

Научная статья

УДК 542.61,546.655.3, 546.655.4, 543:546.79

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ P507

Михаил Александрович Афонин¹, Александр Сергеевич Сибилев², Александр Андреевич Блохин³, Андрей Валерьевич Нечаев⁴

^{1, 2, 3, 4}«ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

^{1, 3, 4}Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Михаил Александрович Афонин, afonin18111956@yandex.ru

Аннотация

Разработаны математическая модель совместной экстракции РЗЭ раствором P507 в изопар-л для применения в программе расчета экстракционных каскадов, а также принципиальные технологические схемы экстракционных каскадов разделения по линиям самарий/неодим, лантан/празеодим и неодим/празеодим.

Ключевые слова:

экстракционный каскад, редкоземельные элементы, хлориды, разделение, извлечение

Для цитирования:

Технологические схемы получения индивидуальных редкоземельных элементов цериевой подгруппы из хлоридных сред экстрагентом на основе P507 / М. А. Афонин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 18–21. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

Original article

FLOW SHEETS OF INDIVIDUAL REE OF CERIUM SUBGROUP RECOVERY FROM CHLORIDE MEDIUM BY EXTRACTANT ON THE BASIS OF P507

Mikhail A. Afonin¹, Alexandr S. Sibilev², Alexandr A. Blokhin³, Andrey V. Nechayev⁴

^{1, 2, 3, 4}«GK «Rusredmet», St-Petersburg, Russia

^{1, 3, 4}St. Petersburg State Institute of Technology, St-Petersburg, Russia

Corresponding author: Mikhail A. Afonin, afonin18111956@yandex.ru

Abstract

The mathematical model of a joint extraction of REE by P507 solution in izopar-l is developed for application in the program of calculation of extraction cascades. Process flow diagrammes of extraction cascades of separation on the lines samarium/neodymium, lanthanum/praseodymium and neodymium/praseodymium are developed.

Keywords:

extraction cascade, rare earth elements, chlorides, separation, recovery

For citation:

Flow sheets of individual REE of cerium subgroup recovery from chloride medium by extractant on the basis of P507 / M. A. Afonin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 18–21. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

Введение

Для выделения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) в настоящее время используют метод экстракции фосфорорганическими кислотами [1]. Согласно имеющимся данным [2, 3], на заводах КНР — мирового лидера по производству редкоземельной продукции — для экстракционного разделения РЗЭ в качестве экстрагента в основном используют моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, выпускаемый в КНР под маркой P507. Имеются также сведения о применении в этих целях (2, 4, 4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты, маркированный как Суанех 272. Признано, что эти экстрагенты более эффективны для разделения РЗЭ, чем классический экстрагент этого класса — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Разделение РЗЭ с помощью этих экстрагентов проводится в хлоридных средах. Однако в литературе отсутствуют конкретные данные, на основании которых можно было бы оценить эффективность этих экстрагентов при разделении РЗЭ в сравнении с ТБФ.

Целью настоящей работы является проведение экспериментальных исследований экстракции индивидуальных РЗЭ из водных хлоридных растворов, содержащих смесь РЗЭ, растворами экстрагентов P507 и Суанех 272 в углеводородном разбавителе, нахождение условий реэкстракции РЗЭ, выявление

наиболее эффективного экстрагента и разработка принципиальных технологических схем группового отделения легких РЗЭ от средних и тяжелых РЗЭ, а также внутригруппового разделения легких РЗЭ с получением растворов соединений лантана, церия, неодима и празеодима.

Результаты

Для получения достоверных данных необходимо было определить время контакта фаз, необходимое для установления равновесия, как при экстракции, так и при реэкстракции РЗЭ. В экспериментах по изучению кинетики экстракции в качестве экстрагента использовали 50 %-й (мас. %) раствор P_5O_7 в изопар-л со степенью омыления 45 %. Экстракция проводилась из водного раствора хлоридов РЗЭ концентрации 85,7 г/л (по сумме металлов, если принять среднюю атомную массу РЗЭ 140 у. е.), pH исходной водной фазы — 2,0. Реэкстракция проводилась 4 М раствором соляной кислоты. Полученные данные приведены в таблицах 1 и 2 и на рис. 1. Из приведенных данных был сделан вывод, что равновесие достигается за 30 мин. Все дальнейшие измерения концентраций РЗЭ проводили после 30-минутного контакта в водной и органической фазах в экстракторах.

Таблица 1

Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени экстракции при 20 °С

Время контакта, мин	Концентрация суммы РЗЭ в равновесной водной фазе		pH равн.	Примечание
	моль/л	г/л		
0	0,61	85,7	2	—
10	0,40	56,5	1,82	Осадок на ГРФ
20	0,41	56,7	1,82	То же
40	0,41	57,4	1,82	»
60	0,41	57,3	1,82	»

Примечание. ГРФ — граница раздела фаз.

Таблица 2

Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени реэкстракции при 20 °С

Время контакта, мин	Концентрация суммы РЗЭ в реэкстракте		Коэффициент распределения суммы РЗЭ
	моль/л	г/л	
10	0,175	24,5	0,433
20	0,180	25,2	0,443
40	0,181	25,3	0,441
60	0,182	25,5	0,445

Примечание. Реэкстрагент — 4 М раствор соляной кислоты.

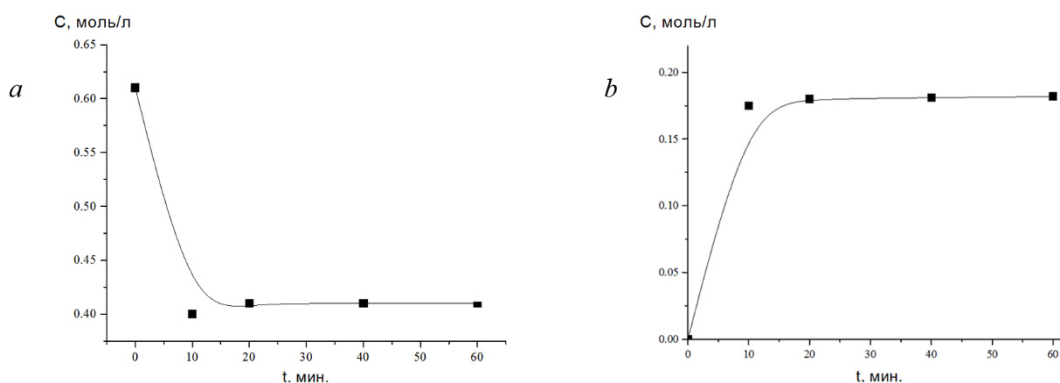


Рис. 1. Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени экстракции (а). Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени реэкстракции (б)

Важнейшей характеристикой любого экстракционного процесса является изотерма экстракции, из которой можно оценить емкость экстрагента по экстрагируемому компоненту при той или иной равновесной концентрации последнего. В данной работе варьировалась суммарная концентрация

РЗЭ в водном растворе и, следовательно, одновременно концентрация каждого из рассматриваемых индивидуальных РЗЭ пропорционально их содержанию в исходной смеси. При экстракции поддерживалось постоянное значение рН исходных водных растворов с разной концентрацией РЗЭ, равное 1,5. В качестве экстрагента использовался 15 %-й раствор Р507 в изопар-л со степенью омыления 40 %. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения факторов разделения пар РЗЭ при экстракции их из хлоридных растворов суммы РЗЭ различной концентрации

Концентрация РЗЭ в исходном растворе, моль/л	Факторы разделения (рН исх = 1,5)							рН равн.
	Ce/La	Pr/Ce	Nd/Pr	Sm/Nd	Eu/Sm	Gd/Eu	Y/Gd	
0,0596	8,71	1,21	3,02	—	—	—	—	2,3
0,119	14,8	1,26	5,64	—	—	—	—	2,01
0,1769	12,6	1,25	4,45	45,5	—	—	—	1,82
0,241	11,7	1,26	3,96	29,2	—	—	—	1,76
0,351	11,1	1,28	3,43	18,6	—	—	—	1,68
0,469	10,5	1,28	3,17	13,4	1,59	3,09	—	1,61
0,596	9,27	1,25	2,83	8,79	1,6	2,67	—	1,58
0,654	9,59	1,26	2,69	6,75	1,56	2,56	—	1,57
0,654	8,51	1,24	2,47	4,88	1,52	2,34	—	1,55
0,711	7,71	1,2	2,28	4,21	1,54	2,28	—	1,52
0,873	7,66	1,22	2,12	3,76	1,52	2,27	—	1,5
0,918	7,24	1,22	2,04	3,38	1,53	2,14	—	1,48

Примечание. рН = 1,5; 15 %-й раствор Р507 в изопар-л, омыление 40 %.

Поскольку концентрации индивидуальных РЗЭ в исходной смеси сильно различались, соответственно, сильно различаются и их концентрации в равновесных водных растворах. В связи с этим для большей наглядности зависимости коэффициентов распределения построены в логарифмической шкале (рис. 2).

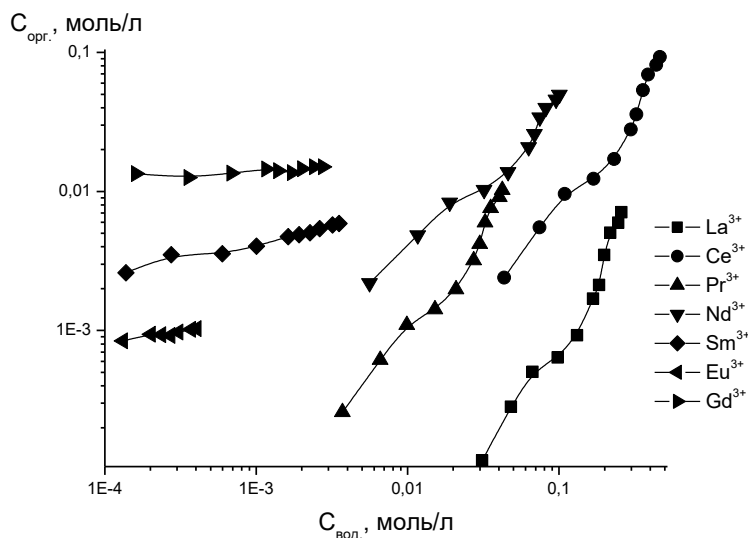


Рис. 2. Зависимость концентрации индивидуальных РЗЭ в органической фазе от их равновесной концентрации в водной фазе

На основе полученных данных создана обобщенная термодинамическая модель совместной экстракции РЗЭ цериевой подгруппы, Eu, Gd (РЗЭ) и Y в системе HCl-NaCl-H₂O-P₅O₇-ГБФ. Отличительные особенности модели — учет ассоциации экстрагентов и учет полученной нами зависимости константы диссоциации хлороводородной кислоты от ионной силы водного раствора без использования коэффициентов активности. Для расчета концентрационных констант экстракции веществ, диссоциации хлороводородной кислоты и комплексообразования РЗЭ и иттрия с хлорид-ионами предложено использовать единые

уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора. Если ионная сила водной фазы меньше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по уравнению Дебая — Хюккеля:

$$LgK = LgKo + A * \mu + \frac{0.505 * \Delta Z^2 * \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 * \sqrt{\mu}} + B * C_{\text{extractant}}^y. \quad (1)$$

Если ионная сила водной фазы больше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по модифицированному нами уравнению Васильева (уравнению Дебая — Хюккеля) [4]:

$$LgK = LgKo + A * \mu + 0.1954 * \Delta Z^2 * \sqrt[3]{\mu} + B * C_{\text{extractant}}^y. \quad (2)$$

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдение закона действия масс). Разработанная модель и расчетный метод позволили удовлетворительно в пределах погрешности измерений описать изотермы совместной экстракции хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, P507 и Cyanex 272) и экстракцию хлорида иттрия экстрагентом на основе P507. Разработаны принципиальные технологические схемы группового отделения легких РЗЭ от средних и тяжелых РЗЭ, а также внутргруппового разделения легких РЗЭ с получением растворов соединений лантана, церия, неодима и празеодима.

Список источников

1. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Chunhua Y., Jiangtao J., Chunsheng L. et al. Rare Earth Separation in China // *Tsinghua science and technology*. 2006. V. 11, N. 2, P. 241–247.
3. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Minerals Engineering*. 2014. V. 56. P. 10–28.
4. Копырин А. А., Комаров Е. В., Афонин М. А. // Стандартизация условий изучения комплексообразования в растворах. Красноярск, 23–24 июня, 1982: тез. докл. симпозиума. Красноярск: Сиб. ТИ, 1982, с. 55–56.

References

1. Mykhaylychenko A. I., Mikhlin E. B., Patrikeev Yu. B. *Redkozemel'nyye metally* [Rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 1987, 232 p. (In Russ.).
2. Chunhua Y., Jiangtao J., Chunsheng L. et al. Rare Earth Separation in China. *Tsinghua science and technology*, 2006, vol. 11, no. 2, pp. 241–247.
3. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 2014, vol. 56, pp. 10–28.
4. Копырин А. А., Комаров Е. В., Афонин М. А. *Standartizatsiya usloviy izucheniya kompleksoobrazovaniya v rastvorakh, Krasnoyarsk, June 23–24, 1982: tez. dokl. symposium* [Standardization of conditions of studying of complex formation in solutions. Abstr. symposium]. Krasnoyarsk, Sib. TI, 1982, pp. 55–56. (In Russ.).

Информация об авторах

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;
А. С. Сибилев — заместитель главного технолога, asibilev@rusredmet.ru;
А. А. Блохин — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, blokhin@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4461-1087>;
А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор, anechaev@rusredmet.ru.

Information about the authors

M. A. Afonin — associate professor, Ph.D., senior researcher, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;
A. S. Sibilev — Deputy Chief Technologist, asibilev@rusredmet.ru;
A. A. Blokhin — Doctor of Technical Sciences, professor, head of department, blokhin@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4461-1087>;
A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO, anechaev@rusredmet.ru.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.