

Научная статья

УДК 542.61, 546.655.3, 546.655.4, 543:546.79

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ПЕРЕКАЧИВАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Александра Сергеевна Орехова¹, Илья Александрович Ерохин², Владимир Александрович Дорожко³, Михаил Александрович Афонин⁴, Андрей Валерьевич Нечаев⁵

^{1–5}Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^{4, 5}«ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Александра Сергеевна Орехова, visssasha@icloud.com

Аннотация

Изучена совместная экстракция пары Nd/Pr экстрагентом P507. Получены концентрационные константы равновесия неодима и празеодима, на основе которых вычислены эффективные значения термодинамических параметров. Подобраны условия для разделения пары Nd/Pr при организации метода «параметрического перекачивания».

Ключевые слова:

экстракция, параметрическое перекачивание, извлечение, разделение, хлориды, редкоземельные элементы, соляная кислота, празеодим, неодим, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты

Для цитирования:

Экстракционное параметрическое перекачивание для разделения неодима и празеодима в нестационарных условиях / А. С. Орехова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 182–186. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

Original article

EXTRACTION PARAMETRIC PUMPING FOR SEPARATION OF NEODYMIUM AND PRASEODYMIUM UNDER NON-STATIONARY CONDITIONS

Alexsandra S. Orekhova¹, Ilia A. Erokhin², Vladimir A. Dorozhko³, Mikhail A. Afonin⁴, Andrey V. Nechayev⁵

^{1–5}St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

^{4, 5}“GK “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

Corresponding author: Alexsandra S. Orekhova, visssasha@icloud.com

Abstract

The joint extraction of the Nd/Pr pair by the P507 extractant was studied. The concentration equilibrium constants of neodymium and praseodymium were calculated, based on the obtained data the effective values of thermodynamic parameters were calculated. For organizing the "parametric pumping" method the conditions for the separation of the Nd/Pr pair have been selected.

Keywords:

extraction, parametric pumping, recovery, separation, chlorides, rare earth elements, hydrochloric acid, praseodymium, neodymium, 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester.

For citation:

Extraction parametric pumping for separation of neodymium and praseodymium under non-stationary conditions / A. S. Orekhova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 182–186. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

Введение

Наиболее эффективным способом концентрирования и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является жидкостная экстракция. Один из способов увеличения эффективности экстракционного разделения элементов — организация режима «параметрического перекачивания».

В данной работе рассмотрено экстракционное разделение Nd и Pr в хлоридных средах экстрагентом на основе моно-2-этилгексильного эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты методом «параметрического перекачивания».

Результаты

Концентрация металла в рафинатах определена методом комплексонометрического титрования в эксперименте с индивидуальным Nd и методом ICP-OES при экстракции пары Nd/Pr. Концентрация H^+ в рафинатах определена методом потенциометрического титрования раствором 0,01М NaOH.

Концентрация металла в органической фазе рассчитана по уравнению материального баланса в эксперименте с индивидуальным Nd и методом ICP-OES при экстракции пары Nd/Pr. Концентрация H^+ в экстрактах определена методом потенциометрического титрования раствором 0,1M NaOH. Известно [1], что при разбавлении неполярными растворителями P507 существует в виде димера [1]. Димеризация может быть описана уравнением:



Равновесная концентрация димера P507 ($\overline{H_2A_2}$) рассчитана по уравнению:

$$C(\overline{H_2A_2}) = C(H^+)/2, \quad (2)$$

где $C(H^+)$ — концентрация H^+ в экстракте. Экстракция ионов редкоземельных металлов P507 осуществляется по уравнению катионного обмена [2]:



где Ln^{3+} — катионы редкоземельного металла; $\overline{H_2A_2}$ — димер экстрагента P507. Для уравнения (3) можно записать выражение для концентрационной константы равновесия реакции (K):

$$K = \frac{[\overline{Ln(HA_2)_3}] \cdot [H^+]^3}{[H_2A_2]^3 \cdot [Ln^{3+}]}, \quad (4)$$

где K — константа экстракции; $[Ln^{3+}]$ — равновесная концентрация компонента в водной фазе, моль/дм³; $[\overline{Ln(HA_2)_3}]$ — равновесная концентрация компонента в органической фазе, моль/дм³; $[H^+]$ — равновесная концентрация протонов в водной фазе, моль/дм³. С учетом того, что $D = [\overline{Ln(HA_2)_3}]/[Ln^{3+}]$, выражение (4) может быть преобразовано:

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^3}{[H_2A_2]^3}, \quad (5)$$

Полученные значения констант экстракции (K) использованы для расчета изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (6)$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура в реакторе, К. Поскольку в уравнение (8) входит концентрационная константа экстракции, полученная при пересчете из экспериментальных значений, обозначим рассчитываемое по уравнению (8) изменение свободной энергии Гиббса как экспериментальное (ΔG_{exp}). Изменение свободной энергии Гиббса связано с изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (7)$$

где ΔH — изменение энтальпии, Дж/моль; ΔS — энтропия, Дж/(моль·К). Расчет величин изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) производился одновременно с нахождением изменений свободной энергии Гиббса. Для этого решена система уравнений, включающая уравнения (10), записанные относительно температуры в соответствующей экспериментальной точке. Задача решена нахождением глобального минимума функции рассогласования между экспериментальным (ΔG_{exp}) и рассчитанным (ΔG_{calc}) значениями изменений свободной энергии Гиббса при изменении значений ΔH и ΔS для экстракции неодима и празеодима соответственно.

Функция рассогласования представляет собой сумму отдельных рассогласований каждого параметра, описываемых функцией вида:

$$F(x) = \left(1 - \frac{G_{\text{Calc}}}{G_{\text{Exp}}}\right)^2 + \left(1 - \frac{G_{\text{Exp}}}{G_{\text{Calc}}}\right)^2,$$

где G_{Calc} — рассчитываемое программой значение параметра уравнения (7); G_{Exp} — экспериментально определенное значение параметра уравнения (7). Минимизацию целевой функции в каждом отдельном случае вели до значения около 0,01, что соответствует относительной точности определения коэффициентов распределения компонентов около 1 %. Результаты расчетов экспериментальных (ΔG_{exp}) значений

изменений свободной энергии Гиббса экстракции индивидуального Nd в интервале 25–65 °С представлены в табл. 1; для экстракции пары Nd/Pr — в табл. 2. Полученные расчетные значения ΔG_{calc} согласуются с экспериментальными данными в пределах суммарной погрешности определения концентрации металлов и H^+ , равной 5 %. Определены значения термодинамических потенциалов (ΔH , ΔS , ΔG) в температурном интервале от 298–338 К реакций экстракции Pr, Nd в системе с экстрагентом на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты. Согласно данным таблиц 1 и 2, изменение энтальпии $\Delta H > 0$, что подтверждает эндотермичность реакции. Результаты, полученные в настоящем исследовании, согласуются с данными работы [3], в которой полученное значение ΔG при экстракции Nd из совместного раствора с Pr составило $15,5 \pm 0,8$ кДж/моль.

Таблица 1

Результаты расчета эффективных значений физико-химических потенциалов Nd P507

$C(\text{Nd})_{\text{исх}}$, моль/дм ³	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
0,2	14,2	5,9	-26,5
0,25	14,5	9	-17,6
0,3	14,6	11,6	-9,7

Таблица 2

Результаты расчета эффективных значений физико-химических потенциалов Nd/Pr P507

$C(\text{Nd} + \text{Pr})_{\text{исх}}$, моль/дм ³	ΔG , кДж/моль		ΔH , кДж/моль		ΔS , Дж/(моль·К)	
	Pr	Nd	Pr	Nd	Pr	Nd
0,15	15,3	14,9	12,5	13,1	-9,0	-5,7
0,20	16,0	15,5	11,5	11,7	-14,0	-12,0
0,25	17,0	15,7	11,3	10,3	-17,9	-17,1
—	Усредненные значения физико-химических потенциалов					
Nd	$15,4 \pm 0,8$		$11,8 \pm 0,7$		$-11,6 \pm 0,6$	
Pr	$16,1 \pm 0,8$		$11,7 \pm 0,6$		$-13,7 \pm 0,8$	

Организация режима «параметрического перекачивания»

Суть метода состоит в попеременном контакте экстрагента с холодным и горячим растворами водной фазы, изначально содержащими одинаковые концентрации разделяемых компонентов.

Для экспериментов приготовлены растворы с суммарной концентрацией Nd и Pr 0,2–0,3 моль/дм³ и $pH_{\text{исх}} = 1,5$. Исходный раствор разделен на две части по 90 мл, они поочередно введены в контакт с насыщенным экстрагентом (О : В = 1 : 1). Первая часть (раствор 1) введена в контакт с экстрагентом при 65 °С, после чего фазы разделены, раствор 1 удален из реактора. После полного расслаивания эмульсии в течение 15 мин и остывания раствора до комнатной температуры на спектрофотометре методом градуировочного графика была определена концентрация Pr^{3+} и Nd^{3+} в водной фазе. Затем в контакт с экстрагентом при 20 °С введена вторая часть (раствор 2). Интенсивность перемешивания для обоих растворов одинаковая (450 об/мин), время перемешивания 20 с. Аналогичным образом проведено 10 циклов.

Энтропия экстракции празеодима меньше, чем энтропия экстракции неодима, в связи с чем происходит более эффективный переход в водную фазу празеодима. Ожидается, что при нескольких попеременных контактах экстрагента с горячим и холодным растворами водной фазы эффект разделения будет накапливаться: экстрагент окажется обогащен в большей степени неодимом, а в водной фазе преимущественно останется празеодим.

Результаты экспериментов представлены в виде гистограммы на рис. 1.

На гистограмме при минимальном перемешивании (450 об/мин) в течение 20 с осуществлен нестационарный режим экстракции. За 20 контактов (10 циклов) в таком режиме удалось осуществить насыщение органической фазы неодимом и насыщение водной фазы празеодимом.

Удалось реализовать суть «параметрического перекачивания» — перенос хуже экстрагируемого компонента в раствор с меньшим значением физико-химического параметра, в нашем случае — обогащение раствора празеодимом и накопление неодима в органической фазе.

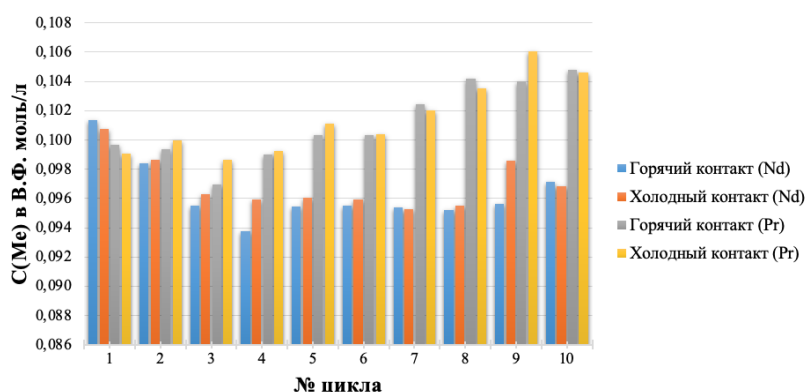


Рис. 1. «Параметрическое перекачивание» при минимальном перемешивании (450 об/мин) в течение 20 с: $C(Nd_{исх}) = 0,106$ моль/дм³, $C(Pr_{исх}) = 0,103$ моль/дм³

Следующий эксперимент проведен с переменным изменением скорости перемешивания, для холодного и горячего контактов.

Перед началом эксперимента экстрагент омыляли. После уже омыленный экстрагент подвергнут насыщению раствором хлорида неодима и празеодима концентрацией 0,085 моль/дм³ при перемешивании 1200 об/мин и времени перемешивания 25 мин.

Для эксперимента приготовлены два раствора с суммарной концентрацией Nd и Pr 0,22 моль/дм³, 0,262 моль/дм³ и $rH_{исх} = 1,5$. Методика эксперимента аналогична описанной ранее, кроме скорости перемешивания: при холодном контакте скорость перемешивания составляла 450 об/мин, при горячем — 650 об/мин.

Результаты экспериментов представлены в виде гистограммы на рис. 2.

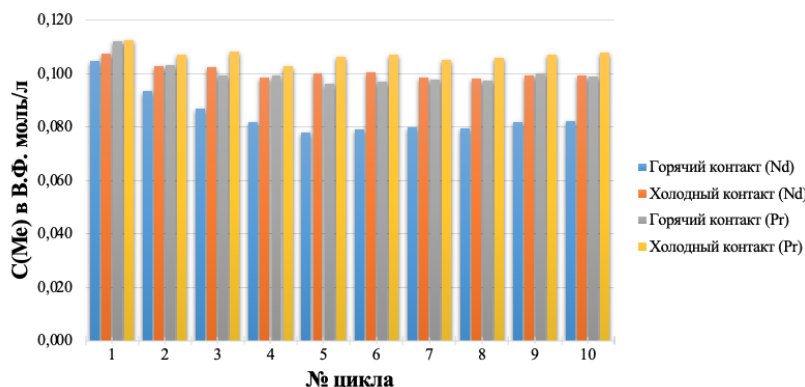


Рис. 2. «Параметрическое перекачивание» при переменной скорости перемешивания (450 об/мин — холодный контакт, 650 об/мин — горячий контакт) в течение 20 с: $C(Nd_{исх}) = 0,111$ моль/дм³, $C(Pr_{исх}) = 0,112$ моль/дм³

В отличие от предыдущего эксперимента, в котором концентрация Nd в водной фазе уменьшалась, а Pr увеличивалась при 450 об/мин и зарегистрировано разделение металлов сверх равновесного состояния, в последнем эксперименте увеличение скорости перемешивания при 65 °С возвращало систему в равновесное состояние и способствовало переходу обоих компонентов в органическую фазу с последующей совместной реэкстракцией при 20 °С и 450 об/мин.

Выводы

Усредненные значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) для экстракции пары Nd/Pr в диапазоне 25–65 °С составили $\Delta G_{Nd} = 15,4 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta G_{Pr} = 16,1 \pm 0,8$ кДж/моль; изменения энтальпии (ΔH) $\Delta H_{Nd} = 11,8 \pm 0,7$ кДж/моль, $\Delta H_{Pr} = 11,7 \pm 0,6$ кДж/моль; энтропии (ΔS) $\Delta S_{Nd} = -11,6 \pm 0,6$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{Pr} = -13,7 \pm 0,8$ Дж/(моль·К). Усредненные значения потенциалов Nd, полученные при экстракции индивидуального Nd, составили $\Delta G_{Nd} = 14,4 \pm 0,7$ кДж/моль $\Delta H_{Nd} = 8,8 \pm 0,4$ кДж/моль $\Delta S_{Nd} = -18,3 \pm 0,9$ Дж/(моль·К) и согласуются с данными, полученными при изучении экстракции пары

Nd/Pr в пределах ошибки определения, равной 10 %. Установлено, что режим «параметрического перекачивания» может быть реализован на принципе контакта одинаковых по начальному составу растворов с экстрагентом при комнатной и повышенной температуре. В таком режиме зарегистрирован перенос празеодима в водную фазу в условиях эксперимента. При увеличении скорости перемешивания при повышенной температуре в системе достиглось равновесное состояние и оба компонента переходили в органическую фазу с последующей совместной экстракцией при комнатной температуре и более слабом перемешивании.

Список источников

1. Fu N. Tanaka M. Modeling of the equilibria of yttrium (III) and europium (III) solvent extraction from nitric acid with PC-88A // *Materials transactions*. 2006. Vol. 47, №. 1. С. 136–142.
2. Agarwal V., Safarzadeh M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants // *Journal of Molecular Liquids* 2020. Vol. 304. Article no. 112452.
3. Li F., He Q., Wang Y., Zhou H., Zhang S., Sun X. Preparation of high-purity neodymium chloride by solvent extraction in the mixer-settlers: A pilot-scale investigation // *Journal of Rare Earths* 2017. Vol. 35. P. 1133–1140.

References

1. Fu N. Tanaka M. Modeling of the equilibria of yttrium (III) and europium (III) solvent extraction from nitric acid with PC-88A. *Materials transactions*, 2006, vol. 47, no. 1, pp. 136–142.
2. Agarwal V., Safarzadeh M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 304, article no. 112452.
3. Li F., He Q., Wang Y., Zhou H., Zhang S., Sun X. Preparation of high-purity neodymium chloride by solvent extraction in the mixer-settlers: A pilot-scale investigation. *Journal of Rare Earths*, 2017, vol. 35, pp. 1133–1140.

Информация об авторах

А. С. Орехова — студент, visssasha@icloud.com;

И. А. Ерохин — студент, iliaerokhin@yandex.ru;

В. А. Дорожко — аспирант, vova2581@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>;

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, afonin18111956@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;

А. В. Нечаев — кандидат химических наук, генеральный директор, anechaev@rusredmet.ru.

Information about the authors

A. S. Orekhova — student, visssasha@icloud.com;

I. A. Erokhin — student, iliaerokhin@yandex.ru;

V. A. Dorozhko — graduate student, vova2581@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>;

M. A. Afonin — associate professor, PhD (Chemistry), senior researcher, afonin18111956@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;

A. V. Nechaev — PhD (Chemistry), 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.