

УДК 66.061.351,661.865

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ В СОСТАВЕ ЭКСТРАКТА CYANEX®572–ТБФ ПРИ ЕГО ПРОМЫВКЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. С. С. Шулин¹, *, Ж. Н. Галиева², С. В. Чижевская¹, А. А. Семенов²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

²ООО “Лаборатория инновационных технологий” группы компаний “Скайград”,

Россия, 141090 Королев, ул. Пионерская, 1, стр. 4

*e-mail: ShulinSergei@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

Обсуждается поведение индивидуальных РЗЭ среднетяжелой группы и их суммы в составе предельно насыщенной смеси экстрагентов Суанех®572–ТБФ при промывке экстракта растворами азотной кислоты, не содержащими РЗЭ, при экстракционном разделении концентрата среднетяжелой группы РЗЭ. Изучено влияние концентрации азотной кислоты в промывном растворе на степень экстракции суммы и индивидуальных РЗЭ среднетяжелой группы. Показана возможность экстракционного разделения по линиям Tb–Gd, Dy–Tb, Ho–Dy и Er–Ho для растворов промывки, содержащих не более 0.6 М азотной кислоты. Результаты работы проверены на модельном противоточном каскаде экстракторов.

Ключевые слова: среднетяжелая группа РЗЭ, разделение, промывка, Суанех®572, ТБФ, каскад экстракторов

DOI: 10.1134/S0002337X1902012X

ВВЕДЕНИЕ

Разделение среднетяжелой группы РЗЭ – сложная проблема вследствие невысоких коэффициентов разделения (β) смежных пар РЗЭ как на стадии экстракции, так и на стадии промывки, даже в случае применения достаточно селективных экстрагентов класса фосфорорганических кислот: 2-этилгексилфосфоновой кислоты моно-2-этилгексилового эфира (P507), бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (Суанех®272) и ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) [1]. Основные проблемы применения этих экстрагентов связаны с повышенным расходом минеральной кислоты при реэкстракции РЗЭ и необходимостью утилизации отходов после подготовки экстрагентов к экстракции (перевода в форму аммиачной соли). Частично решает эти проблемы использование экстрагента, который не требует омыления, в частности Суанех®572, представляющего собой смесь P507 и Суанех®272 [2, 3].

Повысить эффективность разделения РЗЭ в условиях полного противотока позволяет оптимизация состава промывного раствора [1]. В качестве промывного раствора в случае кислых экстрагентов, насыщенных РЗЭ, применяют растворы минеральных кислот разной концентрации или растворы, содержащие РЗЭ. При использова-

нии растворов кислоты происходит частичная реэкстракция хуже экстрагируемых элементов [4]. Альтернативный вариант предполагает использование рефлекс-процесса: закликивают лучше экстрагируемый элемент для его накопления в экстракционном цикле с последующим выводом [5]. В [6] показано, что при использовании раствора, содержащего РЗЭ, в качестве промывного происходит заметное снижение β при последовательных его контактах с насыщенной органической фазой. Это значительно усложняет процесс разделения РЗЭ и увеличивает количество ступеней промывной части каскада для получения продукта необходимой чистоты.

Промывка кислого экстрагента растворами кислот обеспечивает стабильные значения β на всех ступенях разделительного каскада, однако при этом может происходить частичная реэкстракция лучше экстрагируемого элемента [3]. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует доступная информация по промывке экстракта растворами различных минеральных кислот, необходимая для сопоставления их эффективности.

Сравнение экстрагирующей и реэкстракционной способности P507, Суанех®272 и Суанех®572 по отношению к РЗЭ показало, что для обеспече-

Таблица 1. Состав экстракта

Оксид РЗЭ	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
С, г/л	11.99	3.11	4.16	0.78	3.43	0.32	0.54	0.03	0.11	2.54

ния необходимой степени реэкстракции РЗЭ из 1 М растворов Суанех[®] необходимо использовать растворы с меньшим содержанием кислоты, чем для реэкстракции РЗЭ из 1 М Р507, несмотря на близкие значения β смежных пар РЗЭ [7, 8]. Нами установлено [9], что применение смесей Суанех[®]572 с ТБФ значительно снижает расход кислоты при реэкстракции. Добавки ТБФ к Суанех[®]572, не превышающие 10 об. %, увеличивают емкость смеси экстрагентов и незначительно влияют на изменение β соответствующих пар РЗЭ.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по поведению РЗЭ среднетяжелой группы при промывке экстрактов предельно насыщенной ими смеси 1 М Суанех[®]572–0.24 М ТБФ в инертном углеводородном разбавителе растворами азотной кислоты разной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагентов использовали смесь 1 М Суанех[®]572 (Cytec Industries B.V., США) с 0.24 М ТБФ (ТУ 2435-305-05763-458, ОАО “Волжский Оргсинтез”) в РЭД-3М (ТУ 0255-028-33014052, ООО “Углегорский Нефтехим”).

Экстракт получали путем насыщения смеси 1 М Суанех[®]572 с 0.24 М ТБФ (О : В = 1 : 3, τ = 15 мин) раствором РЗЭ, полученным после растворения в азотной кислоте концентрата среднетяжелых РЗЭ производства ОАО “Соликамский магниевый завод” СТ ТОО 74-1917-12-4-04 (ΣR₂O₃ 160 г/л, рН 2). Содержание ΣR₂O₃ в экстракте составляло 27 г/л, содержание индивидуальных РЗЭ (по оксидам) представлено в табл. 1.

Промывку насыщенного РЗЭ экстракта 1 М Суанех[®]572–0.24 М ТБФ проводили методом исчерпывания раствором азотной кислоты (О : В = 5 : 1, τ = 15 мин). Концентрацию азотной кислоты варьировали в интервале от 0.2 до 1.2 М.

Для моделирования полного противоточного режима каскада использовали делительные воронки (одна воронка соответствовала одной ступени каскада). Насыщенную органическую фазу подавали на первую ступень, раствор азотной кислоты – на последнюю. Водную и органическую фазы каждой ступени перемешивали в стакане на магнитной мешалке, после чего фазы разделяли в делительной воронке и последовательно перемещали на одну ступень по схеме, представленной на рис. 1. Расчет промывной части каскада проводили по алгоритму, предложенному в [10].

О распределении РЗЭ между органической и водной фазами судили по содержанию РЗЭ в водных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICAP 6300 Series Duo, Thermo Scientific, США). Органическую фазу перед анализом предварительно подвергали минерализации хлорной кислотой. Подготовку растворов к анализу осуществляли в соответствии с методикой [11]. Концентрацию азотной кислоты в водной фазе определяли потенциометрическим титрованием, рН растворов – на лабораторном рН-метре АНИОН 7000 (погрешность измерения ±0.1). Коэффициенты разделения РЗЭ соответствующих пар рассчитывали как отношение коэффициентов распределения элементов; степень извлечения ΣR₂O₃ и индивидуальных РЗЭ из экстракта в промывной раствор – как отношение количества ΣR₂O₃ или соответствующего РЗЭ (по оксиду) в промывном растворе к количеству ΣR₂O₃ или данного РЗЭ (по оксиду) в экстракте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентрации кислоты в промывном растворе на степень извлечения в него ΣR₂O₃ или индивидуальных РЗЭ. На рис. 2, 3 представлены зависимости степени извлечения (α) суммы и ин-

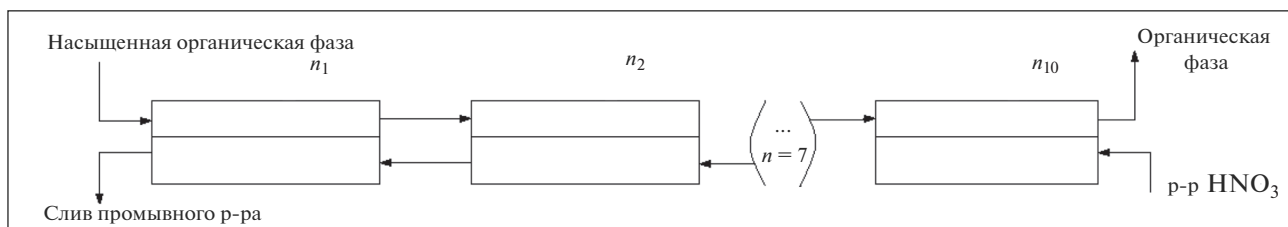


Рис. 1. Схема движения потоков полного противоточного каскада.

дивидуальных РЗЭ из насыщенной ими смеси Суанех®572–ТБФ после четырех последовательных ее контактов с промывным раствором – азотной кислотой с концентрацией от 0.2 до 1.2 М.

Представленные на рис. 2 близкие к симбатным зависимости свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения ΣR_2O_3 из экстракта в промывной раствор увеличивается. После четырех последовательных контактов экстракта с промывными растворами с концентрацией выше 0.8 М HNO_3 степень извлечения ΣR_2O_3 составляет более 95.0% и увеличивается до 96.9% при использовании раствора с концентрацией 1.2 М.

Аналогичные зависимости наблюдаются и для индивидуальных РЗЭ в ряду Sm–Yb: степень извлечения элемента в промывной раствор увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты в промывном растворе (зависимости 2–6 практически симбатны) (рис. 3), снижаясь с увеличением порядкового номера элемента.

Использование 0.2 М кислоты позволяет извлечь в промывной раствор до 88.5% Gd и до 50.3% Tb. Степень извлечения Dy не превышает 8.3%, Ho – 13.0%, Er – 4.5%, Y – 10.8%.

При промывке 0.4 М азотной кислотой в промывной раствор извлекается 97.1% Gd, 83.4% Tb, 54.3% Dy, 46.8% Ho, 30.1% Er и 37.4% Y.

С увеличением концентрации азотной кислоты до 0.6 М содержание Gd в промывном растворе возрастает до 98.3%, Tb до 91.0%, Dy до 72.7%, Ho до 65.6%, Er до 47.1% и Y до 57.3%.

Использование в качестве промывных растворов с концентрациями азотной кислоты 0.8–1.2 М позволяет полностью реэкстрагировать Gd, а также извлечь в него до 95.2–96.7% Tb, 84.7–89.8% Dy, 81.5–88.3% Ho, 78.9–89.7% Y и 61.0–76.3% Er. Высокие степени извлечения тяжелых РЗЭ в промывной раствор делают неприемлемым использование растворов азотной кислоты с концентрацией выше 0.8 М для разделения по линиям Tb–Gd, Dy–Tb, Ho–Dy и Er–Ho.

Влияние концентрации кислоты в промывном растворе на коэффициенты разделения смежных пар РЗЭ. На рис. 4 представлена зависимость β смежных пар среднетяжелых РЗЭ при промывке насыщенного ими экстракта растворами азотной кислоты разной концентрации.

Как и следовало ожидать, практически по всем линиям разделения с увеличением концентрации HNO_3 в промывном растворе значения β смежных пар РЗЭ уменьшаются. Так, наиболее высокие значения β (2.3–4.2) для пары Tb–Gd при использовании промывных растворов с концентрациями 0.2–0.6 М HNO_3 снижаются до 1.8–2.0 при использовании растворов с концентрациями 0.8–1.2 М.

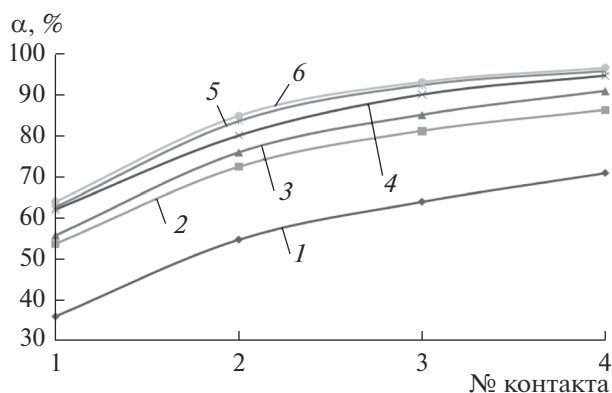


Рис. 2. Степени извлечения ΣR_2O_3 из насыщенного экстракта при его промывке растворами HNO_3 : 1 – 0.2 М, 2 – 0.4 М, 3 – 0.6 М, 4 – 0.8 М, 5 – 1.0 М, 6 – 1.2 М.

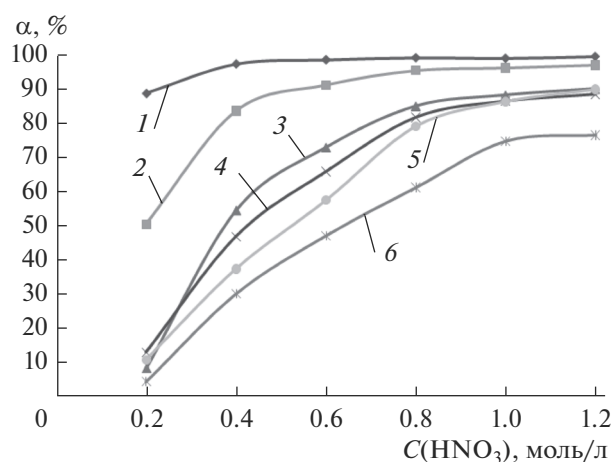


Рис. 3. Степени извлечения индивидуальных РЗЭ (1 – Gd, 2 – Tb, 3 – Dy, 4 – Ho, 5 – Y, 6 – Er) из насыщенного экстракта при его промывке растворами HNO_3 .

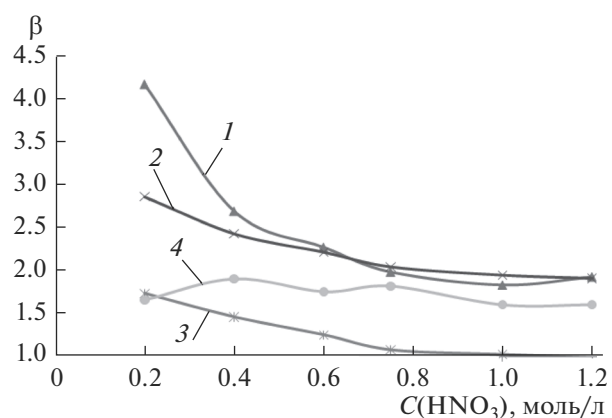


Рис. 4. Влияние концентрации промывного раствора азотной кислоты на коэффициенты разделения РЗЭ (1 – $\beta_{Tb/Gd}$, 2 – $\beta_{Dy/Tb}$, 3 – $\beta_{Ho/Dy}$, 4 – $\beta_{Er/Ho}$).

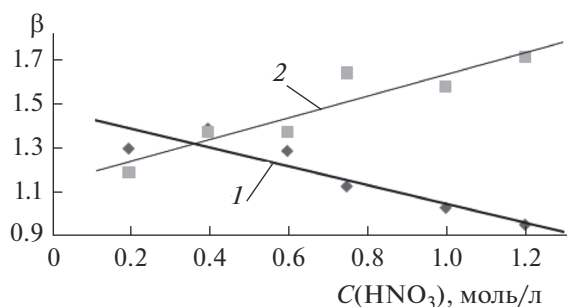


Рис. 5. Влияние концентрации промывного раствора на коэффициенты разделения РЗЭ (1 – $\beta_{Y/No}$, 2 – $\beta_{Er/Y}$).

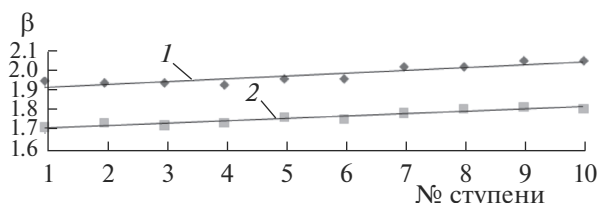


Рис. 6. Коэффициенты разделения по линии Ду–Тб по ступеням противоточного каскада при промывке экстракта растворами HNO₃ (1 – 0.3 М, 2 – 0.5 М).

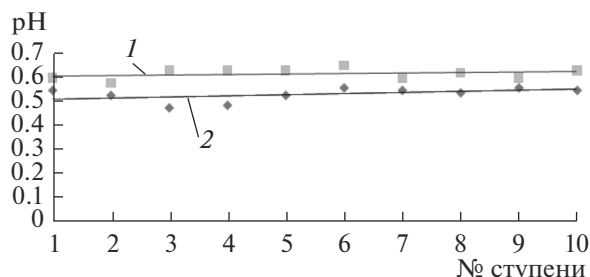


Рис. 7. Значения pH водной фазы по ступеням противоточного каскада при промывке экстракта растворами HNO₃ (1 – 0.3 М, 2 – 0.5 М).

Коэффициенты разделения пары Ду–Тб во всем интервале концентраций кислоты варьируют от 1.9 до 2.9, и аналогично паре Тб–Gd наибольшие значения (2.3–4.2) наблюдаются при использовании промывных растворов с концентрациями 0.2–0.6 М HNO₃.

Наиболее высокий коэффициент разделения пары Но–Dy (1.76) получен при использовании промывного раствора с концентрацией 0.2 М HNO₃, а коэффициент разделения пары Ер–Но – 1.1 – при использовании промывного раствора с концентрацией 0.4 М.

Следует отметить, что целочисленные значения $\beta_{Y/РЗЭ}$ находятся в интервале между значени-

ями Но и Ер (рис. 5), но, поскольку значения $\beta_{Y/No}$ не превышают 1.4, разделение по этой линии невозможно. Величина $\beta_{Er/Y}$ достигает наиболее высоких значений при использовании промывного раствора с концентрацией 0.8–1.0 М (1.6) и значений при использовании 0.8–1.0 М (1.6) и с концентрацией 1.2 М HNO₃ (1.7). С увеличением концентрации кислоты наблюдается стабильное уменьшение значений $\beta_{Y/No}$ и увеличение значений $\beta_{Er/Y}$.

Несущественное снижение коэффициентов разделения смежных пар РЗЭ в интервале 0.2–0.6 М в промывном растворе позволяет использовать при моделировании каскада средние значения β .

Влияние концентрации кислоты в промывном растворе на разделение РЗЭ при моделировании промывной части противоточного каскада. Для проверки установленных закономерностей была смоделирована промывная часть каскада экстракторов для разделения РЗЭ по линии Ду–Тб (число ступеней 10) растворами азотной кислоты с концентрацией 0.3 и 0.5 М.

На рис. 6 представлены зависимости значений β по линии Ду–Тб, на рис. 7 – значения pH водной фазы по ступеням противоточного каскада в условиях выхода каскада на равновесие, который устанавливали по достижению стабильности выходных параметров водной и органической фаз (рН, плотность, содержание РЗЭ в промывном растворе и органической фазе после ее промывки). Для определения количества ступеней и соотношения объемов фаз О : В при расчете промывной части противоточного каскада использовали значения β по линии Ду–Тб, полученные при промывке насыщенной органической фазы методом исчерпывания раствором азотной кислоты, не содержащим РЗЭ, содержание лучше экстрагируемых компонентов (Dy, No, Er, Tm и Y) в экстракте – 70%.

Результаты расчетов показали, что средние значения $\beta_{Dy/Tb}$ на всех ступенях каскада противоточной промывки на 0.1–0.2 единицы ниже, чем полученные экспериментально. Это связано с тем, что РЗЭ, реэкстрагированные на предыдущих ступенях, влияют на распределение элементов при промывке экстракта на последующих ступенях и, тем самым, снижают селективность процесса. Как и следовало ожидать, при промывке экстракта 0.5 М раствором азотной кислоты средний β по линии Ду–Тб (1.8) ниже, чем при использовании 0.3 М раствора (2.0). Значения pH водной фазы по ступеням противоточного каскада при промывке экстракта растворами HNO₃ с концентрацией 0.3 и 0.5 М изменялись несущественно.

Полученные результаты позволяют рекомендовать 0.3 М раствор азотной кислоты в качестве промывного и использовать значение β для рас-

чета числа ступеней и соотношения O : B при разделении по линии Dy–Tb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные значения концентрации азотной кислоты для промывки экстракта 1 М Cyanex®572–0.24М ТБФ, насыщенного РЗЭ среднетяжелой группы, обеспечивающие эффективное разделение смежных пар РЗЭ. Наиболее высокие коэффициенты разделения по линиям Tb–Gd (2.3–4.2) и Dy–Tb (2.2–2.9) достигаются при использовании растворов 0.2–0.6 М HNO₃.

Для разделения по линии Ho–Dy целесообразно использовать раствор 0.2 М HNO₃ ($\beta = 1.7$), для разделения по линии Er–Ho – раствор 0.4 М HNO₃ ($\beta = 1.9$), для разделения по линии Er–Y – растворы 0.8–1.2 М HNO₃ ($\beta = 1.6–1.7$).

Моделирование промывной часть каскада экстракторов для разделения РЗЭ по линии Dy–Tb (число ступеней 10) с использованием в качестве промывных растворов 0.3 и 0.5М HNO₃ позволяет рекомендовать для применения в промышленном варианте экстракционного разделения среднетяжелой группы РЗЭ растворы 0.2–0.6 М HNO₃, поскольку они обеспечивают высокие коэффициенты разделения соответствующих пар смежных РЗЭ и достаточно низкую степень реэкстракции РЗЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth elements. Berlin: Springer, 2016. P. 57.
2. Kolar E., Catthoor R.P.R., Kriel F.H. et al. Microfluidic Solvent Extraction of Rare Earth Elements from a Mixed Oxide Concentrate Leach Solution Using Cyanex®572 // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 148. P. 298–305.
3. Wang Y., Li F., Zhao Z., Dong Y. et al. The Novel Extraction Process Based on Cyanex®572 for Separating Heavy Rare Earths from Ion-Adsorbed Deposit // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 151. № 4. P. 303–308.
4. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca raton: CRC, 2004. P. 172–173.
5. Холькин А.И., Юртов Е.В. Современные проблемы химии и технологии экстракции: сб. статей. М. 1999. Т. 1. С. 279–280.
6. Banda R., Jeon H.S., Lee M.S. Separation of Nd from Mixed Chloride Solutions with Pr by Extraction with Saponified PC 88A and Scrubbing // J. of Ind. Eng. Chem. 2015. Т. 21. P. 436–442.
7. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W. et al. Solvent Extraction of Rare Earth Elements Using Phosphonic / Phosphinic Acid Mixtures // Hydrometallurgy. 2015. V. 157. P. 298–305.
8. Abreu R.D., Morais C.A. Study on Separation of Heavy Rare Earth Elements by Solvent Extraction with Organophosphorus Acids and Amine Reagents // Miner. Eng. 2014. № 61. P. 82–87.
9. Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Плетюхина Ю.В., Савельев Н.С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомольными смесями Aliquat®336–ТБФ и Cyanex®572–ТБФ из нитратных сред // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 519–523.
10. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982. С. 326–328.
11. Thermo Fisher Scientific iCAP 6000 Series User Guide. 2012. V. 3.1. P. 1–20.