

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.35+544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. А. В. Дзубан<sup>a,\*</sup>, А. А. Галстян<sup>b</sup>, Н. А. Коваленко<sup>a</sup>, И. А. Успенская<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

\*e-mail: dzuban@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.05.2021 г.

После доработки 29.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Определены константы растворимости кристаллогидратов нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ) в широком интервале температур (–30–120°C), рассчитана растворимость солей и построены фазовые диаграммы систем вода–нитраты РЗЭ. Показано, что на основе полученных результатов можно рассчитывать и предсказывать свойства растворов и фазовые диаграммы многокомпонентных ( $n > 5$ ) растворов нитратов РЗЭ в пределах экспериментальной погрешности. Для смесей нитратов РЗЭ с близкими гидродинамическими радиусами ионов параметрами межчастичного взаимодействия РЗЭ1–РЗЭ2 можно пренебречь без потерь в точности термодинамического моделирования.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, растворы электролитов, нитраты РЗЭ, электролитная обобщенная модель локального состава (eGLCM)

**DOI:** 10.31857/S0044453721120074

Объемы производства и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных областях науки и техники – одни из важнейших показателей экономического развития промышленно развитых стран. Особый интерес представляют индивидуальные РЗЭ высокой чистоты, активно используемые в качестве катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, люминесцентных активаторов, в высокотемпературных сверхпроводниках, постоянных магнитах, кристаллах для лазеров и т.д. Тем не менее существующих ныне производственных мощностей постепенно становится недостаточно, чтобы удовлетворить растущий спрос на высокочистые РЗЭ. Чаще всего для их получения используют технологию жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов с последующим осаждением продукта из рафината или водного реэкстракта [1]. Традиционно условия проведения этих многоступенчатых процессов подбирают эмпирически, получая большое количество экспериментальных данных для каждого типа сырья, что является довольно трудоемкой задачей. Разумная альтернатива, позволяющая существенно уменьшить время и трудозатраты при подборе опти-

мальных условий процессов разделения РЗЭ, – термодинамическое моделирование. Поэтому цель данной работы – построить термодинамическую модель для описания свойств фаз и их равновесий в многокомпонентных системах, образованных водой и нитратами РЗЭ, в широком интервале температур.

**Бинарные системы**, т.е. водные растворы нитратов отдельных РЗЭ, наиболее широко изучены в цикле работ [2–10], где, в основном, определены осмотический коэффициент и активность растворителя изопиестическим методом (относительно хлоридов калия и кальция) при температуре 25°C. Для растворов нитратов иттрия, церия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, туллия и лютеция рабочий диапазон молярностей соли доходил до насыщенных растворов (~4–5 моль/кг), а для лантана, празеодима, неодима, эрбия и иттербия удалось изучить и пересыщенные смеси. Калориметрические свойства водных растворов нитратов лантаноидов рассмотрены в [11, 12]. Авторы [11] измеряли теплоты разбавления, на основании которых определяли зависимости парциальных энтальпий компонентов от состава раствора и ионного радиуса

**Таблица 1.** Подтвержденные кристаллогидраты в системах  $n\text{H}_2\text{O}-\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 

$n$	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
4	+	–	+	+	–	–	–	+	+	+
5	+	+	+	+	+	–	–	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. Для RE = La, Ce, Pr, Er и Tm известны гидраты  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ).

**Таблица 2.** Экспериментальные данные для систем вода–нитрат РЗЭ

Система	$\phi$ (25°C), моль/кг	$\Delta T$ [13, 14]
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0.991–5.156 [9]	–20–120°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.125–4.537 [10]	–26–122°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.991–5.156 [8]	–20–110°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	0.126–4.977 [10]	–30–127°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	0.126–4.977 [10]	–28–90°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	0.005–4.277 [9]	–34–135°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	1.099–4.063 [9]	–28–90°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	0.005–4.370 [2]	0–50°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	0.005–4.532 [2]	0–50°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	0.185–4.664 [6]	0–50°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	0.184–5.020 [6]	25°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	0.005–5.358 [2]	0–50°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$	0.005–5.953 [2]	25°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	0.005–6.561 [2]	0–50°C
$\text{H}_2\text{O}-\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	0.182–6.717 [6]	25°C

Обозначения:  $\phi$  – осмотический коэффициент,  $\Delta T$  – температурный интервал растворимости соли.

РЗЭ. Наиболее полный обзор экспериментальных данных о растворимости нитратов РЗЭ в широком интервале температур (от –25 до 120°C) и образовании их кристаллогидратов проведен в справочнике [13] (табл. 1, 2). Также несколько позже авторы [14] выполнили измерения температур ликвидуса в водных растворах нитрата иттрия методом ДСК, дополнив информацию о равновесиях твердое–жидкость в этой системе.

В работах [15–17] дополнительно изучен ликвидус льда и определены температуры кипения для систем вода–нитрат лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия. Также рассмотрены границы существования кристаллогидратов и проведено сравнение с опубликованными ранее результатами. В [18] показано, что экспериментальное изучение растворимости пяти- и четырехводных нитратов РЗЭ не всегда возможно, так как они метастабильны по отношению к гек-

сагидрату. На основании этих данных были построены фазовые диаграммы систем вода–нитрат РЗЭ (РЗЭ = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) от температур эвтектики до кипения. Сводка литературных экспериментальных данных для бинарных систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{RE}(\text{NO}_3)_3$  представлена в табл. 2.

Попытки термодинамического моделирования систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ , где RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, опираются, в основном, на данные о парожидкостных равновесиях и используют модель Питцера [20]. Авторам [2–4] удалось описать полученные ими данные с приемлемой погрешностью только в узком диапазоне концентраций – максимум до 1.9 моль/кг. Использование модификаций модели Питцера позволило моделировать растворы электролитов в более широком концентрационном интервале. Так, авторы [19] смогли описать свойства систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{RE}(\text{NO}_3)_3$  вплоть до содержания соли 6 моль/кг с погрешностью не более 1%, а в [20] с использованием пятипараметрического варианта модели Питцера рассчитаны не только осмотические коэффициенты выше точки насыщения, но и растворимость соли при 25°C, а также параллельно оценены мольные энергии Гиббса образования кристаллогидратов  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 5$  и 6. Следует отметить, что в [2, 19, 20] предполагалась полная диссоциация нитратов РЗЭ в воде без образования промежуточных частиц или ассоциатов.

Авторы [21], работая с теми же объектами, ошибочно предположили, что используемая ими модель Питцера хорошо описывает только осмотические коэффициенты и неудачно – среднеионные коэффициенты активности при ионной силе свыше 4 моль/кг. Тем не менее, позднее в [22] показано, что в [21] была допущена расчетная ошибка – не учтена зависимость параметра  $C_{\text{сх}}$  модели Питцера от концентрации. Если ее ввести, то станет возможным описание коэффициентов активности вплоть до ионной силы 20 моль/кг. Также в работе [21] была выявлена корреляция между параметрами модели Питцера и ионным радиусом РЗЭ, которая может быть использована для оценки неизвестных параметров системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ .

Моделирование растворов РЗЭ не ограничивается моделью Питцера, к примеру, авторы [21] также для сравнения обратились к расширенному варианту полуэмпирической модели Бромли [23], а в работе [24] была использована разработанная в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова электролитная обобщенная модель локального состава (eGLCM), которая с хорошей точностью описывает бинарные и многокомпонентные системы в широком интервале температур и концентраций.

Экспериментальные данные по *трехкомпонентным системам* вода – нитрат РЗЭ1 – нитрат РЗЭ2 фрагментарны (табл. 3). Например, в справочнике [13] приведены взаимные растворимости нитратов нескольких РЗЭ при 20°C в следующих комбинациях:  $La^{3+}-Pr^{3+}-NO_3^- - H_2O$ ,  $La^{3+}-Nd^{3+}-NO_3^- - H_2O$ ,  $La^{3+}-Sm^{3+}-NO_3^- - H_2O$ ,  $Pr^{3+}-Nd^{3+}-NO_3^- - H_2O$ ,  $Nd^{3+}-Sm^{3+}-NO_3^- - H_2O$ . Указывается также, что равновесной твердой фазой в смесях оказываются твердые растворы состава  $(RE_{1-x}RE_{2-x})(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , причем лишь некоторые из них, а именно  $(Pr_xNd_{1-x})(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $(Nd_xSm_{1-x})(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  являются непрерывными.

В работах [25–27] изучали термодинамические свойства трехкомпонентных систем, содержащих нитрат анион и два катиона РЗЭ:  $H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Y(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Y(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ ,  $H_2O-La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ ,  $H_2O-La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Er(NO_3)_3-La(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Er(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Er(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ ,  $H_2O-Er(NO_3)_3-Y(NO_3)_3$ . Экспериментально определяли осмотические коэффициенты изопиестическим методом при температуре 25°C в широком концентрационном интервале: от предельно разбавленных до насыщенных растворов. Аналогичная ситуация наблюдалась и в *четырёх- и пятикомпонентных* системах вода–нитраты РЗЭ с катионами  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  [27–29] (табл. 4). В [25] отмечено, что отсутствие взаимодействий между солями позволяет применять эмпирическое правило Здановского [30–33] с достаточно высокой точностью. Для более строгого моделирования авторы [25–29] использовали семипараметрическую модель Питцера, модифицируя параметр *S*.

Таким образом, при изучении свойств многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ, как правило, ограничиваются температурой 25°C (за исключением бинарных систем), а основной тип получаемых данных – осмотические коэффициенты и растворимость соли, в редких случаях – термохимические свойства. Термодинамическое моделирование проводят при одной температуре (25°C) с использованием, как правило, различных вариантов модели Питцера.

**МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ**

Термодинамическое моделирование свойств водных растворов нитратов РЗЭ и фазовых равновесий в рассматриваемых системах проводили при помощи модели eGLCM [24]. Ранее она показала свою перспективность в приложении к экстракционным системам, используемым в процессе получения высокочистых РЗЭ, а именно

**Таблица 3.** Экспериментальные данные для трехкомпонентных систем, содержащих воду и два нитрата РЗЭ

Соль 1	Соль 2	$a_{H_2O}(25^\circ C)$	Границы твердого раствора при 20°C
			растворимость [13]
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	–
	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	–
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	–
	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]	–
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	9–55
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	14.7–87.8
	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	14.1–97
	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]	–
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25]	непрерывный твердый раствор
	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]	–
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	непрерывный твердый раствор
	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]	–

Примечание. Границы существования твердого раствора указаны в мол. % соли 1.

**Таблица 4.** Экспериментальные данные по осмотическим коэффициентам многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ при 25°C

Соль 1	Соль 2	Соль 3	Источник	
Четырехкомпонентные системы				
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[27]	
		Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[27]	
		Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]	
	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[27]
			Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]
		Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[26]
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[28]	
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[28]	
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[28]	
Пятикомпонентная система				
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O			[29]	

позволила рассчитать бинарную диаграмму системы вода–трибутилфосфат (экстрагент), чего не удавалось добиться, используя любые другие модели [34].

*Термодинамическая модель жидкой фазы*

Выражение для мольной избыточной энергии Гиббса в модели eGLCM содержит три вклада:

$$G^{\text{ex}} = G_{\text{LR}}^{\text{ex}} + G_{\text{MR}}^{\text{ex}} + G_{\text{SR}}^{\text{ex}},$$

где  $G_{\text{LR}}^{\text{ex}}$  – вклад дальнедействующих взаимодействий,  $G_{\text{MR}}^{\text{ex}}$  – вклад среднедействующих и  $G_{\text{SR}}^{\text{ex}}$  – вклад близкодействующих взаимодействий.

Для нормировки свойств использована симметричная система сравнения, концентрацию выражали в мольных долях; коэффициент активности  $\gamma_k \rightarrow 1$  при  $x_k \rightarrow 1$  для любой частицы в растворе (для ионов такое состояние является гипотетическим). Также предполагалась полная диссоциация электролитов в растворе.

Мольная доля для  $k$ -й частицы рассчитывалась как:

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i},$$

где суммирование ведется по всем существующим частицам в растворе.

Для учета *дальнедействующих* взаимодействий в модели eGLCM используется уравнение Питцера–Дебая–Хюккеля в симметричной системе сравнения для каждого составляющего:

$$\frac{G_{\text{LR}}^{\text{ex}}}{RT \sum_i n_i} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln \left( \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \right),$$

где  $I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$  – ионная сила, выраженная в шкале мольных долей,  $I_{x,i}^0 = z_i^2/2$  – ионная сила в гипотетической однокомпонентной системе из  $i$ -го составляющего;  $\rho$  – параметр наибольшего сближения ионов с диаметром  $a = 5.4671 \times 10^{-10}$  м:

$$\rho = a \sqrt{\frac{2e^2 N_A d_s}{M_s \epsilon_0 \epsilon_s k_B T}}.$$

Параметр Дебая Хюккеля  $A_x$  равен:

$$A_x = \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi N_A d_s}{M_s} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_s k_B T} \right)^{3/2},$$

где  $N_A = 6.022141 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро,  $e = 1.602177 \times 10^{-19}$  Кл – элементарный заряд,  $\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $k_B = 1.38065 \times 10^{-23}$  Дж/К – константа Больцмана,  $T$  – температура [К],  $d_s$  – плотность раствора [кг/м<sup>3</sup>],  $M_s$  – молярная масса

раствора [кг/моль] и  $\epsilon_s$  – относительная диэлектрическая проницаемость раствора [Ф/м].

Обычно плотность и диэлектрическая проницаемость разбавленного раствора принимаются равными соответствующим величинам растворителя, однако в данной работе для лучшего описания указанные величины определяли с помощью эмпирически подобранных уравнений (правил смешения):

$$d_s = \sum_i v_i' d_i,$$

$$\epsilon_s = \sum_i v_i' \epsilon_i,$$

где  $v_i' = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j}$ ,  $v_i = \frac{M_i}{d_i}$  – молярный объем составляющих [м<sup>3</sup>/моль].

Молярная масса раствора рассчитывается с учетом молярных масс компонентов:

$$M_s = \sum_i x_i M_i,$$

где  $x_i$  и  $M_i$  – мольная доля и молярная масса компонента  $i$  соответственно.

Вклад дальнедействующих взаимодействий в коэффициент активности представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_k^{\text{LR}} = & -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln \left( \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \right) \times \\ & \times ((\ln A_x)'_k - (\ln \rho)'_k) - \frac{2A_x z_k^2}{\rho} \times \\ & \times \ln \left( \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \right) - \frac{A_x I_x^{1/2} (z_k^2 - 2I_x)}{1 + \rho I_x^{1/2}} - \\ & - \frac{4A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} (\ln \rho)'_k + \frac{4A_x I_x}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \times \\ & \times \left( (\ln \rho)'_k - 1 \right) \sum_i (x_i (I_{x,i}^0)^{1/2}) + (I_{x,k}^0)^{1/2}, \end{aligned}$$

где

$$(\ln \rho)'_k = \frac{1}{2} \left( \frac{(d_s)'_k}{d_s} - \frac{(M_s)'_k}{M_s} - \frac{(\epsilon_s)'_k}{\epsilon_s} \right),$$

$$(\ln A_x)'_k = \frac{1}{2} \left( \frac{(d_s)'_k}{d_s} - \frac{(M_s)'_k}{M_s} - \frac{3(\epsilon_s)'_k}{\epsilon_s} \right),$$

$$(M_s)'_k = M_k - M_s, \quad (d_s)'_k = \frac{v_k(d_k - d_s)}{\sum_i x_i v_i},$$

$$(\epsilon_s)'_k = \frac{v_k(\epsilon_k - \epsilon_s)}{\sum_i x_i v_i}.$$

Под *среднедействующими* в модели eGLCM понимаются взаимодействия, в которых участвуют заряженные частицы, и которые при этом не учитываются теорией Питцера–Дебая–Хюккеля. Избыточная энергия Гиббса для них записывается в виде:

$$\frac{G_{MR}^{ex}}{RT \sum_i n_i} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x),$$

где  $B_{ij}(I_x)$  – параметр взаимодействий  $i$ -й и  $j$ -й частиц, зависящий от ионной силы и представляющий собой симметричную матрицу:

$B_{ij}(I_x) = B_{ji}(I_x)$ ,  $B_{ii}(I_x) = B_{jj}(I_x) = 0$ . Также  $B_{ij} = 0$  при условии, что  $i$ -я и  $j$ -я частицы не заряжены. Параметр  $B_{ij}(I_x)$  описывается эмпирической зависимостью:

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(\alpha_1 \sqrt{I_x} + \alpha_2 I_x),$$

где  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  – матрицы взаимодействий составляющих, значения элементов которых оптимизированы в данной работе,  $\alpha_1 = -1.2$  при взаимодействии незаряженных частиц и  $-1$  при взаимодействии ионов друг с другом,  $\alpha_2 = 0.13$ .

Выражение для соответствующего вклада в коэффициент активности имеет вид:

$$\ln \gamma_k^{MR} = 2 \sum_i x_i B_{ik}(I_x) - \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x) + \sum_i \sum_j x_i x_j (B_{ij})'_k,$$

где

$$(B_{ij})'_k = c_{ij} \exp(a_1 \sqrt{I_x} + a_2 I_x) \left( \frac{a_1}{2\sqrt{I_x}} + a_2 \right) \left( \frac{z_k^2}{2} - I_x \right).$$

Избыточная энергия Гиббса для *близкодействующих* взаимодействий в модели eGLCM представляется как:

$$\frac{G_{SR}^{ex}}{RT \sum_i n_i} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + \sum_i x_i \ln \left( \sum_j x_j \rho_{ji} \right),$$

**Таблица 5.** Индивидуальные параметры частиц для систем вода–нитрат РЗЭ [24, 35, 36]

Компонент	$M \times 10^3$ , кг/моль	$d \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$r$	$q$
H <sub>2</sub> O	18.016	0.997048	78.38	0.92	1.40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62	2.468	12.17	0.9222	0.9485
Y <sup>3+</sup>	88.906	44.453	3.34	0.1518	0.2848
La <sup>3+</sup>	138.91	21.437	3.92	0.2464	0.3934
Ce <sup>3+</sup>	140.12	26.741	3.99	0.2596	0.4074
Pr <sup>3+</sup>	140.91	21.36	3.96	0.2529	0.4004
Nd <sup>3+</sup>	144.24	31.086	3.72	0.2095	0.3531
Sm <sup>3+</sup>	150.36	63.983	3.65	0.1981	0.3402
Eu <sup>3+</sup>	151.96	101.307	3.65	0.1981	0.3402
Gd <sup>3+</sup>	157.25	137.939	3.44	0.1663	0.3027
Tb <sup>3+</sup>	158.93	131.347	3.48	0.1713	0.3088
Dy <sup>3+</sup>	162.5	120.37	3.37	0.1565	0.2908
Ho <sup>3+</sup>	164.93	79.293	3.37	0.1565	0.2908
Er <sup>3+</sup>	167.26	49.194	3.34	0.1518	0.2848
Tm <sup>3+</sup>	168.93	71.885	3.34	0.1518	0.2848
Yb <sup>3+</sup>	173.05	30.792	3.3	0.1471	0.2970
Lu <sup>3+</sup>	174.97	29.606	3.27	0.1426	0.2732

где

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \quad \Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j},$$

$$\tau_{ij} = \rho_{ij} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right),$$

причем  $q_j$  и  $r_i$  – структурные параметры (относительная площадь и ван-дер-ваальсов объем)  $i$ -й частицы,  $a_{ij}$  и  $\rho_{ij}$  – температурно-зависимые параметры бинарных взаимодействий между  $i$ -й и  $j$ -й частицами ( $a_{ij} \neq a_{ji}$ ,  $\rho_{ij} \neq \rho_{ji}$ ,  $a_{ii} = 0$ ,  $\rho_{ii} = 1$ ).

Вклад близкодействующих взаимодействий в коэффициент активности имеет вид:

$$\ln \gamma_k^{SR} = 1 - \frac{\Phi_k}{x_k} + \ln \frac{\Phi_k}{x_k} - \frac{z q_k}{2} \left( 1 - \frac{\Phi_k}{\theta_k} + \ln \left( \frac{\Phi_k}{\theta_k} \right) \right) +$$

$$+ q_k \left( 1 - \ln \left( \sum_i \theta_i \tau_{ik} \right) - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{kj}} \right) -$$

$$- \left( 1 - \ln \left( \sum_i x_i \rho_{ik} \right) - \sum_i \frac{x_i \rho_{ki}}{\sum_j x_j \rho_{ji}} \right).$$

**Таблица 6.** Параметры модели eGLCM для бинарных системы вода–нитрат РЗЭ при 25°C [24]

RE <sup>3+</sup>	$c_{ij} = c_{ji}$	$b_{ij} = b_{ji}$	$c_{ij} = c_{ji}$
	H <sub>2</sub> O–RE <sup>3+</sup>	RE <sup>3+</sup> –NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Y <sup>3+</sup>	-2.49822	24.35075	-77.33070
La <sup>3+</sup>	-2.33658	18.95212	-80.475570
Ce <sup>3+</sup>	0	17.51729	-68.19000
Pr <sup>3+</sup>	-3.52711	23.60510	-92.33609
Nd <sup>3+</sup>	-3.80824	24.58369	-94.61446
Sm <sup>3+</sup>	-0.28875	20.31439	-69.86688
Eu <sup>3+</sup>	0	21.28268	-69.58433
Gd <sup>3+</sup>	-1.45599	25.39504	-81.70711
Tb <sup>3+</sup>	-2.49447	26.76369	-87.30551
Dy <sup>3+</sup>	-2.64580	25.34267	-83.98603
Ho <sup>3+</sup>	-2.52565	23.65161	-78.91915
Er <sup>3+</sup>	-1.59695	20.86985	-67.93636
Tm <sup>3+</sup>	0	17.04240	-52.56535
Yb <sup>3+</sup>	2.40368	13.03395	-33.65642
Lu <sup>3+</sup>	4.18675	10.23258	-20.01694

Примечание. Для взаимодействия H<sub>2</sub>O–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:  $c_{ij} = c_{ji} = 0$ ,  $b_{ij} = b_{ji} = -4.80115$ ; для взаимодействия H<sub>2</sub>O–RE<sup>3+</sup>:  $b_{ij} = b_{ji} = 0$ . Количество значащих цифр параметров приведено с избытком, чтобы добиться воспроизводимости результатов расчетов. Погрешности параметров указаны в [24].

Свойства чистой воды были взяты из [35, 36], структурные параметры  $q$  и  $r$  – из [24] (табл. 5).

#### Определение параметров модели и расчеты фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных систем

Оптимизацию параметров модели eGLCM проводили методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [37], реализованного в программном пакете MATLAB® R2017a. Минимизировали сумму квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными величинами. В общем виде целевая функция выглядела следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n f_i^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i^{\text{теор}}(a) - x_i^{\text{эксп}}}{x_i^{\text{эксп}}} \right)^2,$$

где  $x_i^{\text{эксп}}$  – экспериментальная величина,  $x_i^{\text{теор}}$  – рассчитанная из модели,  $a$  – вектор параметров модели,  $n$  – число экспериментальных точек. Стандартную ошибку регрессии оценивали как:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n f_i^2,$$

где  $n$  – число экспериментальных точек,  $m$  – число параметров модели.

Стандартные отклонения параметров модели затем рассчитывали по формуле:

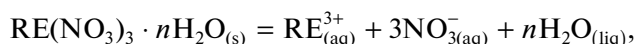
$$\sigma_{\beta}^2 = \sigma^2 \text{diag}[(J^T J)^{-1}]; \quad J_{ij} = \frac{\partial x_i^{\text{теор}}(a)}{\partial a_j},$$

где  $\text{diag}$  – главная диагональ,  $J$  – матрица Якоби.

#### Бинарные системы вода – нитрат РЗЭ

Ранее в работе [24] были оптимизированы параметры среднедействующих взаимодействий  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  для температуры 25°C и комбинаций частиц RE<sup>3+</sup>–H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RE<sup>3+</sup>–NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (табл. 6). В настоящей работе их использовали без изменения.

При расчетах равновесий твердое–жидкое процесс растворения кристаллогидрата нитрата РЗЭ представляли в виде реакции:



где (s) – твердая фаза, (liq) – жидкость, (aq) – водный раствор. Этой реакции соответствует следующая константа равновесия:

$$K = a_{\text{RE}^{3+}} a_{\text{NO}_3^{-}}^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^n.$$

Общепринято приводить свойства ионов относительно бесконечно разбавленного раствора, поэтому здесь  $a_{\text{RE}^{3+}}$  и  $a_{\text{NO}_3^{-}}$  – гипотетические активности иона РЗЭ и нитрата в асимметричной системе сравнения,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  – активность воды в симметричной системе сравнения. Поскольку модель eGLCM по умолчанию оперирует симметричной системой сравнения, для определения активностей при бесконечном разбавлении ( $\gamma_k \rightarrow 1$  при  $x_k \rightarrow 0$ ) было использовано следующее выражение:

$$\ln \gamma_k^* = \ln \gamma_k - (\ln \gamma_k)_{x_k \rightarrow 0, x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1},$$

где  $\gamma_k^*$  – коэффициент активности  $k$ -го составляющего в асимметричной системе сравнения,  $\gamma_k$  – коэффициент активности  $k$ -го составляющего в симметричной системе сравнения,  $(\gamma_k)_{x_k \rightarrow 0, x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1}$  – коэффициент активности в симметричной системе сравнения при бесконечном разбавлении в воде составляющего  $k$ , т.е. при  $x_k = 0$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .

Константы диссоциации кристаллогидратов солей описывали трехпараметрическими эмпирическими зависимостями вида:

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T,$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов на основе отклоне-

ний точек ликвидуса, измеренных экспериментально и рассчитанных по модели eGLCM.

В случае льда соответствующая константа равновесия была определена на основе известных параметров стабильности чистой воды:

$$-RT \ln K = \Delta_m G = \Delta_m H + \Delta_m C_p (T - T_m) - T \left( \frac{\Delta_m H}{T_m} + \Delta_m C_p \ln \frac{T}{T_m} \right),$$

где  $\Delta_m H = 6010$  Дж/моль и  $T_m = 273.15$  К – значения энтальпии и температуры плавления воды,  $\Delta_m C_p = 38.21$  Дж/(моль К) – изменение теплоемкости воды при температуре плавления [38].

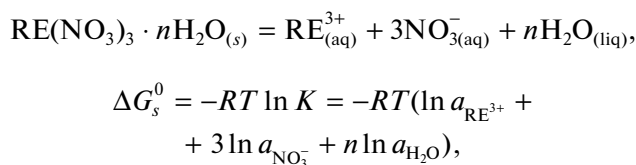
### Многокомпонентные системы

Согласно [13], из водных растворов двух и более нитратов РЗЭ осаждаются не чистые кристаллогидраты, а их твердые растворы. При этом в зависимости от сочетания, они могут быть либо непрерывными, либо ограниченными. Первые мы принимали идеальными, а для описания свойств остальных использовали модель Маргулеса. Для твердого раствора состава  $(RE_{1-x}RE_{2-x})(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  энергия Гиббса выглядит следующим образом:

$$G = (1-x)\Delta G_{s1} + x\Delta G_{s2} + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x)(g_0 + g_1x),$$

где  $G_{s1}$  и  $G_{s2}$  – параметры стабильности кристаллогидратов индивидуальных РЗЭ,  $n$  – количество воды в кристаллогидрате,  $x$  – мольные доли,  $g_0$  и  $g_1$  – параметры модели Маргулеса.

Параметр стабильности кристаллогидрата определяли как энергию Гиббса реакции диссоциации:



где  $a_{RE^{3+}}$ ,  $a_{NO_3^-}$  и  $a_{H_2O}$  – активности ионов РЗЭ и нитрата, а также воды.

Параметры модели Маргулеса рассчитывали, решая следующую систему уравнений с известными значениями температуры  $T$ , при которой изучали равновесия, и координат границ существования растворов  $x_{s1}$  и  $x_{s2}$ :

$$\begin{cases} RT \ln \frac{1-x_{s1}}{1-x_{s2}} = RT \ln \gamma_{1,s2} - RT \ln \gamma_{1,s1} = \\ = x_{s2}^2(g_0 - (2x_{s2} - 1)g_1) - x_{s1}^2(g_0 - (2x_{s1} - 1)g_1), \\ RT \ln \frac{x_{s1}}{x_{s2}} = RT \ln \gamma_{2,s2} - RT \ln \gamma_{2,s1} = \\ = (1-x_{s2})^2(g_0 + 2x_{s2}g_1) - (1-x_{s1})^2(g_0 + 2x_{s1}g_1). \end{cases}$$

Расчеты и построение сечений фазовых диаграмм проводили в программе TernAPI, разработанной в лаборатории химической термодинамики МГУ [39].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Двухкомпонентные системы

Оптимизация констант диссоциации кристаллогидратов РЗЭ была проведена на основе литературных данных по их растворимостям. Полученные параметры температурных зависимостей приведены в табл. 7. Значения констант при 25°C совпадают с указанными в [24]. Из рассмотрения исключены бинарные системы с Ho, Tm и Lu, поскольку измерения при температурах, отличных от 25°C, для них отсутствуют. Далее остановимся более подробно лишь на тех системах, которые исследованы наиболее полно, а также входят в состав изученных многокомпонентных, т.е. содержащих Y, La, Pr, Nd и Sm [13–16] (рис. 1а–д).

Отметим, что нам удалось описать имеющиеся экспериментальные данные, введя температурную зависимость лишь для констант диссоциации кристаллогидратов РЗЭ, сохраняя при этом параметры  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  модели eGLCM постоянными. Поскольку экспериментально изучены лишь осмотические коэффициенты, теплоты разбавления и теплоемкости растворов при 25°C, мы посчитали избыточным введение температурной зависимости для  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$ , которое приводило также к существенному увеличению числа оптимизируемых параметров.

Рассматривая линии кристаллизации льда, можно заметить, что практически во всех случаях расчетная кривая идет несколько круче экспериментальной. Введение температурной зависимости для  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  здесь также не приводило к видимым улучшениям. Мы связываем такое отклонение с особенностями метода дифференциального термического анализа, который использовали авторы [15–17]. В частности, отсутствие должных коррекций сигнала ДТА может привести к завышенным результатам для температуры плавления из-за запаздывания измеряемого отклика системы. Тем не менее, для окончательного выяснения причин отклонений требуются дополнительные экспериментальные исследования.

Добавим, что для низших кристаллогидратов РЗЭ информации о растворимости практически

**Таблица 7.** Рассчитанные значения параметров стабильности кристаллогидратов РЗЭ ( $\ln K = A + B/T + C \ln T$ )

Кристаллогидраты	A	B/300	C
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-318.2 ± 30	31.4 ± 4	49 ± 5
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-104 ± 12	15 ± 2	15 ± 2
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	33 ± 8	-14 ± 2	-4 ± 1
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-321 ± 60	32 ± 9	50 ± 9
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	2500 ± 500	372 ± 70	370 ± 70
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	6 ± 1	25 ± 4	2 ± 0.2
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	1 ± 0.2	8 ± 1	0.4 ± 0.03
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-389 ± 40	42 ± 5	60 ± 6
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-1212 ± 170	177 ± 27	181 ± 26
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-1757 ± 260	267 ± 40	181 ± 20
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	-1633 ± 450	250 ± 80	243 ± 60
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-391 ± 40	41.7 ± 6	59 ± 6
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-497 ± 240	60.6 ± 40	75 ± 40
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-428 ± 40	46 ± 6	65 ± 6
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-1710 ± 270	242 ± 40	255 ± 40
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-437 ± 26	48.6 ± 4	67 ± 4
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-347 ± 180	35.9 ± 28	54 ± 26
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-487 ± 160	56 ± 22	75 ± 24
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-1361 ± 190	192 ± 30	204 ± 28
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-2530 ± 1000	400 ± 260	370 ± 130
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-417 ± 80	46 ± 12	64 ± 11
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-368 ± 80	40 ± 12	56 ± 12
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0	-16 ± 12	0
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-317 ± 24	30 ± 3	50 ± 4
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-220 ± 90	17 ± 12	36 ± 16

Примечание. Количество значащих цифр параметров приведено с избытком. Из-за особенностей построения модели eGLCM они коррелируют между собой, и корректные округления могут приводить к значительному ухудшению описания экспериментальных данных.

**Таблица 8.** Рассчитанные параметры межчастичных взаимодействий модели eGLCM в трехкомпонентных системах H<sub>2</sub>O–RE<sub>1</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–RE<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

RE <sub>1</sub>	RE <sub>2</sub>	$b_{23}(\text{RE}_1^{3+} - \text{RE}_2^{3+})$
La	Er	-2.26938 ± 1.4
La	Nd	0
La	Pr	0
Nd	Er	-4.54651 ± 1.9
Pr	Er	-1.46467 ± 1.1
Pr	Nd	0
Y	La	-1.86966 ± 0.6
Y	Nd	0
Y	Er	0
Y	Pr	-0.81177 ± 0.5

Примечание. Количество значащих цифр параметров приведено с избытком.

нет, по-видимому, вследствие высоких температур, отвечающих этим равновесиям. В тех случаях, где известна растворимость в метастабильных состояниях, модель eGLCM с оптимизированными параметрами хорошо их предсказывает (пунктирные линии на рис. 1а–д).

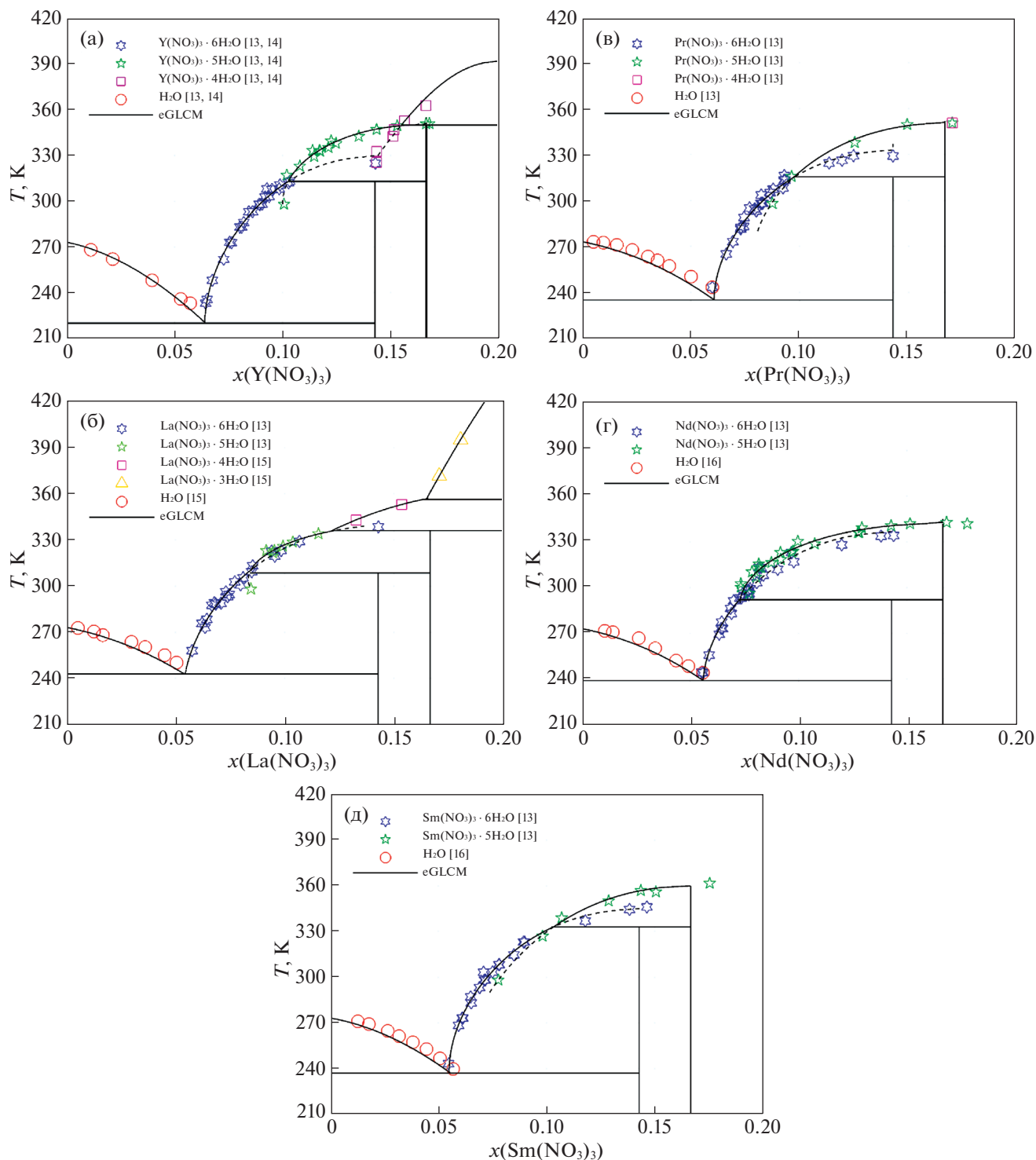
### Трехкомпонентные системы

Термодинамическую модель трехкомпонентных систем, содержащих воду и два нитрата РЗЭ (а именно Y, La, Pr, Nd, Er, Sm) строили на основе бинарных подсистем с использованием уже определенных параметров  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$ . Оптимизацию параметров межчастичных взаимодействий RE<sub>1</sub><sup>3+</sup>–RE<sub>2</sub><sup>3+</sup> проводили на основе экспериментальных данных об активности воды. В случае H<sub>2</sub>O–Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O–Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O–Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O–Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O–Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> они оказались статистически значимыми и позволили лучше описать свойства растворов (рис. 2а,б). Скорее всего, необходимость их учета связана с сильным различием гидродинамических радиусов ионов RE<sup>3+</sup> (а именно средних расстояний между ионом и центром ближайшей молекулы воды) [40].

В табл. 8 указаны оптимизированные значения параметров для всех изученных тройных систем. Во всех случаях  $c_{23} = 0$ , что можно интерпретировать как независимость межчастичных взаимодействий RE<sub>1</sub><sup>3+</sup>–RE<sub>2</sub><sup>3+</sup> от ионной силы раствора. Отклонения результатов термодинамического моделирования и экспериментально измеренных значений активности воды приведены в табл. 9. Среднеквадратическая ошибка не превышает 0.25%, а в подавляющем большинстве случаев не выходит за пределы 0.09%.

На основе оптимизированных бинарных и тернарных значений параметров межчастичных взаимодействий были предсказаны совместные растворимости нитратов РЗЭ. Поскольку в литературе нет информации о фазовых равновесиях между низшими кристаллогидратами РЗЭ, в настоящей работе ограничились построением сечений фазовых диаграмм до ~70 мас.% солей. Результаты моделирования представлены на рис. 2. Значения параметров модели Маргулеса для неидеальных твердых растворов приведены в табл. 10. В остальных случаях можно наблюдать высокую предсказательную способность модели eGLCM с приближением идеального твердого раствора, например, в системе H<sub>2</sub>O–Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (рис. 2а).





**Рис. 1.** Результаты термодинамического моделирования бинарных систем H<sub>2</sub>O–RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm). Символы – экспериментальные данные, линии – расчет.

*Многокомпонентные системы*

Для расчетов многокомпонентных систем использовали определенные на предыдущих этапах параметры модели, считая, что никаких взаимо-

действий более высокого порядка в растворах нескольких солей не наблюдается или ими можно пренебречь по сравнению с остальными. К сожалению, в литературе отсутствует информация о равновесиях жидкость–твердое для многокомпо-

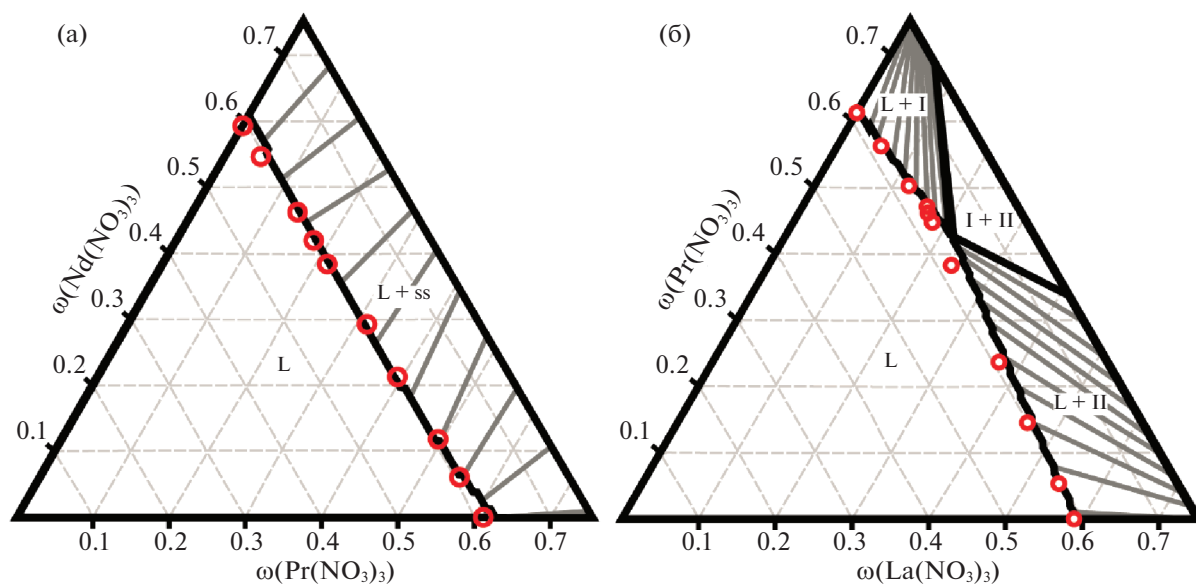


Рис. 2. Сечения фазовых диаграмм  $\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  (а) и  $\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  (б) при  $20^\circ\text{C}$ ; символы – экспериментальные данные [13], сплошная линия – расчет; L – жидкий раствор, ss – непрерывный твердый раствор состава  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , I и II – твердый раствор  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $x > 0.91$  и  $x < 0.45$  соответственно.

нентных смесей нитратов РЗЭ. Зависимости активности воды от суммарной моляльности солей в *четырёх- и пятикомпонентных* системах получа-

Таблица 9. Точность описания активности воды в растворах нитратов РЗЭ моделью eGLCM ( $\delta$  – среднеквадратичная ошибка)

Система	$\delta$ , %
$\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.18
$\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.20
$\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.09
$\text{H}_2\text{O}-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.25
$\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.16
$\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.11
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.07
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.05
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ [25]	0.06
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [27]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ [27]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [27]	0.09
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.06
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.05
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [26]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [28]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3-\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ [28]	0.08
$\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Pr}(\text{NO}_3)_3-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [29]	0.08

ется предсказать весьма хорошо, что свидетельствует о прогнозирующей способности и качестве построенной модели eGLCM. Как и ожидалось, при увеличении размерности системы точность описания ее свойств возрастает. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для всех изученных систем приведено в табл. 9. Среднеквадратическая ошибка не превышает 0.09%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная в данной работе модель eGLCM для многокомпонентных растворов РЗЭ позволяет при достаточно небольшом наборе параметров рассчитывать с высокой точностью одновременно фазовые равновесия различных типов и свойства водных растворов нитратов РЗЭ от  $-30$  до  $120^\circ\text{C}$  в пределах экспериментальных погрешностей. Использование параметров только бинарных взаимодействий позволяет расширять круг применимости модели eGLCM на системы, содержащие три и более РЗЭ. Для смесей нитратов РЗЭ с близкими размерами ионов в растворе параметрами взаимодействия  $\text{RE}_1^{3+}-\text{RE}_2^{3+}$  можно пренебречь без потерь в точности термодинамического моделирования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1) при частичной

**Таблица 10.** Параметры модели Маргулеса для твердых растворов в тройных системах  $H_2O-La(NO_3)_3-RE(NO_3)_3$

RE	$g_0$	$g_1$
Pr	1457	-5113
Nd	6391	-998
Sm	9116	-3653

финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-24167 МК).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Cham: Springer, Cham, 2016.
- Rard J.A., Shiers L.E., Heiser D.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 3. P. 337.
- Rard J.A., Weber H.O., Spedding F.H. // Ibid. 1977. V. 22. № 2. P. 187.
- Rard J.A. // Ibid. 1987. V. 32. № 1. P. 92.
- Rard J.A. // Ibid. 1987. V. 32. № 3. P. 334.
- Rard J.A., Spedding F.H. // Ibid. 1981. V. 26. № 4. P. 391.
- Libuś Z., Sadowska T., Trzaskowski J. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 12. P. 1151.
- Ruas A., Simonin J.-P., Turq P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 48. P. 23043.
- Rard J.A., Spedding F.H. // J. Chem. Eng. Data. 1982. Vol. 27. № 4. P. 454.
- Rard J.A., Miller D.G., Spedding F.H. // Ibid. 1979. V. 24. № 4. P. 348.
- Spedding F.H., Derer J.L., Mohs M.A. et al. // Ibid. 1976. V. 21. № 4. P. 474.
- Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 2. P. 153.
- Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates (IUPAC Solubility Data Series, Vol. 13). 1st ed. Ed. by Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. Pergamon Press, 1983.
- Bouchet R., Tenu R., Counioux J. // Thermochim. Acta. 1994. V. 241. P. 229.
- Mironov K.E., Popov A.P. // Rev. Roum. Chim. 1966. V. 11. P. 1373.
- Popov A.P., Mironov K.E. // Ibid. 1968. V. 13. № 6. P. 765.
- Mironov K.E., Popov A.P., Vorobyeva V.Ya. et al. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 10. С. 2769.
- Popov A.P., Mironov K.E. // Там же. 1971. Т. 16. № 2. С. 464.
- Pérez-Villaseñor F., Bedolla-Hernández M.L., Iglesias-Silva G.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 19. P. 6366.
- Guignot S., Lassin A., Christov C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 1. P. 345.
- Chatterjee S., Campbell E.L., Neiner D. et al. // Ibid. J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 10. P. 2974.
- Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S. et al. // Ibid. 2016. V. 61. № 9. P. 3295.
- Bromley L.A. // AIChE J. 1973. V. 19. № 2. P. 313.
- Maksimov A.I., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Calphad. 2019. V. 67. 101683.
- Wang Z.-C., He M., Wang J. et al. // J. Solution Chem. 2006. V. 35. № 8. P. 1137.
- He M., Dong L., Li B. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 11. P. 4068.
- He M., Wang Z.-C. // J. Sol. Chem. 2006. V. 35. № 12. P. 1607.
- Li B., He M. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 2. P. 513.
- He M., Wang Z.-C. // J. Sol. Chem. 2007. V. 36. № 11–12. P. 1547.
- Здановский А.Б. // Труды соляной лаборатории. 1936. № 6. С. 5–70.
- Stokes R.H., Robinson R.A. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. № 7. P. 2126.
- Clegg S.L., Seinfeld J.H., Edney E.O. // J. Aerosol Sci. 2003. V. 34. № 6. P. 667.
- Clegg S.L., Seinfeld J.H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 6. P. 1008.
- Maksimov A.I., Kovalenko N.A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 12. P. 4222.
- Wagner W., Pruß A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. № 2. P. 387.
- Abrams D.S., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. V. 21. № 1. P. 116.
- Moré J.J. The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. In Numerical Analysis. Lecture Notes in Mathematics, V. 630. Ed. by Watson G.A. Springer, Berlin, Heidelberg, 1978. P. 105–116.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th ed. Ed. by Lide D.R. CRC Press: Boca Raton, FL, 2009.
- Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I. // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 388. P. 50.
- Смирнов П.П., Тростин В.Н. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 3. С. 366.