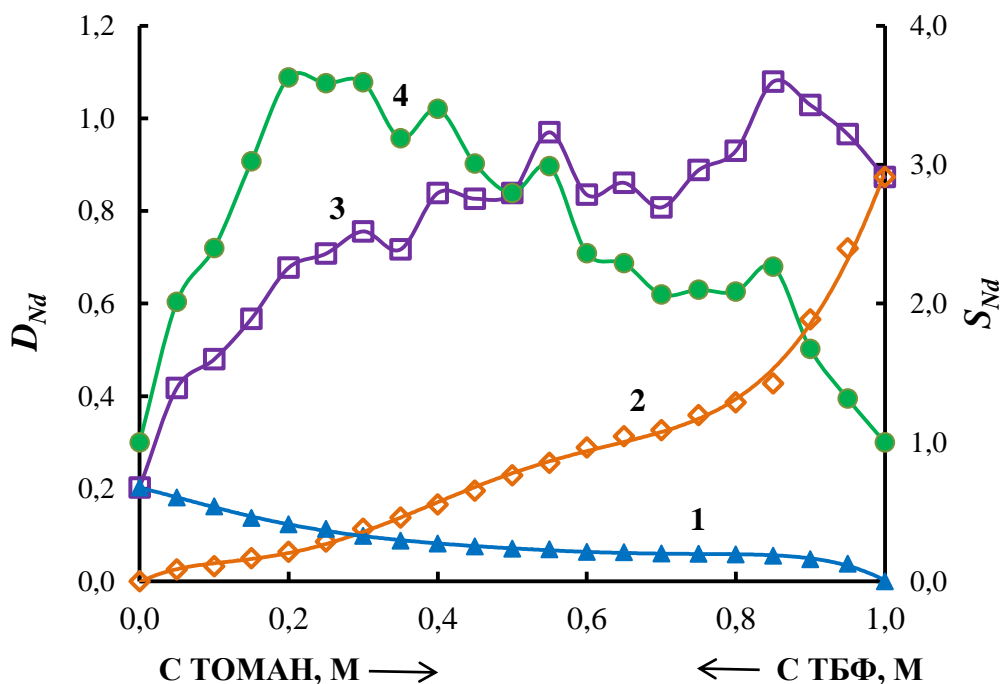


Рисунок 3.4 - Зависимости D_{Nd} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2), состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ(3) в толуоле и синергетная кривая (4) при экстракции Nd из раствора, содержащего 0,429 М $Nd(NO_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 , 0,01 М HNO_3

Средняя статистическая ошибка экспериментально определенных значений концентраций Nd в равновесных водных растворах по 6 точкам составила: 0,35% для кривой (1), 0,59 % для кривой (2) и 0,97 % для кривой (3). Рассчитанные средние значения статистической ошибки в определении величин D_{Nd} составили 1,05 %, 1,53 % и 2,29 %, соответственно. Зависимости D_{Nd} от концентрации ТОМАН и ТБФ носят традиционный возрастающий характер и имеют перегибы, отвечающие изменению состава экстрагируемого соединения. Зависимость D_{Nd} от состава смесей ТОМАН-ТБФ имеет, по крайней мере, три статистически значимых максимума для смесей 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ, 0,55 М ТОМАН-0,45 М ТБФ и 0,85 М ТОМАН-0,15 М ТБФ. Синергетная кривая полностью лежит в области $S_{Nd} > 1$, что указывает на проявление синергетной экстракции во всей области изученных составов смесей. Одной из причин расширения области синергетной экстракции может являться снижение концентрации Nd в исходном растворе. Известно [53], что при насыщении органической фазы распределяемым компонентом синергетный эффект нивелируется в результате распада синергетного комплекса с образованием соответствующих индивидуальных соединений с каждым из экстрагентов. На синергетной кривой выделяются 4 максимума для следующих составов: $S_{Nd}=3,62 - 0,2$ М ТОМАН-0,8 М ТБФ; $S_{Nd}=3,40 - 0,40$ М ТОМАН-0,60 М ТБФ; $S_{Nd}=2,99 - 0,55$ М ТОМАН-0,45 М ТБФ; $S_{Nd}=2,26 - 0,85$ М ТОМАН-0,15 М ТБФ; Значения $S_{Nd} > 3,6$ также свидетельствуют об усилении синергетных свойств смесей при понижении концентрации Nd, т.е. в области, далекой от насыщения.

Для определения состава экстрагируемых синергетных комплексов были проведены расчеты мольных отношений Nd:ТОМАН:ТБФ по экспериментально определенным содержаниям неодима в органической фазе, табл.3.4.

1,0 М раствор ТБФ в толуоле слабо экстрагирует Nd из нитратного раствора с низкой кислотностью. Небольшие добавки ТОМАН резко увеличивают распределение Nd в органическую фазу.

Таблица 3.4 - Мольные отношения Nd:ТБФ:ТОМАН в области синергетной экстракции из раствора, содержащего 0,429 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	1,0	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70
ТОМАН, М	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
ТБФ:ТОМАН	-	19:1	9:1	5,7:1	4:1	3:1	2,3:1
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,109	0,135	0,144	0,162	0,183	0,186	0,195
ТБФ: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	9,17	7,0	6,25	5,25	4,37	4,03	3,59
ТОМАН: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	-	0,37	0,69	0,93	1,09	1,34	1,54
ТБФ, М	0,65	0,60	0,55	0,50	0,45	0,40	0,35
ТОМАН, М	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
ТБФ:ТОМАН	1,9:1	3:2	1,2:1	1:1	1:1,2	2:3	1:1,9
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,187	0,205	0,201	0,205	0,219	0,204	0,208
ТБФ: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	3,48	2,92	2,74	2,44	2,05	1,96	1,68
ТОМАН: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1,87	1,95	2,24	2,44	2,51	2,94	3,13
ТБФ, М	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0
ТОМАН, М	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
ТБФ:ТОМАН	1:2,3	1:3	1:4	1:5,7	1:9	1:19	-
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,199	0,209	0,216	0,234	0,226	0,224	0,229
ТБФ: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1,51	1,20	0,93	0,64	0,44	0,22	-
ТОМАН: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	3,52	3,59	3,70	3,63	3,98	4,24	4,37

В предположении образования смешанных комплексов Nd с ТОМАН и ТБФ область изменения концентраций ТОМАН от 0,05 М до 0,2 М в смеси с ТБФ сопровождается экстракцией смешанных комплексов состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4 \cdot (4-5)\text{ТБФ}]$. Образованию комплекса $\text{R}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}]$ в органической фазе отвечает первый максимум на синергетной кривой для состава 0,2 М ТОМАН-0,8 М ТБФ. Дальнейшее повышение мольной доли

ТОМАН в синергетной смеси приводит к образованию двухзарядного смешанного комплекса, включающего 3 молекулы ТБФ. Полное образование комплекса $(R_4N)_2[Nd(NO_3)_5 \cdot 3ТБФ]$ относится к составу 0,4 М ТОМАН-0,6 М ТБФ, соответствующему второму максимуму на синергетной кривой. Дальнейшее повышение концентрации ТОМАН приводит к переходу двухзарядного комплекса в трехзарядный, содержащий 2 молекулы ТБФ в своем составе $(R_4N)_3[Nd(NO_3)_6 \cdot 2ТБФ]$. Образование этого комплекса определяет химию экстракции составами от 0,55 М ТОМАН-0,45 М ТБФ до 0,65 М ТОМАН-0,35 М ТБФ. С дальнейшим ростом концентрации ТОМАН в смеси наблюдается образование четырехзарядного комплекса состава $(R_4N)_4[Nd(NO_3)_7 \cdot 1ТБФ]$, содержащего 1 молекулу ТБФ. При высоких содержаниях ТОМАН образование и экстракция четырехзарядного нитратного комплекса сопровождается вытеснением ТБФ из его координационной сферы. Проявление синергетного эффекта для этих составов смесей может быть обусловлено как сольватацией трехзарядного комплекса состава $(R_4N)_3[Nd(NO_3)_6]$ свободными молекулами ТОМАН и ТБФ с образованием сольвата следующего состава: $(R_4N)_3[Nd(NO_3)_6] \cdot R_4NNO_3 \cdot nТБФ$, так и сольватацией молекулами ТБФ четырехзарядного нитратного комплекса с образованием сольвата состава $(R_4N)_4[Nd(NO_3)_7] \cdot nТБФ$.

Как следует из рассмотренного материала, основным мотивом изменения состава экстрагируемого смешанного комплекса также является вытеснение фосфорильных лигандов ТБФ из координационной сферы Nd нитратными лигандами при увеличении доли ТОМАН в смеси с образованием более высокозарядных нитратных комплексов в органической фазе.

Анализ литературных данных [53] по составу образующихся в водных нитратных растворах анионных комплексов РЗЭ в присутствии значительного избытка солей с одноименным анионом, показал, что основным комплексом является однозарядный состава $Me[Nd(NO_3)_4]$, при высоких концентрациях нитратных солей – двухзарядный $Me[Nd(NO_3)_5]$, где: Me- щелочной металл или аммоний, а трехзарядный образуется в исчезающе малых количествах. Это

обусловлено, прежде всего, высокой концентрацией воды в водных растворах, более 55 М, которая занимает координационную сферу Nd(III), вытесняя нитратные лиганды, избыточная концентрация которых в водной фазе не превышает 2-2,5 М.

При переходе к органической фазе, концентрация воды в которой не превышает 1-1,5 М, а содержание нитратных лигандов в 3-4 раза выше, образование высокозарядных анионных комплексов становится более вероятным за счет заполнения координационной сферы нитратными лигандами.

3.5. Заключение по главе 3

Исследования по химии экстракции РЗЭ смесями ТОМАН-ТБФ, проведенные методом изомолярных серий, позволили сформулировать следующие положения:

- смеси ТОМАН-ТБФ проявляют синергетные свойства при экстракции РЗЭ легкой группы из нитратных низкокислотных растворов;
- области синергетной экстракции и составы синергетных смесей зависят от мольных соотношений $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{ТОМАН}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{ТБФ}$, $\text{ТОМАН}:\text{ТБФ}$;
- химия синергетной экстракции РЗЭ легкой группы смесями ТОМАН-ТБФ обусловлена образованием смешанных комплексов состава $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} * m(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения $\text{Ln}:\text{ТОМАН}:\text{ТБФ}$;
- основным мотивом изменения состава экстрагируемого смешанного комплекса лантаноида смесями ТОМАН-ТБФ является вытеснение фосфорильных лигандов ТБФ из координационной сферы лантаноида нитратными лигандами при увеличении доли ТОМАН в смеси с образованием более высокозарядных нитратных комплексов в органической фазе, и, наоборот, вытеснение нитратных лигандов ТОМАН фосфорильными лигандами при увеличении доли ТБФ в смеси.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМ ЭКСТРАКЦИИ La, Pr И Nd СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ

Для определения состава экстрагируемых комплексов ЛРЗЭ смесями ТОМАН-ТБФ из нитратных растворов был применен метод математического моделирования изотерм экстракции с использованием компьютерной программы EXTREQ-2 [125]. С этой целью экспериментально были получены изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ синергетной смесью 0,3М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле при $25\pm 0,1^\circ\text{C}$. Изотерма экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ была получена ранее и рассчитана с использованием EXTREQ-2 Славинским К.А в его кандидатской диссертации [74]. В качестве исходной четвертичной соли для синергетной экстракции Nd был выбран нитрат метилтриалкиламмония с длиной углеводородных радикалов C_7H_{15} - C_9H_{19} , которые в среднем соответствует углеводородному заместителю с 8 атомами углерода – C_8H_{17} – октильному заместителю, входящему в состав нитрата метилтри-н-октиламмония, или ТОМАН. Можно полагать, что экстракционные свойства ТАМАН и ТОМАН, в том числе в синергетных смесях с ТБФ, практически идентичны. Поэтому дополнительно не получали изотерму экстракции Nd синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле, а использовали данные по моделированию, представленные для изотермы экстракции синергетной смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ в толуоле в [74].

На рисунке 4.1 представлены изотермы экстракции La и Pr синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из нитратных растворов, содержащих 0,01 М HNO_3 и не содержащих высаливателя. Изотермы имеют традиционный вид с участком насыщения, которое выше для Pr по сравнению с La.

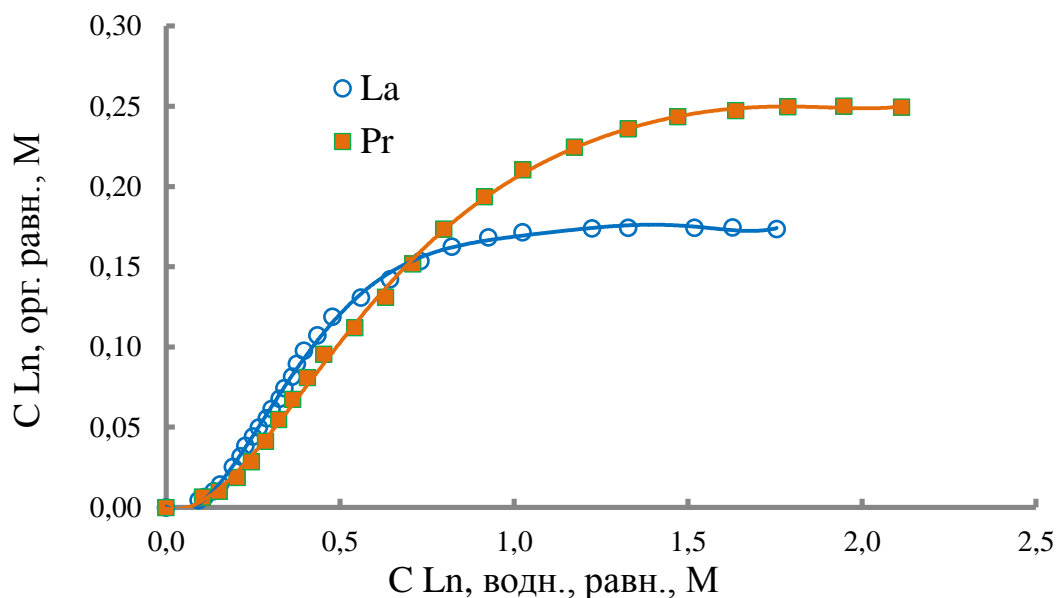


Рисунок 4.1 - Изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ из 0,01 М HNO_3 синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле при 25°C

Для расчета полученных изотерм по программе EXTREQ-2 были подготовлены исходные файлы, включающие расчетные величины моляльных концентраций $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и HNO_3 в смешанных растворах; активности воды a_w и коэффициенты активности компонентов смешанного раствора G_i , рассчитанные по уравнению Микулина [126] с использованием программы ZDAN; термодинамические активности $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в смешанных растворах и их концентрационные константы распределения, как отношения равновесной концентрации La или Pr в органической фазе к их активности в равновесной водной фазе. Исходные данные представлены в табл. 17 и 18 приложения.

4.1. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

В табл. 4.1 представлены результаты расчетов изотермы экстракции лантана по различным моделям. При расчетах по программе EXTREQ-2 рассматривали модели описания в предположении образования стехиометрических синергетных комплексов экстрагируемой соли лантаноида с двумя экстрагентами, стехиометрических комплексов или сольватов с индивидуальными экстрагентами, а также нестехиометрическими комплексами как с двумя экстрагентами, так и с каждым индивидуальным экстрагентом.

Под нестехиометрическим комплексом с двумя или с одним экстрагентом понимают гипотетическую частицу, обладающую свойствами, усредненными по ансамблю стехиометрических комплексов, включающих различное число молекул экстрагентов, находящихся в различной концентрации в растворе. Для математического описания такого комплекса может быть применено следующее уравнение:

$$K_{ij}^{\text{нст}} = \frac{\Sigma(K_{ij}^{\text{ст}} \times n_{ij}^{\text{ст}})}{\Sigma n_{ij}^{\text{ст}}}$$

где: $K_{ij}^{\text{нст}}$ – нестехиометрический комплекс с экстрагентами i и j ; $K_{ij}^{\text{ст}}$ – стехиометрический комплекс с экстрагентами i и j ; $n_{ij}^{\text{ст}}$ – количество молей стехиометрического комплекса с экстрагентами i и j ;

Как было показано в [74]., нестехиометрические значения сольватных чисел экстрагентов, входящих в состав синергетного комплекса, лучше описывают изотерму экстракции, так как учитывают большее количество стехиометрических комплексов, образующихся в системе при использовании меньшего числа рассчитываемых и оптимизируемых параметров, в том числе сольватных чисел.

В таблице 4.1 величины pq_1q_2v имеют следующие значения: p – число молекул соли лантаноида, входящих в состав экстрагируемого комплекса; q_1 – число молекул первого экстрагента (ТОМАН), входящих в состав экстрагируемого комплекса, или сольватное число первого экстрагента; q_2 – число молекул второго экстрагента (ТБФ), входящих в состав экстрагируемого комплекса, или сольватное число второго экстрагента; v – параметр, отражающий характер диссоциации экстрагируемого комплекса в органической фазе; при значении $v=1$ комплекс в органической фазе не диссоциирован, при $v=2$ комплекс в органической фазе диссоциирован по первой ступени, при $v=3$ комплекс диссоциирован по второй ступени и т.д.

Таблица 4.1 - Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ раствором 0,3М ТОМАН-0,7М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C

№ модели	Complex p q1 q2 v	$\ln(K_T)$	H_1	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (Sa_i^{calc} - Sa_i^{exp})^2$	Остаточная дисперсия δ_R^2
1	2	3	4	5	6	7
1	1171	-8,51875	-12,25023	7,82	2,48E-04	1,03E-05
	1101	-16,11512	7,36053			
	1041	-14,18903	-6,59810			
2	1261	-7,67707	2,29418	8,00	2,53E-04	1,06E-05
	1301	-14,73508	-19,64442			
	1011	-16,51394	9,50116			
3	1261	-7,63151	4,88937	7,90	2,42E-04	1,01E-05
	1401	-13,72672	3,65705			
	1011	-16,46995	6,30200			
4	1361	-5,71203	7,24514	6,92	1,27E-04	5,29E-06
	1301	-12,97864	-13,62923			
	1011	-16,55800	10,70200			
5	1361	-5,99984	-0,19161	6,91	1,32E-04	5,49E-06
	1201	-14,72452	-42,04779			
	1021	-15,76321	25,36486			
6	1491	-2,11694	-0,89868	4,09	1,29E-04	5,89E-06
	1361	-8,51094	42,85004			
	1301	-10,39709	16,28283			
	1011	-16,93561	5,65496			
7	14(10)1	-1,56724	-0,80586	3,15	1,16E-04	5,27E-06
	1361	-10,36106	31,97563			
	1301	-10,31248	17,57697			
	1011	-16,95854	5,52640			
8	14(12)1	-0,70300	-0,66780	1,99	1,06E-04	4,81E-06
	1301	-10,07084	22,50187			
	1301	-10,07084	22,50187			
	1011	-17,03086	4,90358			
9	14(14)1	-0,02577	-0,11238	1,88	1,02E-04	4,65E-06
	1361	-5,97732	99,80702			
	1301	-10,33006	18,01953			
	1011	-17,04232	5,66473			
10	14(15)1	-0,03585	-0,10822	2,87	1,13E-04	5,15E-06
	1361	-5,31693	97,31629			
	1301	-10,67491	17,78852			
	1011	-17,01120	5,86882			

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7
11	14(16)1	-0,03580	-0,10988	3,74	1,15E-04	5,24E-06
	1361	-5,26996	98,09759			
	1301	-10,77960	17,95427			
	1011	-17,02541	5,90959			
12	1591	-0,71502	-0,03080	3,19	1,01E-04	4,61E-06
	1361	-14,24074	1,25224			
	1301	-10,10298	0,07899			
	1011	-17,06454	8,46555			
13	15(10)1	-0,25059	-0,04058	2,50	9,14E-05	4,15E-06
	1361	-16,66501	2,17733			
	1301	-10,10679	0,13743			
	1011	-17,07533	8,41839			
14	15(12)1	-0,03176	-0,09717	3,00	1,10E-04	5,00E-06
	1361	-5,82070	102,07249			
	1301	-10,26113	18,20239			
	1011	-17,10041	5,48084			
15	15(14)1	-0,02969	-0,10580	4,43	1,21E-04	5,52E-06
	1361	-5,39500	97,02707			
	1301	-10,66029	19,15656			
	1011	-17,09151	5,52096			
16	1691	0,59795	-0,03846	2,50	8,90E-05	4,05E-06
	1361	-16,91913	4,56154			
	1301	-9,78139	0,14480			
	1011	-17,23987	8,15076			
17	1781	1,46564	0,00128	2,46	1,42E-04	6,44E-06
	1361	-16,59365	-2,06299			
	1301	-9,66033	0,09791			
	1011	-17,38139	7,43208			
18	1961	3,23744	0,00015	4,22	6,33E-04	2,88E-05
	1361	-13,28081	-0,91735			
	1301	-9,44999	0,07539			
	1011	-17,62998	5,18894			
19	1441	-8,55641	-67,30254	8,15	1,10E-04	4,58E-06
	1401	-7,66073	-1,21569			
	1011	-17,12479	3,39406			
20	1441	-11,47811	-56,31755	8,36	2,76E-04	1,15E-05
	1401	-7,50242	1,45445			
	1021	-16,65578	0,42948			
21	1461	-4,98672	-53,79650	7,01	1,47E-04	6,14E-06
	1401	-9,11391	-0,81268			
	1011	-16,76126	3,50796			

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7
22	1561	-2,08214	3,67546	7,56	6,47E-04	2,70E-05
	1401	-18,95562	6,27757			
	1011	-16,32893	7,96995			
23	1161	-8,22905	88,60761	7,51	9,99E-05	4,16E-06
	1301	-16,25133	22,02461			
	1041	-15,86452	-159,9023			
24	1(4,17)(5,90)	-4,37747	-4,38033	5,17	3,37E-04	1,61E-05
	1(8,27)01	-0,28460	6,99441			
	10(2,06)1	-15,42942	3,97771			
25	1(7,00)(7,00)1	0,63909	-88,26840	3,21	1,67E-04	8,34E-06
	1(6,77)01	-7,66064	19,97625			
	10(4,30)1	-14,80558	-149,5064			
26	1(9,70)(8,44)1	-41,46943	-0,28135	5,41	3,76E-04	2,35E-05
	1(4,17)(6,78)1	-3,93418	-4,52231			
	1(8,27)01	-0,36171	6,98351			
	10(2,18)1	-16,28816	3,83613			
27	1(1,35)(1,86)1	-12,45313	-0,75023	7,75	6,74E-04	3,74E-05
	1(6,31)(3,91)1	-1,79589	-0,54454			
	1(6,43)(3,16)	-2,06217	2,13673			

4.1.1. Стехиометрические модели описания изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

На начальном этапе были рассмотрены модели, описывающие изотерму экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ синергетными смесями ТОМАН-ТБФ с целочисленными (стехиометрическими) значениями сольватных чисел экстрагентов, образующих, как смешанный экстрагируемый комплекс, так и индивидуальные комплексы, или сольваты с каждым из экстрагентов смеси. К ним относятся модели №1–23. С учетом образования преимущественно низкозарядных комплексов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с ТОМАН при его недостатке в системе модель №1 включала образование трех соединений: $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{ТБФ}]$, $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4]$ и $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{ТБФ}]$. Эта модель показала достаточно адекватное описание изотермы экстракции, общая ошибка составила 7,82 %. Однако, начальные точки изотермы модель №1 описывала с большими относительными ошибками, превышающими 65,5-86,8%. Подбор иного состава смешанного комплекса и изменение составов индивидуальных соединений с каждым из экстрагентов в

пользу образования более высокозарядных комплексов с ТОМАН и сольватов с меньшим сольватным числом с ТБФ, модели № 2-5, позволили снизить ошибку описания с ~8 до 6,91%, за счет включения смешанного комплекса состава $(R_4N)_3[La(NO_3)_6]*6TБФ$ и индивидуальных соединений $(R_4N)_2[La(NO_3)_5]$ и $[La(NO_3)_3*TБФ]$. Однако и эти модели не привели к адекватному описанию первых точек изотермы, ошибки которых для модели №5 составляли от 11 до 81%.

Для улучшения описания были рассмотрены модели, включающие образование двух смешанных комплексов и по одному индивидуальному с ТОМАН и с ТБФ. Так, при введении в модель №6 второго комплекса состава $(R_4N)_4[La(NO_3)_7]*9TБФ$ ошибка описания снизилась до 4,09 %, а ошибки описания первых точек изотермы – до 10-24%. Повышение зарядности смешанного комплекса и сольватного числа ТБФ значительно улучшило математическое описание изотермы. Поэтому был проведен вычислительный эксперимент: для второго смешанного синергетного комплекса последовательно повышали сольватное число ТБФ и наблюдали за изменением общей ошибки описания изотермы (модели №6–11). С ростом сольватного числа ТБФ q_2 от 9 до 14 ошибка описания всей изотермы снизилась более чем в 2 раза, до 1,88%, а ошибки описания первых точек изотермы понизились до 1-5%, табл. 19 приложения. Дальнейшее повышение q_2 до 15-16 привело к повышению ошибки описания до 3,74%. Таким образом, оптимальное значение q_2 в этом смешанном комплексе составило 14.

Аналогичный вычислительный эксперимент был проведен для числа молекул ТОМАН q_1 , входящих в комплекс, модели №12–16. С ростом q_1 в комплексе $(R_4N)_4[La(NO_3)_7]*9TБФ$ с 4 до 6 также наблюдается снижение ошибки описания до 2,50%, после чего ошибка снова возрастает. Варьирование q_1 и q_2 одновременно, модели №16–18, показало, что оптимальная сумма сольватных чисел, приводящая к адекватному описанию изотермы с общей ошибкой менее 4%, составляет 14-15. Таким образом, введение в модели второго смешанного комплекса с высокими значениями сольватных чисел

ТОМАН и ТБФ позволило адекватно описать начальный пологий участок изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3М ТОМАН-0,7М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 .

Следует отметить, что модели №19–23, включающие образование только одного смешанного комплекса, но с различными значениями q_1 и q_2 , не позволяют достигнуть описания изотермы с ошибкой ниже 7-8%, что подтверждает данные метода изомолярных серий об экстракции лантана смесями ТОМАН-ТБФ с образованием смешанных комплексов различного состава в зависимости от мольного соотношения всех трех компонентов: La, ТОМАН и ТБФ.

Описание начального участка изотермы с использованием высоких значений сольватных чисел экстрагентов ставит вопрос о строении таких комплексов. Метод изомолярных серий указывает на образование комплексов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с ТОМАН не более чем с 4-мя молекулами ТОМАН, т.е. $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{La}(\text{NO}_3)_7]$ и только при высоких мольных отношениях ТОМАН: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Тем не менее, описание с наименьшей ошибкой достигается в предположении образования комплексов состава $(\text{R}_4\text{N})_6[\text{La}(\text{NO}_3)_9]$, да еще включающих до 9 молекул ТБФ. Образование таких, формально высокзарядных комплексов, было ранее объяснено сольватацией низкзарядных комплексов состава $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5]$ или $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$ дополнительными молекулами свободного экстрагента или сольватов состава $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot n(\text{R}_4\text{NNO}_3)$, где n изменяется в довольно широких пределах в зависимости от концентрации свободного экстрагента [53]. Также могут быть объяснены и высокие сольватные числа ТБФ, входящего в смешанный комплекс. Такие смешанные комплексы могут быть представлены как сольватированные свободными молекулами ТОМАН и ТБФ низкзарядные комплексы с невысокими сольватными числами ТБФ. Состав этих комплексов может быть представлен следующим образом: $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot (2-3) \text{ТБФ}] \cdot n\text{ТОМАН} \cdot m\text{ТБФ}$. Дополнительная сольватация смешанных комплексов свободными экстрагентами повышает константу экстракции распределяемого

компонента по сравнению с несольватированным комплексом. Для модели №9 константа экстракции комплекса $(R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 14TБФ]$ выше, чем константы экстракции $(R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 6TБФ]$, $(R_4N)_3[La(NO_3)_6]$ и $[La(NO_3)_6 \cdot TБФ]$, табл. 4.1. Значение гидратного параметра H_i для сольватированного комплекса имеет отрицательное значение, что указывает на вытеснение воды из органической фазы при образовании этого комплекса, а по абсолютной величине – наименьшее по сравнению с другими экстрагируемыми соединениями, что указывает на минимальные отклонения от идеальности образующегося комплекса. Следует отметить, что значение $Ln(K_T)$ для комплекса $(R_4N)_3[La(NO_3)_6]$ во всех рассмотренных моделях №6–15 практически постоянная величина равная $10,1 \div 10,5$, а для сольвата $[La(NO_3)_6 \cdot TБФ]$ – $16,99 \div 17,03$. Положительные значения H_i для этих соединений указывают на большую степень гидратации экстрагируемого соединения по сравнению со степенью гидратации исходных экстрагентов, а более высокие абсолютные значения – на большие отклонения от идеальности, учитываемые этим параметром. Таким образом, наиболее адекватной моделью, описывающей изотерму экстракции $La(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 , в рамках образования стехиометрических соединений с целочисленными значениями сольватных чисел, является модель №9. На рис. 4.2 и в таблице 19 приложения для этой модели представлены зависимости распределения экстрагируемых комплексов от равновесной концентрации $La(NO_3)_3$ в водной фазе.

Как следует из рисунка 4.2, начальный участок изотермы определяет распределение двух смешанных комплексов. Концентрация $(R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 6TБФ]$ изменяется от 0 до 0,01 М, проходит через максимум в районе 0,3 М $La(NO_3)_3$ в водной фазе и снижается практически до 0. Концентрация второго смешанного комплекса $(R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 14TБФ]$ также проходит через максимум, снижается до $\sim 0,01$ М и медленно возрастает до 0,012 М с ростом равновесной концентрации $La(NO_3)_3$ в водной фазе.

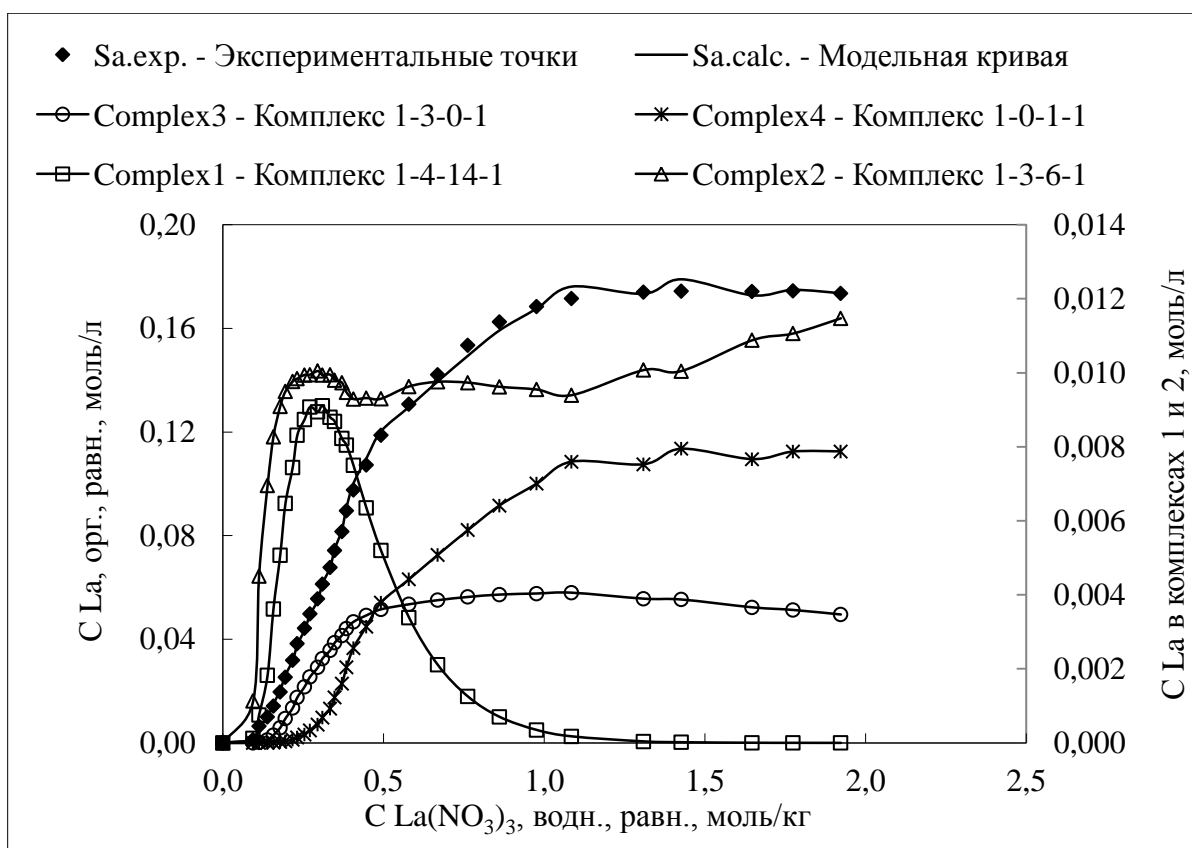


Рисунок 4.2 - Зависимости распределения экстрагируемых стехиометрических комплексов La с ТОМАН и ТБФ и результирующая модельная кривая, описывающая экспериментальные точки

Среднюю часть изотермы определяет экстракция индивидуальных комплексов La с ТОМАН состава $(R_4N)_3[La(NO_3)_6]$ и ТБФ состава $[La(NO_3)_3 * \text{ТБФ}]$, а также второго смешанного комплекса, концентрация которого не уменьшается, а остается постоянной и даже возрастает к участку насыщения изотермы. Эти данные показывают, что при описании изотермы экстракции лантана смесями ТОМАН-ТБФ стехиометрическими моделями в органической фазе присутствуют как смешанные комплексы лантана с двумя экстрагентами, так и индивидуальные соединения с каждым из экстрагентов смеси, т.е. полного разложения синергетного комплекса не наблюдается даже при насыщении смеси распределяемым компонентом.

На рисунке 4.3 представлены зависимости концентрации свободных ТОМАН и ТБФ от концентрации лантана в равновесной органической фазе. Для рассматриваемой модели №9, концентрация не связанного в комплексы

ТОМАН уменьшается до $\sim 0,09$ М, а концентрация свободного ТБФ уменьшается с 0,7 М до $\sim 0,4$ М, что указывает на низкое насыщение ТБФ распределяемым нитратом лантана.

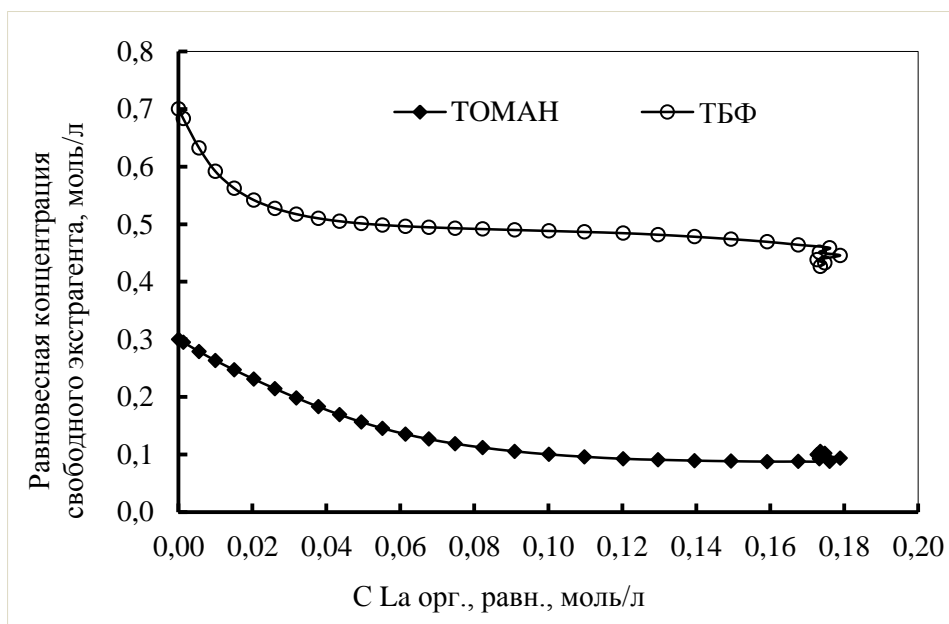
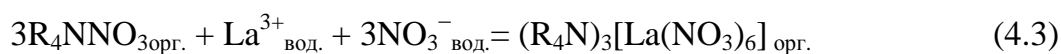
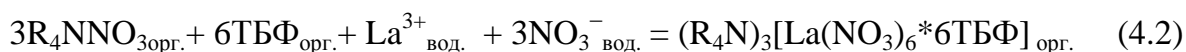
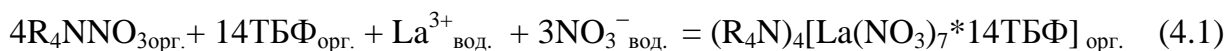


Рисунок 4.3 - Зависимость свободной концентрации ТОМАН и ТБФ от концентрации La в равновесной органической фазе

Это в значительной степени обусловлено очень низкой константой экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ТБФ из низкокислотных нитратных растворов. Необходимо отметить, что для моделей №6–11 общая картина изменения концентрации свободного экстрагента от концентрации лантана в органической фазе остается неизменной, незначительно отличаясь численными значениями для той или иной модели.

На основании полученных расчетных данных изотерма экстракция $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле может быть описана следующими уравнениями экстракции:



Уравнение изотермы экстракции в соответствие с рассчитанными параметрами для лучшей модели №9 может быть записано следующим образом:

$$C_{La} = e^{-0,026} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^4 \cdot (C_{ТБФ})^{14} \cdot e^{[-0,112 \cdot (aw - 1)]} + e^{-5,98} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^3 \cdot (C_{ТБФ})^6 \cdot e^{[99,81 \cdot (aw - 1)]} + e^{-10,33} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^3 \cdot e^{[18,02 \cdot (aw - 1)]} + e^{-17,04} \cdot a_{La} \cdot C_{ТБФ} \cdot e^{[5,66 \cdot (aw - 1)]} \quad (4.5)$$

4.1.2. Нестехиометрические модели описания изотермы экстракции $La(NO_3)_3$

На втором этапе математического моделирования изотермы экстракции $La(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле были рассмотрены модели с нестехиометрическими (нецелочисленными) значениями сольватных чисел экстрагентов, как в смешанных комплексах ТОМАН-ТБФ, так и в индивидуальных соединениях с каждым из экстрагентов, таблица 4.1, модели № 24 – 27.

Первая из рассмотренных моделей включала один смешанный комплекс с высокими значениями сольватных чисел и два индивидуальных нестехиометрических комплекса с ТОМАН и ТБФ, соответственно. Общая ошибка описания модели №24 составила 5,17%, при максимальных ошибках описания первых трех точек изотермы от 11,30 до 21,68%. Незначительное изменение границ оптимизации сольватных чисел экстрагентов на втором этапе привело к снижению общей ошибки описания до 3,21 %, модель №25, которая оказалась лучшей из всех других нестехиометрических моделей. Модель №25 включает распределение смешанного нестехиометрического комплекса состава $[La(NO_3)_3 \cdot 7,00 \text{ТОМАН} \cdot 7,00 \text{ТБФ}]$, двух индивидуальных нестехиометрических комплексов с ТОМАН и ТБФ состава: $[La(NO_3)_3 \cdot 6,77 \text{ТОМАН}]$ и $[La(NO_3)_3 \cdot 4,30 \text{ТБФ}]$, соответственно. При расчетах по этой модели сольватные числа q_1 и q_2 в смешанном комплексе задавали как нецелочисленные числа, однако конечным результатом расчета с точностью до 0,01 оказались значения q_1 и q_2 равные 7,00. Описание начального участка изотермы в модели №25 одним нестехиометрическим синергетным комплексом $La(NO_3)_3$ с ТОМАН и

ТБФ соответствует концепции о распределении нескольких синергетных комплексов с различными значениями стехиометрических сольватных чисел. Суммарное значение $(q_1+q_2)=14$ в таком комплексе хорошо соответствует среднему значению 14-15 для стехиометрических комплексов, табл. 4.1, модели № 9, 10, 16–18.

Переход к модели №26, включающей два нестехиометрических смешанных комплекса и два индивидуальных комплекса с ТОМАН и с ТБФ привела к повышению общей ошибки описания до 5,41%. Также была предпринята попытка описать всю изотерму экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью ТОМАН-ТБФ тремя нестехиометрическими смешанными комплексами, модель №27. Общая ошибка описания в этой модели возросла до 7,75%.

Таким образом, в ряду нестехиометрических моделей адекватное описание всей изотермы экстракции лантана с минимальной ошибкой, показала модель №25. На рис. 4.4 и в табл. 20 приложения для этой модели представлены зависимости распределения всех экстрагируемых нестехиометрических комплексов от равновесной концентрации $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе, а на рис. 4.5 – распределение не связанных в комплексы, «свободных» ТОМАН и ТБФ от концентрации La в органической фазе.

Как и в случае стехиометрических комплексов, описание начального участка изотермы определяется распределением нестехиометрического комплекса с высокими сольватными числами ТОМАН и ТБФ. Распределение этого комплекса проходит через максимум в области 0,25 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе. Среднюю часть изотермы и участок насыщения описывают нестехиометрические комплексы с индивидуальными ТОМАН и ТБФ, причем среднее сольватное число для ТОМАН выше, чем для ТБФ. Порядок величин q_1 и q_2 для нестехиометрической модели соответствует порядку для стехиометрической модели, но превышает эти значения по абсолютной величине.

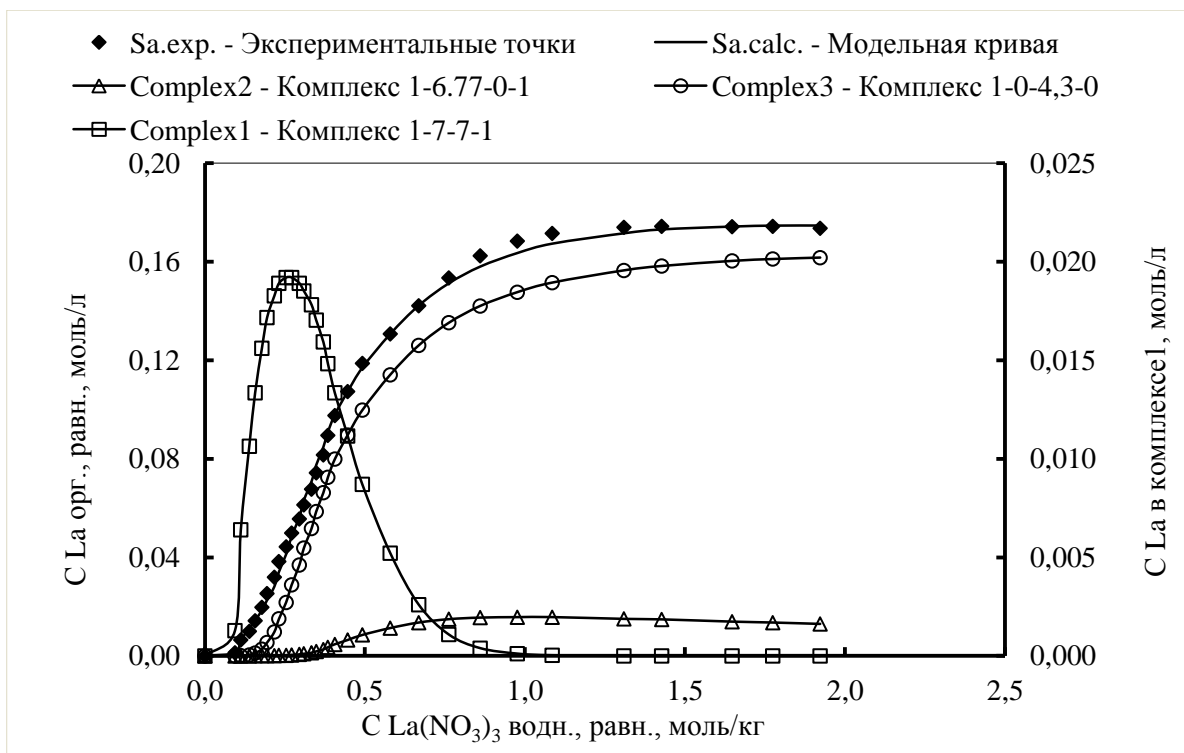


Рисунок 4.4 - Зависимости распределения экстрагируемых нестехиометрических комплексов La с ТОМАН и ТБФ и результирующая модельная кривая описывающая экспериментальные точки

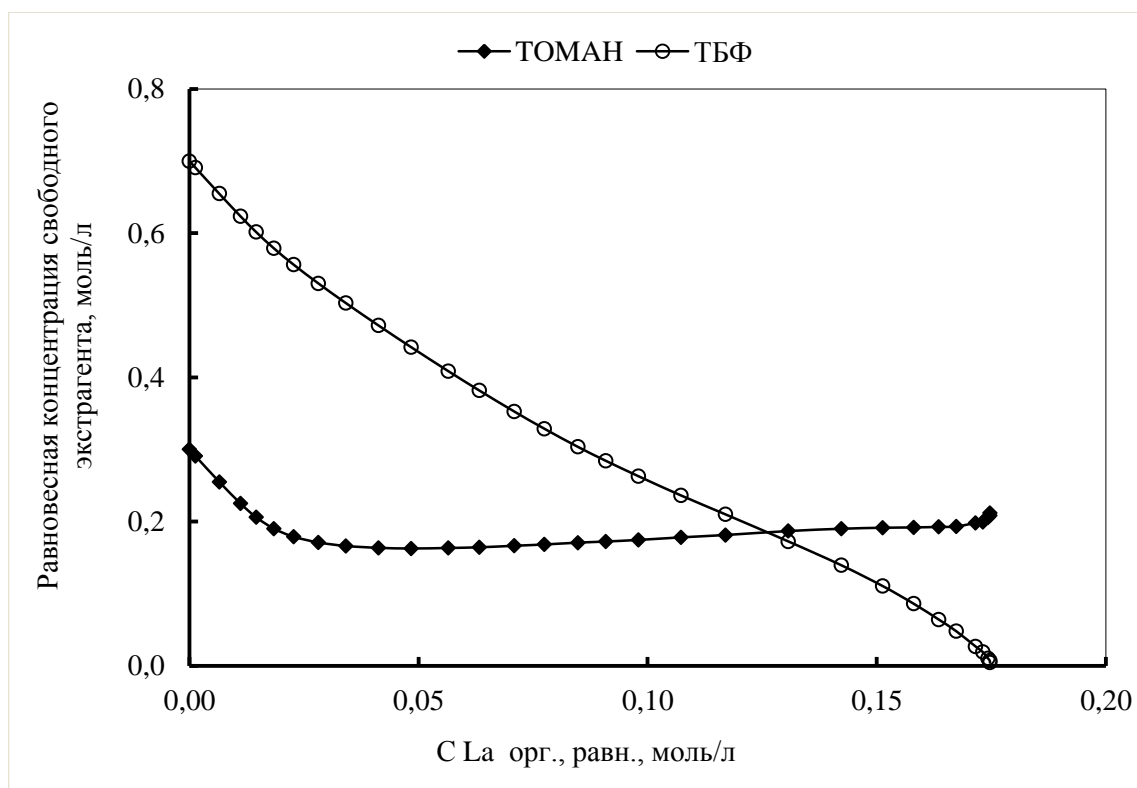
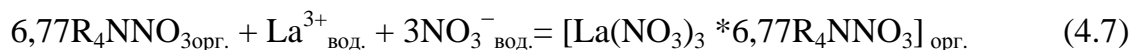
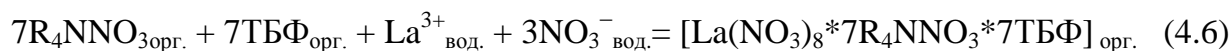


Рисунок 4.5 - Зависимость свободной концентрации ТОМАН и ТБФ от концентрации La в равновесной органической фазе

Зависимости степени насыщения ТОМАН и ТБФ лантаном, рис.4.5, для нестехиометрической модели № 2 носят несколько иной характер, чем для модели №9, рис. 4.3. ТБФ практически полностью связан с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ при насыщении, в то время как концентрация свободного ТОМАН сначала падает, а затем незначительно повышается при насыщении. Порядок констант экстракции нестехиометрических комплексов также соответствует порядку констант экстракции стехиометрических комплексов:

$$\ln(K_T) [\text{La}(\text{NO}_3)_3 * 7,00 \text{ТОМАН} * 7,00 \text{ТБФ}] > \ln(K_T) [\text{La}(\text{NO}_3)_3 * 6,77 \text{ТОМАН}] > \ln(K_T) [\text{La}(\text{NO}_3)_3 * 4,30 \text{ТБФ}]$$

Отрицательные значения N_i свидетельствуют о вытеснении воды из органической фазы при экстракции соответствующих комплексов, а повышенные абсолютные значения параметра N_i отражают отклонения от идеальности соответствующих компонентов органической фазы. Изотерма экстракции по модели № 25 может быть описана следующими уравнениями экстракции:



Описание изотермы экстракции по модели №25 включает 3 уравнения экстракции, вместо 4-х для модели №9, что снижает на 2 число подбираемых параметров в модели. Уравнение изотермы экстракции для нестехиометрической модели №25 может быть записано следующим образом:

$$C_{\text{La}} = e^{0,639} \cdot a_{\text{La}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^7 \cdot (C_{\text{ТБФ}})^7 \cdot e^{[-88,27 \cdot (a_w - 1)]} + e^{-7,66} \cdot a_{\text{La}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^{6,77} \cdot e^{[19,98 \cdot (a_w - 1)]} + e^{-14,81} \cdot a_{\text{La}} \cdot (C_{\text{ТБФ}})^{4,3} \cdot e^{[-149,51 \cdot (a_w - 1)]} \quad (4.9)$$

4.2. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

Для определения состава экстрагируемых комплексов Pr смесями ТОМАН-ТБФ было проведено математическое моделирование экспериментально полученной изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 , рис. 4.1. Результаты моделирования представлены в обобщающей таблице 4.2.

Как и для изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ были рассмотрены модели со стехиометрическими и нестехиометрическими значениями сольватных чисел.

4.2.1. Стехиометрические модели описания изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

При проведении расчетов уже первая модель, включающая распределение смешанного комплекса $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{ТБФ}]$ и двух индивидуальных с ТОМАН $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4]$ и ТБФ $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$, соответственно, показала адекватное описание изотермы с общей ошибкой 4,42%. Ошибка описания первой точки составила 45%. Также ошибки описания ряда средних точек изотермы достигали 8-9%. Введение второго смешанного комплекса, модель №2, для понижения ошибки описания начальной и ряда средних точек позволило понизить общую ошибку описания до 4,12%, ошибку первой точки до 42% и средних точек до 4-5%. Для модели №2 начальный участок изотермы, кроме первой точки, адекватно описывается распределением двух смешанных комплексов, состава $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}]$, $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$, что хорошо согласуется с результатами метода изомолярных серий, таблица 3.3. Среднюю часть изотермы и участок насыщения в данной модели адекватно описывают распределение комплексов $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5]$, $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$ и смешанного комплекса $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}]$, концентрация которого проходит через максимум при 0,7-0,8 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе, затем снижается к 2,0 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и снова возрастает при более высоких его концентрациях. Существование смешанных комплексов с ТОМАН и ТБФ во всей области изменения концентрации Pr в водной фазе позволило высказать предположение о возможности описания изотермы экстракции моделью, включающей только смешанные синергетные комплексы.

Такой моделью является модель №3, таблица 4.2, с общей ошибкой описания всей изотермы 3,36%. Модель №3 включает образование четырех смешанных комплексов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ состава: $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{Pr}(\text{NO}_3)_7 \cdot 4\text{ТБФ}]$, $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$, $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}]$ и

$(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot \text{ТБФ}]$. Выбор этих комплексов обусловлен положением о последовательном замещении

Таблица 4.2 - Математическое моделирование изотермы экстракции $Pr(NO_3)_3$ раствором 0,3М ТОМАН-0,7М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C

№ модели	Complex р q ₁ q ₂ v	$Ln(K_T)$	H_1	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (Sa_i^{calc} - Sa_i^{exp})^2$	Остаточная дисперсия δ_R^2
1	2	3	4	5	6	7
1	1331	9,17085	1,19605	4,42	2,17E-04	1,36E-05
	1101	5,64436	23,77394			
	1031	-8,33764	-15,01211			
2	1231	0,99292	-2,20046	4,12	1,54E-04	1,10E-05
	1131	5,94287	9,12995			
	1201	5,00733	1,62095			
	1031	5,93806	33,50809			
3	1441	12,42292	199,97878	3,36	5,14E-04	3,67E-05
	1131	6,36212	-52,55596			
	1231	1,54019	33,19093			
	1211	4,15331	-32,37671			
4	1161	-9,75264	-117,3141	5,61	5,34E-04	3,82E-05
	1131	6,70295	-33,92656			
	1221	-8,33127	58,26754			
	1211	5,00080	-24,03360			
5	1131	6,74492	-38,56723	5,14	2,64E-04	1,47E-05
	1211	2,83674	-58,47349			
6	1131	6,73383	-41,14975	8,08	3,77E-03	1,88E-04
7	1121	6,98020	16,70024	5,25	7,29E-04	3,64E-05
8	1111	6,64011	33,09851	6,61	1,70E-03	8,50E-05
9	1(0,55)(2,51)1	6,40783	3,66482	5,24	5,96E-04	4,96E-05
	1(6,09)01	1,14397	1,14652			
	10(2,81)1	1,95687	3,09395			
10	1(4,16)(3,72)1	8,07554	1,46096	4,36	1,82E-04	1,82E-05
	1(1,39)(3,02)1	7,58175	1,73983			
	1(1,12)(0,69)1	4,86631	1,27794			
11	1(1,16)(1,99)1	6,93697	1,43581	4,95	3,97E-04	2,84E-05
	1(2,02)(3,26)1	2,06268	-4,21029			
12	1(1,16)(1,99)1	6,93944	1,47101	4,95	3,98E-04	2,21E-05

фосфорильного лиганда ТБФ нитратным лигантом ТОМАН в соответствии с данными раздела 3.3. На рисунке 4.6 и в таблице 21 приложения представлены кривые распределения каждого комплекса от равновесной концентрации $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе.

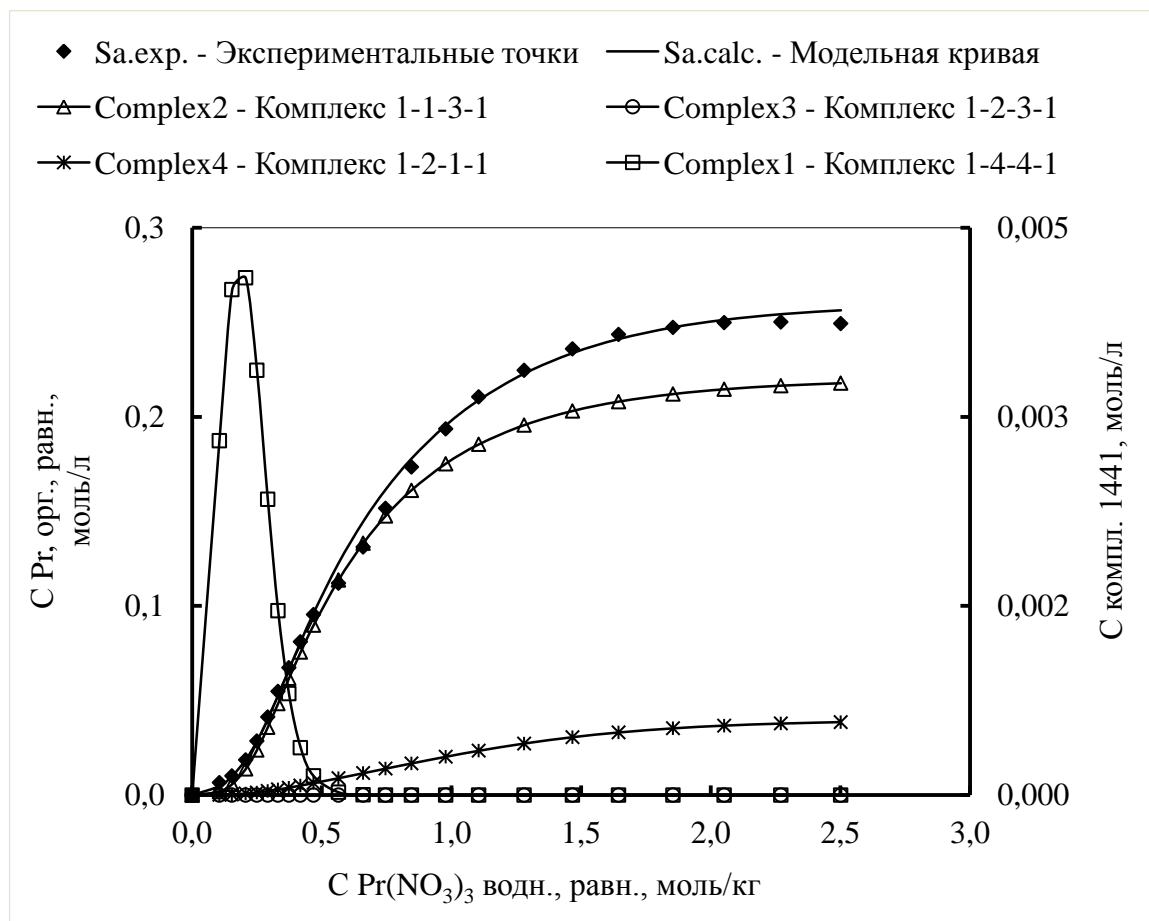
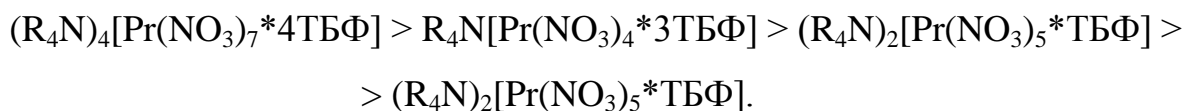


Рисунок 4.6 - Зависимости распределения экстрагируемых стехиометрических комплексов Pr от равновесной концентрации $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе и модельная кривая, описывающая экспериментальные точки для модели №3

Комплекс с высокими значениями q_1 и q_2 , равными 4, более точно описывает начальный участок изотермы. Ошибка первой точки описания понизилась с 45 до 27%. Распределение комплекса $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{Pr}(\text{NO}_3)_7 \cdot 4\text{ТБФ}]$ проходит через максимум и падает практически до 0, табл. 21 приложения. Комплекс состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$ описывает основную часть изотермы, его концентрация возрастает с ростом содержания Pr в водной фазе. Аналогично ведет себя комплекс $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{ТБФ}]$, но его концентрация

на порядок меньше, чем второго комплекса. Концентрация комплекса $(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot 3TБФ]$ на порядки меньше по сравнению с другими комплексами и не вносит существенный вклад в описание изотермы. Порядок увеличения термодинамических констант экстракции экстрагируемых комплексов следующий:



Два из них характеризуются положительными значениями параметра гидратации H_i , табл. 4.2, а два других – отрицательными, что указывает на вытеснение воды из органической фазы при распределении этих комплексов. На рис. 4.7 представлены зависимости, характеризующие насыщение каждого из двух экстрагентов смеси при экстракции $Pr(NO_3)_3$ в органическую фазу.

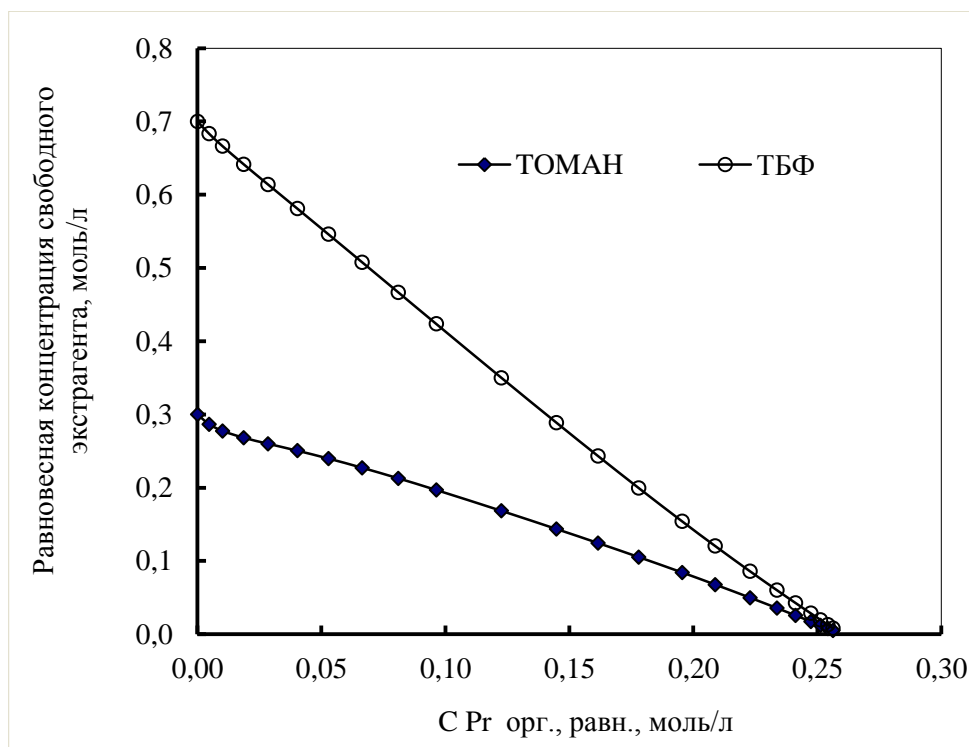


Рисунок 4.7 - Зависимость свободной концентрации ТОМАН и ТБФ от концентрации Pr в равновесной органической фазе для модели №3

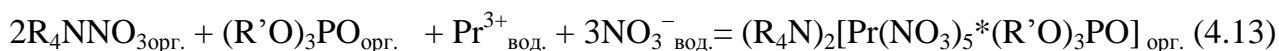
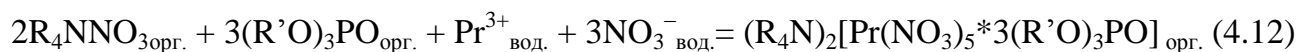
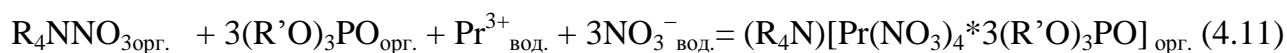
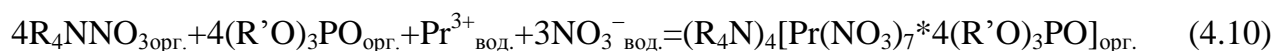
Как видно из рис. 4.7, и ТОМАН и ТБФ полностью входят в состав экстрагируемых смешанных комплексов при насыщении органической фазы.

Для проверки значимости комплекса $(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot TБФ]$ в описании изотермы экстракции $Pr(NO_3)_3$ по модели №3 было проведено моделирование с

участием четырех смешанных комплексов, но другого состава, модель № 4. Для этой модели общая ошибка описания возросла до 5,61%, преимущественно за счет возрастания ошибки первой точки до 58 %. Кроме первой точки, рассмотренный набор смешанных комплексов адекватно описывает изотерму экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, что подтверждает концепцию образования множества комплексов с различными стехиометрическими значениями сольватных чисел. Такое множество стехиометрических комплексов лучше описывается моделями с нестехиометрическими значениями сольватных чисел.

Наряду с описанием изотермы экстракции моделью с четырьмя смешанными комплексами было проведено описание моделями с двумя и с одним экстрагируемым смешанным синергетным комплексом, модели №5–8. Для этих моделей общая ошибка описания возрастает по сравнению с моделями №1-4. Однако, модель №5, включающая распределение только двух смешанных комплексов $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$ и $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{ТБФ}]$ (ошибка 5,14%), и модель №7 с комплексом состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$ (ошибка 5,25%), лучше описывают изотерму, чем модель №4 с четырьмя экстрагируемыми комплексами. Для модели №5 возрастает ошибка описания первых точек изотермы, а для модели №7 – первых и последних точек.

В соответствие с моделью № 3 изотерма экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из растворов, содержащих 0,01 М HNO_3 может быть описана следующими уравнениями экстракции:



Уравнение изотермы экстракции для модели №3 имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} C_{\text{La}} = & e^{12,42} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^4 \cdot (C_{\text{ТБФ}})^4 \cdot e^{[199,98 \cdot (a_w - 1)]} + e^{6,36} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot C_{\text{ТОМАН}} \cdot (C_{\text{ТБФ}})^3 \cdot e^{[-52,56 \cdot (a_w - 1)]} \\ & + e^{1,54} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^2 \cdot (C_{\text{ТБФ}})^3 \cdot e^{[33,19 \cdot (a_w - 1)]} + e^{4,15} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^2 \cdot C_{\text{ТБФ}} \cdot e^{[-32,38 \cdot (a_w - 1)]} \quad (4.14) \end{aligned}$$

4.2.2. Нестехиометрические модели описания изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

В рамках концепции образования нестехиометрических комплексов было проведено описание изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле моделями с нестехиометрическими сольватными числами экстрагентов, модели № 9–12. Все нестехиометрические модели имеют низкую ошибку описания, не превышающую 5,3%. Для модели №10 использовали три смешанных комплекса с нецелочисленными значениями q_1 и q_2 . Ошибка описания составила 4,36%. На рисунке 4.8 и в таблице 22 приложения представлены зависимости распределения экстрагируемых смешанных комплексов от равновесной концентрации $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе. Эти зависимости повторяют распределение комплексов со стехиометрическими сольватными числами, рисунок 4.6, но с меньшим числом оптимизируемых параметров, обусловленных меньшим числом комплексов в модели.

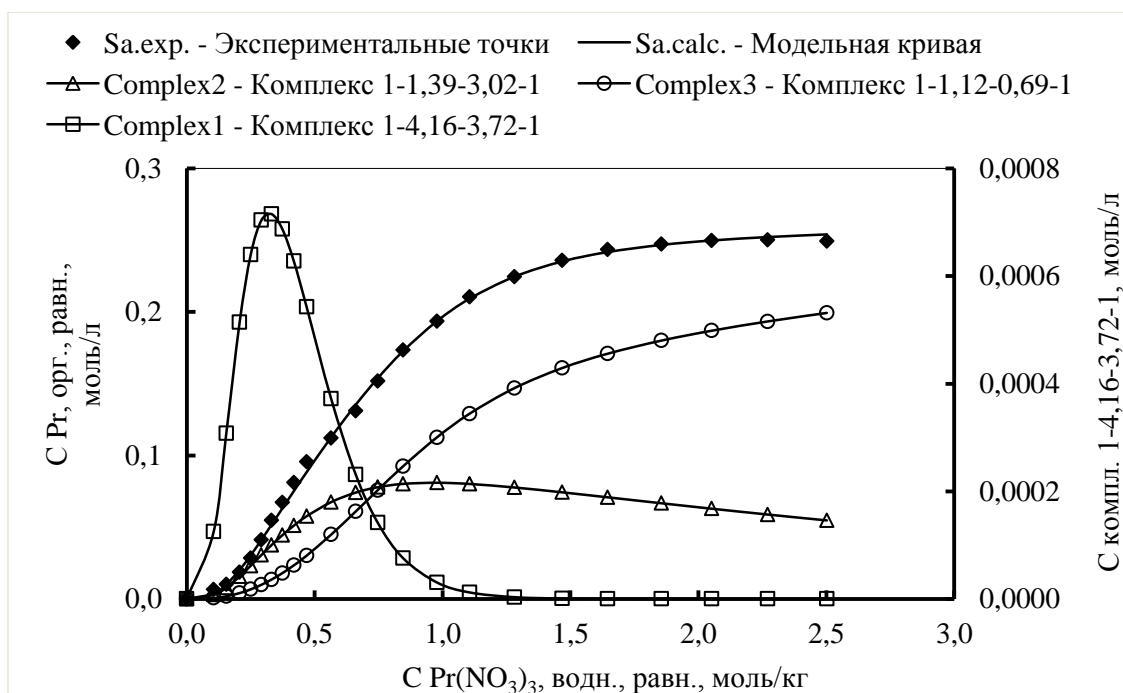


Рисунок 4.8 - Зависимости распределения экстрагируемых нестехиометрических комплексов Pr от равновесной концентрации $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе и модельная кривая, описывающая экспериментальные точки для модели №10

На рисунке 4.9 представлены кривые насыщения ТОМАН и ТБФ празеодимом.

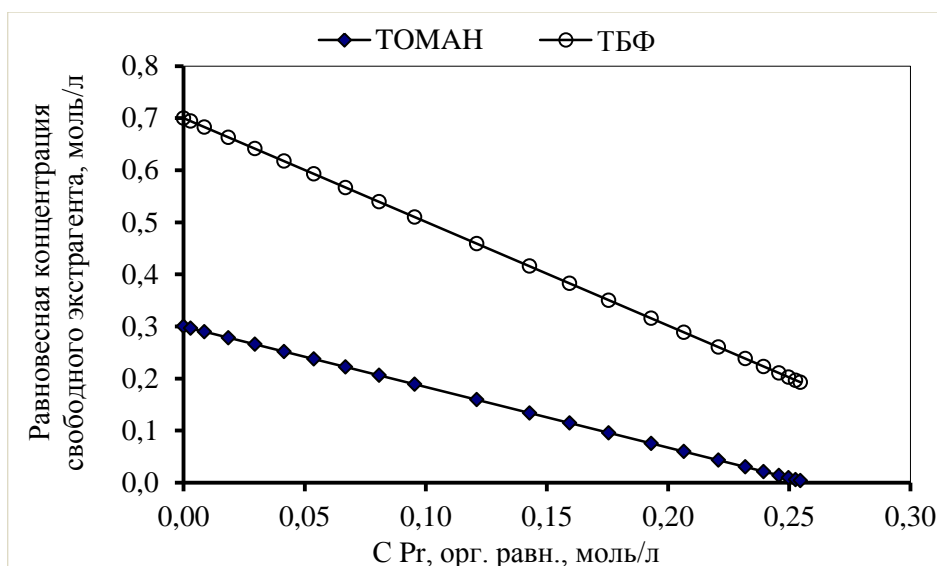
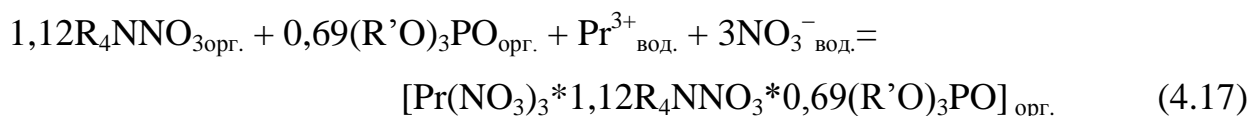
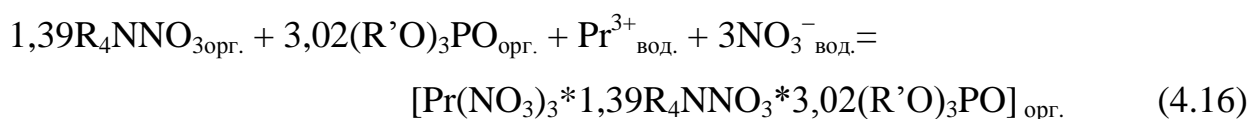
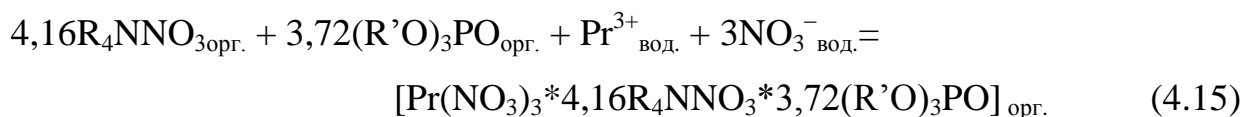


Рисунок 4.9 - Зависимости свободной концентрации ТОМАН и ТБФ от концентрации Pr в равновесной органической фазе для модели № 10

Из рис. 4.9 следует, что при насыщении органической фазы празеодимом ТОМАН полностью входит в состав экстрагируемых комплексов, в то время как ТБФ, находящийся в избытке в смеси, неполностью насыщен. Концентрация свободного ТБФ при насыщении органической фазы составляет ~ 0,2 М. Такая модель подтверждает низкую экстракционную способность ТБФ как индивидуального экстрагента при экстракции РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов, и наоборот, высокую экстракционную способность в составе синергетной смеси с ТОМАН.

В соответствие с моделью № 10 изотерма экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из растворов, содержащих 0,01 М HNO_3 может быть описана следующими уравнениями экстракции:



Уравнение изотермы экстракции для модели №10 может быть записано следующим образом:

$$C_{Pr} = e^{8,08} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{4,16} \cdot (C_{ТБФ})^{3,72} \cdot e^{[1,46 \cdot (aw - 1)]} + e^{7,58} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{1,39} \cdot (C_{ТБФ})^{3,02} \cdot e^{[1,74 \cdot (aw - 1)]} + e^{4,87} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{1,12} \cdot (C_{ТБФ})^{0,69} \cdot e^{[1,28 \cdot (aw - 1)]} \quad (4.18)$$

Обращает на себя внимание модель №12, рисунок 4.10, таблица 23 приложения, для которой полное описание всей изотермы проведено с использованием только одного смешанного комплекса с нестехиометрическими числами $q_1=1,16$, $q_2=1,99$, и с общей ошибкой описания 4,95%. Число молекул ТОМАН равное 1,16 указывает на учет, как минимум, комплексов состава $R_4N[Pr(NO_3)_4 \cdot q_2 ТБФ]$ и $(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot q_2 ТБФ]$. А сольватное число ТБФ равное 1,99 указывает на образование смешанных комплексов как с одной, так и с двумя 2 молекулами ТБФ.

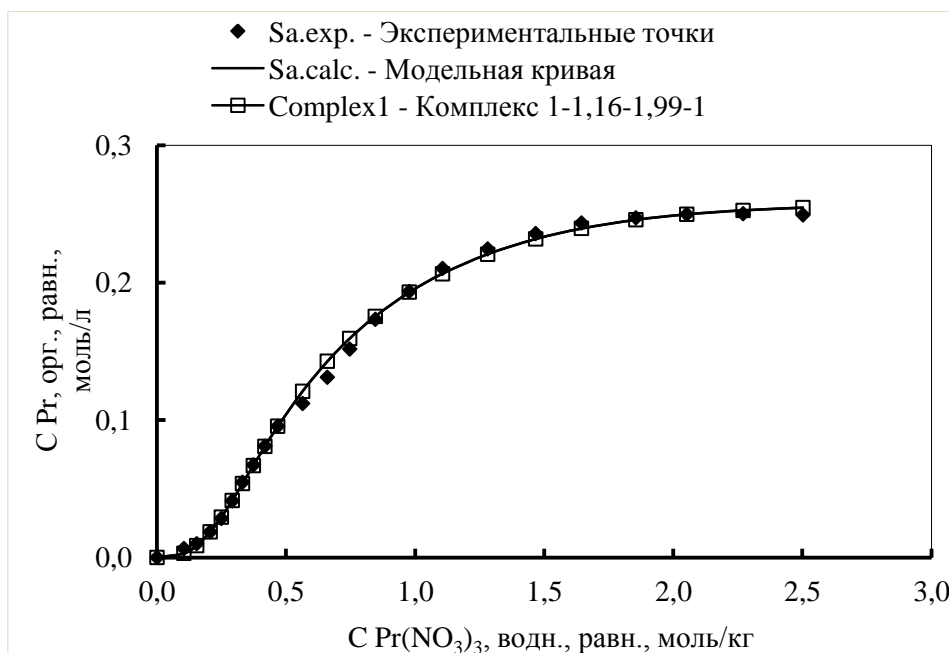


Рисунок 4.10 - Описание изотермы экстракции $Pr(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 одним смешанным комплексом состава $[Pr(NO_3)_3 \cdot 1,16 ТОМАН \cdot 1,99 ТБФ]$, модель №12, с ошибкой описания 4,95%

Таким образом, нестехиометрические модели учитывают экстракцию большего числа смешанных комплексов с различными значениями стехиометрических сольватных чисел, что хорошо согласуется с концепцией замещения фосфорильных лигандов ТБФ избытком нитратных лигандов

ТОМАН и, наоборот, при повышении доли ТОМАН или ТБФ в смеси экстрагентов.

4.3. Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

Как было сказано выше в разделе 4, для сравнения изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле в случае неодима использовали полученную ранее изотерму экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ в толуоле, математическое моделирование которой проведено Славинским К.А [74]. В табл. 4.3 представлены результаты моделирования с использованием программы EXTREQ-2. Рассмотренные в работе [74] стехиометрические модели №1-6 включали образование одного смешанного комплекса с ТАМАН и ТБФ и двух индивидуальных с каждым из экстрагентов. Варьирование сольватных чисел q_1 и q_2 в интервале от 1 до 3 для всех включаемых в модели комплексов, приводило к адекватному описанию с общей ошибкой описания от 4,3 до 4,95%. Лучшее описание изотермы экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ было достигнуто для модели №2 с ошибкой 4,33%. Модель включала экстракцию комплексов состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$, $\text{R}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4]$ и $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}]$. Такая же ошибка описания 4,33 % была достигнута и для модели №7, включающей распределение одного смешанного комплекса с нестехиометрическими сольватными числами $q_1=1,77$ и $q_2=2,73$ и двух стехиометрических комплексов того же состава, что и в модели №2 для ТАМАН и ТБФ. Модель №8, включающая ансамбль из трех нестехиометрических комплексов, показала близкую к предыдущим моделям ошибку 4,63%. Таким образом, изотерма экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3М ТАМАН-0,7 М ТБФ в толуоле описывается адекватно как набором тех же по составу комплексов со стехиометрическими значениями сольватных чисел, так и набором нестехиометрических комплексов с ошибками описания, не превышающими 5%.

Таблица 4.3 - Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ раствором 0,3М нитрата МГАА + 0,7М ТБФ в толуоле при 25°C, данные [74].

№ модели	Complex p q ₁ q ₂ v	$\ln(K_T)$	H_1	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (Sa_i^{\text{calc}} - Sa_i^{\text{exp}})^2$	Остаточная дисперсия δ_R^2
1	1121	11,22301	74,56169	4,48	1,72E-03	2,14E-04
	1101	0,56546	-19,89744			
	1011	-4,28101	-0,44976			
2	1131	6,46817	-10,28266	4,33	9,27E-04	1,16E-04
	1101	-4,91227	-56,47096			
	1011	-8,30849	-22,01989			
3	1131	6,65559	-7,25286	4,40	8,26E-04	1,03E-04
	1101	-2,09315	-33,12541			
	1021	-7,45844	-26,06534			
4	1131	6,61064	-8,29767	4,37	9,14E-04	1,14E-04
	1101	-4,18563	-50,61569			
	1031	-8,09898	-31,86476			
5	1221	12,33336	65,88347	4,94	1,49E-03	1,87E-04
	1101	4,05204	6,51020			
	1011	-3,34517	1,57624			
6	1231	8,53247	-7,10825	4,67	1,08E-03	1,35E-04
	1101	0,49529	-32,49161			
	1021	-9,20187	-27,84117			
7	1(1,77)(2,73)1	6,77713	-6,43105	4,33	9,12E-04	1,14E-04
	1101	-8,53986	-91,42694			
	1011	-9,01561	-23,64690			
8	1(1,77)(2,73)1	6,78161	-6,36959	4,63	1,10E-03	1,10E-04
	1(0,97)01	-8,53990	-90,29638			
	10(2,27)1	-9,01560	-27,19489			
9	1(1,91)(1,85)1	8,67166	14,10931	5,39	2,18E-03	5,45E-04
	1(1,91)01	-0,29806	-3,51404			
	10(1,85)1	2,04524	-0,27372			

4.4. Сравнение термодинамических параметров экстракции La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ

Для всех приведенных в таблицах 4.1-4.3 экстрагируемых соединений La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ или ТАМАН-ТБФ были рассчитаны логарифмы термодинамических констант экстракции и гидратные параметры H_i , отражающие отклонения от идеальности соответствующих комплексов в органической фазе, обусловленные их гидратацией. В таблице 4.4 представлены значения рассчитанных термодинамических параметров комплексов, экстрагируемых в лучших моделях описания изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ (ТАМАН-ТБФ).

Таблица 4.4 - Термодинамические параметры экстракции ЛРЗЭ смесями ТОМАН-ТБФ

№ модели	Состав комплекса	$\ln(K_T)$	H_i
1	2	3	4
<i>Экстракция La(NO₃)₃ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле</i>			
9, табл. 4.1	(R ₄ N) ₄ [La(NO ₃) ₇ *14ТБФ]	-0,02577	-0,11238
12, табл. 4.1	(R ₄ N) ₅ [La(NO ₃) ₈ *9ТБФ]	-0,71502	-0,03080
22, табл. 4.1	(R ₄ N) ₅ [La(NO ₃) ₈ *6ТБФ]	-2,08214	3,67546
9, табл. 4.1	(R ₄ N) ₃ [La(NO ₃) ₆ *6ТБФ]	-5,97732	99,80702
20, табл. 4.1	(R ₄ N) ₄ [La(NO ₃) ₇ *4ТБФ]	-8,55641	-67,30254
19, табл. 4.1	(R ₄ N) ₄ [La(NO ₃) ₇]	-7,50242	1,45445
9, табл. 4.1	(R ₄ N) ₃ [La(NO ₃) ₆]	-10,33006	18,01953
23, табл. 4.1	[La(NO ₃) ₃ *4ТБФ]	-15,86452	-159,9023
20, табл. 4.1	[La(NO ₃) ₃ *2ТБФ]	-16,65578	0,42948
19, табл. 4.1	[La(NO ₃) ₃ *ТБФ]	-17,04232	5,66473
25, табл. 4.1	(R ₄ N) ₇ [La(NO ₃) ₁₀ *7ТБФ]	0,63909	-88,26840
26, табл. 4.1	(R ₄ N) _{4,17} [La(NO ₃) _{7,17} *6,78ТБФ]	-3,93418	-4,52231
24, табл. 4.1	(R ₄ N) _{8,27} [La(NO ₃) _{11,27}]	-0,28460	6,99441
25, табл. 4.1	(R ₄ N) _{6,77} [La(NO ₃) _{9,77}]	-7,66064	19,97625
25, табл. 4.1	[La(NO ₃) ₃ *4,3ТБФ]	-14,80558	-149,5064
26, табл. 4.1	[La(NO ₃) ₃ *2,18ТБФ]	-16,28816	3,83613
<i>Экстракция Pr(NO₃)₃ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле</i>			
3, табл. 4.2	(R ₄ N) ₄ [Pr(NO ₃) ₇ *4ТБФ]	12,42292	199,97878
1, табл. 4.2	(R ₄ N) ₃ [Pr(NO ₃) ₆ *3ТБФ]	9,17085	1,19605
2, табл. 4.2	(R ₄ N) ₂ [Pr(NO ₃) ₅ *3ТБФ]	0,99292	-2,20046
4, табл. 4.2	(R ₄ N)[Pr(NO ₃) ₄ *6ТБФ]	-9,75264	-117,3141
3, табл. 4.2	(R ₄ N)[Pr(NO ₃) ₄ *3ТБФ]	6,36212	-52,55596

Продолжение таблицы 4.4

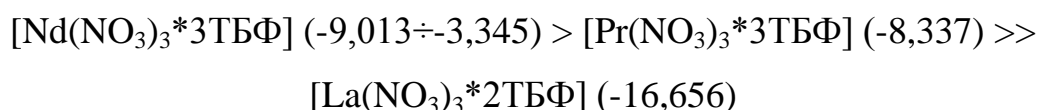
1	2	3	4
7, табл. 4.2	$(R_4N)[Pr(NO_3)_4*2ТБФ]$	6,98020	16,70024
1, табл. 4.2	$(R_4N)[Pr(NO_3)_4]$	5,64436	23,77394
2, табл. 4.2	$(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5]$	5,00733	1,62095
9, табл. 4.2	$(R_4N)_{6,09}[Pr(NO_3)_{9,09}]$	1,14397	1,14652
9, табл. 4.2	$[Pr(NO_3)_3*2,81ТБФ]$	1,95687	3,09395
1, табл. 4.2	$[Pr(NO_3)_3*3ТБФ]$	-8,33764	-15,0121
10, табл. 4.2	$(R_4N)_{4,16}[Pr(NO_3)_{7,16}*3,72ТБФ]$	8,07554	1,46096
10, табл. 4.2	$(R_4N)_{1,39}[Pr(NO_3)_{4,39}*3,02ТБФ]$	7,58175	1,73983
12, табл. 4.2	$(R_4N)_{1,16}[Pr(NO_3)_{4,16}*1,99ТБФ]$	6,93944	1,47101
10, табл. 4.2	$(R_4N)_{1,12}[Pr(NO_3)_{4,12}*0,69ТБФ]$	4,86631	1,27794
11, табл. 4.2	$(R_4N)_{2,02}[Pr(NO_3)_{5,02}*3,26ТБФ]$	2,06268	-4,21029
<i>Экстракция $Nd(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ в толуоле [74]</i>			
2, табл.3.7	$(R_4N)[Nd(NO_3)_4*3ТБФ]$	6,46817	-10,28266
1, табл.3.7	$(R_4N)[Nd(NO_3)_4*2ТБФ]$	11,22301	74,56169
6, табл.3.7	$(R_4N)_2[Nd(NO_3)_5*3ТБФ]$	8,53247	-7,10825
5, табл.3.7	$(R_4N)_2[Nd(NO_3)_5*2ТБФ]$	12,33336	65,88347
1, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	0,56546	-19,89744
9, табл.3.7	$(R_4N)_{1,91} [Nd(NO_3)_{4,91}]$	-0,29806	-3,51404
2, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	-4,91227	-56,47096
3, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	-2,09315	-33,12541
4, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	-4,18563	-50,61569
5, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	4,05204	6,51020
6, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	0,49529	-32,49161
7, табл.3.7	$(R_4N) [Nd(NO_3)_4]$	-8,53986	-91,42694
1, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*3ТБФ]$	-4,28101	-0,44976
2, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*3ТБФ]$	-8,30849	-22,01989
5, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*3ТБФ]$	-3,34517	1,57624
9, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*3ТБФ]$	-9,01561	-23,64690
3, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*2ТБФ]$	-7,45844	-26,06534
6, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*2ТБФ]$	-9,20187	-27,84117
8, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*2,27ТБФ]$	-9,01560	-27,19489
4, табл.3.7	$[Nd(NO_3)_3*3ТБФ]$	-8,09898	-31,86476
7, табл.3.7	$(R_4N)_{1,77}[Nd(NO_3)_{4,77}*2,73ТБФ]$	6,77713	-6,43105
9, табл.3.7	$(R_4N)_{1,91}[Nd(NO_3)_{4,91}*1,85ТБФ]$	8,67166	14,10931

Порядок увеличения ($\ln(K_T)$ и констант экстракции, соответственно) смешанных комплексов близкого состава следующий:

- $(R_4N)[Nd(NO_3)_4 \cdot 3TBF] (\ln(K_T) = 6,468) > (R_4N)[Pr(NO_3)_4 \cdot 3TBF] (6,362) \gg (R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 6TBF] (-5,977)$.
- $(R_4N)_2[Nd(NO_3)_5 \cdot 3TBF] (8,532) > (R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 \cdot 3TBF] (0,993) \gg (R_4N)_3[La(NO_3)_6 \cdot 6TBF] (-5,977)$

На основании этих рядов можно полагать, что порядок экстракции РЗЭ легкой группы из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ будет следующий: $Nd(NO_3)_3 > Pr(NO_3)_3 \gg La(NO_3)_3$, т.е. в органическую фазу будут экстрагироваться неодим с празеодимом, а лантан преимущественно останется в водной фазе. Константы экстракции комплекса $(R_4N)[Nd(NO_3)_4]$ имеют значительный разброс, от $\ln(K_T) = -8,539$ до $4,052$, в зависимости для какой системы они были рассчитаны, однако более узкий диапазон лежит в интервале от $-4,186$ до $-4,912$. Для комплекса $(R_4N)[Pr(NO_3)_4]$ это значение составляет $5,644$. Для комплексов лантана с ТОМАН значения $\ln(K_T)$ лежат в интервале от $-0,285$ до $-10,330$, т.е. нитрат лантана хуже экстрагируется, чем нитраты празеодима и неодима.

Такой же порядок соблюдается и для индивидуальных комплексов с ТБФ:



При рассмотрении нестехиометрических моделей константы экстракции смешанных комплексов Nd $\ln(K_T) = 6,777 \div 8,67$ меньше по значениям константам экстракции Pr $\ln(K_T) = 4,866 \div 8,056$, но намного больше, чем константа экстракции La $\ln(K_T) = -3,934 \div 0,639$.

Таким образом, при разделении нитратов La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ следует ожидать распределение Pr и Nd в органическую фазу, а La – в водную фазу. При разделении пары Pr – Nd в органическую фазу будет преимущественно извлекаться неодим, а празеодим оставаться в рафинате.

4.5. Заключение по главе 4

Изотермы экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями 0,3М ТОМАН (ТАМАН)

-0,7 М ТБФ в толуоле были получены в широком интервале изменения концентрации нитратов ЛРЗЭ: от 0,05 до ~2,5 М, что позволило в широком интервале изменять мольные отношения $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{ТОМАН}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{ТБФ}$. Математическое моделирование таких изотерм показало, что изменение этих мольных отношений приводит к изменению составов смешанных экстрагируемых соединений. Определенные методом математического моделирования составы смешанных комплексов согласуются с составами, определенными методом изомолярных серий, и подтверждают высказанное выше положение о взаимном замещении нитратных лигандов ТОМАН и фосфорильных лигандов ТБФ при увеличении доли каждого экстрагента в смеси.

Расширение области мольных отношений Ln :смесь экстрагентов позволило определить составы экстрагируемых комплексов в области низкого насыщения экстрагента $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ на «пологом участке» изотермы. Для этих областей характерным является образование смешанных соединений с высокими значениями сольватных чисел. Для таких соединений была предложена модель дополнительной сольватации смешанных комплексов с невысокими значениями q_1 и q_2 избыточными молекулами экстрагентов, с образованием структур, описываемых общей формулой $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} * m(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}] * k\text{R}_4\text{NNO}_3 * s(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$, где: $n=1-4$, $m=1-6$, $k=1-5$, $s=1-5$). Образование таких сольватов объясняет высокую степень извлечения ЛРЗЭ из разбавленных растворов в отсутствие высаливателя.

Математическое моделирование изотерм экстракции также показало, что во многих случаях не происходит распад синергетного смешанного комплекса на комплексы или сольваты с индивидуальными ТОМАН и ТБФ при насыщении смеси экстрагентов нитратом ЛРЗЭ, а в ряде случаев в органическую фазу экстрагируются только смешанные комплексы. Также, на примере экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле получены дополнительные данные, подтверждающие концепцию описания изотерм экстракции моделями с нестехиометрическими комплексами.

ГЛАВА 5. РАЗДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЙ ГРУППЫ РЗЭ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ

Как было показано в главе 3, синергетные смеси ТОМАН-ТБФ эффективно экстрагируют все элементы легкой группы РЗЭ из нитратных растворов с низкой концентрацией HNO_3 с образованием смешанных комплексов различного состава общей формулы $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} \cdot m(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, где: R – октильный заместитель C_8H_{17} , R' – бутильный заместитель C_4H_9 , $n=1-4$, $m=1-6$. Состав экстрагируемых соединений La, Ce(III), Pr и Nd с синергетными смесями зависит от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ, общей суммарной концентрации нитратов лантаноидов в водном растворе и соотношения их концентраций в смешанном растворе. Учитывая эти факторы, а также высокую экстракционную способность смесей ТОМАН-ТБФ при экстракции из низкокислотных нитратных растворов представляло интерес использовать эти смеси для разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы.

Традиционно разделение La, Ce(III), Pr и Nd проводят из азотнокислых растворов, содержащих от 0,5 М до 2,0 М HNO_3 [2]. Предварительно из смеси ЛРЗЭ выделяют церий, окисляя его до четырехвалентного состояния химическим или электрохимическим методом, и осаждая при повышенных значениях pH. Затем проводят экстракционное разделение La, Pr и Nd из азотнокислых растворов ТБФ в УВР по линии La/Pr с получением чистого лантана и концентрата Pr+Nd, так называемого дидима. На заключительной стадии проводят экстракционное разделение дидима на индивидуальные Pr и Nd. Несмотря на то, что эта схема достаточно хорошо разработана и применяется в промышленном масштабе, она имеет недостаток, заключающийся в использовании растворов с относительно высокой концентрацией азотной кислоты – от 60 до 125 г/л. Учитывая, что азотная кислота является наиболее дорогостоящей среди других минеральных кислот, снижение ее расхода в экстракционных производствах позволит существенно понизить себестоимость конечной продукции – оксидов РЗЭ, и улучшить

условия труда обслуживающего персонала. Поэтому экстракционное разделение ЛРЗЭ из нитратных растворов, содержащих не более 10-12 г/л HNO_3 , с использованием синергетных смесей на основе ТОМАН и ТБФ представляется перспективным для развития экстракционного производства индивидуальных соединений РЗЭ.

В настоящей работе были рассмотрены две схемы разделения ЛРЗЭ на индивидуальные элементы. Первая схема, рисунок 5.1, включали предварительное выделение Ce(IV) из раствора смеси ЛРЗЭ после окисления Ce(III) . Дальнейшее разделение La, Pr и Nd осуществляется по традиционной схеме. Первое разделение – по линии La/Pr с выделением чистого La и концентрата дидима. Второе разделение – по линии Pr/Nd с получением чистых элементов.

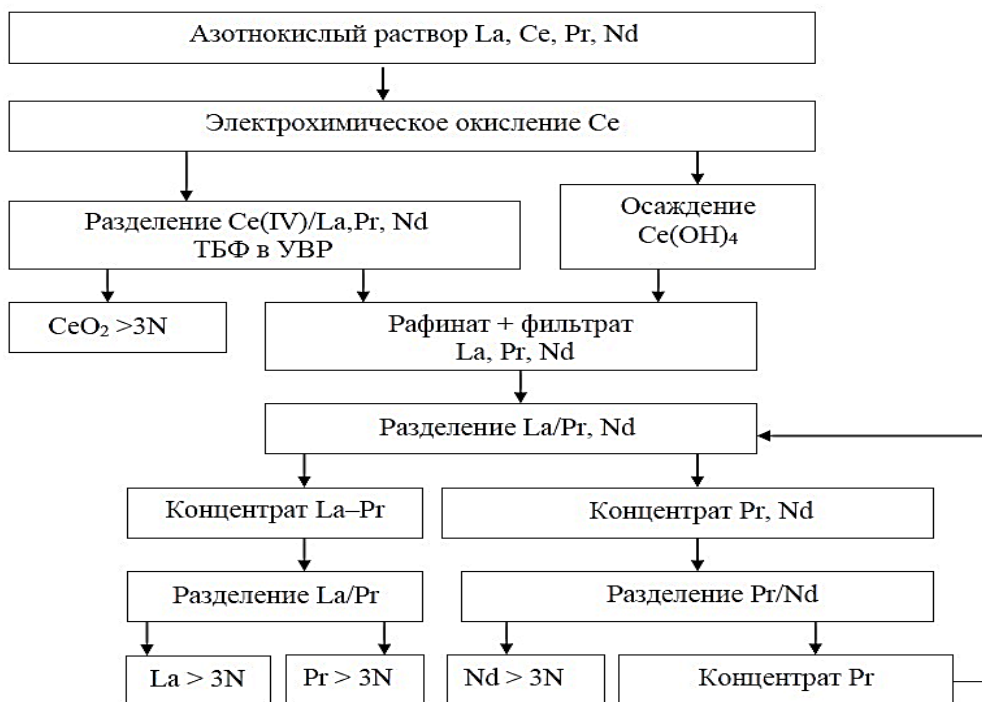


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема №1 экстракционного разделения концентрата ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ

Вторая схема, рисунок 5.2, рассмотренная в работе, включала полное экстракционное разделение всех четырех элементов. Первое разделение проводят по линии $\text{Ce(III)}/\text{Pr}$ с получением концентратов $\text{La}+\text{Ce(III)}$ и $\text{Pr}+\text{Nd}$.

Далее разделение первого концентрата по линии La/Ce(III) и второго концентрата по линии Pr/Nd.

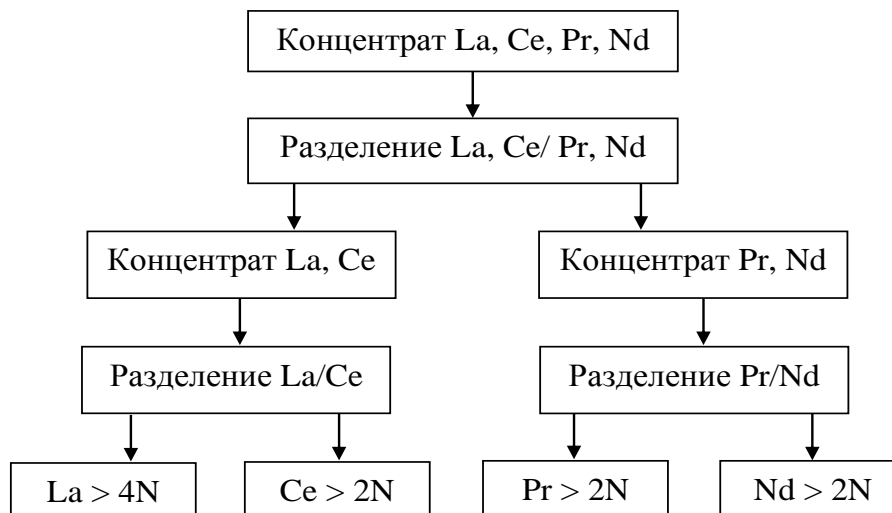


Рисунок 5.2 - Принципиальная схема № 2 экстракционного разделения концентрата ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ

Для этого были экспериментально определены условия для разделения из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ различного состава по линиям La/Ce(III), La/Pr, Ce(III)/Pr и Pr/Nd. Для ряда разделительных процессов были рассчитаны параметры противоточных экстракционных каскадов с использованием программного обеспечения «КАСКАД». В качестве исходных использовали модельные растворы с различным содержанием РЗЭ на фоне 0,01-0,1 М HNO₃. Соотношение La, Ce(III), Pr и Nd в растворах поддерживали исходя из содержания каждого элемента в концентрате ЛРЗЭ, полученном при переработке лопаритового концентрата, таблица 5.1.

Таблица 5.1 - Содержание ЛРЗЭ в концентрате, полученном из лопаритового сырья [2]

Элемент	Содержание, %	Ln ₂ O ₃	Содержание, %
La	25,51	La ₂ O ₃	25,50
Ce	54,08	Ce ₂ O ₃	53,99
Pr	6,12	Pr ₆ O ₁₁	6,30
Nd	14,29	Nd ₂ O ₃	14,21

5.1. Выбор состава смесей ТОМАН-ТБФ для разделения по линиям La/Pr и Pr/Nd

Для определения состава смесей ТОМАН-ТБФ, характеризующихся наибольшими коэффициентами разделения по линиям La/Pr и Pr/Nd были экспериментально получены зависимости D_{Ln} от состава 1,0 М изомолярных смесей в толуоле при экстракции ЛРЗЭ из смешанного раствора, содержащего все четыре трехвалентных элемента на фоне 0,1 М HNO_3 . Полученные результаты представлены на рисунке 5.3 и в таблице 24 приложения.

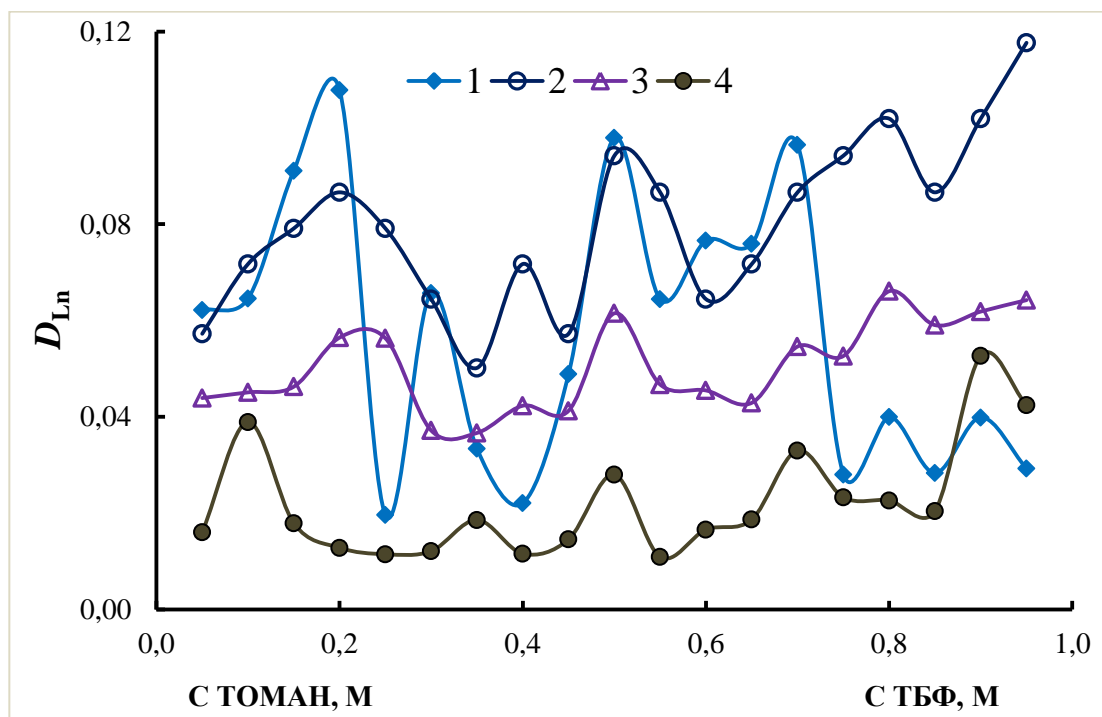


Рисунок 5.3 - Зависимости D_{La} (1), $D_{Ce(III)}$ (2), D_{Pr} (3) и D_{Nd} (4) от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ при экстракции из раствора, содержащего, в г/л: La – 106; Ce(III) – 219; Pr – 20; Nd – 55 г/л; HNO_3 – 0,1 М

На основании значений коэффициентов распределения La, Ce(III), Pr и Nd из смешанного нитратного раствора были рассчитаны величины коэффициентов разделения для различных пар РЗЭ, представленные в табл. 5.2. Анализ зависимостей D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ от состава 1,0 М смесей ТОМАН-ТБФ показал, что области с максимальными значениями D_{Ln} для ближайших пар элементов, как правило, не совпадают с областями или составами смесей ТОМАН-ТБФ с максимальными значениями соответствующих $\beta_{Ln1/Ln2}$.

Таблица 5.2 - Зависимость $\beta_{Ln1/Ln2}$ от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ при экстракции из раствора, содержащего в г/л: La -106, Ce(III) – 219, Pr – 20, Nd – 55, и HNO₃ - 0,1 М

ТОМАН, М	ТБФ, М	$\beta_{La/Ce(III)}$	$\beta_{Ce(III)/Pr}$	$\beta_{Pr/Nd}$	$\beta_{La/Pr}$	$\beta_{La/Nd}$	$\beta_{Ce(III)/Nd}$
0,05	0,95	1,09	1,30	2,74	1,42	3,87	3,57
0,10	0,90	0,90	1,59	1,16	1,43	1,66	1,84
0,15	0,85	1,15	1,71	2,58	1,97	5,09	4,42
0,20	0,80	1,25	1,53	4,41	1,91	8,43	6,77
0,25	0,75	0,25	1,41	4,91	0,35	1,71	6,90
0,30	0,70	1,02	1,73	3,07	1,77	5,42	5,32
0,35	0,65	0,67	1,37	1,97	0,91	1,79	2,70
0,40	0,60	0,31	1,70	3,66	0,52	1,91	6,20
0,45	0,55	0,85	1,39	2,83	1,18	3,35	3,93
0,50	0,50	1,04	1,53	2,20	1,59	3,50	3,37
0,55	0,45	0,74	1,85	4,28	1,38	5,91	7,94
0,60	0,40	1,19	1,42	2,74	1,68	4,62	3,89
0,65	0,35	1,06	1,67	2,30	1,77	4,06	3,84
0,70	0,30	1,11	1,59	1,65	1,77	2,92	2,62
0,75	0,25	0,30	1,79	2,26	0,53	1,20	4,04
0,80	0,20	0,39	1,54	2,92	0,61	1,76	4,50
0,85	0,15	0,33	1,47	2,89	0,48	1,39	4,24
0,90	0,10	0,39	1,65	1,17	0,64	0,76	1,94
0,95	0,05	0,25	1,83	1,51	0,46	0,69	2,77

Для проведения последующих исследований по разделению элементов легкой группы выбирали составы смесей с наиболее высокими значениями коэффициентов разделения для соответствующей пары. Для проверки первой схемы разделения La, Pr и Nd из совместного смешанного нитратного раствора на основании данных табл. 5.2 были определены следующие области и составы смесей ТОМАН-ТБФ:

- разделение по линии La/Pr: 0,1-0,2 М ТОМАН-0,9-0,8 М ТБФ и 0,6-0,7 М ТОМАН-0,4-0,3 М ТБФ;
- разделение по линии Pr/Nd: смеси в широкой области изменения составов – от 0,15 М ТОМАН-0,85 М ТБФ до 0,85 М ТОМАН-0,15 М ТБФ, так как эта область характеризуется высокими значениями $\beta_{Ln1/Ln2}$ от ~ 2 до 5. Более высокие значения проявляют смеси 0,2-0,3 М ТОМАН-0,8-0,7 М ТБФ.

При выборе экстракционной смеси учитывали не только значения коэффициентов разделения, но и растворимость каждого из экстрагентов в углеводородных разбавителях, которые используют для промышленной экстракции. Известно [50], что соли ЧАО хуже растворимы в УВР по сравнению с НФОС, в том числе ТАМАН и ТОМАН хуже растворимы в таких растворителях как осветленный керосин, декан, додекан, РЭД 2, по сравнению с ТБФ. В смесях ТОМАН-ТБФ последний является не только компонентом синергетной смеси, но и реагентом, повышающим растворимость ТОМАН и экстрагируемого соединения с металлом в органической фазе. С этой точки зрения более устойчивыми растворами смесей ТОМАН-ТБФ будут являться смеси с высоким содержанием ТБФ. Исходя из этих положений для дальнейшего исследования разделения концентрата, содержащего La, Pr и Nd, были выбраны два состава: 0,1 М ТОМАН-0,9 М ТБФ и 0,2 М ТОМАН-0,8 М ТБФ для разделения как по линии La/Pr, так Pr/Nd.

5.2. Расчет экстракционного каскада для разделения La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ по линии La/Pr

При переходе к трехкомпонентным смесям РЗЭ, образующимся после химического выделения церия(IV), состав растворов изменяется, что приводит к изменению коэффициентов распределения и разделения. В табл. 5.3 представлены значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции La, Pr и Nd из модельного трехкомпонентного (по РЗЭ) раствора, который может быть получен из коллективного концентрата РЗЭ, выделенного из лопаритового концентрата, после удаления из него церия.

Таблица 5.3 - Значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции из раствора, содержащего в г/л: 240 – La, 49 – Pr, 145 – Nd и 0,2 М HNO_3 смесями ТОМАН – ТБФ в толуоле при их мольном отношении 1:4 и 1:9; 1 контакт, O:B=1:1

С ТОМАН, М	С ТБФ, М	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/La}$	$\beta_{Nd/Pr}$	$\beta_{Nd/La}$
0,2	0,8	0,09	0,11	0,16	1,25	1,41	1,78
0,4	1,6	0,12	0,24	0,32	2,07	1,32	2,67
0,6	2,4	0,17	0,36	0,45	2,12	1,25	2,65
0,66	2,64	0,14	0,44	0,61	3,09	1,39	4,36
0,1	0,9	0,12	0,10	0,16	0,83	1,58	1,33
0,2	1,8	0,17	0,18	0,32	1,06	1,76	1,88
0,3	2,7	0,14	0,31	0,59	2,15	1,99	4,21
0,33	2,97	0,20	0,34	0,71	1,71	2,06	3,55

Экспериментальные данные, полученные при однократном контактировании водной и органической фаз показывают, что $D_{Nd} > D_{Pr} > D_{La}$. Этот порядок величин D_{Ln} находится в противоречии с данными табл. 5.2 для этой же области составов экстрагента. Такое поведения La, Pr и Nd может быть обусловлено изменением состава исходного раствора с высокой концентрацией лантана, почти в пять раз превосходящей исходную концентрацию празеодима. При высоких концентрациях La в водной фазе органическая фаза будет близка к насыщению по лантану, что приведет к значительному снижению D_{La} . При проведении многоступенчатой противоточной экстракции органическая фаза будет насыщаться лучше экстрагируемым компонентом (в данном случае La) и вытеснять хуже экстрагируемый компонент (Pr и Nd). Таким образом, на первых 2-3-х ступенях будет происходить изменение коэффициентов распределения La, Pr и Nd в соответствии с их экстракционной способностью. Для более корректного определения $\beta_{La/Pr}$ было проведено трехкратное контактирование органических фаз с исходным раствором, содержащим все три элемента, позволяющее приблизится к насыщению экстрагента всеми компонентами смешанного нитратного раствора, табл. 5.4.

Таблица 5.4 - Значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции из раствора, содержащего в г/л: 258–La, 58–Pr, 141–Nd и 0,1М HNO_3 смесями ТОМАН – ТБФ в додекане

№ контакта	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{La/Pr}$	$\beta_{La/Nd}$	$\beta_{Pr/Nd}$
0,4 М ТОМАН+1,6 М ТБФ в додекане						
1	0,497	0,631	0,359	0,79	1,38	1,76
2	0,830	0,659	0,361	1,26	2,30	1,83
3	0,977	0,650	0,367	1,50	2,66	1,77
0,6 М ТОМАН+2,4 М ТБФ в додекане						
1	0,830	0,629	0,548	1,32	1,51	1,15
2	1,151	0,708	0,497	1,62	2,32	1,42
3	1,688	0,695	0,504	2,43	3,35	1,38

В качестве экстрагентов использовали растворы смесей ТОМАН–ТБФ с мольным отношением ТОМАН:ТБФ = 1:4 в додекане. Переход от толуола к додекану обусловлен практическими соображениями, так как линейные углеводородные разбавители находят более широкое применение в практической экстракции, чем ароматические. Как и следовало ожидать, D_{La} при насыщении смеси экстрагентов всеми компонентами раствора превосходит по величине D_{Pr} и D_{Nd} , что закономерно приводит к инверсии коэффициентов разделения по линии La/Pr в пользу лантана. Также наблюдается рост $\beta_{La/Pr}$ с насыщением экстрагента РЗЭ и с ростом исходной суммарной концентрации экстрагентов. Максимальный $\beta_{La/Pr}$ для 2,0 М раствора смеси ТОМАН-ТБФ достигает значения 1,5, что при расчетах приведет к росту числа ступеней разделительного каскада. Эффективное разделение РЗЭ по линии La/Pr может быть достигнуто с величиной $\beta_{La/Pr} \geq 1,6$. Такие коэффициенты разделения (1,62-2,43) реализуются при насыщении 3,0 М раствора смеси ТОМАН-ТБФ в додекане. Полученные результаты по экстракции La и Pr из нитратных растворов изомолярными смесями ТБФ-ТОМАН в додекане были использованы для расчета параметров противоточного экстракционного каскада с подачей исходного раствора разделяемых компонентов в среднюю

часть, или экстракционного каскада с промывкой, с использованием компьютерной программы «КАСКАД». Методология расчета многоступенчатых противоточных экстракционных каскадов была разработана Г.В. Корпусовым [127], и также описана в монографии Г.М. Вольдмана [128]. По предложенному в этих работах математическому аппарату на кафедре ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана компьютерная программа «КАСКАД». Эта программа позволяет по исходным данным, полученным экспериментальным путем, рассчитывать полное число ступеней экстракционного каскада с промывкой ($N+M$), число ступеней экстракционной части каскада (N) и отношение $O:V$ в этой части, число ступеней промывной части каскада (M) и отношение $O:V$ в этой части при заданной степени обогащения (Q) и точности проводимых расчетов (ϵ). Исходные данные для расчета противоточного каскада с промывкой для разделения по линии La/Pr , с использованием программы «КАСКАД», представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Исходные данные для расчета по программе «КАСКАД»

Параметр	Значение
D хуже экстрагирующегося компонента (D_{Pr})	0,650
D лучше экстрагирующегося компонента (D_{La})	0,977
Коэффициент разделения компонентов ($\beta_{La/Pr}$)	1,50
Минимальный относительный отбор θ_{min}	0,551
Степень обогащения Q	99,9
Относительный расход разделяемой смеси компонентов V_0	1,0
Количество точек	10
Точность решения задачи (ϵ)	0,01

На рисунке 5.4 представлены результаты расчетов в виде зависимостей суммарного числа ступеней экстракционного каскада $N+M$ и параметра $(W+V)/V_0$ от относительного отбора θ .

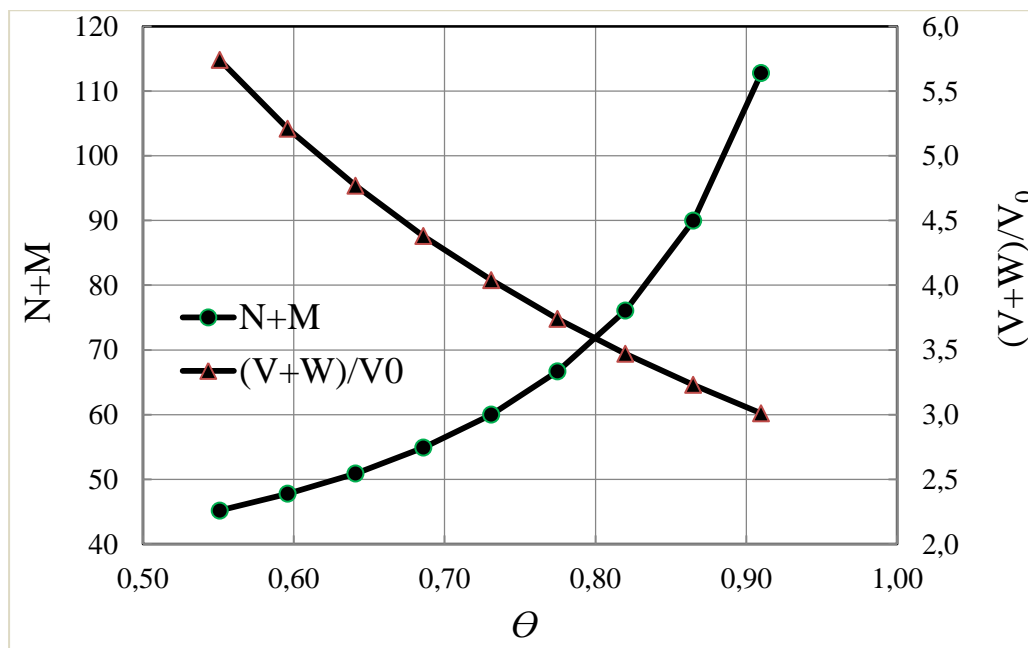


Рисунок 5.4 - Зависимости $(N+M)$ и $((V+W)/V_0)$ от величины θ при экстракции смесью 0,4 М ТОМАН – 1,6 М ТБФ в додекане

В точке пересечения этих кривых величина $\theta = 0,795$, $N+M = 70,25$, а $(V+W)/V_0 = 3,64$. На основании таких расчетных величин были выбраны следующие параметры рабочего экстракционного каскада: для экстракционной части $N = 40$ при $O:B = 1:1$; для промывной части каскада $M=32$ при $O:B = 2:1$. Суммарное число ступеней – 72.

Аналогичные расчеты были проведены для экстракционной смеси, содержащей 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане, для которой $\beta_{La/Pr}$ составил 2,43. Оптимальная величина относительного отбора в точке пересечения кривых $(N+M) = f(\theta)$ и $(V+W)/V_0 = f(\theta)$ составила $\theta = 0,833$, $N+M = 31,79$, $(V+W)/V_0 = 1,34$. На основании расчетных величин были выбраны следующие параметры экстракционного каскада: для экстракционной части – $N=18$ при $O:B = 2:1$ и для промывной части – $M=14$ при $O:B = 2,8:1$. Суммарное число ступеней – 32.

Таким образом, повышение коэффициента разделения по линии La/Pr для экстракционной смеси 0,6 М ТОМАН + 2,4 М ТБФ в додекане с 1,5 до 2,43 позволяет снизить число ступеней противоточного экстракционного каскада с промывкой с 72 до 32 при повышении $O:B$ для экстракционной и промывной части в 2 и 1,4 раза, соответственно.

5.3. Разделение La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ по линии La/Pr на лабораторном каскаде

Для экспериментального подтверждения теоретических расчетов параметров разделительного каскада по линии La/Pr с использованием в качестве экстрагента синергетной смеси 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане было проведено разделение смеси нитратов La, Pr и Nd из 0,1 М HNO_3 на лабораторном 60-ти ступенчатом каскаде экстракторов на основе стеклянных делительных воронок, рисунок 5.5.



Рисунок 5.5 - Внешний вид лабораторного 60-ти ступенчатого экстракционного каскада на основе стеклянных делительных воронок

Каскад состоит из 30-ти ступеней экстракционной части, выполненной на основе делительных воронок объемом 500 мл, и 30-ти ступеней промывной части каскада, выполненной на основе делительных воронок объемом 250 мл. Перемешивание водной и органической фаз осуществляется механически стеклянной мешалкой с лопастями с верхним крепление мешалки к электрическому мотору на 220 в с регулируемой скоростью вращения.

Передвижение водной и органической фаз в заданном режиме работы экстракционного каскада обеспечивается вручную. Для этих целей на каждой ступени предусмотрен сливной стакан. Залив жидких фаз в делительные воронки осуществляется через стеклянную воронку, расположенную в верхней крышке делительной воронки. Особенность лабораторного экстракционного

каскада заключается в достижении равновесия на каждой ступени за счет задания необходимого времени контакта фаз и соответствующего времени разделения фаз. Поэтому КПД каждой ступени и всего каскада в целом приближается к 1.

На основании проведенных выше расчетов был выбран каскад, содержащий 18 ступеней в экстракционной части и 14 ступеней в промывной части, в сумме 32 ступени. Для определения состава реэкстрагента и числа ступеней реэкстракционной части каскада были проведены дополнительные исследования по реэкстракции ЛРЗЭ растворами HNO_3 различной концентрации, табл. 5.6. Для этой цели насыщенную ЛРЗЭ органическую фазу состава 0,6 М ТОМАН+2,4 М ТБФ в додекане, содержащую 1,38 М суммы ЛРЗЭ, трижды контактировали со свежими растворами HNO_3 различной концентрации при О:В=1:1, времени контакта 15 минут. Степень реэкстракции (Р,%) рассчитывали по остаточной концентрации ЛРЗЭ в органической фазе.

Таблица 5.6 Зависимость степени реэкстракции ЛРЗЭ от концентрации HNO_3 при трехкратном контактировании со свежим водным раствором HNO_3

№ п/п	С исх. HNO_3 , М	С ЛРЗЭ, орг., равн., М	Р, %
1	0,01	0,526	61,9
2	0,1	0,258	81,3
3	0,2	0,099	92,8
4	0,4	0,029	97,9
5	0,5	0,020	98,6
6	0,8	<0,001	>99,9
7	1,0	<0,001	>99,9
8	4,0	<0,001	>99,9

На основании полученных данных в качестве реэкстрагента был выбран 0,4 М раствор HNO_3 , при проведении реэкстракции на 6 ступенях реэкстракционной части каскада.

Большое значение для эффективного разделения смеси ЛРЗЭ имеет состав промывного раствора, в качестве которого может быть использован как раствор

азотной кислоты, той же концентрации, что и в исходном разделяемом растворе, так и часть реэкстракта, содержащего реэкстрагированные компоненты органической фазы. Концентрация HNO_3 в исходном растворе, подаваемом на разделение, составляла 0,1 М. При использовании 0,1 М раствора HNO_3 для промывки на 14 ступенях промывной части каскада привело бы к полной реэкстракции всех ЛРЗЭ из органической фазы, а не к разделению за счет отмывки менее экстрагируемого компонента. Поэтому в качестве промывных были рассмотрены два вида водных растворов:

- раствор №1 содержал 202,6 г/л La (1,458 М) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 0,1 М HNO_3 ;
- раствор №2 – 60,6 г/л Pr (0,43 М) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и 124,4 г/л Nd (0,862 М) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в 0,1 М HNO_3 .

При распределении лантана в органическую фазу в противоточном процессе на стадии промывки следует использовать раствор №1 для отмывки органической фазы от примесей Pr и Nd. При распределении Pr и Nd в органическую фазу должен быть использован раствор №2 для очистки празеодима и неодима от примесей лантана.

После проведения подготовительных операций по определению составов промывного и реэкстракционного растворов была проведена предварительная разделительная противоточная экстракция на 18 ступенях экстракционной части 32 ступенчатого каскада без промывки с использованием в качестве экстрагента раствора 0,6 М ТОМАН+2,4 М ТБФ в додекане при О:В=2:1. Время контакта фаз на каждой ступени принимали 5 минут, время расслаивания фаз – 15 минут. Исходный раствор содержал, в г/л: 258 – La, 58 – Pr, 141 – Nd, 0,1М HNO_3 .

На рис. 5.6 и 5.7 представлены зависимости распределения концентраций La, Pr и Nd в водной и органической фазах, соответственно, при прохождении трех итераций вывода каскада на стационарное состояние. Каждая итерация включала полное противоточное прохождение исходной водной и органической фаз по всем 18 ступеням экстракционной части каскада, реэкстракцию органической фазы и ее оборот на следующую стадию итерации.

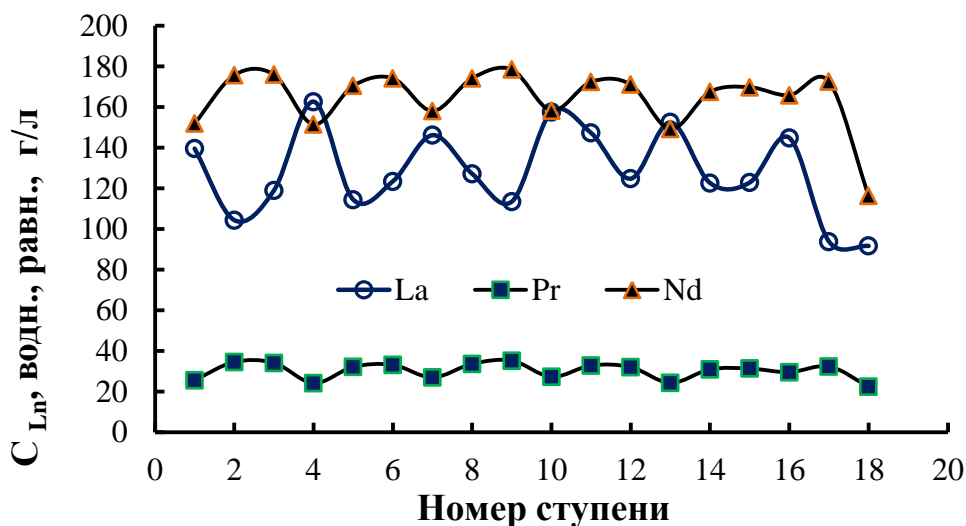


Рисунок 5.6 - Распределение La, Pr и Nd в водной фазе по ступеням противоточного экстракционного каскада после трех итераций приближения к стационарному режиму

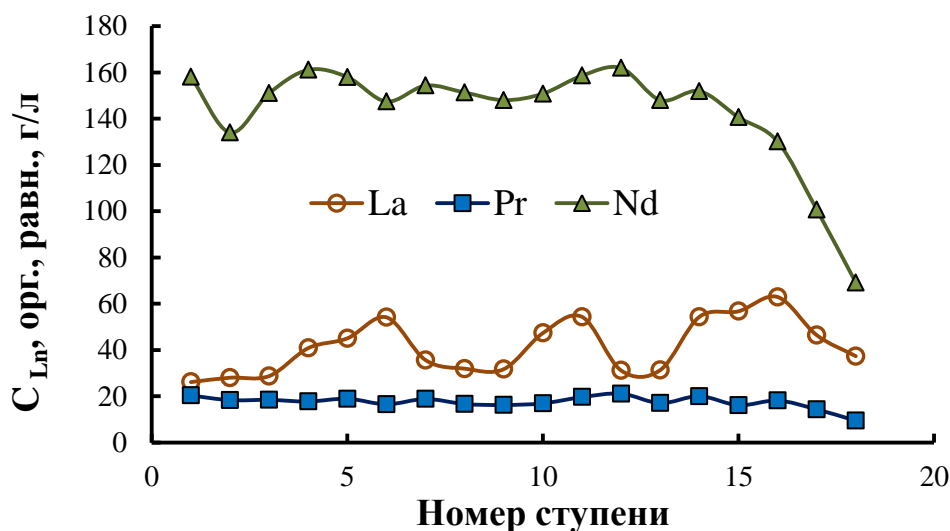


Рисунок 5.7 - Распределение La, Pr и Nd в органической фазе по ступеням противоточного экстракционного каскада после трех итераций приближения к стационарному режиму

Как следует из полученных экспериментальных данных, в органическую фазу распределяется преимущественно Nd, за ним La, благодаря их высокой исходной концентрации, и затем Pr. Кривые носят циклический повторяющийся характер, как для водной, так и для органической фаз. По данным распределения La, Pr и Nd в экстракционном каскаде были рассчитаны коэффициенты распределения и разделения пар элементов, представленные в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ по 18 ступеням экстракционной части каскада

№ ступени	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/La}$	$\beta_{Nd/La}$	$\beta_{Nd/Pr}$
1	0,187	0,790	1,041	4,22	5,57	1,32
2	0,268	0,529	0,763	1,97	2,84	1,44
3	0,241	0,538	0,858	2,23	3,56	1,59
4	0,251	0,731	1,063	2,92	4,24	1,45
5	0,393	0,587	0,927	1,49	2,36	1,58
6	0,438	0,497	0,846	1,13	1,93	1,70
7	0,244	0,696	0,976	2,86	4,01	1,40
8	0,251	0,493	0,869	1,96	3,46	1,76
9	0,279	0,459	0,829	1,64	2,97	1,81
10	0,300	0,619	0,953	2,06	3,17	1,54
11	0,369	0,596	0,920	1,62	2,50	1,54
12	0,249	0,657	0,946	2,64	3,80	1,44
13	0,205	0,700	0,992	3,41	4,83	1,42
14	0,443	0,645	0,907	1,46	2,05	1,41
15	0,461	0,513	0,828	1,11	1,79	1,61
16	0,434	0,611	0,785	1,41	1,81	1,28
17	0,494	0,441	0,584	0,89	1,18	1,32
18	0,407	0,418	0,594	1,03	1,46	1,42

При проведении противоточной экстракции оказалось, что практически на всех ступенях каскада D_{Pr} и D_{Nd} выше, чем D_{La} . Таким образом, рассчитанный по данным таблицы 5.4 каскад не учитывал инверсию в коэффициентах распределения лантана и празеодима с неодимом.

Исходя из полученных данных по разделению La, Pr и Nd на 18 ступенчатом экстракционном противоточном каскаде были внесены изменения в расчеты по программе КАСКАД. В качестве усредненного коэффициента распределения по первым 4 ступеням каскада, по данным табл. 5.7, был выбран

$\beta_{Pr/La} = 2,92$, Исходные данные для расчета по программе «КАСКАД» для этого варианта представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Исходные данные для расчета по программе «КАСКАД»
для $\beta_{Pr/La} = 2,92$

Параметр	Значение
D хуже экстрагирующегося компонента (D_{La})	0,251
D лучше экстрагирующегося компонента (D_{Pr})	0,731
Коэффициент разделения компонентов ($\beta_{La/Pr}$)	2,92
Минимальный относительный отбор θ_{min}	0,631
Степень обогащения Q	99,9
Относительный расход разделяемой смеси компонентов V_0	1,0
Количество точек	10
Точность решения задачи (ϵ)	0,01

На рисунке 5.8 представлены зависимости суммарного числа ступеней экстракционного каскада $N+M$ и параметра $(W+V)/V_0$ от относительного отбора θ . В точке пересечения этих кривых величина $\theta = 0,826$, $N+M = 24,93$, а $(V+W)/V_0 = 2,57$. На основании таких расчетных величин были выбраны следующие параметры рабочего экстракционного каскада: для экстракционной части $N = 15$ при $O:B = 2,7:1$; для промывной части каскада $M=10$ при $O:B = 8:1$. Общее число ступеней противоточного разделительного каскада $N+M$ составило 25.

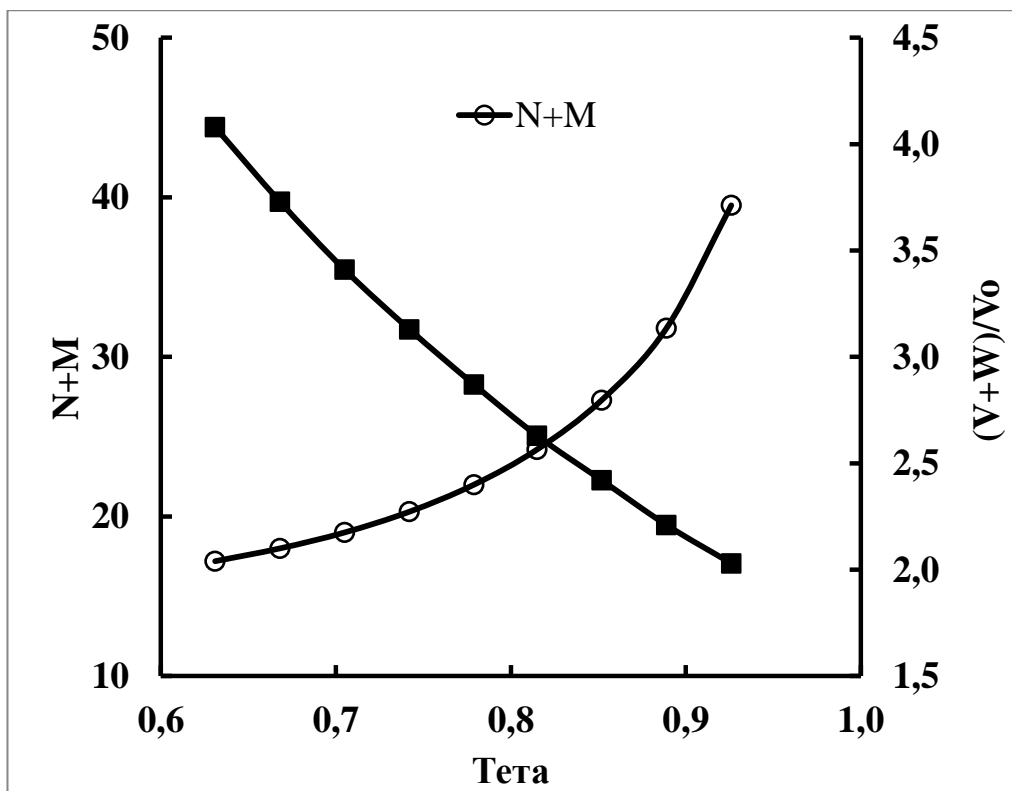


Рисунок 5.8 - Зависимости $(N+M)$ и $((V+W)/V_0)$ от величины θ при экстракции смесью 0,6 М ТОМАН – 2,4 М ТБФ в додекане

Рассчитанный новый каскад с учетом распределения Pr и Nd в органическую фазу, а La в рафинат экстракции сократился с 32 до 25 ступеней, за счет повышения коэффициента разделения по линии Pr/La до $\sim 2,9$. Кроме того, в качестве промывного раствора был выбран раствор №2, который содержал нитраты Pr и Nd. При выводе каскада на стационарный режим было проведено только два итерационных прохода. После второго итерационного прохода был сделан разрез по всему каскаду: определены концентрации компонентов в водной и органической фазах на 1, 4, 7 и 10 ступенях промывной части и на 1, 4, 7, 10, 13 и 15 ступенях экстракционной части каскада. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 5.9 и 5.10. Как следует из рис. 5.9, концентрация лантана в водной фазе проходит через максимум в районе 20 ступени, празеодима – в районе 17 ступени, неодима в районе 11 ступени, что обуславливает разделение этих элементов по ступеням каскада.

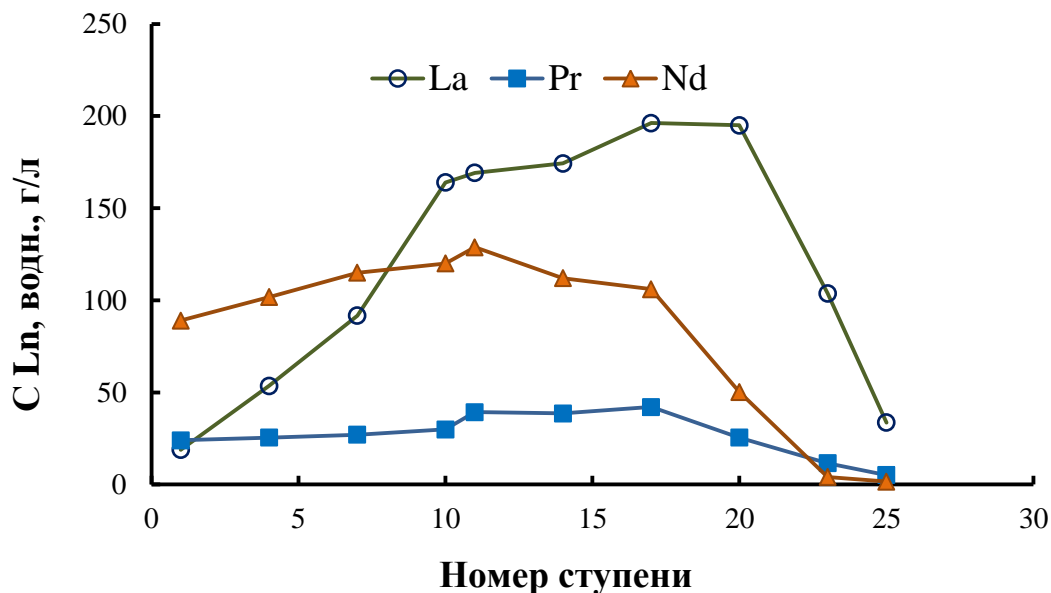


Рисунок 5.9 - Распределение La, Pr и Nd в водной фазе по ступеням промывной части (1-10 ступени) и экстракционной части (11-25 ступени) каскада

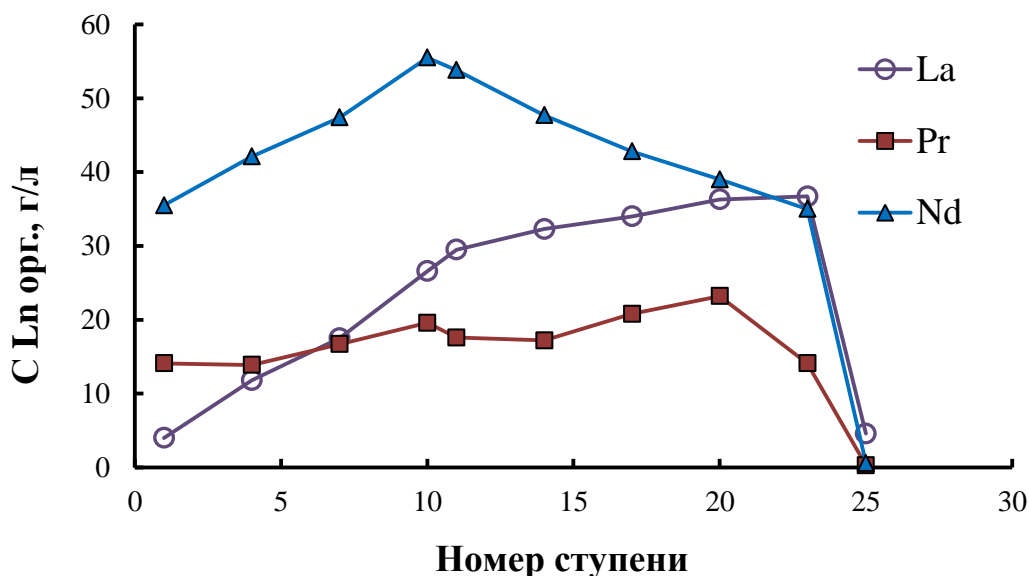


Рисунок 5.10 - Распределение La, Pr и Nd в органической фазе по ступеням промывной (1-10 ступени) и экстракционной части (11-25 ступени) каскада

Для органической фазы максимум концентрации Nd лежит в области 10 ступени, Pr – 20 ступени и La – 23 ступени. Выходящие из 25 ступени рафинат экстракции и из 6 ступени реэкстракционной части каскада реэкстракт были проанализированы на содержание всех трех элементов, таблица 5.9. Также были рассчитаны составы концентратов, которые были бы получены из растворов после выделения из них всех трех элементов в виде оксидов.

Таблица 5.9 - Состав рафината и реэкстракта после прохождения двух итераций приближения разделительного каскада к равновесному режиму

Продукт экстракции	Концентрация компонента, г/л		
	La	Pr	Nd
Рафинат	33,6	1,6	5,1
Реэкстракт	8,0	22,9	55,0
Вид концентрата	Состав концентрата в пересчете на оксиды, %		
Концентрат лантана	83,44	3,96	12,60
Концентрат дидима	9,35	26,71	63,94

Таким образом, после разделения по линии La/Pr на данном этапе приближения к стационарному режиму каскада из рафината экстракции можно было бы получить ~83 % концентрат оксида лантана, а из реэкстракта – 91% концентрат оксидов празеодима и неодима (дидима). Проведенные экспериментальные исследования по разделению нитратов лантана, празеодима и неодима из раствора, содержащего в сумме 457 г/л La, Pr и Nd в 0,1 М HNO₃ смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане показали высокую эффективность использования синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы.

5.4. Разделение La, Ce(III), Pr и Nd из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ

При рассмотрении возможности использования синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения четырех ЛРЗЭ: La, Ce(III), Pr и Nd по линии Ce(III)/Pr использовали данные таблицы 5.2. Максимальный коэффициент разделения по этой линии, равный 1,85, проявляется для смеси 0,55 М ТОМАН-0,45 М ТБФ в толуоле. С учетом перехода от ароматического растворителя к УВР алифатического ряда растворимость ТОМАН и экстракта РЗЭ при таком соотношении может оказаться недостаточной, что потребует введения дополнительного солюбилизатора. Поэтому в качестве экстракционной смеси

была выбрана смесь состава 0,15 М ТОМАН-0,85 М ТБФ, для которой $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ составил 1,71.

В предварительных расчетах экстракционного каскада с промывкой по программе «КАСКАД» при использовании 1,0 М смеси состава 0,15 М ТОМАН-0,85 М ТБФ в толуоле минимальное число ступеней составило 17. Однако благодаря низким величинам $D_{\text{Ce(III)}}$ и D_{Pr} , соотношение О:В в таком каскаде составило 18:1, что неприемлемо для практической экстракции.

Для увеличения $D_{\text{Ce(III)}}$ и D_{Pr} необходимо повысить исходную концентрацию РЗЭ в водном растворе, или повысить исходную концентрацию экстрагента, т.е. смеси ТОМАН-ТБФ при сохранении их мольного отношения 0,15:0,85. В табл. 5.10 представлены данные по разделению Ce(III) и Pr из смешанного раствора, содержащего все четыре элемента, при варьировании концентрации смеси ТОМАН-ТБФ в додекане в качестве разбавителя. Как и следовало ожидать, коэффициенты распределения всех ЛРЗЭ увеличились на порядок с ростом концентрации экстрагента, однако это повышение привело к снижению коэффициентов разделения по линии Ce(III)/Pr.

Таблица 5.10 - Зависимость D_{Ln} от концентрации смеси ТОМАН:ТБФ (0,15:0,85) в декане при экстракции из раствора, содержащего, в г/л: Ce(III) –219, La –106, Pr –20, Nd –55 в 0,1М HNO₃

С смеси, М	D_{La}	$D_{\text{Ce(III)}}$	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$
2,0	0,275	0,449	0,358	0,277	1,25
3,0	0,281	0,505	0,309	0,484	1,63
3,3	0,269	0,534	0,324	0,510	1,65

Для раствора смеси 0,495 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане был проведен расчет параметров противоточного экстракционного каскада с промывкой по программе «КАСКАД». Исходные данные для расчета представлены в табл. 5.11, а выходные зависимости числа ступеней экстракционного каскада и параметра $(V+W)/V_0$, определяющего О:В, от величины относительного отбора θ , на рисунке 5.11.

Таблица 5.11 - Исходные данные для расчета по программе «КАСКАД»,
разделение по линии Ce(III)/Pr

Параметр	Значение
D хуже экстрагирующегося компонента (D_{Pr})	0,324
D лучше экстрагирующегося компонента ($D_{Ce(III)}$)	0,534
Коэффициент разделения компонентов ($\beta_{Ce(III)/Pr}$)	1,65
Минимальный относительный отбор θ_{min}	0,562
Степень обогащения Q	99,9
Относительный расход разделяемой смеси компонентов V_0	1,0
Количество точек	9
Точность решения задачи (ϵ)	0,01

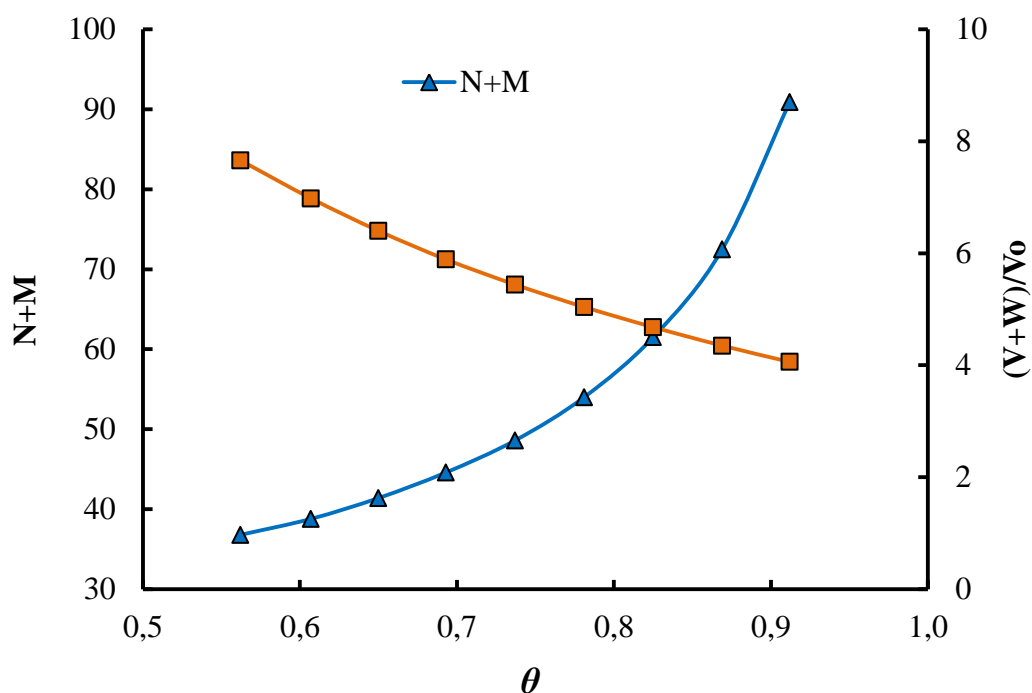


Рисунок 5.11 - Зависимости $(N+M)$ и $(V+W)/V_0$ от величины θ при экстракции ЛРЗЭ смесью 0,495 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане

Результатами компьютерного расчета является значение $\theta_{opt.}=0,788$, $N+M=54,42$ и $(V+W)/V_0=5$. На основании этих значений было принято число ступеней экстракционной части каскада $N=28$, промывной части $M=26$, О:В в экстракционной части 2:1, в промывной части – 4:1.

Снижение $\beta_{Ce(III)/Pr}$ с 1,71 до 1,65 привело к повышению числа ступеней каскада с 17 до 55, но к снижению О:В в экстракционной части каскада с 18:1 до 2:1, что приемлемо в практической экстракции. Для повышения $\beta_{Ce(III)/Pr}$ в выбранной экстракционной системе может быть использовано введение высаливателя, например, NH_4NO_3 в водную фазу. В таблице 5.12 представлены данные по экстракции ЛРЗЭ из растворов 0,1 М HNO_3 в присутствии NH_4NO_3 различной концентрации. Как и следовало ожидать, $\beta_{Ce(III)/Pr}$ повысился до 2,42 для 1,0 М NH_4NO_3 и до 3,31 для 2,0 М NH_4NO_3 .

Таблица 5.12 - Зависимость D_{Ln} и $\beta_{Ce(III)/Pr}$ от концентрации NH_4NO_3 при экстракции ЛРЗЭ смесью 0,495 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане из раствора, содержащего, в г/л: Ce(III)– 219, La –106, Pr–20, Nd –55 в 0,1М HNO_3

С NH_4NO_3 , М	D_{La}	$D_{Ce(III)}$	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Ce(III)/Pr(III)}$
1,0	0,13	0,863	0,357	0,457	2,42
2,0	0,094	1,114	0,337	0,48	3,31

Параметры противоточных каскадов для значений $\beta_{Ce(III)/Pr(III)}$ 2,42 и 3,31, рассчитанные по программе «КАСКАД», представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 - Параметры противоточных каскадов при экстракции ЛРЗЭ из низкокислотных растворов с высаливателем смесью 0,495 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане

Параметр каскада	1,0 М NH_4NO_3	2,0 М NH_4NO_3
$\beta_{Ce(III)/Pr(III)}$	2,42	3,31
Число ступеней N+M	34	24
Число ступеней экстракционной части N	20	14
Число ступеней промывной части M	14	10
О:В экстракционной части	1:1	2,4:1
О:В промывной части	5:1	6:1

Как и следовало ожидать, общее число ступеней каскада снизилось до 34 и 24, соответственно, а значения О:В приемлемы для осуществления экстракции.

5.5. Заключение по главе 5

Таким образом, полученные экспериментальные данные по коэффициентам распределения РЗЭ легкой группы и коэффициентам разделения по линиям Ce(III)/Pr, Pr/La, Nd/Pr, а также проведенные расчеты параметров противоточных каскадов, подтвердили эффективность разделения ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ на каскадах с приемлемыми для практики числом ступеней и соотношениями О:В в экстракционной и промывной частях каскадов. Эти данные в совокупности с данными по разделению La, Pr и Nd могут составить основу для практической реализации схем разделения легкой группы РЗЭ на индивидуальные элементы, рассмотренных в данной главе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом изомолярных серий изучена химия экстракции нитратов La, Ce(III), Pr, Nd, из низкокислотных нитратных растворов 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ. Установлено, что экстракция всех перечисленных элементов сопровождается проявлением синергетного эффекта, обусловленного образованием смешанных синергетных комплексов общей формулы $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$. Состав каждого экстрагируемого смешанного комплекса зависит от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ. Показано, что основным мотивом изменения состава смешанных комплексов является замещение фосфорильного лиганда ТБФ нитратным при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратного лиганда ТОМАН фосфорильным при увеличении доли ТБФ в смеси. Для каждого РЗЭ определены области проявления синергетной экстракции 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ и составы всех установленных синергетных комплексов.

2. Методом математического моделирования экспериментально полученных изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле в широком диапазоне изменения концентрации лантаноида в водной фазе определены составы экстрагируемых соединений. Показано, что адекватное описание изотерм экстракции достигается моделями, включающими образование одного или нескольких смешанных синергетных комплексов и по одному индивидуальному комплексу $Ln(NO_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ.

3. Для термодинамического описания изотерм экстракции, характеризующихся образованием множества близких по составу и термодинамическим параметрам экстрагируемых комплексов, использована концепция нестехиометрического комплексообразования. Для всех экспериментально полученных изотерм проведены расчеты моделей, включающих как комплексы со стехиометрическими, так и нестехиометрическими сольватными числами. Показано, что модели с нестехиометрическими числами адекватно описывают изотермы экстракции с меньшими ошибками описания при меньшем наборе оптимизируемых

параметров, чем модели со стехиометрическими числами. По результатам моделирования изотерм экстракции определены составы каждого экстрагируемого комплекса, рассчитаны и табулированы их термодинамические константы экстракции и гидратные параметры, представлены диаграммы их распределения в органической фазе, а также диаграммы насыщения экстрагируемым лантаноидом ТОМАН и ТБФ.

4. Установлены условия для эффективного разделения РЗЭ легкой группы синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов, содержащих La, Ce(III), Pr и Nd по линиям Ce(III)/Pr, и La/Ce(III), и из растворов, содержащих La, Pr и Nd по линиям La/Pr и Pr/Nd на индивидуальные элементы. Проведены расчеты параметров разделительных экстракционных противоточных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям Ce(III)/Pr и La/Pr. Показано, что эффективное разделение может быть осуществлено на каскадах, содержащих в сумме от 24 до 54 ступеней в экстракционной и промывной частях каскада при соотношениях О:В от 1:1 до 6:1, приемлемых для осуществления практической экстракции.

5. На основании проведенных теоретических расчетов проведены лабораторные испытания на 60 ступенчатом лабораторном каскаде из стеклянных делительных воронок по разделению La, Pr и Nd по линии La/Pr синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане из низкокислотного нитратного модельного раствора, имитирующего раствор, полученный из концентрата РЗЭ, образующегося при переработке лопаритового сырья. При не полном выводе каскада на стационарный режим получены 83% лантановый и 91% празеодим-неодимовый (дидимовый) концентраты. Показана эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы из низкокислотных нитратных растворов, позволяющих на порядок сократить расход азотной кислоты в экстракционном переделе.

Полученные практические результаты могут быть использованы для разработки опытной установки для разделения РЗЭ легкой группы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты и последующего внедрения в промышленное производство.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1	D	Коэффициент распределения
2	β	Коэффициент разделения
3	S	Синергетный эффект (синергетный коэффициент)
4	РЗЭ	Редкоземельные элементы
5	РЗМ	Редкоземельные металлы
6	РЗО	Редкоземельные оксиды
8	РЗП	Редкоземельная продукция
9	ЛРЗЭ	Редкоземельные элементы лёгкой группы
10	СРЗЭ	Редкоземельные элементы средней группы
11	ТРЗЭ	Редкоземельные элементы тяжёлой группы
12	ДФАС	Дифениламин-4-сульфонат натрия
13	ФОК	Фосфорорганические кислоты
14	НФОС	Нейтральные фосфорорганические соединения
15	ЧАО/ЧАС	четвертичные аммониевые основания/соли $R_4N^+A^-$
16	ТБФ	Трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$
17	ТОА	Триоктиламин $(C_8H_{17})_3N$
18	МТОА	Метилтриоктиламмоний – $CH_3(C_8H_{17})_3N^+$
	Aliquat 336	Соль метилтриалкиламмония $(CH_3(C_8H_{17}-C_{10}H_{21})_3)NA$
19	ТОМАН	Нитрат метилтриоктиламмония – $CH_3(C_8H_{17})_3NNO_3$
20	Д2ЭГФК/ D2ЕНРА	Ди (2-этилгексил) фосфорная кислота – $(C_2H_5C_6H_{12}O)_2POOH$
21	М2ЭГ-2ЭГФК / ЕНЕНРА	Моно-(2-этилгексил)-2-этилгексилфосфононая кислота
22	ЭДА	Электронодонорно-акцепторный тип
23	НДТ	Наилучшие доступные технологии
24	ТАФО	Триалкилфосфиноксид (Cyapex 923)
25	ДАМФ	ди-изоамилметилфосфоната
26	Q	Мольное отношение экстрагентов (ТОМАН:ТБФ)
27	УВР	углеводородный разбавитель
28	КК	Карбоновые кислоты
29	ОВ	Окислительно-восстановительные (реакции)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jack zhang, Baodong Zhao, Bryan Schreiner. Separation hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2016. – 259 p.
2. Степанов С.И., Чекмарёв А.М. Разделение редкоземельных элементов. –М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 136 с.
3. С.К. Gupta, N. Krishnamurthy. Extractive metallurgy of Rare Earths. – Florida: CRC press, Taylor & Francis group, 2005. – 522 с.
4. Косынкин В.Д. Технология редких земель в России – вчера. сегодня. завтра // Материалы заседания НТС Госкорпорации «Росатом». – Москва, 27.06.2011.
5. Новоженев В.А. Введение в неорганическую химию (Ч12). – Барнаул: Типография Алтайского государственного университета, 2001. – 650 с.
6. Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. – М.: Наука, 1984. – 235 с.
7. Yatsenko A.V., Gloriovov I.P., Zhokhova N.I., Paseshnichenko K.A., Aslanov, L. A., Ustynyuk Y.A. Structure of lanthanide nitrates in solution and in the solid state: DFT modelling of hydration effects // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 323, № 115005. – Doi:10.1016/j.molliq.2020.115005.
9. Duvail M., Ruas A., Venault L., Moisy P., Guilbaud P. Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts: Structures and Exchange Dynamics // Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 49. – P. 519-530. – Doi: 10.1021/ic9017085.
10. Ohtaki H., Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P.1157-1204. Doi: 10.1021/cr00019a014.
11. Silber H.B., Scheinin N., Atkinson G., Grecsek J.J. Kinetic investigation of the lanthanide(III)-nitrate complexation reaction // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1972. – V.68. – P.1200-1212. – Doi: 10.1039/F19726801200.
12. Albrecht M., Janser I., Runsink J., Raabe G., Weis P., Froehlich R. Selecting Different Complexes from a Dynamic Combinatorial Library of Coordination

- Compounds // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V.43. – P. 6662-6666. Doi: 10.1002/anie.200453975.
13. Bieke Onghena, Eleonora Papagni, Ernesto Rezende Souza et al. Speciation of lanthanide ions in the organic phase after extraction from nitrate media by basic extractants // *The Royal Society of Chemistry*. – 2018. – P. 32044-32054.
 14. E. A. Mainicheva, A. A. Tripolskaya, O. A. Gerasko et al. Synthesis and crystal structures of PrIII and NdIII complexes with the macrocyclic cavitand cucurbit[6]uril // *Russian Chemical Bulletin*. – 2006. – V. 55. – P. 1566-1573.
 15. Nguyen Thanh Anh. Thu hoi dat hiem tu ba thai tuyen quang dong Sin Quyen ung dung lam phan bon cho cay che va mot so loai rau tai Da Lat, Lam Dong (recovers rare earths from Sin Quyen copper ore waste and applies it as a fertilizer for tea and some vegetables in Da Lat, Lam Dong). Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi, 2014. – 125 p.
 16. Nagaphani Kumar Batchu, Zheng Li, Bram Verbelen, Koen Binnemans. Structural effects of neutral organophosphorus extractants on solvent extraction of rare-earth elements from aqueous and non-aqueous nitrate solutions // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – V. 255. – P. 117711.
 17. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарёв А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М: Атомиздат, 1974. – 344 с.
 18. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов.– М.: Metallurgizdat, 2018. – 732 с.
 19. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – Москва: Атомиздат, 1969. – 544 с
 20. D. Qi. Hydrometallurgy of Rare Earths, Chapter 2 Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features. – Netherlands: Elsevier, 2018. – P. 187-389.
 21. P. Guru Prathap Reddy, G.V.Subba Reddy, L.Raja Mohan Reddy. Solvent Extraction of Lanthanum (III) from Tri-n-Octyl Phospine oxide and Dibenzyl sulphoxide in ammoniumthiocyanate // *International Journal of Science and Advanced Technology*. – 2011. – V.1, №3. – P. 49-56.

22. T. Ishimori, K. Watanabe, E. Nakamura. Inorganic Extraction Studies on the System between Tri-n-butyl Phosphate and Hydrochloric Acid // *Bull.Chem.Soc.* – 1960. – V. 33. – P. 636-642.
23. Nguyen Dinh Luyen, Pham Quy, Vo Tien Dung. Chiet cac NTDH bang TPPO tu moi truong axit tricloaxetic // *Tap chi Hoa hoc va Ung dung (Extraction of rare earth elements by TPPO from trichloroacetic acid medium // Journal of Chemistry and Applications).* – 2009. – V. 13, № 97. – P. 32-35.
24. Y. Fan, K. Fukiko, K. Noriho, G. Nasahiro. A comparative study of ionic liquids and a conventional organic solvent on the extraction of rare earth ions with TOPO // *Solvent extraction Research and Development.* – 2013. – V. 20. – P. 225-232. – Doi: 10.15261/serdj.20.225.
25. Elutin A. V., Mikhailichenko A. I. Solvent extraction application to separation of rare earth metals in nonferrous metallurgy // *Proceeding of the International Solvent Extraction Conference, ISEC, 1986, 86, II.* – P. 425-429
26. Thibaut Jean-michel Lucien Lécirvain. Investigation on the Diluent Effect on Solvent Extraction Processes of Trivalent f-Elements by Di-Alkyl Organophosphorus Extractants. *Analytical chemistry. Washington State University, 2018.* – 203 p.
27. Feng Xie, Ting An Zhang, David Dreisinger, Fiona Doyle A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Minerals Engineering.* – 2014. – V. 56. – P. 10-28.
28. Esmaeil Jorjani, Malek Shahbazi. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid // *Arabian Journal of Chemistry.* – 2016. – V. 9, Supplement 2. – P. S1532-S1539.
29. Ирина Владимировна Шхано. Химия и технология редких и рассеянных элементов часть 2: учеб. для вузов / Ирина Владимировна Шхано, Зоя Николаевна Шевцова, Павел Ильич Фёдоров и др. изд. 2е. – М: Высш Школа, 1976. – 360 с.
30. Бикбулатов И.Х. Безотходное производство хлоридринов. – М: Химия, 2000. – 167 с.

31. Рудаков А.М. Описание изотерм экстракции воды некоторыми нейтральными фосфорорганическими соединениями/ А.М. Гладилов, А.Г. Линшиц, В.В. Сергиевский // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 518-521.
32. Гладилов Д.Ю. Термодинамическое описание распределения воды в системах H₂O-трибутилфосфат и H₂O-трибутилфосфат-разбавитель / Д.Ю. Гладилов, С.Ю. Нехаевский, А.В. Очкин // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 12. – С. 2172-2177.
33. Конников, А.В. Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов: дис.канд. тех. наук: 02.00.14 / Конников Андрей Валерьевич. – Санкт-Петербург, 2018. – 130 с.
34. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. Описание экстракции нитратов редкоземельных элементов из слабокислых растворов концентрированными растворами трибутилфосфата // Радиохимия. – 2019. – Т. 61, № 4. – С. 324-333.
35. Афонин М.А. Описание экстракция редкоземельных элементов три-н-бутилфосфатом с учётом ассоциации экстрагента // сб. Новые подходы в химической технологии минерального сырья. применение экстракции и сорбции. – 2013. – С. 133-134.
36. Jianlong Wang, Shuting Zhuang. Extraction and adsorption of U(VI) from aqueous solution using affinity ligand-based technologies: an overview // Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2019. – V.18. – P. 437-452.
37. Alexander D. Braatz, Mark R. Antonio, Mikael Nilsson. Structural Study of Complexes Formed by Acidic and Neutral Organophosphorus Reagents // Dalton Transactions, 2016. – 30 p. – Doi: 10.1039/c6dt04305d.
38. Scargill D, Alcjck K, Fletcher J.M. et al. Tri-n-butyl phosphate as extracting solvent for inorganic nitrates, 2, Yttrium and the lower lanthanide nitrates // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1957. – V. 4, № 6. – P. 304-314.
39. Норина Т.М., Михлин Е.Б., Никонов В.Н и др. Распределение индивидуальных РЗЭ при экстракции три-н-бутилфосфатом из растворов

- сложного солевого состава // Изв, вузов: Химия и хим. технология. – 1975. – Т.18, № 10. – С. 1560-1562.
40. Михайличенко А.И., Пименова Р.М. Некоторые вопросы экстракции нитратов редкоземельных элементов НФОС // ЖНХ. – 1973. – Т. 18, № 7. – С. 1907-1911.
41. Wu J. Solvent extraction separation of rare earth elements // Resource processing technologies. – 1988. – V. 35, № 2. – P. 108-114.
42. Корпусов Г.В, Ескевич И.В., Патрушева Е.Н. и др. Закономерности экстракционного распределения редкоземельных элементов в нейтральных растворах // Сб, статей: Экстракция. Теория. Применение. Аппаратура. – М.: Госатом-издат, Вып.2. – 1962. – С. 117-140.
43. Афолина М.А., Меркушкин А.О., Очкин А.В. Экстракция азотной кислоты 30% раствором ТБФ в углеводородном разбавителе (C12-C14) // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т.31, № 8. – С. 104-107.
44. Очкин А. В., Гладилов Д. Ю., Нехаевский С. Ю. Расчет состава органической фазы системы H_2O-HNO_3 -Три-н-Бутилфосфат // Журнал Физической Химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1988-1991.
45. Розен А.М., Власов В.С. Математическая модель экстракция азотной кислоты неразбавленным ТБФ // ЖНХ. – 1987. – Т.32, № 7. – С.1661-1663.
46. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Чекмарев А.М. Химия экстракции азотной кислоты трибутилфосфатом и другими кислородсодержащими экстрагентами // ЖНХ. – 1992. – Т.37, № 11. – С. 2565-2576.
47. A. Naylor, H. Eccles. Tri n-butyl phosphate – the universal solvent for the nuclear fuel cycle. // International solvent extraction conference, Moscow (USSR), 8-24 Jul 1988. – V.20, № 17. – P. 31-36.
48. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учеб. / А.Г. Касаткин. – М: Химия, 1973. – 752 с.
49. Кузнецов В.И. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа / М-во геологии и охраны недр СССР. Отд. науч.-техн. информации ВИМСа. – Москва : Госгеологтехиздат, 1963. – 43 с.

50. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. Справочник по экстракции / Под ред. А.М.Розена. – М.: Атомиздат, 1977. – Т.2. – 304 с.
51. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 376 с.
52. Шмидт В.С. Экстракция аминами /2-изд. перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1980. – 264 с.
53. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. – М.: ИзДАТ, 2004. – 347 с.
54. Шмидт В.С., Межов Э.А., Новикова С.С. О влиянии кислотно-основных взаимодействий экстрагента и разбавителя (специфической сольватации) на экстракцию. // Радиохимия. – 1967. – Т.9, № 3. – С. 317-321.
55. Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции /Ягодин Г.А., Каган З.С., Тарасов В.В. и др.: Под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
56. McDonell W., Coleman C. Interface mechanism for Uranium extraction by amine sulfates // 14th Amer. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, 4 April 1963; Nucl. Sci. and Engin. – 1963. – V.17, № 2. – P. 296-300.
57. Синегрибова, О. А. Экстракция в технологии редких металлов: учеб. Пособие / О. А. Синегрибова – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014.– 112с
58. Попов С.О., Багреев В.В., Золотов Ю.А. О природе связи катион-анион в экстрагируемых соединениях с РЗЭ-содержащим анионом // 7 Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез.докл. –М., 1984. – С.137-138.
59. Михлин Е.Б., Розен А.М., Норина Т.М. и др. Экстракция редкоземельных элементов смесями соли четвертичного аммониевого основания и трибутилфосфата из нитратных растворов // Радиохимия. – 1977. – Т.19, вып.3. – С.294-301.
60. Михайличенко А.И., Горячева Е.Г., Дождева Н.М., Вакуленко А.Г. Экстракция редкоземельных элементов нитратом триалкилбензиламмония // Радиохимия. – 1977. – Т.19, вып.6. – С.764-768.

61. Дуков И., Касабов Г., Генев Л. Синергетна екстракция на празеодим със смеси от трибутилфосфат и четвъртична амониева сол // Годишник на висшият химико-технологич. инст.: Т.24, кн.3. – София, 1980. – С. 65-74.
62. Sokolowska A., Siekierski S. An Extraction Study of Lanthanide Nitrate complex the Adogen 464NO₃-NH₄NO₃-System // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1983. – Vol.1, №2. – P.263-279.
63. Hsu Kwang-Hsien, Huang Ch'un-Hui, King Tien-Chu, Li Piao-Kuo. Separation of Pr and Nd in high purity (99.9%) by counter current exchange extraction and its mechanism // Proc. of Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80: Vol. 2. – Liege, 1980. –P.1-9.
64. Huang Chun-Hui, Jin Tian-Zhou, Li BiaoGuo, Li Jun-Ran, Xu Guang-Xian. Studies on Extraction Mechanism of the Rare Earth with Quaternary Ammonium Salts // Proceed. of the Intern. Solv. Extr. Conf. ISEC'86: Vol.II. – Munchen, 1986. – P .215-221.
65. Guang-Xian Xu, Jinging Ren, Chun Hui-Hu- ang , Jin-Guang Wu. Coordination chemistry of rare earth: syntheses, structure, spectroscopy and chemical bonding // Pure and Appl. Chem. – 1988. – Vol.60, №8. – P.1145-1152.
66. Гребенщиков Н.И., Попов С.О., Багреев В.В., Федоров Л.А. ПМР-исследование структурных изменений катиона четвертичного аммониевого основания, вызванных образованием ионной пары // Журн. структур. химии. – 1985. – Т.26, №1. – С.39-42.
67. Попов С.О., Багреев В.В. Изучение реакций комплексообразования нитратов и хлоридов РЗЭ с солями тетраалкиламмония //15 Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл: Часть 1. – Киев, 1985. – С.56.
68. Пяртман А.К., Ковалев С.В., Кескинов В.А., Копырин А.А. Экстракция нитратов лантанидов (III) иттриевой группы и нитратом триалкилбензиламмония в толуоле // Радиохимия. – 1997. – Т. 39, вып.2. – С.141-144.

69. Пяртман А.К., Ковалев С.В., Кескинов В.А. Экстракция нитратов лантанидов (III) цериевой группы нитратом триалкилбензиламмония в толуоле // Радиохимия. – 1997. – Т. 39, вып.4. – С.349-352.
70. Пяртман А.К., Ковалев С.В., Кескинов В.А., Копырин А.А. Экстракция нитратов лантанидов (III) ди-(2-этилгексил)фосфатом триалкилбензиламмония в толуоле // Радиохимия. – 1997. – Т. 39, вып.2. – С.145-148.
71. Пяртман А.К., Ковалев С.В., Кескинов В.А., Хохлова Н.В. Экстракция нитратов лантанидов (III) нитратом триалкилметилметиламмония в толуоле // Радиохимия. – 1997. – Т. 39, вып.6. – С.534-536.
72. Jedinakova V., Dvorak Z. Evaluation of the Effects of Lanthanide coextraction on microamount Americium extraction // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. – 1986. – V.100, №2. – P.317-324.
73. Холькин А. И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция /Химия экстракции. – Новосибирск: Наука. – 1984. – С.53-68.
74. Славинский К.А. Математическое моделирование изотерм экстракции редких металлов синергетными смесями с солями ЧАО: дис.канд. химических наук: 05.17.02 / Славинский Кирилл Александрович. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 175 с.
75. Степанов С.И., Лихарева В.В., Чекмарев А.М. Экстракция минеральных кислот ди-2-этилгексилфосфатом метилтриалкиламмония // 13 Российская конференция по экстракции. Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ. Тезисы докладов. – М., 2004. Ч.1. – С. 212-213.
76. Холькин А. И., Пяртман А.К., Белова В. В., Егорова Н.С., Кескинов В.А. Экстракция нитратов лантанидов ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом триоктилметиламмония // Радиохимия. – 2007. – Т.49, № 4. – С. 348-352.
77. Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Pyartman A.K. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy. – 2009. – V.97, № 3. – P. 198-203.

78. Белова В. В., Вошкин А. А., Егорова Н. С., Холькин А. И. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе CYANEX 272 // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т.55, № 4. – С. 679-683.
79. Белова В.В., Заходяева Ю.А., Холькин А.И. Экстракция нитратов редкоземельных металлов диалкилфосфатом и диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60, № 4. – С.587-591.
80. Kalyakin S.N., Kuz'min V.I., Mulagaleeva M.A. Solvent Extraction the Nitrate of Lanthanide (III) Binary Mixtures Extragents – Carboxylate and Dialkyl Phosphate Amines // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2015. – V.4, № 8. – P. 580-589.
81. Belova V.V., Tsareva Yu.V. Extraction and separation of lanthanides from aqueous chloride and nitrate media using mixtures of binary extractants based on secondary and tertiary amines // Mendeleev Commun. – 2021. – V. 31. – P. 116-118.
82. Холькин А. И., Белова В. В., Вошкин А. А. Бинарная экстракция. Теория и применение. – М.: Техносфера, 2021. – 353 с.
83. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкиламмония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ; тез. и докл. 1-й Всеросс. науч.-практ. конф. 26-27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ, 2011. – С. 44-50.
84. Косынкин В.Д., Сарычев Г.А., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М., Федулова Г.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) из суммарного концентрата, выделенного из монацита, основанная на отечественных экстрагентах // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тез. докл. сателл. конф. XX Мендел. съезда по общ. и прикл. химии. 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 1. – С. 124-126.

85. Степанов С.И. Разделение редкоземельных элементов: учеб./ С.И. Степанов, А.М. Чекмарев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. –136 с.
86. Михайличенко А.И., Карманников В.П., Клименко М.А. и др. Экстракция редкоземельных металлов смесями нитрата триоктилметиламмония и диизооктилметилфосфоната // Радиохимия. – 1983. – Т.25, вып.6. – С.700-706.
87. Горячева Е.Г., Вдовина Л.В., Миускова Н.М. Экстракция редкоземельных металлов смесями нитрата триалкилметиламмония и диизооктилметилфосфоната из нитратных растворов//Исследования в области получения редкоземельных металлов для электроники и специальной оптики: Научн. труд. ГИРЕДМЕТ: Т.125. М., 1984. – С.17-22.
88. Dukov I., Kassabov G., Genov L. Синергетная экстракция празеодима смесями ТБФ и четвертичной аммониевой соли // Monatch. fur Chemie. – 1979. Bd.110, №2. – S. 335-342.
89. Копырин А.А., Пузиков Е. А., Пяртман А. К. Закономерности экстракции нитратов лантанидов и иттрия смесями экстрагентов на основе нитрата триалкилметиламмония и нейтральных фосфорорганических соединений // 1 Росс. конф. по радиохимии: Тез. докл. Дубна, 1994. – С. 169.
90. Пяртман А.К., Копырин А.А., Ковалев С.В., Кескинов В.А. Влияние разбавителей на процессы экстракции нитратов лантанидов (III) и иттрия (III) нитратами четвертичных аммониевых оснований и три-н-бутилфосфатом // Проблемы комплексного использования руд: Тез. докл. 2 Междунар. симп. – С-Петербург, 1996. – С. 244.
91. Михлин Е.Б., Розен А.М., Норина Т.М. и др. Синергетная экстракция редкоземельных элементов смесями нитрата триалкилбензиламмония и трибутилфосфата из нитратных растворов // Журн. неорг. хим. – 1979. – Т.24, №6. – С. 1658-1662.
92. Михайличенко А.И., Горячева Е.Г., Аксенова Н.М. Экстракция лантаноидов смесью соли четвертичного аммониевого основания и трибутилфосфата из нитратных растворов // Научн. Тр. ГИРЕДМЕТ: Исследования в области разделения и очистки редких металлов: М., 1979. – Т.91. – С. 5-9.

93. Chun-Hui Huang, Renato G. Bautista. The Synergistic Extraction of $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ by a Mixture of TBP and Aliquat 336 in AMSCO and Ammonium Nitrate Medium // *Separation Science and Technol.* – 1983. – V.18, 14-15. – P. 1667-1683.
94. Chen Dian, Li Sengchung, Zhang Roufei. Separation and Preparation of Gadolinium of High Purity (99,99%) by Synergic Extraction with Quaternary Ammonium Salt and TBP or Di(1-methyl-Heptyl)methylphosphonate mixed Extractants // *Proc. of Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'83. Denver, 1983.* – P. 419-420.
95. Вальков А.В., Хмелевская Н.Д. Экстракция редкоземельных элементов смесями изомеров трибутилфосфата с нитратом триалкилметиламмония // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.* 2018. Т. 61, вып. 7. С. 55–61.
96. Михайличенко А.И., Горячева Е.Г., Аксенова Н.М., Денисов А.Ф. Экстракция лантана и актиния смесью нитрата триалкилметиламмония и трибутилфосфата // *Радиохимия.* 1982. Т.24, вып.2. С. 207-210.
97. Z. Kolaric, R.G. Puzic, Z.B. Maksimovic. Solvent extraction of some metals by mixtures of tributylphosphate with alkyl ammonium nitrates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. V. 31, №8. P. 2485-2498.
98. Krishnamurthy N., Gupta C.K. *Extractive metallurgy of Rare Earths*, 2-nd ed. Boca Raton, London, New York, Washington, DC.: CRC Press. 2015. 869 p.
99. С. И. Степанов. А. М Чекмарёв. *Разделение редкоземельных элементов.* Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2016 - 136 с
100. Корпусов Г.В., Ескевич И.В., Жиров Е.П. Групповое разделение редкоземельных элементов методом противоточной экстракции // *Сб. статей: Экстракция. Теория, применение, аппаратура.* / Под ред. А.П. Зефинова и М.М. Сенявина. М., Госатомиздат. 1962, вып. 1. С. 125-142.
101. Sato T. Liquid-liquid extraction of rare earth elements from aqueous solutions by acidic organophosphorus compounds // *Hydrometallurgy.* 1989. V.22. P.121-130.
102. Данилов Н.А., Корпусов Г.В., Крылов Ю.С. и др. Закономерности распределения индивидуальных РЗЭ при экстракции диалкилкарбонатами

- кислотами и карбоновыми кислотами нормального ряда // Журнал неорганической химии. 1974. Т.19, вып. 1. С.194-199.
103. Косынкин В.Д., Ю.М. Трубаков Ю.М., Г.А. Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // Евразийское научное объединение. 2015. Т. 1, № 6. С. 49-60.
104. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкиламмония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ; тез. и докл. 1-й Всеросс. науч.-практ. конф. 26-27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ. 2011. С.44-50.
105. Ma E., Yan X. Solvent extraction of lanthanides by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester //Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'80, Liege, Belgium, 1980. V.1. P. 80-86.
106. Wang Y., Li Z., Zhao F. et al. The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit // Separation and Purification Technology. – 2015. – P. 303-308.
107. Li W. Solvent extraction of lanthanides and yttrium from nitrate medium with CYANEX 925 in heptane // J. of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. – 2007. № 4. P. 376-381.
108. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М. Технологические схемы экстракционного разделения редкоземельных элементов //Горный вестник Узбекистана. 2018. №4 (75). С. 69-76.
109. Галиева Ж.Н. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б. и др. Разработка универсальной технологии и оборудования для разделения редкоземельных концентратов в каскадах центробежных экстракторов, освоение производства // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 3. С. 54-60.
110. Галиева Ж. Н., Семенов А. А., Костанян А. Е., Алдушкин А.В. Опытная установка для исследований разделения РЗЭ методом экстракционной

- хроматографии на базе каскада центробежных экстракторов // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 12. С. 565-573.
111. Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Плетюхина Ю.В., Савельев Н.С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомолярными смесями ALIQUAT®336–ТБФ И CYANEX®572–ТБФ из нитратных сред // Неорганические материалы. 2018. Т.54. № 5. С. 538-542
112. Шулин С.С. Разделение концентратов редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями экстрагентов из нитратных сред / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. - 127 с.
113. Федянина Л.Б., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Фролов Ю.Г. Анализ солей четвертичных аммониевых оснований // Труды МХТИ. Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1974. Вып. 80. С.15-16.
114. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. М., Химия. 1982. – 624 с.
115. Рябухин В.А., Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Серия «Аналитическая химия элементов». М., Наука. 1966. -383 с.
116. Taube M. , Siekierski S. General remarks on synergic effects in the extraction of Uranium and Plutonium compounds // Nucleonica. 1961. V. 6. P. 489-501.
117. Ramakrishna V.V., Patil S.K. Synergic extraction of actinides // Structure and Bonding. Berlin, Springer-Verlag. 1984. P.35-90.
118. Сергиевский В.В. Влияние гидратации компонентов органической фазы на экстракционное равновесие. Неорганическая химия. Итоги науки и техники. - М., 1976. -Т.5. - С.5-82.
119. Rard J.A., Shiers L.E., Heiser D.J., Spedding F.H. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 3. The rare earth nitrates//J.Chem.Eng.Data. – 1977. – Vol.22, №3. – P.337-347.

120. Rard J.A., Miller D.G., Spedding F.H. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 4. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, and $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ // J.Chem. Eng. Data. – 1979. – Vol.24, №4. – P.348-353.
121. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин / Гл. ред. Л.К. Мартенс. М., АО «Советская энциклопедия». 1930. Том 5. / Под ред. Б.М. Беркенгейма. С.193-272.
122. Фролов Ю.Г. Элементы теории смешанных изоактивных растворов электролитов//Успехи химии. – 1981. – Т.50, вып.3. – С.429-459.
123. Вопросы физической химии растворов электролитов. – Под ред. Микулина Г.И. – Л., Химия, 1968. – 418с.
124. Фролов Ю.Г., Денисов Д.А. Расчет плотности смешанных растворов, подчиняющихся правилу Здановского // Труды РХТУ им. Д.И. Менделеева. Термодинамика и термохимия растворов. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1987. Вып. 148. С.64-67.
125. Степанов СИ., Славинский К.А. Программный комплекс EXTREQ-2 для математического моделирования многокомпонентных экстракционных равновесий // Химическая технология. - 2006. - No 10. - С.40-43.
126. Вопросы физической химии растворов электролитов. - под ред. Микулина Г.И. - Л., Химия, 1968. - 418с.
127. Синицын Н.М., Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. и др. Редкоземельные элементы / В сб.: Химия долгоживущих осколочных элементов. / Под ред. академика А.Н. Николаева. М., Атомиздат, 1970. – С. 111–179.
128. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. - М. : Metallurgia, 1982. - 376 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 - Обработка экспериментальных данных при экстракции La из водного раствора, содержащего 0.88М La(NO₃)₃, 4М NH₄NO₃, 0.01М HNO₃ 1М раствором ТОМАН в толуоле

№	C _{ТОМАН}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.880	0.880	0.880	0.880	0.880	0.880	0.8800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.26
2	0.05	0.842	0.851	0.838	0.836	0.840	0.842	0.8415	0.00521	0.00546	0.00649	0.65	1.55
3	0.10	0.828	0.830	0.828	0.827	0.826	0.830	0.8282	0.00160	0.00168	0.00203	0.20	0.66
4	0.15	0.832	0.830	0.834	0.820	0.816	0.816	0.8247	0.00826	0.00867	0.01051	1.05	2.36
5	0.20	0.820	0.815	0.818	0.816	0.822	0.824	0.8192	0.00349	0.00366	0.00447	0.45	1.15
6	0.25	0.812	0.810	0.808	0.808	0.814	0.814	0.8110	0.00276	0.00289	0.00357	0.36	0.97
7	0.30	0.784	0.792	0.784	0.778	0.798	0.794	0.7883	0.00753	0.00790	0.01002	1.00	2.26
8	0.35	0.768	0.770	0.768	0.766	0.764	0.758	0.7657	0.00427	0.00449	0.00586	0.59	1.43
9	0.40	0.762	0.762	0.764	0.760	0.762	0.764	0.7623	0.00151	0.00158	0.00207	0.21	0.67
10	0.45	0.746	0.748	0.750	0.744	0.748	0.746	0.7470	0.00210	0.00220	0.00295	0.29	0.85
11	0.50	0.744	0.746	0.746	0.740	0.742	0.747	0.7442	0.00271	0.00285	0.00383	0.38	1.02
12	0.55	0.734	0.736	0.738	0.728	0.732	0.730	0.7330	0.00374	0.00393	0.00536	0.54	1.33
13	0.60	0.730	0.728	0.730	0.732	0.728	0.730	0.7297	0.00151	0.00158	0.00217	0.22	0.69
14	0.65	0.722	0.718	0.724	0.720	0.720	0.722	0.7210	0.00210	0.00220	0.00305	0.31	0.87
15	0.70	0.714	0.714	0.714	0.716	0.714	0.712	0.7140	0.00126	0.00133	0.00186	0.19	0.63
16	0.75	0.706	0.704	0.706	0.700	0.707	0.704	0.7045	0.00251	0.00263	0.00374	0.37	1.00
17	0.80	0.692	0.692	0.692	0.690	0.690	0.694	0.6917	0.00151	0.00158	0.00228	0.23	0.71
18	0.85	0.672	0.672	0.670	0.674	0.674	0.672	0.6723	0.00151	0.00158	0.00235	0.24	0.73
19	0.90	0.664	0.664	0.662	0.664	0.664	0.662	0.6633	0.00103	0.00108	0.00163	0.16	0.58
20	0.95	0.644	0.644	0.646	0.644	0.642	0.642	0.6437	0.00151	0.00158	0.00245	0.25	0.75
21	1.00	0.624	0.625	0.621	0.618	0.625	0.625	0.6230	0.00290	0.00304	0.00488	0.49	1.23

Таблица 2 - Обработка экспериментальных данных при экстракции La из водного раствора, содержащего 0.88M La(NO₃)₃, 4,0M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТБФ в толуоле

№	C _{ТБФ}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.880	0.880	0.880	0.880	0.880	0.880	0.8800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.26
2	0.05	0.834	0.840	0.842	0.828	0.826	0.830	0.8333	0.00653	0.00685	0.00823	0.82	1.90
3	0.10	0.830	0.828	0.826	0.832	0.830	0.826	0.8287	0.00242	0.00254	0.00307	0.31	0.87
4	0.15	0.816	0.816	0.822	0.816	0.814	0.816	0.8167	0.00273	0.00287	0.00351	0.35	0.96
5	0.20	0.820	0.820	0.816	0.818	0.818	0.818	0.8183	0.00151	0.00158	0.00193	0.19	0.64
6	0.25	0.808	0.809	0.812	0.812	0.808	0.806	0.8092	0.00240	0.00252	0.00311	0.31	0.88
7	0.30	0.804	0.808	0.808	0.808	0.804	0.809	0.8068	0.00223	0.00234	0.00290	0.29	0.84
8	0.35	0.802	0.800	0.800	0.804	0.800	0.803	0.8015	0.00176	0.00185	0.00231	0.23	0.72
9	0.40	0.804	0.804	0.800	0.807	0.804	0.804	0.8038	0.00223	0.00234	0.00291	0.29	0.84
10	0.45	0.798	0.794	0.796	0.798	0.804	0.796	0.7977	0.00344	0.00362	0.00453	0.45	1.16
11	0.50	0.803	0.798	0.802	0.802	0.802	0.802	0.8015	0.00176	0.00185	0.00231	0.23	0.72
12	0.55	0.792	0.800	0.796	0.794	0.794	0.796	0.7953	0.00273	0.00287	0.00361	0.36	0.98
13	0.60	0.796	0.794	0.796	0.798	0.794	0.792	0.7950	0.00210	0.00220	0.00277	0.28	0.81
14	0.65	0.792	0.790	0.796	0.788	0.790	0.794	0.7917	0.00294	0.00309	0.00390	0.39	1.04
15	0.70	0.790	0.794	0.790	0.798	0.798	0.795	0.7942	0.00360	0.00378	0.00476	0.48	1.21
16	0.75	0.796	0.794	0.796	0.795	0.796	0.796	0.7955	0.00084	0.00088	0.00110	0.11	0.48
17	0.80	0.778	0.772	0.778	0.782	0.776	0.783	0.7782	0.00402	0.00422	0.00542	0.54	1.34
18	0.85	0.767	0.772	0.774	0.768	0.772	0.770	0.7705	0.00266	0.00280	0.00363	0.36	0.98
19	0.90	0.770	0.768	0.768	0.766	0.772	0.767	0.7685	0.00217	0.00228	0.00296	0.30	0.85
20	0.95	0.762	0.760	0.760	0.764	0.762	0.762	0.7617	0.00151	0.00158	0.00207	0.21	0.67
21	1.00	0.708	0.714	0.710	0.712	0.714	0.714	0.7120	0.00253	0.00265	0.00373	0.37	1.00

Таблица 3 - Обработка экспериментальных данных при экстракции La из водного раствора, содержащего 0.88М La(NO₃)₃, 4М NH₄NO₃, 0.01М HNO₃ 1М изомолярными смесями ТОМАН – ТБФ в толуоле

№	C _{1 водн} , М	C _{2 водн} , М	C _{3 водн} , М	C _{4 водн} , М	C _{5 водн} , М	C _{6 водн} , М	C _{7 водн} , М	C _{8 водн} , М	C _{9 водн} , М	C _{средн} , М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.716	0.718	0.712	0.712	0.711	0.708	0.710	0.712	0.709	0.7120	0.00320	0.00246	0.00346	0.35	0.95
2	0.706	0.702	0.700	0.690	0.688	0.694	0.698	0.700	0.702	0.6978	0.00595	0.00458	0.00656	0.66	1.57
3	0.710	0.708	0.704	0.698	0.694	0.698	0.694	0.703	0.700	0.7010	0.00570	0.00438	0.00625	0.63	1.51
4	0.685	0.690	0.684	0.682	0.678	0.680	0.680	0.688	0.687	0.6838	0.00409	0.00314	0.00459	0.46	1.17
5	0.664	0.660	0.667	0.658	0.653	0.655	0.664	0.670	0.662	0.6614	0.00553	0.00425	0.00642	0.64	1.54
6	0.640	0.646	0.644	0.642	0.636	0.641	0.650	0.648	0.652	0.6443	0.00515	0.00396	0.00614	0.61	1.48
7	0.630	0.636	0.637	0.632	0.628	0.634	0.640	0.639	0.642	0.6353	0.00472	0.00363	0.00571	0.57	1.40
8	0.636	0.640	0.638	0.642	0.638	0.636	0.635	0.630	0.632	0.6363	0.00374	0.00288	0.00452	0.45	1.16
9	0.628	0.634	0.630	0.634	0.635	0.636	0.616	0.614	0.632	0.6288	0.00821	0.00631	0.01004	1.00	2.26
10	0.638	0.636	0.638	0.634	0.636	0.632	0.630	0.626	0.622	0.6324	0.00555	0.00426	0.00674	0.67	1.60
11	0.625	0.621	0.629	0.624	0.624	0.627	0.618	0.626	0.628	0.6247	0.00346	0.00266	0.00426	0.43	1.11
12	0.615	0.612	0.614	0.618	0.616	0.620	0.612	0.616	0.618	0.6157	0.00274	0.00211	0.00342	0.34	0.94
13	0.618	0.614	0.616	0.608	0.612	0.614	0.612	0.610	0.610	0.6127	0.00316	0.00243	0.00397	0.40	1.05
14	0.632	0.628	0.632	0.629	0.630	0.630	0.628	0.618	0.610	0.6263	0.00742	0.00570	0.00910	0.91	2.08
15	0.635	0.636	0.632	0.638	0.638	0.634	0.630	0.624	0.620	0.6319	0.00625	0.00481	0.00761	0.76	1.78
16	0.628	0.629	0.625	0.630	0.625	0.631	0.616	0.620	0.621	0.6250	0.00510	0.00392	0.00627	0.63	1.51
17	0.632	0.630	0.628	0.630	0.632	0.626	0.628	0.630	0.631	0.6297	0.00200	0.00154	0.00244	0.24	0.74
18	0.618	0.615	0.613	0.612	0.610	0.610	0.625	0.626	0.608	0.6152	0.00653	0.00502	0.00816	0.82	1.89
19	0.610	0.611	0.617	0.608	0.610	0.609	0.604	0.606	0.604	0.6088	0.00402	0.00309	0.00508	0.51	1.27
20	0.632	0.634	0.633	0.626	0.629	0.631	0.631	0.634	0.634	0.6316	0.00270	0.00207	0.00328	0.33	0.91
21	0.624	0.625	0.620	0.618	0.624	0.630	0.618	0.622	0.626	0.6230	0.00394	0.00303	0.00486	0.49	1.23

Таблица 4 - Расчет ошибок определения D_{La} и S_{La} их ошибка при экстракции из нитратного раствора, содержащего $0.88M La(NO_3)_3$, $4M NH_4NO_3$, $0.01M HNO_3$ изомольными смесями $1M$ ТОМАН-ТБФ в толуоле

$C_{ТОМАН}$	$C_{ТБФ}$	$D_{La}^{ТОМАН}$	$\Delta D_{La}^{ТОМАН}$, (%)	$D_{La}^{ТБФ}$	$\Delta D_{La}^{ТБФ}$, (%)	$D_{La}^{Смесь}$	$\Delta D_{La}^{Смесь}$, (%)	$S_{La(III)}$	$\Delta S_{La(III)}$ (%)
0.00	1.00	0.000	0.256	0.232	1.001	0.232	0.947	1.000	2.204
0.05	0.95	0.090	1.554	0.206	0.671	0.255	1.567	0.873	3.792
0.10	0.90	0.105	0.662	0.187	0.848	0.264	1.506	0.910	3.016
0.15	0.85	0.112	2.359	0.161	1.059	0.286	1.174	1.058	4.592
0.20	0.80	0.131	1.149	0.149	1.340	0.329	1.540	1.200	4.030
0.25	0.75	0.155	0.969	0.132	0.476	0.354	1.484	1.247	2.930
0.30	0.70	0.174	2.260	0.121	1.207	0.382	1.397	1.317	4.864
0.35	0.65	0.192	1.427	0.110	1.036	0.400	1.160	1.334	3.623
0.40	0.60	0.213	0.670	0.106	0.810	0.393	2.264	1.238	3.743
0.45	0.55	0.233	0.845	0.102	0.977	0.389	1.604	1.166	3.426
0.50	0.50	0.240	1.021	0.086	0.717	0.408	1.108	1.251	2.846
0.55	0.45	0.260	1.327	0.078	1.162	0.437	0.940	1.307	3.429
0.60	0.40	0.271	0.689	0.074	0.838	0.420	1.049	1.223	2.576
0.65	0.35	0.285	0.866	0.073	0.717	0.404	2.076	1.138	3.659
0.70	0.30	0.292	0.628	0.070	0.835	0.391	1.777	1.092	3.240
0.75	0.25	0.313	1.004	0.068	0.879	0.408	1.510	1.077	3.392
0.80	0.20	0.322	0.713	0.066	0.642	0.394	0.744	1.025	2.098
0.85	0.15	0.349	0.726	0.064	0.958	0.429	1.888	1.047	3.572
0.90	0.10	0.370	0.583	0.055	0.869	0.445	1.272	1.057	2.724
0.95	0.05	0.397	0.747	0.038	1.901	0.392	0.912	0.909	3.560
1.00	0.00	0.425	1.232	0.000	0.256	0.425	1.227	1.000	2.715
$\Delta_{\text{сред-точек}} (\%)$		1.033		0.914		1.388		3.335	

Таблица 5 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Се(III) из водного раствора, содержащего 1.04М Се(NO₃)₃, 4М NH₄NO₃, 0.01М HNO₃ 1М раствором ТОМАН в толуоле

№	C _{ТОМАН}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	1.040	1.040	1.040	1.0400	0.00000	0.00000	0.00000	0.000	0.153
2	0.05	1.022	1.023	1.023	1.0227	0.00058	0.00143	0.00140	0.140	0.433
3	0.10	1.012	1.012	1.011	1.0117	0.00058	0.00143	0.00142	0.142	0.436
4	0.15	1.001	1.000	0.999	1.0000	0.00100	0.00248	0.00248	0.248	0.650
5	0.20	0.990	0.991	0.990	0.9903	0.00058	0.00143	0.00145	0.145	0.443
6	0.25	0.973	0.972	0.971	0.9720	0.00100	0.00248	0.00256	0.256	0.664
7	0.30	0.958	0.958	0.957	0.9577	0.00058	0.00143	0.00150	0.150	0.452
8	0.35	0.939	0.940	0.940	0.9397	0.00058	0.00143	0.00153	0.153	0.458
9	0.40	0.926	0.926	0.927	0.9263	0.00058	0.00143	0.00155	0.155	0.463
10	0.45	0.909	0.910	0.908	0.9090	0.00100	0.00248	0.00273	0.273	0.700
11	0.50	0.894	0.894	0.895	0.8943	0.00058	0.00143	0.00160	0.160	0.474
12	0.55	0.862	0.862	0.863	0.8623	0.00058	0.00143	0.00166	0.166	0.486
13	0.60	0.851	0.852	0.852	0.8517	0.00058	0.00143	0.00168	0.168	0.490
14	0.65	0.839	0.840	0.839	0.8393	0.00058	0.00143	0.00171	0.171	0.495
15	0.70	0.819	0.819	0.819	0.8190	0.00000	0.00000	0.00000	0.000	0.153
16	0.75	0.807	0.807	0.806	0.8067	0.00058	0.00143	0.00178	0.178	0.509
17	0.80	0.796	0.795	0.795	0.7953	0.00058	0.00143	0.00180	0.180	0.514
18	0.85	0.780	0.781	0.781	0.7807	0.00058	0.00143	0.00184	0.184	0.520
19	0.90	0.770	0.772	0.771	0.7710	0.00100	0.00248	0.00322	0.322	0.797
20	0.95	0.767	0.768	0.765	0.7667	0.00153	0.00379	0.00495	0.495	1.143
21	1.00	0.765	0.765	0.766	0.7653	0.00058	0.00143	0.00187	0.187	0.528

Таблица 6 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Ce(III) из водного раствора, содержащего 1.04M Ce(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТБФ в толуоле

№	C _{ТБФ}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	1.040	1.040	1.040	1.040	0.00000	0.00000	0.00000	0.000	0.153
2	0.05	1.036	1.035	1.034	1.035	0.00100	0.00248	0.00240	0.240	0.633
3	0.10	1.028	1.031	1.028	1.029	0.00173	0.00430	0.00418	0.418	0.989
4	0.15	1.023	1.020	1.021	1.021	0.00153	0.00379	0.00372	0.372	0.896
5	0.20	1.018	1.019	1.017	1.018	0.00100	0.00248	0.00244	0.244	0.641
6	0.25	1.026	1.026	1.029	1.027	0.00173	0.00430	0.00419	0.419	0.991
7	0.30	1.009	1.011	1.012	1.011	0.00153	0.00379	0.00375	0.375	0.904
8	0.35	1.005	1.003	1.000	1.003	0.00252	0.00625	0.00624	0.624	1.400
9	0.40	0.992	0.990	0.988	0.990	0.00200	0.00497	0.00502	0.502	1.157
10	0.45	0.978	0.976	0.976	0.977	0.00115	0.00287	0.00294	0.294	0.740
11	0.50	0.960	0.960	0.962	0.961	0.00115	0.00287	0.00299	0.299	0.750
12	0.55	0.950	0.946	0.946	0.947	0.00231	0.00574	0.00606	0.606	1.364
13	0.60	0.935	0.938	0.939	0.937	0.00208	0.00517	0.00552	0.552	1.256
14	0.65	0.922	0.921	0.920	0.921	0.00100	0.00248	0.00270	0.270	0.692
15	0.70	0.912	0.914	0.914	0.913	0.00115	0.00287	0.00314	0.314	0.781
16	0.75	0.904	0.905	0.906	0.905	0.00100	0.00248	0.00274	0.274	0.702
17	0.80	0.900	0.898	0.898	0.899	0.00115	0.00287	0.00319	0.319	0.791
18	0.85	0.884	0.882	0.883	0.883	0.00100	0.00248	0.00281	0.281	0.716
19	0.90	0.870	0.868	0.868	0.869	0.00115	0.00287	0.00330	0.330	0.813
20	0.95	0.856	0.858	0.854	0.856	0.00200	0.00497	0.00580	0.580	1.314
21	1.00	0.849	0.848	0.846	0.848	0.00153	0.00379	0.00448	0.448	1.048

Таблица 7 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Ce(III) из водного раствора, содержащего 1.04М Ce(NO₃)₃, 4М NH₄NO₃, 0.01М HNO₃ 1М изомолярными смесями ТОМАН – ТБФ в толуоле

№	C _{ТОМАН}	C _{ТБФ}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	1.00	0.849	0.848	0.846	0.8477	0.00153	0.00379	0.00448	0.448	1.048
2	0.05	0.95	0.866	0.866	0.866	0.8660	0.00000	0.00000	0.00000	0.000	0.153
3	0.10	0.90	0.860	0.859	0.860	0.8597	0.00058	0.00143	0.00167	0.167	0.487
4	0.15	0.85	0.850	0.851	0.850	0.8503	0.00058	0.00143	0.00169	0.169	0.490
5	0.20	0.80	0.826	0.832	0.832	0.8300	0.00346	0.00861	0.01037	1.037	2.227
6	0.25	0.75	0.818	0.811	0.816	0.8150	0.00361	0.00896	0.01099	1.099	2.351
7	0.30	0.70	0.790	0.790	0.792	0.7907	0.00115	0.00287	0.00363	0.363	0.879
8	0.35	0.65	0.779	0.774	0.776	0.7763	0.00252	0.00625	0.00805	0.805	1.763
9	0.40	0.60	0.746	0.747	0.747	0.7467	0.00058	0.00143	0.00192	0.192	0.537
10	0.45	0.55	0.748	0.749	0.749	0.7487	0.00058	0.00143	0.00192	0.192	0.536
11	0.50	0.50	0.727	0.727	0.728	0.7273	0.00058	0.00143	0.00197	0.197	0.547
12	0.55	0.45	0.770	0.770	0.772	0.7707	0.00115	0.00287	0.00372	0.372	0.897
13	0.60	0.40	0.752	0.749	0.753	0.7513	0.00208	0.00517	0.00688	0.688	1.529
14	0.65	0.35	0.772	0.771	0.772	0.7717	0.00058	0.00143	0.00186	0.186	0.525
15	0.70	0.30	0.792	0.792	0.790	0.7913	0.00115	0.00287	0.00362	0.362	0.878
16	0.75	0.25	0.782	0.783	0.783	0.7827	0.00058	0.00143	0.00183	0.183	0.519
17	0.80	0.20	0.766	0.766	0.764	0.7653	0.00115	0.00287	0.00375	0.375	0.903
18	0.85	0.15	0.797	0.798	0.797	0.7973	0.00058	0.00143	0.00180	0.180	0.513
19	0.90	0.10	0.772	0.770	0.770	0.7707	0.00115	0.00287	0.00372	0.372	0.897
20	0.95	0.05	0.746	0.747	0.747	0.7467	0.00058	0.00143	0.00192	0.192	0.537
21	1.00	0.00	0.765	0.765	0.766	0.7653	0.00058	0.00143	0.00187	0.187	0.528

Таблица 8 - Расчет ошибок определения $D_{\text{Ce(III)}}$ и $S_{\text{Ce(III)}}$ при экстракции из нитратного раствора, содержащего 1.04М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 4М NH_4NO_3 , 0.01М HNO_3 изомольными смесями 1М ТОМАН-ТБФ в толуоле

$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$D_{\text{Ce}}^{\text{ТОМАН}}$	$\Delta D_{\text{Ce}}^{\text{ТОМАН}}$, (%)	$D_{\text{Ce}}^{\text{ТБФ}}$	$\Delta D_{\text{Ce}}^{\text{ТБФ}}$, (%)	$D_{\text{Ce}}^{\text{Смесь}}$	$\Delta D_{\text{Ce}}^{\text{Смесь}}$, (%)	$S_{\text{Ce(III)}}$	$\Delta S_{\text{Ce(III)}}$ (%)
0.00	1.00	0.000	0.153	0.227	1.048	0.227	1.048	1.000	2.249
0.05	0.95	0.017	0.433	0.215	1.314	0.201	0.153	0.866	1.900
0.10	0.90	0.028	0.436	0.197	0.813	0.210	0.487	0.933	1.736
0.15	0.85	0.040	0.650	0.178	0.716	0.223	0.490	1.023	1.856
0.20	0.80	0.050	0.443	0.157	0.791	0.253	2.227	1.222	3.460
0.25	0.75	0.070	0.664	0.149	0.702	0.276	2.351	1.260	3.717
0.30	0.70	0.086	0.452	0.139	0.781	0.315	0.879	1.400	2.112
0.35	0.65	0.107	0.458	0.129	0.692	0.340	1.763	1.441	2.914
0.40	0.60	0.123	0.463	0.110	1.256	0.393	0.537	1.687	2.256
0.45	0.55	0.144	0.700	0.098	1.364	0.389	0.536	1.607	2.600
0.50	0.50	0.163	0.474	0.083	0.750	0.430	0.547	1.748	1.771
0.55	0.45	0.206	0.486	0.065	0.740	0.349	0.897	1.288	2.123
0.60	0.40	0.221	0.490	0.051	1.157	0.384	1.529	1.412	3.176
0.65	0.35	0.239	0.495	0.037	1.400	0.348	0.525	1.261	2.419
0.70	0.30	0.270	0.153	0.029	0.904	0.315	0.878	1.054	1.935
0.75	0.25	0.289	0.509	0.027	0.991	0.329	0.519	1.041	2.019
0.80	0.20	0.308	0.514	0.022	0.641	0.359	0.903	1.088	2.057
0.85	0.15	0.332	0.520	0.018	0.896	0.304	0.513	0.869	1.929
0.90	0.10	0.349	0.797	0.011	0.989	0.349	0.897	0.967	2.684
0.95	0.05	0.357	1.143	0.005	0.633	0.393	0.537	1.086	2.313
1.00	0.00	0.359	0.528	0.000	0.153	0.359	0.528	1.000	1.208
$\Delta_{\text{сред-точек}} (\%)$		0.522		0.892		0.893		2.306	

Таблица 9 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Pr из водного раствора, содержащего 0.487M Pr(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТОМАН в толуоле

№	C _{ТОМАН}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.487	0.487	0.487	0.487	0.487	0.487	0.4870	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.16
2	0.05	0.436	0.435	0.438	0.440	0.438	0.442	0.4382	0.00256	0.00269	0.00614	0.61	1.39
3	0.10	0.424	0.424	0.426	0.420	0.426	0.423	0.4238	0.00223	0.00234	0.00552	0.55	1.27
4	0.15	0.410	0.412	0.410	0.411	0.408	0.402	0.4088	0.00360	0.00378	0.00924	0.92	2.01
5	0.20	0.403	0.402	0.402	0.404	0.404	0.406	0.4035	0.00152	0.00159	0.00394	0.39	0.95
6	0.25	0.396	0.392	0.396	0.394	0.396	0.390	0.3940	0.00253	0.00265	0.00674	0.67	1.51
7	0.30	0.392	0.394	0.388	0.390	0.388	0.386	0.3897	0.00294	0.00309	0.00793	0.79	1.75
8	0.35	0.375	0.374	0.378	0.374	0.376	0.372	0.3748	0.00204	0.00214	0.00571	0.57	1.31
9	0.40	0.365	0.364	0.365	0.368	0.368	0.360	0.3650	0.00297	0.00311	0.00853	0.85	1.87
10	0.45	0.360	0.364	0.360	0.356	0.356	0.358	0.3590	0.00303	0.00318	0.00887	0.89	1.94
11	0.50	0.349	0.346	0.348	0.350	0.350	0.346	0.3482	0.00183	0.00193	0.00553	0.55	1.27
12	0.55	0.336	0.339	0.336	0.338	0.340	0.337	0.3377	0.00163	0.00171	0.00508	0.51	1.18
13	0.60	0.328	0.324	0.324	0.328	0.326	0.326	0.3260	0.00179	0.00188	0.00576	0.58	1.32
14	0.65	0.318	0.320	0.320	0.316	0.314	0.316	0.3173	0.00242	0.00254	0.00801	0.80	1.77
15	0.70	0.308	0.309	0.314	0.310	0.312	0.314	0.3112	0.00256	0.00269	0.00864	0.86	1.89
16	0.75	0.304	0.304	0.308	0.302	0.306	0.302	0.3043	0.00234	0.00245	0.00806	0.81	1.78
17	0.80	0.296	0.300	0.300	0.298	0.296	0.292	0.2970	0.00303	0.00318	0.01072	1.07	2.31
18	0.85	0.292	0.291	0.292	0.293	0.291	0.288	0.2912	0.00172	0.00181	0.00621	0.62	1.40
19	0.90	0.282	0.286	0.288	0.284	0.284	0.286	0.2850	0.00210	0.00220	0.00772	0.77	1.71
20	0.95	0.280	0.283	0.286	0.282	0.280	0.278	0.2815	0.00281	0.00295	0.01048	1.05	2.26
21	1.00	0.286	0.284	0.286	0.283	0.280	0.280	0.2832	0.00271	0.00285	0.01006	1.01	2.18

Таблица 10 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Pr из водного раствора, содержащего 0.487M Pr(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТБФ в толуоле

№	C _{ТБФ}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.487	0.487	0.487	0.487	0.487	0.487	0.4870	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.16
2	0.05	0.452	0.458	0.454	0.460	0.462	0.462	0.4580	0.00420	0.00440	0.00961	0.96	2.09
3	0.10	0.454	0.448	0.452	0.450	0.454	0.450	0.4513	0.00242	0.00254	0.00563	0.56	1.29
4	0.15	0.452	0.450	0.448	0.450	0.448	0.444	0.4487	0.00273	0.00287	0.00639	0.64	1.44
5	0.20	0.450	0.448	0.449	0.446	0.442	0.444	0.4465	0.00308	0.00323	0.00724	0.72	1.61
6	0.25	0.446	0.450	0.448	0.442	0.442	0.440	0.4447	0.00393	0.00413	0.00928	0.93	2.02
7	0.30	0.438	0.444	0.442	0.446	0.440	0.442	0.4420	0.00283	0.00297	0.00672	0.67	1.51
8	0.35	0.444	0.440	0.443	0.436	0.434	0.434	0.4385	0.00446	0.00468	0.01068	1.07	2.30
9	0.40	0.440	0.440	0.442	0.429	0.438	0.438	0.4378	0.00458	0.00481	0.01098	1.10	2.36
10	0.45	0.436	0.434	0.438	0.436	0.436	0.432	0.4353	0.00207	0.00217	0.00498	0.50	1.16
11	0.50	0.434	0.432	0.438	0.434	0.426	0.432	0.4327	0.00393	0.00413	0.00954	0.95	2.07
12	0.55	0.432	0.436	0.432	0.428	0.426	0.426	0.4300	0.00400	0.00420	0.00976	0.98	2.12
13	0.60	0.432	0.430	0.432	0.424	0.426	0.426	0.4283	0.00344	0.00362	0.00844	0.84	1.85
14	0.65	0.430	0.430	0.427	0.426	0.425	0.426	0.4273	0.00216	0.00227	0.00531	0.53	1.22
15	0.70	0.420	0.418	0.426	0.428	0.424	0.426	0.4237	0.00388	0.00407	0.00961	0.96	2.09
16	0.75	0.420	0.419	0.418	0.416	0.418	0.414	0.4175	0.00217	0.00228	0.00545	0.54	1.25
17	0.80	0.411	0.412	0.416	0.412	0.410	0.413	0.4123	0.00207	0.00217	0.00526	0.53	1.21
18	0.85	0.410	0.412	0.412	0.406	0.402	0.406	0.4080	0.00400	0.00420	0.01029	1.03	2.22
19	0.90	0.400	0.400	0.402	0.404	0.406	0.404	0.4027	0.00242	0.00254	0.00631	0.63	1.43
20	0.95	0.402	0.398	0.398	0.394	0.392	0.396	0.3967	0.00350	0.00368	0.00927	0.93	2.02
21	1.00	0.389	0.390	0.390	0.392	0.388	0.391	0.3900	0.00141	0.00148	0.00381	0.38	0.92

Таблица 11 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Pr из водного раствора, содержащего 0.487M Pr(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M изомолярными смесями ТОМАН – ТБФ в толуоле

№	C _{1 водн} , М	C _{2 водн} , М	C _{3 водн} , М	C _{4 водн} , М	C _{5 водн} , М	C _{6 водн} , М	C _{7 водн} , М	C _{8 водн} , М	C _{9 водн} , М	C _{средн} , М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.390	0.396	0.397	0.388	0.386	0.390	0.390	0.388	0.388	0.3903	0.00374	0.00288	0.00737	0.74	1.64
2	0.374	0.376	0.375	0.380	0.380	0.378	0.372	0.374	0.374	0.3759	0.00285	0.00219	0.00582	0.58	1.33
3	0.372	0.368	0.368	0.366	0.366	0.366	0.364	0.366	0.364	0.3667	0.00245	0.00188	0.00514	0.51	1.19
4	0.352	0.350	0.352	0.352	0.352	0.352	0.350	0.348	0.350	0.3509	0.00145	0.00112	0.00318	0.32	0.80
5	0.332	0.336	0.330	0.326	0.328	0.328	0.332	0.332	0.332	0.3307	0.00300	0.00231	0.00697	0.70	1.56
6	0.325	0.326	0.322	0.322	0.318	0.320	0.324	0.324	0.318	0.3221	0.00293	0.00226	0.00700	0.70	1.56
7	0.318	0.317	0.316	0.318	0.314	0.314	0.316	0.312	0.312	0.3152	0.00233	0.00179	0.00569	0.57	1.30
8	0.314	0.314	0.312	0.310	0.312	0.312	0.314	0.318	0.318	0.3138	0.00273	0.00210	0.00668	0.67	1.50
9	0.302	0.302	0.300	0.298	0.298	0.296	0.298	0.298	0.300	0.2991	0.00203	0.00156	0.00521	0.52	1.21
10	0.302	0.302	0.301	0.300	0.297	0.300	0.298	0.302	0.300	0.3002	0.00179	0.00137	0.00458	0.46	1.08
11	0.298	0.302	0.300	0.292	0.298	0.296	0.298	0.296	0.294	0.2971	0.00302	0.00232	0.00781	0.78	1.73
12	0.294	0.290	0.288	0.284	0.286	0.286	0.286	0.288	0.282	0.2871	0.00348	0.00268	0.00932	0.93	2.03
13	0.296	0.290	0.294	0.298	0.300	0.298	0.296	0.298	0.294	0.2960	0.00300	0.00231	0.00779	0.78	1.72
14	0.278	0.276	0.276	0.274	0.278	0.278	0.276	0.276	0.276	0.2764	0.00133	0.00102	0.00371	0.37	0.90
15	0.281	0.282	0.280	0.284	0.278	0.280	0.282	0.282	0.280	0.2810	0.00173	0.00133	0.00474	0.47	1.11
16	0.279	0.280	0.276	0.278	0.282	0.280	0.281	0.278	0.278	0.2791	0.00183	0.00141	0.00505	0.50	1.17
17	0.284	0.284	0.282	0.286	0.287	0.286	0.284	0.284	0.286	0.2848	0.00156	0.00120	0.00422	0.42	1.01
18	0.282	0.288	0.290	0.280	0.285	0.280	0.286	0.284	0.286	0.2846	0.00343	0.00264	0.00927	0.93	2.02
19	0.284	0.284	0.286	0.288	0.286	0.286	0.284	0.286	0.282	0.2851	0.00176	0.00136	0.00476	0.48	1.11
20	0.294	0.294	0.294	0.290	0.294	0.291	0.291	0.292	0.292	0.2924	0.00159	0.00122	0.00418	0.42	1.00
21	0.286	0.284	0.286	0.286	0.280	0.280	0.283	0.282	0.282	0.2832	0.00244	0.00187	0.00662	0.66	1.49

Таблица 12 - Расчет ошибок определения D_{Pr} , и S_{Pr} при экстракции из нитратного раствора, содержащего $0.487M Pr(NO_3)_3$, $4M NH_4NO_3$, $0.01M HNO_3$ изомольными смесями $1M$ ТОМАН-ТБФ в толуоле

$C_{ТОМАН}$	$C_{ТБФ}$	$D_{Pr}^{ТОМАН}$	$\Delta D_{Pr}^{ТОМАН}$, (%)	$D_{Pr}^{ТБФ}$	$\Delta D_{Pr}^{ТБФ}$, (%)	$D_{Pr}^{Смесь}$	$\Delta D_{Pr}^{Смесь}$, (%)	$S_{Pr(III)}$	$\Delta S_{Pr(III)}$ (%)
0.00	1.00	0.000	0.163	0.249	0.924	0.249	1.088	0.996	2.725
0.05	0.95	0.111	1.391	0.228	2.017	0.339	3.407	0.871	4.735
0.10	0.90	0.149	1.267	0.209	1.426	0.358	2.693	0.915	3.883
0.15	0.85	0.191	2.012	0.194	2.221	0.385	4.233	1.008	5.033
0.20	0.80	0.207	0.952	0.181	1.215	0.388	2.167	1.218	3.725
0.25	0.75	0.236	1.511	0.166	1.253	0.403	2.764	1.272	4.328
0.30	0.70	0.250	1.749	0.149	2.086	0.399	3.835	1.365	5.137
0.35	0.65	0.299	1.306	0.140	1.224	0.439	2.531	1.258	4.031
0.40	0.60	0.334	1.869	0.137	1.851	0.471	3.720	1.333	4.926
0.45	0.55	0.357	1.937	0.133	2.116	0.489	4.052	1.272	5.131
0.50	0.50	0.399	1.269	0.126	2.071	0.524	3.341	1.219	5.066
0.55	0.45	0.442	1.178	0.119	1.159	0.561	2.338	1.241	4.364
0.60	0.40	0.494	1.315	0.112	2.358	0.606	3.673	1.065	5.395
0.65	0.35	0.535	1.765	0.111	2.299	0.645	4.064	1.180	4.969
0.70	0.30	0.565	1.892	0.102	1.506	0.667	3.398	1.099	4.509
0.75	0.25	0.600	1.776	0.095	2.020	0.695	3.795	1.071	4.968
0.80	0.20	0.640	2.307	0.091	1.612	0.730	3.919	0.972	4.926
0.85	0.15	0.673	1.405	0.085	1.442	0.758	2.846	0.939	4.864
0.90	0.10	0.709	1.708	0.079	1.290	0.788	2.998	0.899	4.112
0.95	0.05	0.730	2.259	0.063	2.086	0.793	4.345	0.839	5.344
1.00	0.00	0.720	2.175	0.000	0.163	0.720	2.338	1.000	3.825
$\Delta_{\text{сред-точек}} (\%)$		1.581		1.635		1.355		4.571	

Таблица 13 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Nd из водного раствора, содержащего 0.429M Nd(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТОМАН в толуоле

№	C _{ТОМАН}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.429	0.429	0.429	0.429	0.429	0.429	0.4290	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.36
2	0.05	0.421	0.422	0.422	0.418	0.419	0.424	0.4210	0.00219	0.00230	0.00546	0.55	1.45
3	0.10	0.418	0.416	0.418	0.418	0.420	0.416	0.4177	0.00151	0.00158	0.00378	0.38	1.11
4	0.15	0.412	0.410	0.410	0.414	0.415	0.414	0.4125	0.00217	0.00228	0.00552	0.55	1.46
5	0.20	0.408	0.404	0.402	0.402	0.402	0.404	0.4037	0.00234	0.00245	0.00608	0.61	1.57
6	0.25	0.398	0.394	0.394	0.396	0.396	0.395	0.3955	0.00152	0.00159	0.00402	0.40	1.16
7	0.30	0.382	0.383	0.386	0.386	0.384	0.384	0.3842	0.00160	0.00168	0.00438	0.44	1.23
8	0.35	0.380	0.376	0.374	0.378	0.382	0.380	0.3783	0.00294	0.00309	0.00817	0.82	1.99
9	0.40	0.366	0.368	0.366	0.368	0.369	0.366	0.3672	0.00133	0.00139	0.00380	0.38	1.12
10	0.45	0.360	0.360	0.361	0.360	0.362	0.358	0.3602	0.00133	0.00139	0.00387	0.39	1.13
11	0.50	0.348	0.346	0.348	0.348	0.350	0.352	0.3487	0.00207	0.00217	0.00622	0.62	1.60
12	0.55	0.346	0.346	0.342	0.340	0.342	0.340	0.3427	0.00273	0.00287	0.00837	0.84	2.03
13	0.60	0.332	0.334	0.340	0.335	0.335	0.331	0.3345	0.00315	0.00330	0.00987	0.99	2.33
14	0.65	0.326	0.328	0.328	0.327	0.326	0.330	0.3275	0.00152	0.00159	0.00486	0.49	1.33
15	0.70	0.324	0.328	0.325	0.326	0.320	0.322	0.3242	0.00286	0.00300	0.00925	0.93	2.21
16	0.75	0.316	0.318	0.318	0.316	0.314	0.315	0.3162	0.00160	0.00168	0.00532	0.53	1.42
17	0.80	0.310	0.310	0.310	0.312	0.311	0.309	0.3103	0.00103	0.00108	0.00349	0.35	1.05
18	0.85	0.302	0.302	0.304	0.303	0.295	0.302	0.3013	0.00320	0.00336	0.01116	1.12	2.59
19	0.90	0.274	0.276	0.276	0.272	0.276	0.276	0.2750	0.00167	0.00176	0.00639	0.64	1.63
20	0.95	0.250	0.251	0.248	0.248	0.250	0.250	0.2495	0.00122	0.00129	0.00515	0.52	1.39
21	1.00	0.230	0.228	0.227	0.230	0.232	0.230	0.2295	0.00176	0.00185	0.00805	0.81	1.97

Таблица 14 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Nd из водного раствора, содержащего 0.429M Nd(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M раствором ТБФ в толуоле

№	C _{ТБФ}	C _{1 водн,} М	C _{2 водн,} М	C _{3 водн,} М	C _{4 водн,} М	C _{5 водн,} М	C _{6 водн,} М	C _{средн,} М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.00	0.429	0.429	0.429	0.429	0.429	0.429	0.4290	0	0	0	0.00	0.36
2	0.05	0.417	0.416	0.416	0.414	0.418	0.418	0.4165	0.00152	0.00159	0.00382	0.38	1.12
3	0.10	0.411	0.411	0.410	0.412	0.408	0.412	0.4107	0.00151	0.00158	0.00385	0.38	1.12
4	0.15	0.406	0.408	0.407	0.406	0.404	0.408	0.4065	0.00152	0.00159	0.00392	0.39	1.14
5	0.20	0.406	0.407	0.407	0.407	0.406	0.406	0.4065	0.00055	0.00057	0.00141	0.14	0.64
6	0.25	0.408	0.406	0.408	0.406	0.406	0.406	0.4067	0.00103	0.00108	0.00267	0.27	0.89
7	0.30	0.404	0.408	0.406	0.404	0.404	0.404	0.4050	0.00167	0.00176	0.00434	0.43	1.22
8	0.35	0.402	0.404	0.404	0.405	0.405	0.404	0.4040	0.00110	0.00115	0.00285	0.28	0.92
9	0.40	0.402	0.398	0.404	0.403	0.403	0.402	0.4020	0.00210	0.00220	0.00548	0.55	1.45
10	0.45	0.402	0.403	0.404	0.403	0.403	0.403	0.4030	0.00063	0.00066	0.00165	0.16	0.68
11	0.50	0.401	0.400	0.402	0.401	0.402	0.400	0.4010	0.00089	0.00094	0.00234	0.23	0.82
12	0.55	0.396	0.400	0.399	0.402	0.403	0.402	0.4003	0.00258	0.00271	0.00677	0.68	1.71
13	0.60	0.396	0.397	0.397	0.395	0.398	0.397	0.3967	0.00103	0.00108	0.00273	0.27	0.90
14	0.65	0.394	0.396	0.394	0.392	0.394	0.394	0.3940	0.00126	0.00133	0.00337	0.34	1.03
15	0.70	0.390	0.388	0.392	0.393	0.392	0.392	0.3912	0.00183	0.00193	0.00492	0.49	1.34
16	0.75	0.384	0.385	0.386	0.386	0.386	0.385	0.3853	0.00082	0.00086	0.00222	0.22	0.80
17	0.80	0.382	0.382	0.380	0.383	0.384	0.381	0.3820	0.00141	0.00148	0.00389	0.39	1.13
18	0.85	0.376	0.374	0.376	0.376	0.378	0.378	0.3763	0.00151	0.00158	0.00420	0.42	1.20
19	0.90	0.374	0.374	0.372	0.376	0.374	0.374	0.3740	0.00126	0.00133	0.00355	0.35	1.07
20	0.95	0.366	0.366	0.365	0.367	0.368	0.364	0.3660	0.00141	0.00148	0.00406	0.41	1.17
21	1.00	0.359	0.358	0.356	0.356	0.360	0.359	0.3580	0.00167	0.00176	0.00491	0.49	1.34

Таблица 15 - Обработка экспериментальных данных при экстракции Nd из водного раствора, содержащего 0.429M Nd(NO₃)₃, 4M NH₄NO₃, 0.01M HNO₃ 1M изомолярными смесями ТОМАН – ТБФ в толуоле

№	C ₁ водн, М	C ₂ водн, М	C ₃ водн, М	C ₄ водн, М	C ₅ водн, М	C ₆ водн, М	C ₇ водн, М	C ₈ водн, М	C ₉ водн, М	C _{средн} , М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %	ΔD, %
1	0.356	0.356	0.354	0.356	0.359	0.354	0.362	0.362	0.364	0.3581	0.00393	0.00302	0.00843	0.84	2.04
2	0.302	0.304	0.306	0.306	0.302	0.302	0.300	0.304	0.304	0.3033	0.00207	0.00159	0.00525	0.52	1.40
3	0.294	0.292	0.290	0.298	0.294	0.294	0.286	0.282	0.286	0.2907	0.00528	0.00406	0.01398	1.40	3.15
4	0.278	0.277	0.272	0.280	0.277	0.278	0.272	0.270	0.271	0.2750	0.00378	0.00290	0.01056	1.06	2.47
5	0.256	0.260	0.258	0.252	0.254	0.254	0.256	0.256	0.256	0.2558	0.00249	0.00192	0.00749	0.75	1.85
6	0.250	0.250	0.250	0.256	0.254	0.256	0.248	0.252	0.248	0.2516	0.00328	0.00252	0.01004	1.00	2.36
7	0.242	0.240	0.240	0.238	0.238	0.242	0.244	0.246	0.244	0.2416	0.00298	0.00229	0.00947	0.95	2.25
8	0.252	0.252	0.252	0.252	0.248	0.251	0.246	0.250	0.244	0.2497	0.00307	0.00236	0.00944	0.94	2.24
9	0.230	0.230	0.232	0.234	0.236	0.234	0.230	0.232	0.234	0.2324	0.00212	0.00163	0.00701	0.70	1.76
10	0.236	0.236	0.238	0.238	0.240	0.236	0.234	0.225	0.232	0.2350	0.00470	0.00362	0.01539	1.54	3.43
11	0.238	0.234	0.234	0.230	0.232	0.232	0.231	0.234	0.234	0.2332	0.00160	0.00123	0.00527	0.53	1.41
12	0.218	0.218	0.216	0.222	0.222	0.224	0.216	0.212	0.212	0.2178	0.00459	0.00353	0.01620	1.62	3.60
13	0.230	0.236	0.232	0.234	0.237	0.236	0.228	0.234	0.236	0.2337	0.00295	0.00227	0.00970	0.97	2.30
14	0.228	0.229	0.230	0.236	0.234	0.230	0.230	0.230	0.228	0.2306	0.00270	0.00207	0.00899	0.90	2.15
15	0.240	0.240	0.238	0.242	0.236	0.238	0.235	0.235	0.234	0.2376	0.00276	0.00213	0.00895	0.89	2.14
16	0.228	0.230	0.230	0.228	0.228	0.226	0.224	0.226	0.222	0.2269	0.00282	0.00216	0.00954	0.95	2.26
17	0.221	0.220	0.223	0.222	0.226	0.224	0.218	0.222	0.224	0.2222	0.00250	0.00192	0.00866	0.87	2.09
18	0.202	0.202	0.204	0.207	0.202	0.206	0.210	0.210	0.208	0.2057	0.00323	0.00248	0.01206	1.21	2.77
19	0.212	0.212	0.210	0.214	0.212	0.214	0.210	0.208	0.208	0.2111	0.00239	0.00184	0.00870	0.87	2.10
20	0.216	0.220	0.216	0.218	0.212	0.216	0.224	0.220	0.220	0.2180	0.00362	0.00278	0.01275	1.27	2.90
21	0.230	0.228	0.227	0.230	0.232	0.230	0.230	0.228	0.230	0.2294	0.00160	0.00123	0.00535	0.54	1.43

Таблица 16 - Расчет ошибок определения D_{Nd} , и S_{Nd} при экстракции из нитратного раствора содержащего 0.429M $Nd(NO_3)_3$, 4M NH_4NO_3 , 0.01M HNO_3 1M изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле

$C_{ТОМАН}$	$C_{ТБФ}$	$D_{Nd}^{ТОМАН}$	$\Delta D_{Nd}^{ТОМАН}$, (%)	$D_{Nd}^{ТБФ}$	$\Delta D_{Nd}^{ТБФ}$, (%)	$D_{Nd}^{Смесь}$	$\Delta D_{Nd}^{Смесь}$, (%)	$S_{Nd(III)}$	$\Delta S_{Nd(III)}$ (%)
0.00	1.00	0.000	0.355	0.198	1.336	0.198	2.041	1.000	3.732
0.05	0.95	0.019	1.448	0.172	1.166	0.414	1.405	2.168	4.018
0.10	0.90	0.027	1.112	0.147	1.065	0.476	3.150	2.732	5.328
0.15	0.85	0.040	1.458	0.140	1.195	0.560	2.467	3.112	5.120
0.20	0.80	0.063	1.571	0.123	1.132	0.677	1.854	3.645	4.557
0.25	0.75	0.085	1.160	0.113	0.800	0.705	2.362	3.562	4.323
0.30	0.70	0.117	1.231	0.097	1.340	0.776	2.249	3.636	4.820
0.35	0.65	0.134	1.989	0.089	1.029	0.718	2.244	3.225	5.262
0.40	0.60	0.168	1.115	0.082	0.902	0.846	1.758	3.384	3.775
0.45	0.55	0.191	1.130	0.072	1.709	0.826	3.432	3.142	6.271
0.50	0.50	0.230	1.599	0.070	0.823	0.839	1.409	2.796	3.831
0.55	0.45	0.252	2.029	0.065	0.685	0.970	3.596	3.065	6.310
0.60	0.40	0.283	2.330	0.067	1.451	0.836	2.296	2.391	6.076
0.65	0.35	0.310	1.327	0.062	0.924	0.861	2.153	2.315	4.405
0.70	0.30	0.323	2.206	0.059	1.223	0.806	2.144	2.106	5.573
0.75	0.25	0.357	1.419	0.055	0.888	0.891	2.263	2.163	4.570
0.80	0.20	0.382	1.054	0.055	0.638	0.931	2.087	2.126	3.779
0.85	0.15	0.424	2.587	0.055	1.138	1.086	2.767	2.267	6.493
0.90	0.10	0.560	1.632	0.045	1.125	1.032	2.096	1.707	4.853
0.95	0.05	0.719	1.386	0.030	1.120	0.968	2.905	1.291	5.410
1.00	0.00	0.869	1.966	0.000	0.355	0.869	1.426	1.000	3.747
$\Delta_{\text{сред-точек}}$ (%)			1.529		1.050		2.291		4.869

Таблица 17 - Экспериментальные данные изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле

№ п/п	$C_{\text{исх}}, \text{M}$	$C_1 \text{ водн}, \text{M}$	$C_2 \text{ водн}, \text{M}$	$C_3 \text{ водн}, \text{M}$	$C_{\text{средн}}, \text{M}$	$C_{\text{ор}}, \text{M}$	S(x)	$\Delta x \text{ ср}$	$\varepsilon \text{ ср}, \text{доля}$	$\varepsilon \text{ ср}, \%$
0	0.00	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	0.10	0.095	0.093	0.092	0.0933	0.0034	0.0015	0.0038	0.0407	4.0657
2	0.12	0.111	0.11	0.113	0.1113	0.0057	0.0015	0.0038	0.0341	3.4083
3	0.15	0.137	0.139	0.136	0.1373	0.0107	0.0015	0.0038	0.0276	2.7631
4	0.17	0.154	0.156	0.156	0.1553	0.0128	0.0012	0.0029	0.0185	1.8467
5	0.19	0.172	0.18	0.176	0.1760	0.0175	0.0040	0.0099	0.0565	5.6458
6	0.22	0.19	0.194	0.192	0.1920	0.0248	0.0020	0.0050	0.0259	2.5877
7	0.25	0.215	0.214	0.213	0.2140	0.0330	0.0010	0.0025	0.0116	1.1608
8	0.27	0.228	0.227	0.229	0.2280	0.0388	0.0010	0.0025	0.0109	1.0895
9	0.30	0.25	0.251	0.248	0.2497	0.0457	0.0015	0.0038	0.0152	1.5199
10	0.32	0.265	0.268	0.266	0.2663	0.0494	0.0015	0.0038	0.0142	1.4248
11	0.34	0.289	0.288	0.293	0.2900	0.0547	0.0026	0.0066	0.0227	2.2664
12	0.36	0.306	0.299	0.306	0.3037	0.0608	0.0040	0.0100	0.0331	3.3061
13	0.39	0.328	0.325	0.327	0.3267	0.0677	0.0015	0.0038	0.0116	1.1616
14	0.41	0.34	0.339	0.342	0.3403	0.0738	0.0015	0.0038	0.0111	1.1150
15	0.44	0.365	0.361	0.36	0.3620	0.0817	0.0026	0.0066	0.0182	1.8156
16	0.46	0.377	0.375	0.375	0.3757	0.0878	0.0012	0.0029	0.0076	0.7636
17	0.49	0.396	0.397	0.396	0.3963	0.0970	0.0006	0.0014	0.0036	0.3619
18	0.54	0.434	0.437	0.433	0.4347	0.1076	0.0021	0.0052	0.0119	1.1897
19	0.59	0.472	0.48	0.482	0.4780	0.1140	0.0053	0.0131	0.0275	2.7500
20	0.69	0.564	0.563	0.553	0.5600	0.1303	0.0061	0.0151	0.0270	2.6983
21	0.79	0.635	0.648	0.648	0.6437	0.1450	0.0075	0.0186	0.0290	2.8967
22	0.89	0.734	0.729	0.73	0.7310	0.1566	0.0026	0.0066	0.0090	0.8991
23	0.99	0.822	0.824	0.817	0.8210	0.1650	0.0036	0.0090	0.0109	1.0910
24	1.10	0.933	0.925	0.923	0.9267	0.1706	0.0052	0.0129	0.0140	1.3951
25	1.20	1.028	1.023	1.025	1.0250	0.1752	0.0025	0.0062	0.0061	0.6059
26	1.40	1.205	1.218	1.250	1.2242	0.1745	0.0232	0.0577	0.0471	4.7138
27	1.50	1.330	1.325	1.330	1.3283	0.1721	0.0029	0.0072	0.0054	0.5399
28	1.70	1.525	1.503	1.530	1.5192	0.1773	0.0146	0.0364	0.0240	2.3954
29	1.80	1.628	1.628	1.630	1.6283	0.1726	0.0014	0.0036	0.0022	0.2202
30	1.93	1.745	1.758	1.763	1.7550	0.1750	0.0090	0.0224	0.0128	1.2759

Таблица 18 - Экспериментальные данные изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле

№ п/п	$C_{\text{исх}},$ М	V, трилон Б, мл			$C_{1 \text{ водн}},$ М	$C_{2 \text{ водн}},$ М	$C_{3 \text{ водн}},$ М	$C_{\text{средн}},$ М	$C_{\text{ор}},$ М	S(x)	Δx ср	ε ср, доля	ε ср, %
		V1	V2	V3									
0	0.000	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
1	0.108	1.05	1.03	1.05	0.105	0.103	0.105	0.1043	0.0037	0.0012	0.0029	0.0275	2.749
2	0.160	1.54	1.53	1.51	0.154	0.153	0.151	0.1527	0.0069	0.0015	0.0038	0.0249	2.486
3	0.218	2.02	2.04	2.05	0.202	0.204	0.205	0.2037	0.0139	0.0015	0.0038	0.0186	1.863
4	0.272	2.48	2.44	2.45	0.248	0.244	0.245	0.2457	0.0260	0.0021	0.0052	0.0210	2.105
5	0.326	2.88	2.86	2.84	0.288	0.286	0.284	0.2860	0.0398	0.0020	0.0050	0.0174	1.737
6	0.380	3.24	3.23	3.25	0.324	0.323	0.325	0.3240	0.0558	0.0010	0.0025	0.0077	0.767
7	0.434	3.64	3.64	3.64	0.364	0.364	0.364	0.3640	0.0705	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
8	0.488	4.06	4.08	4.06	0.406	0.408	0.406	0.4067	0.0818	0.0012	0.0029	0.0071	0.705
9	0.543	4.55	4.54	4.52	0.455	0.454	0.452	0.4537	0.0889	0.0015	0.0038	0.0084	0.836
10	0.651	5.45	5.42	5.41	0.545	0.542	0.541	0.5427	0.1079	0.0021	0.0052	0.0095	0.953
11	0.760	6.30	6.33	6.31	0.63	0.633	0.631	0.6313	0.1283	0.0015	0.0038	0.0060	0.601
12	0.863	3.58	3.56	3.50	0.716	0.712	0.7	0.7093	0.1532	0.0083	0.0207	0.0292	2.916
13	0.975	3.99	4.01	3.97	0.798	0.802	0.794	0.7980	0.1770	0.0040	0.0099	0.0125	1.245
14	1.107	4.58	4.60	4.55	0.916	0.92	0.91	0.9153	0.1919	0.0050	0.0125	0.0137	1.366
15	1.242	5.12	5.15	5.11	1.024	1.03	1.0222	1.0254	0.2168	0.0041	0.0101	0.0099	0.989
16	1.403	5.86	5.88	5.87	1.172	1.176	1.174	1.1740	0.2293	0.0020	0.0050	0.0042	0.423
17	1.566	6.64	6.64	6.65	1.328	1.328	1.33	1.3287	0.2374	0.0012	0.0029	0.0022	0.216
18	1.719	7.39	7.30	7.38	1.478	1.46	1.476	1.4713	0.2477	0.0099	0.0245	0.0167	1.666
19	1.886	8.15	8.25	8.16	1.63	1.65	1.632	1.6373	0.2483	0.0110	0.0274	0.0167	1.671
20	2.042	8.96	8.95	8.90	1.792	1.79	1.78	1.7873	0.2546	0.0064	0.0160	0.0089	0.894
21	2.197	9.80	9.74	9.69	1.96	1.948	1.938	1.9487	0.2486	0.0110	0.0274	0.0140	1.404
22	2.364	8.46	8.45	8.46	2.115	2.1125	2.115	2.1142	0.2495	0.0014	0.0036	0.0017	0.170

Таблица 19 - Моделирование изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25 °С, О:В = 1:1. Модель №9 – стехиометрические сольваты состава, $\text{p}q_1q_2v = 1361; 14(14)1; 1301; 1011$

№	Водная фаза				Орг.фаза	LnP_i	Расчеты программой EXTREQ-2					
	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$	a_w	$\gamma_{\pm, \text{La}(\text{NO}_3)_3}$	A_c	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}^{\text{эксп.}}$		$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}^{\text{расч.}}$	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
0	0.0000	-	-	-	0.0000	-	0.3000	0.7000	0.0000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1	0.0940	0.9946	0.3083	3.17E+01	0.0013	-10.1018	0.2950	0.6834	0.0013	1.23E-04	1.13E-03	2.41E-05
2	0.1122	0.9922	0.2922	4.67E+02	0.0065	-11.1822	0.2788	0.6324	0.0056	7.54E-04	4.51E-03	2.87E-04
3	0.1387	0.9908	0.2785	2.31E+03	0.0100	-12.3497	0.2632	0.5916	0.0100	1.83E-03	6.96E-03	1.16E-03
4	0.1570	0.9912	0.2720	7.21E+03	0.0143	-13.1320	0.2470	0.5623	0.0151	3.62E-03	8.27E-03	3.02E-03
5	0.1781	0.9900	0.2642	1.74E+04	0.0197	-13.6896	0.2309	0.5419	0.0204	5.07E-03	9.09E-03	5.84E-03
6	0.1944	0.9891	0.2590	3.57E+04	0.0253	-14.1583	0.2143	0.5275	0.0261	6.47E-03	9.50E-03	9.43E-03
7	0.2171	0.9879	0.2528	6.56E+04	0.0319	-14.5361	0.1983	0.5174	0.0319	7.44E-03	9.76E-03	1.34E-02
8	0.2314	0.9870	0.2493	1.11E+05	0.0383	-14.8803	0.1829	0.5102	0.0378	8.32E-03	9.84E-03	1.76E-02
9	0.2539	0.9858	0.2445	1.77E+05	0.0443	-15.2000	0.1691	0.5051	0.0436	8.74E-03	9.94E-03	2.16E-02
10	0.2709	0.9848	0.2412	2.68E+05	0.0499	-15.4970	0.1565	0.5014	0.0494	9.07E-03	9.95E-03	2.55E-02
11	0.2953	0.9834	0.2371	3.90E+05	0.0557	-15.7624	0.1456	0.4986	0.0551	8.95E-03	1.00E-02	2.91E-02
12	0.3095	0.9826	0.2349	5.49E+05	0.0613	-16.0089	0.1354	0.4964	0.0614	9.11E-03	9.94E-03	3.25E-02
13	0.3334	0.9813	0.2317	7.52E+05	0.0677	-16.2232	0.1267	0.4946	0.0677	8.80E-03	9.95E-03	3.57E-02
14	0.3478	0.9804	0.2299	1.01E+06	0.0743	-16.4214	0.1188	0.4930	0.0748	8.68E-03	9.80E-03	3.87E-02
15	0.3701	0.9791	0.2273	1.32E+06	0.0816	-16.5989	0.1120	0.4915	0.0823	8.22E-03	9.73E-03	4.15E-02
16	0.3844	0.9783	0.2258	1.70E+06	0.0896	-16.7589	0.1056	0.4899	0.0909	8.04E-03	9.47E-03	4.41E-02
17	0.4060	0.9770	0.2238	2.15E+06	0.0976	-16.9100	0.1002	0.4883	0.1002	7.50E-03	9.29E-03	4.67E-02
18	0.4462	0.9746	0.2205	2.69E+06	0.1073	-17.0356	0.0961	0.4865	0.1098	6.35E-03	9.32E-03	4.92E-02
19	0.4918	0.9719	0.2173	3.31E+06	0.1188	-17.1415	0.0926	0.4844	0.1202	5.20E-03	9.30E-03	5.16E-02
20	0.5793	0.9666	0.2129	3.99E+06	0.1307	-17.2350	0.0908	0.4817	0.1297	3.38E-03	9.63E-03	5.35E-02
21	0.6685	0.9610	0.2098	4.77E+06	0.1422	-17.3285	0.0894	0.4782	0.1395	2.11E-03	9.76E-03	5.51E-02
22	0.7624	0.9550	0.2078	5.63E+06	0.1535	-17.4183	0.0883	0.4741	0.1494	1.25E-03	9.73E-03	5.63E-02
23	0.8603	0.9485	0.2068	6.58E+06	0.1625	-17.5175	0.0877	0.4694	0.1592	7.05E-04	9.62E-03	5.72E-02
24	0.9761	0.9407	0.2066	7.60E+06	0.1684	-17.6252	0.0878	0.4642	0.1676	3.51E-04	9.55E-03	5.77E-02
25	1.0850	0.9331	0.2073	8.71E+06	0.1715	-17.7432	0.0880	0.4589	0.1761	1.77E-04	9.39E-03	5.80E-02
26	1.3094	0.9168	0.2107	9.62E+06	0.1739	-17.8288	0.0926	0.4512	0.1733	4.04E-05	1.01E-02	5.57E-02
27	1.4269	0.9079	0.2135	1.08E+07	0.1743	-17.9432	0.0938	0.4457	0.1789	1.80E-05	1.00E-02	5.53E-02
28	1.6470	0.8905	0.2201	1.17E+07	0.1743	-18.0233	0.0995	0.4381	0.1728	3.71E-06	1.09E-02	5.23E-02
29	1.7745	0.8801	0.2247	1.29E+07	0.1744	-18.1203	0.1018	0.4327	0.1748	1.44E-06	1.11E-02	5.13E-02
30	1.9228	0.8677	0.2308	1.41E+07	0.1735	-18.2096	0.1054	0.4269	0.1735	4.66E-07	1.15E-02	4.96E-02

Таблица 20 - Моделирование изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25 °С, О:В = 1:1. Модель №25 – нестехиометрические сольваты состава, $\text{rq}_1\text{q}_2\text{v} = 1771; 1(6,77)01; 10(4,30)1$

№	Водная фаза				Орг.фаза	LnP_i	Расчеты программой EXTREQ-2					
	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$	a_w	$\gamma_{\pm, \text{La}(\text{NO}_3)_3}$	Ac	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}^{\text{эксп.}}$		$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}^{\text{расч.}}$	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
0	0.0000	-	-	-	0	-	0.3	0.7	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1	0.0940	0.9946	0.3083	3.17E+01	0.0013	-10.1018	0.2910	0.6910	0.0013	1.28E-03	3.16E-06	5.39E-06
2	0.1122	0.9922	0.2922	4.67E+02	0.0065	-11.1822	0.2551	0.6548	0.0065	6.40E-03	1.82E-05	9.02E-05
3	0.1387	0.9908	0.2785	2.31E+03	0.0100	-12.3497	0.2253	0.6236	0.0111	1.06E-02	3.77E-05	4.45E-04
4	0.1570	0.9912	0.2720	7.21E+03	0.0143	-13.1320	0.2060	0.6017	0.0145	1.34E-02	6.48E-05	1.12E-03
5	0.1781	0.9900	0.2642	1.74E+04	0.0197	-13.6896	0.1902	0.5790	0.0184	1.56E-02	8.87E-05	2.75E-03
6	0.1944	0.9891	0.2590	3.57E+04	0.0253	-14.1583	0.1790	0.5564	0.0227	1.72E-02	1.19E-04	5.44E-03
7	0.2171	0.9879	0.2528	6.56E+04	0.0319	-14.5361	0.1710	0.5303	0.0282	1.83E-02	1.57E-04	9.73E-03
8	0.2314	0.9870	0.2493	1.11E+05	0.0383	-14.8803	0.1662	0.5031	0.0341	1.89E-02	2.14E-04	1.50E-02
9	0.2539	0.9858	0.2445	1.77E+05	0.0443	-15.2000	0.1636	0.4721	0.0413	1.92E-02	2.99E-04	2.18E-02
10	0.2709	0.9848	0.2412	2.68E+05	0.0499	-15.4970	0.1626	0.4418	0.0484	1.92E-02	4.28E-04	2.88E-02
11	0.2953	0.9834	0.2371	3.90E+05	0.0557	-15.7624	0.1634	0.4087	0.0565	1.89E-02	6.24E-04	3.69E-02
12	0.3095	0.9826	0.2349	5.49E+05	0.0613	-16.0089	0.1643	0.3819	0.0632	1.85E-02	8.99E-04	4.38E-02
13	0.3334	0.9813	0.2317	7.52E+05	0.0677	-16.2232	0.1664	0.3527	0.0709	1.78E-02	1.31E-03	5.18E-02
14	0.3478	0.9804	0.2299	1.01E+06	0.0743	-16.4214	0.1682	0.3288	0.0775	1.70E-02	1.85E-03	5.86E-02
15	0.3701	0.9791	0.2273	1.32E+06	0.0816	-16.5989	0.1708	0.3036	0.0848	1.59E-02	2.61E-03	6.62E-02
16	0.3844	0.9783	0.2258	1.70E+06	0.0896	-16.7589	0.1723	0.2843	0.0909	1.48E-02	3.52E-03	7.25E-02
17	0.4060	0.9770	0.2238	2.15E+06	0.0976	-16.9100	0.1745	0.2631	0.0980	1.33E-02	4.74E-03	7.99E-02
18	0.4462	0.9746	0.2205	2.69E+06	0.1073	-17.0356	0.1781	0.2362	0.1073	1.12E-02	6.47E-03	8.97E-02
19	0.4918	0.9719	0.2173	3.31E+06	0.1188	-17.1415	0.1814	0.2100	0.1170	8.71E-03	8.52E-03	9.97E-02
20	0.5793	0.9666	0.2129	3.99E+06	0.1307	-17.2350	0.1868	0.1725	0.1307	5.22E-03	1.13E-02	1.14E-01
21	0.6685	0.9610	0.2098	4.77E+06	0.1422	-17.3285	0.1900	0.1394	0.1423	2.59E-03	1.36E-02	1.26E-01
22	0.7624	0.9550	0.2078	5.63E+06	0.1535	-17.4183	0.1914	0.1107	0.1513	1.09E-03	1.49E-02	1.35E-01
23	0.8603	0.9485	0.2068	6.58E+06	0.1625	-17.5175	0.1919	0.0861	0.1580	3.96E-04	1.56E-02	1.42E-01
24	0.9761	0.9407	0.2066	7.60E+06	0.1684	-17.6252	0.1925	0.0641	0.1635	1.18E-04	1.58E-02	1.48E-01
25	1.0850	0.9331	0.2073	8.71E+06	0.1715	-17.7432	0.1930	0.0480	0.1673	3.54E-05	1.58E-02	1.52E-01
26	1.3094	0.9168	0.2107	9.62E+06	0.1739	-17.8288	0.1982	0.0268	0.1716	3.37E-06	1.50E-02	1.57E-01
27	1.4269	0.9079	0.2135	1.08E+07	0.1743	-17.9432	0.1996	0.0192	0.1731	8.44E-07	1.48E-02	1.58E-01
28	1.6470	0.8905	0.2201	1.17E+07	0.1743	-18.0233	0.2057	0.0103	0.1743	6.83E-08	1.39E-02	1.60E-01
29	1.7745	0.8801	0.2247	1.29E+07	0.1744	-18.1203	0.2082	0.0070	0.1747	1.41E-08	1.36E-02	1.61E-01
30	1.9228	0.8677	0.2308	1.41E+07	0.1735	-18.2096	0.2120	0.0045	0.1747	2.23E-09	1.30E-02	1.62E-01

Таблица 21 - Моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C, О:В = 1:1. Модель №3 – стехиометрические сольваты состава, $\rho_{q_1q_2v} = 1441; 1131; 1231; 1211$

№	Водная фаза				Орг.фаза	$\text{Ln}P_1$	Расчеты программом EXTREQ-2					
	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	a_w	$\gamma_{\pm \text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	Ac	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{эксп.}}$		$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{расч.}}$	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
0	0	-	-	-	0	-	0.2344	0.227	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1	0.1050	0.9941	0.2887	2.50E-05	0.0065	5.5607	0.2947	0.6903	0.0037	1.25E-04	2.91E-03	6.37E-04
2	0.1542	0.9914	0.2620	7.70E-05	0.0101	4.8765	0.2856	0.6736	0.0101	3.08E-04	7.94E-03	1.86E-03
3	0.2064	0.9886	0.2444	1.84E-04	0.0186	4.6160	0.2716	0.6479	0.0202	5.14E-04	1.57E-02	4.07E-03
4	0.2498	0.9862	0.2344	3.30E-04	0.0285	4.4586	0.2578	0.6231	0.0305	6.40E-04	2.31E-02	6.68E-03
5	0.2916	0.9838	0.2270	5.37E-04	0.0412	4.3402	0.2436	0.5981	0.0412	7.04E-04	3.06E-02	9.88E-03
6	0.3314	0.9815	0.2215	8.09E-04	0.0548	4.2156	0.2299	0.5745	0.0518	7.15E-04	3.75E-02	1.35E-02
7	0.3733	0.9791	0.2169	1.19E-03	0.0673	4.0327	0.2155	0.5509	0.0631	6.87E-04	4.44E-02	1.80E-02
8	0.4183	0.9764	0.2130	1.74E-03	0.0810	3.8388	0.2004	0.5271	0.0751	6.28E-04	5.11E-02	2.34E-02
9	0.4683	0.9734	0.2096	2.56E-03	0.0955	3.6195	0.1842	0.5030	0.0883	5.43E-04	5.76E-02	3.02E-02
10	0.5642	0.9675	0.2050	4.92E-03	0.1120	3.1256	0.1549	0.4638	0.1127	3.72E-04	6.75E-02	4.48E-02
11	0.6604	0.9614	0.2023	8.74E-03	0.1311	2.7085	0.1281	0.4330	0.1354	2.31E-04	7.41E-02	6.10E-02
12	0.7464	0.9557	0.2011	1.39E-02	0.1517	2.3909	0.1068	0.4118	0.1538	1.42E-04	7.79E-02	7.58E-02
13	0.8457	0.9490	0.2007	2.27E-02	0.1734	2.0338	0.0852	0.3936	0.1727	7.57E-05	8.02E-02	9.25E-02
14	0.9779	0.9397	0.2015	4.12E-02	0.1936	1.5475	0.0618	0.3775	0.1936	3.06E-05	8.10E-02	1.13E-01
15	1.1058	0.9304	0.2036	7.00E-02	0.2105	1.1008	0.0446	0.3687	0.2093	1.21E-05	8.01E-02	1.29E-01
16	1.2810	0.9170	0.2078	1.37E-01	0.2246	0.4960	0.0281	0.3639	0.2246	3.25E-06	7.77E-02	1.47E-01
17	1.4677	0.9021	0.2140	2.65E-01	0.2359	-0.1154	0.0172	0.3644	0.2352	7.96E-07	7.43E-02	1.61E-01
18	1.6450	0.8873	0.2212	4.77E-01	0.2435	-0.6716	0.0108	0.3680	0.2417	2.14E-07	7.08E-02	1.71E-01
19	1.8555	0.8690	0.2313	9.22E-01	0.2473	-1.3161	0.0064	0.3742	0.2467	4.67E-08	6.67E-02	1.80E-01
20	2.0525	0.8512	0.2422	1.66E+00	0.2498	-1.8935	0.0039	0.3810	0.2498	1.18E-08	6.29E-02	1.87E-01
21	2.2711	0.8307	0.2559	3.10E+00	0.2502	-2.5162	0.0023	0.3888	0.2522	2.68E-09	5.88E-02	1.93E-01
22	2.5021	0.8084	0.2722	5.83E+00	0.2493	-3.1528	0.0014	0.3971	0.2541	5.91E-10	5.47E-02	1.99E-01

Таблица 22 - Моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C, О:В = 1:1. Модель №10 – нестехиометрические сольваты состава, $\text{pq}_1\text{q}_2\text{v} = 1(4,16)(3,72)1; 1(1,39)(3,02)1; 1(1,12)(0,69)1$

№	Водная фаза				Орг.фаза	LnP_1	Расчеты программ EXTREQ-2					
	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	a_w	$\gamma_{\pm \text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	Ac	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{эксп.}}$		$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{расч.}}$	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
0	0	-	-	-	0	-	0.3	0.7	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1	0.1050	0.9941	0.2887	2.50E-05	0.0065	5.5607	0.2947	0.6903	0.0037	1.25E-04	2.91E-03	6.37E-04
2	0.1542	0.9914	0.2620	7.70E-05	0.0101	4.8765	0.2856	0.6736	0.0101	3.08E-04	7.94E-03	1.86E-03
3	0.2064	0.9886	0.2444	1.84E-04	0.0186	4.6160	0.2716	0.6479	0.0202	5.14E-04	1.57E-02	4.07E-03
4	0.2498	0.9862	0.2344	3.30E-04	0.0285	4.4586	0.2578	0.6231	0.0305	6.40E-04	2.31E-02	6.68E-03
5	0.2916	0.9838	0.2270	5.37E-04	0.0412	4.3402	0.2436	0.5981	0.0412	7.04E-04	3.06E-02	9.88E-03
6	0.3314	0.9815	0.2215	8.09E-04	0.0548	4.2156	0.2299	0.5745	0.0518	7.15E-04	3.75E-02	1.35E-02
7	0.3733	0.9791	0.2169	1.19E-03	0.0673	4.0327	0.2155	0.5509	0.0631	6.87E-04	4.44E-02	1.80E-02
8	0.4183	0.9764	0.2130	1.74E-03	0.0810	3.8388	0.2004	0.5271	0.0751	6.28E-04	5.11E-02	2.34E-02
9	0.4683	0.9734	0.2096	2.56E-03	0.0955	3.6195	0.1842	0.5030	0.0883	5.43E-04	5.76E-02	3.02E-02
10	0.5642	0.9675	0.2050	4.92E-03	0.1120	3.1256	0.1549	0.4638	0.1127	3.72E-04	6.75E-02	4.48E-02
11	0.6604	0.9614	0.2023	8.74E-03	0.1311	2.7085	0.1281	0.4330	0.1354	2.31E-04	7.41E-02	6.10E-02
12	0.7464	0.9557	0.2011	1.39E-02	0.1517	2.3909	0.1068	0.4118	0.1538	1.42E-04	7.79E-02	7.58E-02
13	0.8457	0.9490	0.2007	2.27E-02	0.1734	2.0338	0.0852	0.3936	0.1727	7.57E-05	8.02E-02	9.25E-02
14	0.9779	0.9397	0.2015	4.12E-02	0.1936	1.5475	0.0618	0.3775	0.1936	3.06E-05	8.10E-02	1.13E-01
15	1.1058	0.9304	0.2036	7.00E-02	0.2105	1.1008	0.0446	0.3687	0.2093	1.21E-05	8.01E-02	1.29E-01
16	1.2810	0.9170	0.2078	1.37E-01	0.2246	0.4960	0.0281	0.3639	0.2246	3.25E-06	7.77E-02	1.47E-01
17	1.4677	0.9021	0.2140	2.65E-01	0.2359	-0.1154	0.0172	0.3644	0.2352	7.96E-07	7.43E-02	1.61E-01
18	1.6450	0.8873	0.2212	4.77E-01	0.2435	-0.6716	0.0108	0.3680	0.2417	2.14E-07	7.08E-02	1.71E-01
19	1.8555	0.8690	0.2313	9.22E-01	0.2473	-1.3161	0.0064	0.3742	0.2467	4.67E-08	6.67E-02	1.80E-01
20	2.0525	0.8512	0.2422	1.66E+00	0.2498	-1.8935	0.0039	0.3810	0.2498	1.18E-08	6.29E-02	1.87E-01
21	2.2711	0.8307	0.2559	3.10E+00	0.2502	-2.5162	0.0023	0.3888	0.2522	2.68E-09	5.88E-02	1.93E-01
22	2.5021	0.8084	0.2722	5.83E+00	0.2493	-3.1528	0.0014	0.3971	0.2541	5.91E-10	5.47E-02	1.99E-01

Таблица 23 - Моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C, О:В = 1:1. Модель №12 – нестехиометрические сольваты состава, $\text{pr}_1\text{q}_2\text{v} = 1(1,16)(1,99)1$.

№	Водная фаза				Орг.фаза	LnP_i	Расчеты программом EXTREQ-2			
	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	a_w	$\gamma_{\pm \text{Pr}(\text{NO}_3)_3}$	Ac	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{эксп.}}$		$C_{\text{ТОМАН}}$	$C_{\text{ТБФ}}$	$C_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3}^{\text{расч.}}$	Комплекс 1
0	0.0000	-	-	-	0	-	0.3	0.7	0	0.00E+00
1	0.1050	0.9941	0.2887	2.50E-05	0.0065	5.5607	0.2965	0.6940	0.0030	3.00E-03
2	0.1542	0.9914	0.2620	7.70E-05	0.0101	4.8765	0.2899	0.6827	0.0087	8.69E-03
3	0.2064	0.9886	0.2444	1.84E-04	0.0186	4.6160	0.2784	0.6629	0.0186	1.86E-02
4	0.2498	0.9862	0.2344	3.30E-04	0.0285	4.4586	0.2657	0.6413	0.0295	2.95E-02
5	0.2916	0.9838	0.2270	5.37E-04	0.0412	4.3402	0.2516	0.6172	0.0416	4.16E-02
6	0.3314	0.9815	0.2215	8.09E-04	0.0548	4.2156	0.2374	0.5928	0.0538	5.38E-02
7	0.3733	0.9791	0.2169	1.19E-03	0.0673	4.0327	0.2221	0.5667	0.0669	6.69E-02
8	0.4183	0.9764	0.2130	1.74E-03	0.0810	3.8388	0.2060	0.5391	0.0808	8.08E-02
9	0.4683	0.9734	0.2096	2.56E-03	0.0955	3.6195	0.1889	0.5098	0.0955	9.55E-02
10	0.5642	0.9675	0.2050	4.92E-03	0.1120	3.1256	0.1592	0.4590	0.1210	1.21E-01
11	0.6604	0.9614	0.2023	8.74E-03	0.1311	2.7085	0.1338	0.4156	0.1428	1.43E-01
12	0.7464	0.9557	0.2011	1.39E-02	0.1517	2.3909	0.1146	0.3826	0.1594	1.59E-01
13	0.8457	0.9490	0.2007	2.27E-02	0.1734	2.0338	0.0958	0.3503	0.1756	1.76E-01
14	0.9779	0.9397	0.2015	4.12E-02	0.1936	1.5475	0.0754	0.3154	0.1931	1.93E-01
15	1.1058	0.9304	0.2036	7.00E-02	0.2105	1.1008	0.0597	0.2886	0.2066	2.07E-01
16	1.2810	0.9170	0.2078	1.37E-01	0.2246	0.4960	0.0431	0.2603	0.2208	2.21E-01
17	1.4677	0.9021	0.2140	2.65E-01	0.2359	-0.1154	0.0302	0.2382	0.2319	2.32E-01
18	1.6450	0.8873	0.2212	4.77E-01	0.2435	-0.6716	0.0214	0.2230	0.2395	2.39E-01
19	1.8555	0.8690	0.2313	9.22E-01	0.2473	-1.3161	0.0140	0.2104	0.2458	2.46E-01
20	2.0525	0.8512	0.2422	1.66E+00	0.2498	-1.8935	0.0094	0.2025	0.2498	2.50E-01
21	2.2711	0.8307	0.2559	3.10E+00	0.2502	-2.5162	0.0060	0.1967	0.2527	2.53E-01
22	2.5021	0.8084	0.2722	5.83E+00	0.2493	-3.1528	0.0037	0.1928	0.2547	2.55E-01

Таблица 24 - Зависимость D_{Ln} от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ при экстракции из раствора, содержащего La -106 г/л; Ce(III) - 219 г/л; Pr - 20 г/л; Nd - 55 г/л; HNO_3 - 0,1 М

№	$C_{ТОМАН}$	СТБФ	концентрации в водной фазе, г/л				D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	D_{Ce}
			La	Pr	Nd	Ce				
1	0.05	0.95	99.583	19.487	54.063	207.378	0.06218	0.04391	0.01605	0.05725
2	0.10	0.90	99.362	19.465	52.873	204.575	0.06454	0.04508	0.03892	0.07173
3	0.15	0.85	96.943	19.443	53.965	203.174	0.0911	0.04627	0.01791	0.07913
4	0.20	0.80	95.477	19.255	54.237	201.773	0.10786	0.05646	0.0128	0.08662
5	0.25	0.75	103.741	19.258	54.308	203.174	0.01961	0.05631	0.01147	0.07913
6	0.30	0.70	99.256	19.614	54.274	205.976	0.06568	0.03716	0.01211	0.06444
7	0.35	0.65	102.358	19.623	53.928	208.779	0.03339	0.03665	0.01861	0.05016
8	0.40	0.60	103.491	19.517	54.303	204.575	0.02207	0.04231	0.01158	0.07173
9	0.45	0.55	100.847	19.537	54.143	207.378	0.04886	0.04125	0.01457	0.05725
10	0.50	0.50	96.339	19.164	53.436	200.372	0.09795	0.0615	0.02799	0.09422
11	0.55	0.45	99.370	19.435	54.338	201.773	0.06446	0.0467	0.01091	0.08662
12	0.60	0.40	98.250	19.457	54.035	205.976	0.07659	0.04549	0.01658	0.06444
13	0.65	0.35	98.310	19.506	53.924	204.575	0.07593	0.0429	0.01869	0.07173
14	0.70	0.30	96.466	19.289	53.176	201.773	0.09651	0.0546	0.03301	0.08662
15	0.75	0.25	102.890	19.325	53.680	200.372	0.02805	0.05263	0.0233	0.09422
16	0.80	0.20	101.709	19.082	53.714	198.970	0.03998	0.06608	0.02266	0.10192
17	0.85	0.15	102.860	19.208	53.831	201.773	0.02834	0.05905	0.02044	0.08662
18	0.90	0.10	101.719	19.157	52.183	198.970	0.03987	0.06186	0.05267	0.10192
19	0.95	0.05	102.766	19.115	52.582	196.168	0.02928	0.06424	0.04468	0.11767