

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВСКРЫТИЯ ФОСФОГИПСА

**Михаил Владимирович Генкин¹, Алексей Владимирович Евтушенко²,
Василий Сергеевич Спиридонов³, Алфия Минеровна Сафиулина⁴**

^{1, 2, 3}«Объединенная химическая компания Уралхим», Москва, Россия

⁴Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

¹genkin@uralchem.com

²evtush1@yandex.ru

³svs00@nightmail.ru

⁴AMSafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Проведен комплекс исследований по жидкостной экстракции редкоземельных элементов из растворов вскрытия фосфогипса-полугидрата, включающий поиск экстрагента и разбавителя, исследование экстракции редкоземельных элементов и азотной кислоты, а также выбор условий селективной реэкстракции азотной кислоты и редкоземельных элементов.

Ключевые слова:

лантаниды, редкоземельные элементы, РЗЭ, технология переработки фосфогипса, фосфорорганические соединения, экстракция

Для цитирования:

Экстракционное извлечение редкоземельных металлов из растворов вскрытия фосфогипса / М. В. Генкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 88–91.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

Original article

EXTRACTION RECOVERY OF RARE EARTH METALS FROM PHOSPHOGYPSUM LEACHING SOLUTIONS

Mikhail V. Genkin¹, Alexey V. Evtushenko², Vasiliy. S. Spiridonov³, Alfiya M. Safiulina⁴

^{1, 2, 3}JSC United Chemical Company Uralchem, Moscow, Russia

⁴A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM),
Moscow, Russia

¹genkin@uralchem.com

²evtush1@yandex.ru

³svs00@nightmail.ru

⁴AMSafiulina@bochvar.ru

Abstract

In the present work, a complex of investigations on the liquid extraction of REE from phosphogypsum leaching solutions was carried out, including the search for an extractant and diluent, a study of the extraction of REE and nitric acid, and the choice of conditions for the selective back-extraction of nitric acid and REE.

Keywords:

lanthanides, rare earth elements, REE, phosphogypsum processing technology, organophosphorus compounds, extraction

For citation:

Extraction recovery of rare earth metals from phosphogypsum leaching solutions / M. V. Genkin [и др.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 88–91.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

Специалистами АО «Объединенная химическая компания Уралхим» на АО «Воскресенские минеральные удобрения» разработана технология и создана опытная установка, предназначенная получения коллективного концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса

(фосфополугидрата — ФПГ), получаемого при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Разработанная технология состоит из следующих основных переделов: 1) вскрытие ФПГ, получение водного раствора РЗЭ; 2) жидкостная экстракция РЗЭ; 3) реэкстракция РЗЭ, получение коллективного концентрата.

Вследствие многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов можно предположить, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются органические соединения на основе атомов фосфора (ФОС).

Из широкого ряда фосфорорганических нейтральных реагентов в предварительных исследованиях мы использовали три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) и триалкилфосфиноксид (ФОР-CYANEX-923).

При использовании ТБФ в качестве экстрагента РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса, получаемый концентрат содержал большое количество кальция — до 75 % мас. CaSO_4 в пересчете на сухое вещество. Кроме того, ТБФ подвергается гидролизу при контакте с серной кислотой, что приводит к резкому снижению экстракционной способности ТБФ, что наблюдали при продолжительной работе промышленной установки. ФОР не имеет указанных недостатков: при его применении был получен концентрат, содержащий от 95 % мас. сульфатов РЗЭ (в пересчете на сухое вещество), следов деструкции экстрагента не наблюдалось.

Основная задача процесса экстракции в нашем технологическом процессе — максимально полно извлечь не только РЗЭ, но и азотную кислоту. Однако поставленную задачу при экстракции органическим раствором 20 об. % ФОР в керосине решить не удалось. В области малых концентраций HNO_3 до 0,2 моль/л азотная кислота практически полностью извлекается в органическую фазу. Между тем с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе содержание ее в органической фазе не увеличивается. Экстрагент достаточно быстро насыщается HNO_3 , и максимально возможное удерживание в фазе экстрагента составляет 0,5 моль/л. Можно было бы увеличить концентрацию ФОР в органическом растворе, и, очевидно, содержание азотной кислоты в фазе экстрагента было бы больше. Однако это затруднило бы ее реэкстракцию обратным водным раствором нитрата кальция.

Для решения задачи полного извлечения азотной кислоты наряду с РЗЭ было решено использовать другой органический лиганд в качестве разбавителя ФОР, который бы селективно извлекал только азотную кислоту в органическую фазу.

Известно, что соединения, относящиеся к классу кетонов, вследствие слабой электронно-донорной способности карбонильной группы, не образуют устойчивых комплексов с лантанидами. В то же время эти соединения являются достаточно эффективными экстрагентами азотной кислоты [1].

С целью выбора разбавителя, который бы наиболее полно извлекал в органическую фазу азотную кислоту, исследовали распределение HNO_3 из раствора вскрытия ФПГ, содержащего 2,32 моль/л нитрата кальция, при контакте с метилизобутилкетон (МИБК), метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ) и метилтретбутилкетон (МТБК) в смеси с ФОР. Экстракционная способность по отношению к азотной кислоте смеси МТБЭ с ФОР выше, однако применение МТБЭ при экстракции в качестве растворителя затруднено из-за его высокой летучести. Соединения класса кетонов МТБК и МИБК менее летучи, применение их в качестве растворителей несколько снижает эффективность экстракции азотной кислоты.

Нами был проведен комплекс работ по изучению экстракции азотной кислоты и РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК. Показано, что 10 % ФОР в МИБК обладает высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ и азотной кислоте. Степень извлечения за одну стадию для Се составляет около 85 %, La — 65 %, а Nd — 78 %, (Се, La, Nd — в макроколичествах). Остальные РЗЭ экстрагируются лучше, и степень извлечения в одну стадию близка к ~ 100 % (с учетом точности определения концентрации этих элементов в рафинате методом АЭС-ИСП). При этом необходимо отметить, что в органическую фазу практически не экстрагируются Mg, Al, Sr, Mn, Na, K, P, Si и S.

Методом изменения объемов фаз были получены зависимости распределения лантанидов между фазами при экстракции 10 об. % ФОР в МИБК при 20 ± 1 °C (рис. 1). Графики зависимостей распределения концентрации лантанидов между фазами при экстракции проходят через плато насыщения, а затем монотонно убывают. Эффект насыщения с последующим убыванием зависимости объясняется конкурентным взаимодействием металлов в макроколичествах, особенно катионов лантана, церия и неодима. Кроме того, протекающая наряду с металлами соэкстракция азотной кислоты также

снижает экстракционную способность системы вследствие уменьшения концентрации свободного экстрагента, что приводит также к монотонному убыванию зависимости. При низких концентрациях РЗЭ и азотной кислоты на стадии истощивания концентрация свободного экстрагента достаточно высока и экстракция целевых компонентов протекает независимо. С ростом концентрации азотной кислоты и РЗЭ в водном растворе возрастает конкуренция за свободный экстрагент между компонентами, что приводит к снижению эффективности экстракции только РЗЭ, в то время как эффективность экстракции азотной кислоты не снижается (рис. 2, изотерма экстракции HNO_3).

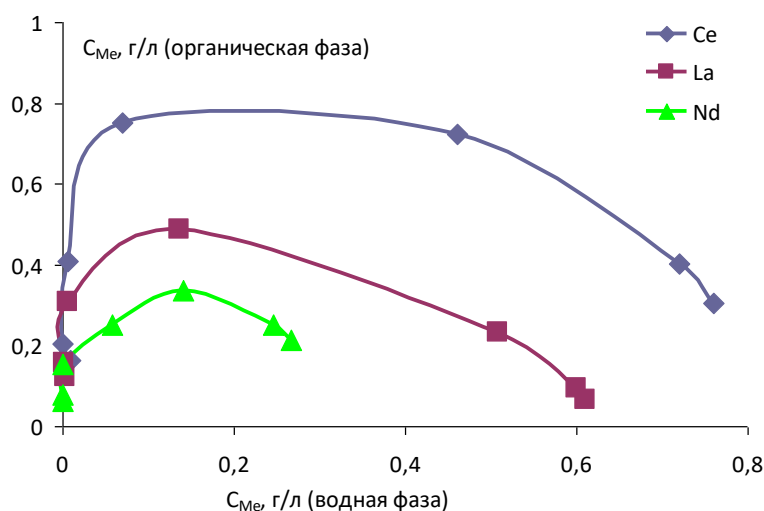


Рис. 1. Экстракция Ce(III), La(III) и Nd(III) из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК

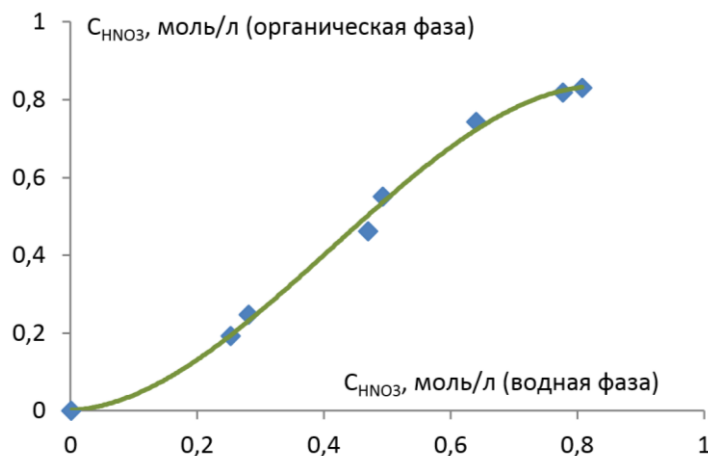
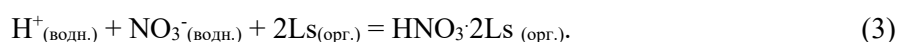
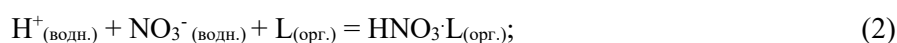
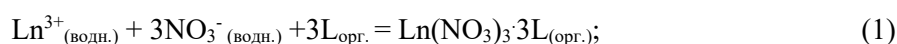


Рис. 2. Изотерма экстракции HNO_3 из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК

Редкоземельные элементы и азотная кислота извлекаются в органическую фазу, содержащую экстрагент, вследствие комплексообразования экстрагируемыми металлами и кислотой. Экстракция лантанидов и азотной кислоты протекает согласно уравнениям реакции (1) и (2), где [L] — ФОР [2, 3]:



Азотная кислота в органическую фазу переходит не только вследствие комплексообразования с ФОР, но и с МИБК (3, где [Ls] — МИБК). Экстракционное извлечение лантанидов МИБК не наблюдалось.

При разработке процесса реэкстракции РЗЭ была поставлена задача удержать связанную азотную кислоту в органической фазе. Вследствие этого была изучена твердофазная реэкстракция лантанидов из органической фазы с серной кислотой с концентрацией 40–60 мас. %. Наряду с РЗЭ также изучили селективную реэкстракцию азотной кислоты из нагруженной органической фазы обедненным по азотной кислоте и РЗЭ раствором, из которого также были выделены примеси фосфатов и фторидов.

Список источников

1. Танашева М. Р., Беремжанов Б. А., Торегожина Ж. Р. Изучение экстракционного равновесия в системах азотная кислота — вода — кетон // ЖПХ. 1985. № 12. С. 2701–2704.
2. Николотова З. И., Карташова Н. А. Справочник по экстракции. Экстракция нейтральными органическими соединениями / под ред. д. х. н. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. 600 с.
3. Розен А. М. Экстракция радионуклидов как раздел радиохимии и радиохимической технологии // Российский химический журнал РХО им. Д. И. Менделеева. 1996. Т. 40. 6. С. 42–53.

References

1. Tanasheva M. R., Beremganov B. A., Toregogina G. R. Izucheniye ekstraktsionnogo sostava v istochnikakh azotnaya kislota — voda — keton [Study of extraction equilibrium in nitric acid — water — ketone systems]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1985, Iss. 12, pp. 2701–2704. (In Russ.).
2. Nikolotova Z. I., Kartashova N. A. *Spravochnik po ekstraksii. Ekstraksiya neytral'nyimi organicheskimi soyedineniyami* [Extraction guide. Extraction by neutral organic compounds]. Moscow, Atomizdat, 1976, 600 p. (In Russ.).
3. Rozen A. M. Ekstraksiya radionuklidov kak razdel radiokhimii i radiokhimicheskoy tekhnologii [Extraction of radionuclides as a branch of radiochemistry and radiochemical technology]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal RKHO im. D. I. Mendeleyeva* [Russian chemical journal], 1996, vol. 40, 6, pp. 42–53. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Генкин — заместитель генерального директора — директор по развитию бизнеса;

А. В. Евтушенко — кандидат химических наук, ведущий специалист;

В. С. Спиридонов — ведущий специалист;

А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Genkin — Deputy General Director — business development director;

A. V. Evtushenko — PhD (Chemistry), Leading Specialist;

V. S. Spiridonov — Leading Specialist;

A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.