Экстракционное разделение РЗЭ тяжелой группы (Er, Ho, Dy, Y) смесями фосфорорганических кислот

Гиганов В.Г.[1], Адамова А.Н.[2], Степанов С.И.[2]
[1] ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»,
[2] РХТУ им. Д.И. Менделеева

Для экстракционного разделения редких металлов используют растворы индивидуальных экстрагентов различных классов в инертном разбавителе, а также растворы их смесей подходящего состава.

Для технологии весьма важен поиск экстракционных систем, обеспечивающих возможно больший фактор разделения. Для экстракционного разделения РЗЭ используют экстракционные системы, в которых величины коэффициентов разделения (факторов разделения), ($\beta_{ln1/ln2}$) ближайших пар элементов лежат в интервале значений от 1,6 до 3,5. Для получения редкоземельного элемента чистотой более 99% из смеси РЗЭ требуется применение многоступенчатых экстракционных процессов, организованных по определенной схеме.

При выборе экстракционной системы для практического использования необходимо также учитывать следующие факторы: высокую скорость наступления экстракционного равновесия; экстрагент не должен быть вязким, должен быть нетоксичным и пожаробезопасным, малорастворимым в водных растворах. Выбранная экстракционная система должна быть достаточно гибкой: обеспечивать необходимое извлечение металлов на стадии экстракции и в то же время эффективное удаление металла из органической фазы на стадии реэкстракции.

Фосфорорганические кислоты достаточно широко применяют в качестве экстрагентов РЗЭ в технологии переработки редкоземельного сырья, особенно для разделения среднетяжелых РЗЭ (СТР). В первую очередь –

это ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Однако, несмотря на достаточно высокую степень извлечения и приемлемые коэффициенты разделения Д2ЭГФК имеет ряд существенных недостатков. Высокая сила фосфорорганической кислоты затрудняет реэкстракцию тяжелых РЗЭ (необходимо применение концентрированных растворов кислот). Кроме этого продукты кислотный гидролиза по двум связям фосфор-кислород оказывают негативное влияние на разделение РЗЭ. В последние годы в ряде стран стали использовать боле слабую (2-этилгексил) моно 2-этилгексиловый эфир фосфоновой кислоты $(C_8H_{17})(C_8H_{17}O)P(O)OH$ под различными торговыми марками (в Китае - Р-507, в Японии - РС-88А, в Бразилии - Ionquest 801). Предлагается еще более слабая кислота бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота - CYANEX-272. Все перечисленные зарубежные экстрагенты применяют для извлечения и разделения РЗЭ из солянокислых растворов [1].

Разработка ОАО «ВНИИХТ» - изо-додецилфосфетановая кислота (ИДДФК), являющаяся также фосфиновой кислотой, прошла полупромышленные испытания в РФ [2].

Наряду с синтезом и исследованием новых селективных экстрагентов, большое внимание уделяется изучению смесей экстрагентов. Весьма актуальным в настоящее время остается поиск новых синергетрых смесей хорошо зарекомендовавших себя экстрагентов для решения экстракционных задач по извлечению и разделению РЗЭ.

В настоящей работе представлены данные по экстракции РЗЭ среднетяжелой подгруппы – Er, Ho,Dy и Y – смесями экстрагентов Д2ЭГФК, РС-88А, CYANEX-272 из нитратных растворов.

Методом изомолярных серий изучена экстракция индивидуальных РЗЭ тяжелой группы (Er, Ho, Dy) и их экстракция при совместном присутствии 0,5-1,0М смесями фосфорорганических кислот Д2ЭГФК+CYANEX-272, Д2ЭГФК+РС-88А, CYANEX-272+ РС-88А. Коэффициенты распределения Er/Ho и Ho/Dy уменьшаются в ряду:

алкилфосфорная-алкилфосфоновая-алкилфосфинова кислота, а коэффициенты разделения соответственно возрастают Показано, что для смесей с Д2ЭГФК наблюдается незначительный антагонистический эффект. Также установлено, что в системах с Д2ЭГФК при экстракции наблюдается образование второй органической фазы, что не позволяет работать с достаточно концентрированными растворами РЗЭ.

Для смеси экстрагентов CYANEX-272+PC-88A доказано наличие и рассчитаны величины синергетного эффекта как при экстракции индивидуальных РЗЭ, так и при их экстракции из смешанных растворов. При экстракции из смешанного раствора положение синергетного эффекта для гольмия остается неизменным, а для эрбия и диспрозия смещается от мольного соотношения экстрагентов 2:3 к 1:1. При этом величины синергетных эффектов (S'(Er)=1.37, S'(Ho)= 1.33, S'(Dy)= 1.41) уменьшается по сравнению с экстракцией из индивидуальных растворов и коррелируют с отношением РЗЭ в смешанном растворе.

Концентраты СТР, получаемые из большинства природных источников, содержат значительные количества иттрия. Так суммарный концентрат РЗМ, выделенный из руды месторождения Томтор, содержит около 6% Y, что сопоставимо с остальными элементами среднетяжелой группы СТР (~7%). В связи с этим. была изучена экстракция Er, Ho, Dy из смешанных нитратных растворов, содержащих Y, смесью CYANEX-272+PC-88A. Показано, что значительные количества иттрия в водном растворе оказывают негативное влияние на разделение вышеуказанных элементов. При этом разделение по линии эрбий-иттрий наблюдается для смесей с преобладанием CYANEX-272. Достижение приемлемых параметров экстракционного разделения в указанной системе возможно при сопоставимых концентрациях иттрия, гольмия и эрбия в исходном растворе. Поэтому, основное количество иттрия должно быть предварительно отделено, например экстракцией НФОС вместе с тяжелыми РЗЭ от Tm до Lu.

Показано, что лучшей системой для разделения тяжелых РЗЭ (Er, Ho, Dy) и незначительных количеств иттрия является смесь CYANEX-272 + PC-88A. Максимальный коэффициент разделения по линиям эрбий-иттрий составляет S(Er/Y)= 1,9 а для разделения по линии гольмий-диспрозий S(Ho/Dy)=3 при мольном соотношении экстрагентов 1:4. Полученные результаты являются приемлемыми с технологической точки зрения и значительно превосходят показатели при использовании в качестве экстрагента растворов фосфиновых кислот.

Методом насыщения изучено влияние высаливателя в водной фазе емкость экстрагента. Показано, что при увеличении концентрации нитрата аммония до 5М соотношение Ме:экстрагент изменяется от 1:6 до 1:3. При этом коэффициенты разделения изменяются незначительно.

На примере эрбия показано, что реэкстракция из смеси экстрагентов CYANEX-272+ PC-88A эффективно осуществляется 1-1,5М раствором азотной кислоты.

На основании проведенных исследований предложены составы экстрагируемых соединений, а также рекомендованы экстракционные системы для разделения концентрата СТР, выделенного из руды месторождения Томтор с получением чистых соединений эрбия, диспрозия и гольмий-иттриевого концентрата.

Литература

1. Патент CN 103757446, КНР, Novel process for separating low-Y content heavy rare earth. 2014.
2. Патент RU 2319666, РФ. Способ экстракционного разделения редкоземельных элементов, 2006.