

99,95% концентрату среднежелезых РЗЭ при заданной степени обогащения в привнесенных выше расчетах 99%. Из полученных растворов были осаждены оксалаты соответствующих РЗЭ при 60°C 15% водным раствором щавелевой кислоты при 50%-ном ее избытке. Полученные оксалатные осадки высушивали на воздухе при 100°C, помещали в керамические тигли и прокачивали в муфельной печи при 800°C в течение 2 часов. Анализ полученных твердых оксидов показал, что содержание РЗЭ легкой группы в концентрате ДРЗЭ составляет 98,12%, а в концентрате среднежелезых РЗЭ — 99,9%. Незначительное различие в составе, рассчитанном по данным содержания РЗЭ в рэкстракте и в твердой фазе, обусловлены, по-видимому, ошибками аналитического определения.

Таким образом, проведенные испытания показали, что концентрат легкой группы соответствует 98-99%-ному концентрату РЗЭ, содержащему лантан, церий, празеодим и неодим. Концентрат среднежелезой группы соответствует 99,9% концентрату РЗЭ, содержащему до 40% иттрия и 60% суммарно средних и тяжелых РЗЭ.

Достигнутые результаты, совпадающие с результатами расчета по «Корпусову», обусловлены, прежде всего равновесными условиями проведения процесса, которые не всегда могут быть осуществлены в экстракционных каскадах из смесителей-отстойников ящичного типа промышленного производства. Достижение требуемого времени контакта фаз и времени их расслаивания позволяет считать КПД одной ступени в лабораторном каскаде из делительных воронок практически равным 1. Использование лабораторного многоступенчатого экстракционного каскада позволяет определить эффективность экстракционной разделительной системы для равновесных условий проведения процесса и проводить сравнение с неравновесными условиями в промышленных аппаратах.

Список используемых источников:

1. Химия долгоживущих осколочных элементов / Г.В. Корпусов, Л.М. Зайцев и др. / Под ред. акад. А.В. Николаева — М.: Атомиздат, 1970. — С. 111-180.

ЭКСТРАКЦИЯ СД, ТВ, ДУ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД РАСТВОРАМИ ПАФНК

*Мищенко М.В., Рябоченко М.Д., Синегрибова О.А.,
Степанов С.И.*

РХТУ им. Д.И. Менделеева

В последние годы в связи с ростом потребности современных областей техники в концентратах и индивидуальных РЗЭ и, в следствие этого, с возникшей необходимостью восстановления отечественного производства РЗЭ, наблюдается новая волна интереса к исследованиям в области извлечения и разделения этих элементов экстракционными методами, поскольку жидкостная экстракция продолжает оставаться единственно возможным способом крупномасштабного производства индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты и их концентратов.

А.Н. Туранов с соотр. [1] показали, что полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК) экстрагирует редкоземельные металлы из нитратных сред лучше, чем ДЭЭГФК, однако эти эксперименты были проведены в области микроконцентраций РЗЭ (2×10^{-5} моль/л).

В настоящей работе изучена экстракция в ПАФНК некоторых РЗЭ, а также иттрия из слабых кислотных азотнокислых растворов с концентратцией по металлу $\approx 0,2$ моль/л и сделана оценка селективности данного экстрагента.

ПАФНК представляет собой смесь полимеров общего вида: $O=P(OR)_2-N=P(OR)(OH)_n$, где $n=1-6$, R-2-этилгексил.

Потенциометрическое титрование раствором NaOH подтвердило наличие в ПАФНК OH-групп двух видов: концевых и связанных с атомами фосфора полимерной цепи. Напыление 0,3 моль/л раствора ПАФНК лантаном (на

примере неодима) показано, что в реакции катионообмена ПАФНК с РЗЭ участвуют только конечные ОН-группы.

В качестве разбавителя был выбран РЭД-3. Экстракцию проводили при О:В=1:1. Исходными соединениями индивидуальных РЗЭ были нитраты (La, Ce(III), Nd, Sm, Yb), оксиды (Dy, Tb, Gd) и оксалаты (Ho), из которых прокаливанием получали оксиды. РЗЭ (а также иттрий) из их оксидов переводили в раствор длительным нагреванием с концентрированной HNO_3 .

Содержание РЗЭ и иттрия в индивидуальных растворах определяли комплексометрическим титрованием, при совместном присутствии — методом ИСР (на плазменном спектрометре «Jobin Yvon 38P»).

Исследована экстракция в ПАФНК следующих РЗЭ: La, Ce(III), Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb и иттрия. Чтобы избежать осложнений при расщеплении экстракционных эмульсий, связанных с появлением межфазных образований коллоидной природы [2], был использован модификатор (октанол) в количестве 7% об.

Коэффициенты распределения РЗЭ и иттрия при экстракции из 0,2 моль/л нитратных растворов с кислотностью 0,1 моль/л HNO_3 в 0,3 моль/л ПАФНК показаны на рис. 1.

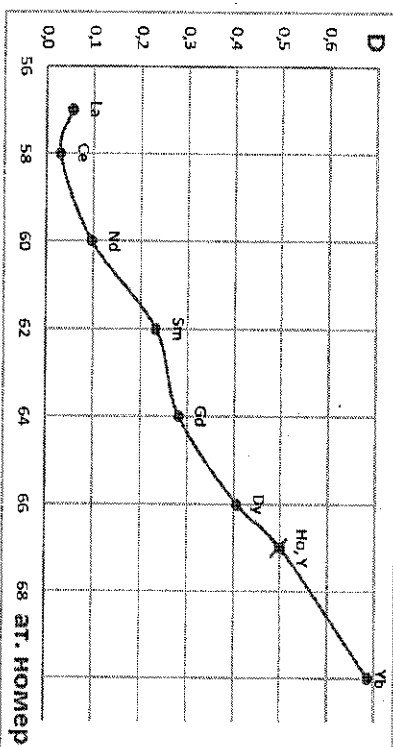


Рисунок 1 - Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от атомного номера при экстракции в ПАФНК

$[\text{HNO}_3] = 0,1$ моль/л; $[\text{РЗЭ}] = 0,26$ моль/л; $[\text{ПАФНК}] = 0,3$ моль/л

Иттрий экстрагируется в ПАФНК подобно тяжелым РЗЭ, однако значительно лучше легких РЗЭ ($S_{\text{Yb/La}}=8,9$), что может быть использовано для выделения иттрия из концентрата РЗЭ, полученного из отвального фосфориса ОАО «ВМУ», в котором иттрий содержится наряду с большим количеством РЗЭ легкой группы [3].

Была исследована возможность применения ПАФНК для разделения среднеатомных РЗЭ — Gd, Tb, Dy. Изучена экстракция индивидуальных Gd, Tb, Dy и рассчитаны коэффициенты разделения. В полученных из оксидов РЗЭ растворах кислотность была достаточно высокой, это потребовало нейтрализации раствором аммиака для получения заданной кислотности и последующего добавления необходимого количества NH_4NO_3 для достижения выбранной концентрации нитрата аммония. Влияние концентрации NH_4NO_3 на коэффициенты распределения и разделения Gd, Tb, Dy представлено в таблице. Для последующих экспериментов была выбрана концентрация NH_4NO_3 , равная 2 моль/л.

Таблица - Зависимость коэффициентов распределения и разделения Gd, Tb, Dy от концентрации NH_4NO_3 в ПАФНК

$[\text{Gd}] = 0,2$ моль/л, $[\text{Tb}] = 0,2$ моль/л, $[\text{Dy}] = 0,2$ моль/л
 $[\text{HNO}_3] = 0,1$ моль/л, $[\text{ПАФНК}] = 0,3$ моль/л

$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$, моль/л	D_{Gd}	D_{Tb}	D_{Dy}	$S_{\text{Tb/Gd}}$	$S_{\text{Dy/Gd}}$	$S_{\text{Dy/Tb}}$
0,50	0,18	0,22	0,38	1,22	2,11	1,73
1,00	0,20	0,24	0,40	1,20	2,00	1,67
2,00	0,20	0,24	0,46	1,20	2,30	1,92
2,50	0,30	0,35	0,65	0,92	1,71	1,86

Без NH_4NO_3 коэффициент разделения пары Dy/Gd согласно данным рис. 1 равен 1,6.

Далее была изучена экстракция Gd, Tb, Dy при совместном присутствии. Массовое содержание Gd, Tb, Dy в исходном растворе $\Sigma[\text{Me}]_{\text{исх}} = 0,2$ моль/л соответствовало отношению этих элементов в концентрате Томторского

Месторождения [4]. Экстракцию проводили 0,3 моль/л ПАФНК из 0,1 моль/л HNO_3 в присутствии NH_4NO_3 и без него. Анализ исходного раствора и рафинатов проводился методом ИСР. Результаты приведены на диаграммах (рис.2).

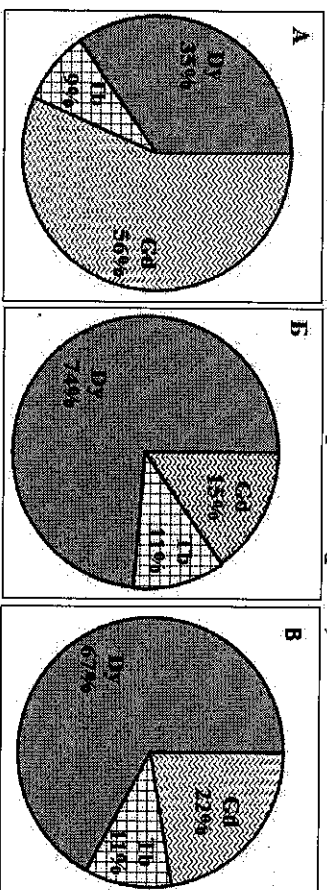


Рисунок 2 - Соотношение содержания Gd, Tb, Dy, Du в исходной водной фазе и в органических фазах.

А-исходное соотношение элементов в растворе ($\Sigma[\text{Me}]_{\text{исх}}=0,2$ моль/л);

Б-соотношение элементов в о.ф. при экстракции без NH_4NO_3 ($\Sigma[\text{Me}]_{\text{орг}}=0,049$ моль/л);

В-соотношение элементов в о.ф. при экстракции в присутствии NH_4NO_3 ($\Sigma[\text{Me}]_{\text{орг}}=0,055$ моль/л).

Можно видеть, что уже при единичном контакте органическая фаза обогащается по Dy примерно в 2 раза по сравнению с исходным водным раствором.

Список используемых источников:

1. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Родыгина НИ и др. Экстракция редкоземельных элементов полиалкилфосфонитрильной кислотой из азотнокислых растворов //Радиохимия. 2007. Т.49. №3. С.233-236.
2. Масленникова Л.С., Мищенко М.В., Синерибова О.А., Образование осадков в экстракционной системе «Слабокислый раствор нитрата Лд – техническая ДЭЭТФК – алифатический разбавитель» // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т.ХХХ, - № 6. - С.68-88.
3. Семенов А.А. Технология разделения редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса, с получением диоксида церия и оксида неодима: Автореферат дисс... канд. хим. наук. – М: ВНИИХТ, 2016, 25 с.
4. Архангельская В.В., Давоцкий Н.Н., Усова Т.Ю., Чистов Л.Б. / Руды редкоземельных металлов России // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. - 2006. - № 19. - 72 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ РЭЭ-СОДЕРЖАЩЕГО ПРОМПРОДУКТА ИЗ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Найманаев М.А., Дюхова Н.Г., Маркаев Е.К., Балтабекова Ж.А.

АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы

В цирконовом концентрате, полученном из руды месторождения Обуховское (Северный Казахстан), в сумме редкоземельных элементов преобладают наиболее востребованные лантаноиды средней и тяжелой групп. Поэтому цирконовый концентрат является существенным дополнительным сырьевым источником РЭЭ имеющим высокую коммерческую стоимость.

В настоящее время для переработки цирконовых концентратов метод хлорирования принят промышленностью в качестве основного и может быть эффективно использован для разделения хлоридов циркония, кремния и редкоземельных элементов.

На основании анализа приведенных в научной литературе образцов установок для хлорирования была создана лабораторная установка для хлорирования в расплаве, позволяющая строго соблюдать температурный и газовый режим процесса, а также удалять отходящие газы.

Хлорирование проводили в расплаве карналита в присутствии углерода при температуре 850-900 $^{\circ}$ С, в качестве хлорирующего агента использовали хлорид магния.

В результате исследований определено оптимальное соотношение компонентов шихты концентрат: карналит: кокс = 1:4:0,25. Продуктами хлорирования являются: тетрахлорид циркония с содержанием основного вещества 95,7%, извлечение 98,3%; тетрахлорид кремния – содержание основного вещества 98,5%, извлечение 97,0% и плав после хлорирования с содержанием редкоземельных элементов 540 г/т, их извлечение составило 99%.

На основании химического и физико-химического анализа рассчитан минералогический состав шлага хлоридовозгонки цирконового концентрата, %: хлорида калия 41; хлорида магния 40; хлорида натрия 6; хлорида железа (II) 0,15; хлориды редкоземельных элементов 0,1; оксид магния 10; сумма прочих минералов 2,75.

Известно [1], что осаждение гидроксидов редкоземельных элементов протекает в интервале значений pH 6 - 8,5. Гидроксид трехвалентного железа выделяется в твердую фазу при pH 2,2 - 3,2.