

## РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Только применение экстракционных методов позволило создать крупномасштабное производство индивидуальных РЗЭ и их концентратов. В технологии разделения РЗЭ применяют экстракционные системы, обеспечивающие возможно больший коэффициент разделения. При этом используются экстрагенты практически всех основных классов.

Среди нейтральных экстрагентов наиболее широко применяют нейтральные фосфорорганические. Для глубокой очистки иттрия используют  $\text{HCO}$ . Другие нейтральные кислородсодержащие соединения — кетоны, спирты, эфиры — не используют по причине их низкой селективности. Из большой группы органических кислот наибольшее применение нашли моноосновные фосфорорганические кислоты. В более ограниченных масштабах применяют монокарбоновые кислоты. Из органических оснований наиболее часто используют четвертичные аммониевые основания, иногда третичные амины и смеси экстрагентов.

### Разделение нейтральными фосфорорганическими соединениями

Нейтральные фосфорорганические соединения, как правило, используют для извлечения элементов из азотнокислых растворов. ТБФ и фосфиноксиды экстрагируют РЗЭ из растворов в очень широком интервале концентрации  $\text{HNO}_3$ .

Экстракция РЗЭ в НФОС зависит от общей концентрации нитрат-ионов в водной фазе (нитрат-ионов, вносимых азотной кислотой, нитратами РЗЭ, высаливателем). Особо следует отметить влияние кислотности на параметры экстракционного процесса: как уже было показано, при высокой концентрации азотной кислоты механизм экстракции лантаноидов меняется и происходит инверсия зависимости коэффициентов распределения от порядкового номера. При низкой кислотности лучше экстрагируются легкие РЗЭ, а при высокой — тяжелые.

Коэффициенты распределения легких редкоземельных элементов при низкой кислотности элементов увеличиваются с ростом порядкового номера элемента, а тяжелых — уменьшаются (рис. 79). Это дает возможность отделить цериевую подгруппу РЗЭ от иттриевой экстракцией в ТБФ из слабокислых растворов, содержащих высокую концентрацию высаливателя или  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .

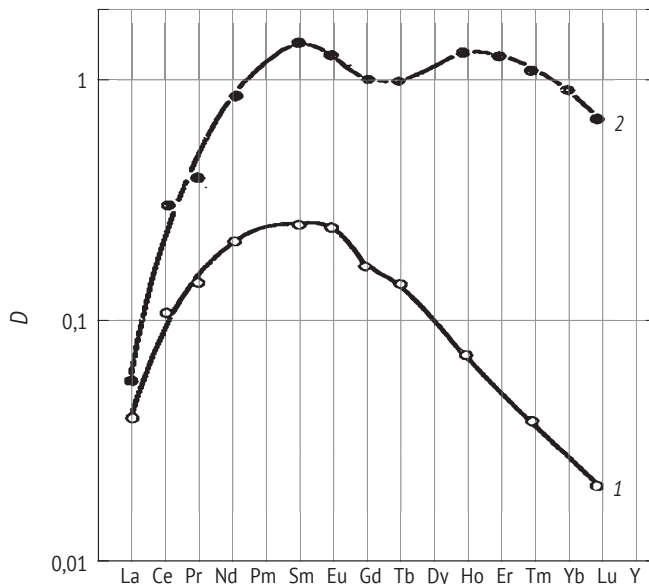


Рис. 79. Распределение индивидуальных элементов при экстракции смеси нитратов РЗЭ триизоамилфосфиноксидом в зависимости от порядкового номера элемента:

1 – 0,1 моль/л ТИАФО в м-ксилоле, 0,3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , микроколичества РЗЭ;

2 – 0,5 моль/л ТИАФО в м-ксилоле,  $C_{\text{орг}} = 31,3$  г/л,

$C_{\text{вод}} = 85,6$  г/л, 6 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{pH} = 1,0$

В процессе экстракции 100 % ТБФ из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  0,001–0,500 моль/л концентрация нитрата металла в органической фазе возрастает при увеличении ее в водной фазе и достигает 150–180 г/л при содержании в водной фазе 300–400 г/л. С ростом концентрации нитратов РЗЭ коэффициенты разделения легких лантаноидов увеличиваются, а тяжелых — уменьшаются. Поэтому в экстракционной системе «ТБФ — концентрированный раствор нитратов РЗЭ» целесообразно проводить отделение легких лантаноидов от средних и тяжелых, а также разделение смеси легких лантаноидов на индивидуальные элементы. Коэффициенты разделения смежных легких лантаноидов при экстракции нитратов РЗЭ ТБФ составляют 1,5–2,0, а тяжелых ~1. При использовании для разделения легких лантаноидов (от La до Sm) 50%-ного ТБФ в контакте с водной фазой, содержащей 450 г/л оксидов РЗЭ, можно получить в органической фазе 100 г/л оксидов. Коэффициенты разделения при этом составляют для La–Ce, Ce–Pr, Pr–Nd и Nd–Sm 2; 1,5; 1,5 и 1 соответственно. Более тяжелые РЗЭ в этой системе не разделяются. При введении в водную фазу высаливателей коэффициенты распределения и разделения РЗЭ существенно возрастают. Так, коэффициент разделения пары Pr–Nd, равный ~1,5, в присутствии 6,5 моль/л  $\text{LiNO}_3$  равен 1,95.

При пониженных концентрациях РЗЭ все лантаноиды, за исключением иттербия и лютеция, достаточно хорошо отделяются от иттрия (табл. 18).

Таблица 18. Факторы разделения лантаноидов и иттрия при экстракции их нитратов 50%-ным раствором ТБФ в углеводородном разбавителе

C <sub>вод.</sub> г/л	S							
	Ce-Y	Nd-Y	Sm-Y	Gd-Y	Dy-Y	Ho-Y	Er-Y	Yb-Y
460	–	0,39	0,88	0,89	1,30	1,20	1,15	0,93
430	–	0,50	–	1,14	1,37	1,31	0,85	–
310	–	0,69	1,41	1,51	1,76	1,65	1,35	–
220	0,60	1,30	2,02	1,99	2,15	1,91	1,48	0,83
125	0,75	1,77	2,79	2,29	2,10	1,75	1,25	0,83
60	–	4,08	5,71	4,44	3,96	3,03	2,13	–

Для улучшения разделения тяжелых РЗЭ можно вводить в водную фазу комплексоны. В этом случае селективность системы возрастает в результате сложения разделительных эффектов, обусловленных экстракцией и комплексообразованием в водной фазе. Однако использование комплексонов в промышленности ограничено их высокой стоимостью и необходимостью их регенерации, что заметно усложняет технологическую схему.

При повышенной кислотности заметное разделение лантаноидов имеет место лишь в сильно концентрированных по азотной кислоте растворах (~18 моль/л HNO<sub>3</sub>). В области концентрации ~8 моль/л HNO<sub>3</sub> легкие лантаноиды до гадолиния включительно совместно с иттрием могут быть достаточно эффективно отделены от остальных лантаноидов. При кислотности 6 моль/л HNO<sub>3</sub> из смеси лантаноидов можно извлечь трибутилфосфатом церий, если предварительно окислить его до Ce<sup>4+</sup>.

Из хлоридных растворов фосфиноксиды, например, ТИАФО (триизоамилфосфиноксид) достаточно эффективно извлекают РЗЭ, но при этом селективность систем невелика. Из роданидных растворов РЗЭ экстрагируются ТБФ намного лучше, чем из хлоридных и нитратных, однако коэффициенты разделения смежных элементов малы. В случае экстракции ТИАФО селективность возрастает, при использовании концентрированных растворов по роданид-иону (5–7 моль/л) коэффициенты разделения тяжелых лантаноидов (Er–Lu) достигают больших значений (~3–4).

### Экстракция РЗЭ фосфорорганическими кислотами

Отличительной особенностью фосфорорганических кислот является высокая селективность экстракции лантаноидов. Средние значения коэффициентов

разделения смежных лантаноидов при экстракции раствором диалкилфосфорных кислот (1,0 моль/л) в толуоле из азотнокислых сред:

- дибутилфосфорная – 2,81;
- диамилфосфорная – 2,72;
- диизоамилфосфорная – 2,79;
- диоктилфосфорная – 2,76;
- ди(2-этилгексил)фосфорная – 2,77.

Коэффициенты разделения РЗЭ при экстракции в Д2ЭГФК намного больше, чем при экстракции в ТБФ. Кроме того, разделение из хлоридных сред значительно более эффективно, чем из нитратных. Например, при экстракции смеси Sm и Nd из кислых растворов (~1,0 моль/л) в 1 моль/л Д2ЭГФК в толуоле  $S_{Sm/Nd}$  составил 3,15 для азотнокислых сред и 5,91 для солянокислых (при концентрации каждого элемента в водном растворе ~0,3 моль/л).

На практике ФОК применяют в процессах выделения средних лантаноидов (Sm, Eu, Gd, Tb) из концентратов РЗЭ. Разделение легких лантаноидов экономически выгоднее проводить с применением ТБФ из-за более высоких концентраций металлов в экстрактах и возможности осуществлять процесс в слабокислых средах. Тяжелые лантаноиды извлекаются фосфорорганическими кислотами с очень высокими коэффициентами, что вызывает серьезные затруднения при реэкстракции металлов. Для успешного проведения реэкстракции требуется работать с сильно разбавленными растворами фосфорорганических кислот в неполярных растворителях (5–30%) и реэкстракцию проводить в минеральные кислоты высокой концентрации. Однако при этом предельно возможное содержание металлов в экстрактах слишком мало.

### Экстракция РЗЭ монокарбоновыми кислотами

Монокарбоновые кислоты с углеводородной цепью нормального строения обладают низкой селективностью при экстракции смесей РЗЭ. Несколько большей селективностью характеризуются нафтеновые кислоты. Наилучшие результаты среди монокарбоновых кислот получены для кислот с разветвленными углеводородными радикалами. Приведем коэффициенты разделения при экстракции РЗЭ смесью синтетических  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных карбоновых кислот (техническое название «Versatic 911») из нитратных (или хлоридных) растворов:

Ce/La	Dy/Gd	Pr/Ce	Ho/Dy	Nd/Pr	Er/Ho	Sm/Nd	Yb/Er	Gd/Sm	Er/Ho
3,00	1,94	1,60	1,17	1, 3 2	1,28	2,20	1,49	1,96	1,28
La/Y	Ce/Y	Pr/Y	Nd/Y	Sm/Y	Gd/Y	Dy/Y	Ho/Y	Er/Y	Yb/Y
0,028	0,085	0,14	0,18	0,39	0,77	1,50	1,75	2,25	3,35

### Экстракция РЗЭ четвертичными аммониевыми основаниями

Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) обладают наибольшей перспективностью в ряду первичных, вторичных, третичных и четвертичных оснований при экстракции РЗЭ как из нитратных, так и из роданидных растворов.

Отличительной особенностью нитратных систем является уменьшение коэффициентов распределения с ростом порядкового номера лантаноидов. При экстракции из роданидных растворов коэффициенты распределения лантаноидов возрастают в обычной последовательности — от лантана к лютецию (рис. 80).

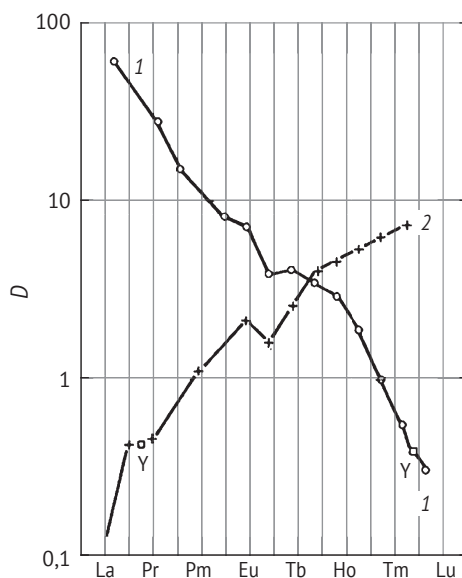


Рис. 80. Коэффициенты распределения иттрия и РЗЭ при экстракции ЧАО (Aliquat-336) в нитратной системе (1) и роданидной системе (2)

При экстракции РЗЭ из нитратных сред основными экстрагируемыми соединениями являются  $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$  и  $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$ . При экстракции из роданидных сред экстрагируется соединение  $R_4N[Ln(NCS)_n]$ , где  $n$  — по данным разных авторов — равно 4–7. ИК спектроскопия подтверждает, что группа NCS координирована к металлу через атом азота.

Селективность роданидных систем несколько выше нитратных. При экстракции РЗЭ из азотнокислых сред нитратом триалкилбензиламмония (ТАБАН) средние значения фактора разделения легких элементов 1,52, а тяжелых — 1,70. При экстракции нитратом трикаприлметиламмония из раствора роданида аммония (7 моль/л) средние значения факторов разделения легких РЗЭ 1,81, а тяжелых — 2,36.

Уменьшение коэффициентов распределения с ростом порядкового номера лантаноидов при экстракции из нитратных сред позволяет при сочетании ЧАО с комплексоными в водной фазе достигнуть значительных факторов разделения. Повышение селективности происходит за счет сложения факторов разделения, обусловленных ЧАО и комплексоными, которые совпадают по направленности разделения. Комплексоны — полиаминоуксусные кислоты: этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), нитрилотриуксусная (НТА), диэтилен-триамин-пентауксусная (ДТПА) и др. В системах с комплексоными могут быть достигнуты наиболее высокие факторы разделения РЗЭ. Например, в системе с аминами и ДТПА получены  $S_{La-Ce} = 8,5$  и  $S_{Pr-Nd} = 3,1$ .

### Тетрадный эффект при экстракции РЗЭ

При исследовании зависимости коэффициента распределения лантаноида от порядкового номера обнаруживается так называемый *тетрадный эффект*: на кривых зависимостей  $\lg D = f(Z_{Ln})$  проявляются четыре участка (La, Ce, Pr, Nd; La, Ce, Pr, Nd; Tb, Dy, Ho и Er, Tm, Yb, Lu). На рисунке 81 приведены экспериментальные данные для некоторых экстракционных систем, в которых проявляется тетрадный эффект.

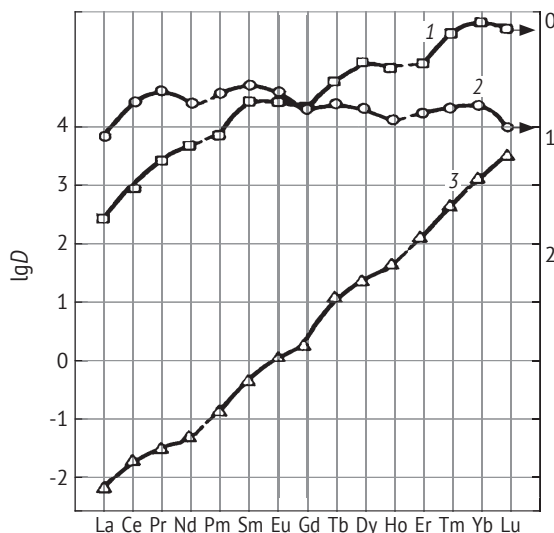


Рис. 81. Тетрадный эффект при экстракции хлоридов РЗЭ три(1-метилгептил)фосфин-оксидом (1), роданидов РЗЭ HCO (2), при экстракции РЗЭ Д2ЭГФК (3)

Следует отметить, что проявление тетрадного эффекта на зависимости  $\lg D$  от атомного номера лантаноида наиболее заметно при высоких коэффициентах распределения, что можно видеть, сравнив кривые 1 и 3 на рисунке.

Поскольку определение очень высоких коэффициентов распределения либо очень низких требует прецизионных методов анализа для уменьшения погрешности определения (при большой погрешности тетрадный эффект может скрадываться), нагляднее выявить наличие тетрадного эффекта на зависимости степени экстракции РЗЭ от атомного номера, как это представлено на рисунке 82 для экстракции лантаноидов в раствор соли ЧАО (Aliquat 336) из нитратных и роданидных сред.

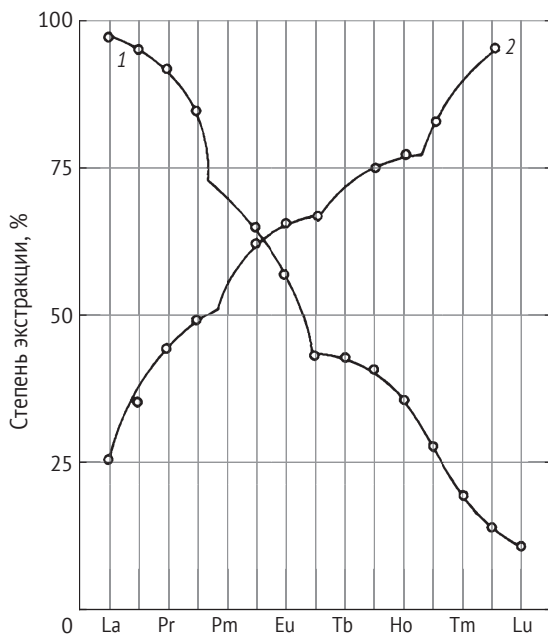


Рис. 82. Зависимость степени экстракции лантаноидов (0,02 моль/л) нитратом Aliquat 336 и роданидом Aliquat 336 от атомного номера:  
 1 – 0,5 моль/л нитрата Aliquat 336 в ксилоле, 4,0 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 20°С;  
 2 – 0,5 моль/л роданида Aliquat 336 в толуоле, 2,0 моль/л  $\text{KNCS}$ , 30°С

Наличие тетрадного эффекта при распределении лантаноидов в двухфазных системах позволяет понять особенности изменения коэффициентов разделения смежных элементов в ряду РЗЭ.

### Экстракционное поведение иттрия

Значения коэффициентов распределения иттрия почти во всех известных системах находятся среди значений  $D$  в ряду лантаноидов. В зависимости от типа образующихся комплексов в водной и органической фазах  $D_Y$  может изменяться приблизительно от  $D_{Er}$  до  $D_{Ce}$ . При экстракции из нитратных растворов нейтральными и кислыми фосфорорганическими соединениями  $D_Y$  обычно

расположен между  $D_{\text{Ho}}$  и  $D_{\text{Er}}$ . В нитратных системах с третичными аминами и в сульфатных с первичными аминами иттрий извлекается несколько хуже эрбия. При экстракции роданидов РЗЭ кетонами и ТБФ  $D_{\text{Y}}$  смещается в область коэффициентов распределения более легких элементов.

Большинство способов выделения и глубокой очистки иттрия основано на последовательном сочетании двух и более систем с различными значениями  $D_{\text{Y}}$  в ряду лантаноидов. Например, иттрий очищают одновременно от всех лантаноидов в одном экстракционном каскаде с использованием в качестве экстрагента нефтяных сульфоксидов с молекулярной массой от 120 до 244, разбавленных керосином или полиалкилбензолом (70 % НСО). Экстракцию проводят в присутствии высокой концентрации солянокислых или роданидных солей в качестве высаливателя. Коэффициенты разделения лантаноидов и иттрия при экстракции нефтяными сульфоксидами из хлоридных (числитель) и смешанных хлоридно-роданидных (знаменатель) растворов:

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$S_{\text{Ln-Y}}$	1,9/2,7	3,3/4,1	-/5,5	2,6/5,5	2,9/6,6	3,1/6,0	2,2/3,5
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$S_{\text{Ln-Y}}$	2,4/2,9	2,4/2,9	1,7/3,0	1,6/3,5	2,0/2,8	2,3/2,9	2,0/5,1

При использовании чисто хлоридной системы коэффициенты разделения лантаноидов несколько ниже, чем для хлоридно-роданидной системы, однако они достаточно высоки. Способ особенно эффективен при глубокой очистке иттрия, однако для обеих систем существуют граничные концентрационные области для компонентов экстракционной системы, где иттрий эффективно отделяется от всех лантаноидов. Вне этих областей иттрий эффективно отделяется либо только от легких, либо только от тяжелых лантаноидов.

### Принцип организации противоточного процесса разделения РЗЭ

Для экстракционных процессов выделения индивидуальных РЗЭ или получения их концентратов характерно наличие большого количества ступеней контактирования (несколько десятков), а также организация возврата части реэкстракта в экстракционный каскад в качестве флегмы (рис. 83).

Основным элементом экстракционной установки является экстракционный каскад, состоящий обычно из 50–90 ступеней разделения. Исходный раствор, содержащий смесь РЗЭ (в простейшем случае это бинарная смесь РЗЭ — А + В), непрерывно подается в среднюю часть каскада. Водная и органическая фазы в экстракционном каскаде движутся противотоком. Экстрагент поступает в экстракционную часть каскада, где он насыщается РЗЭ, затем в промывную и реэкстракционную. При реэкстракции РЗЭ полностью извлекаются в водную фазу.



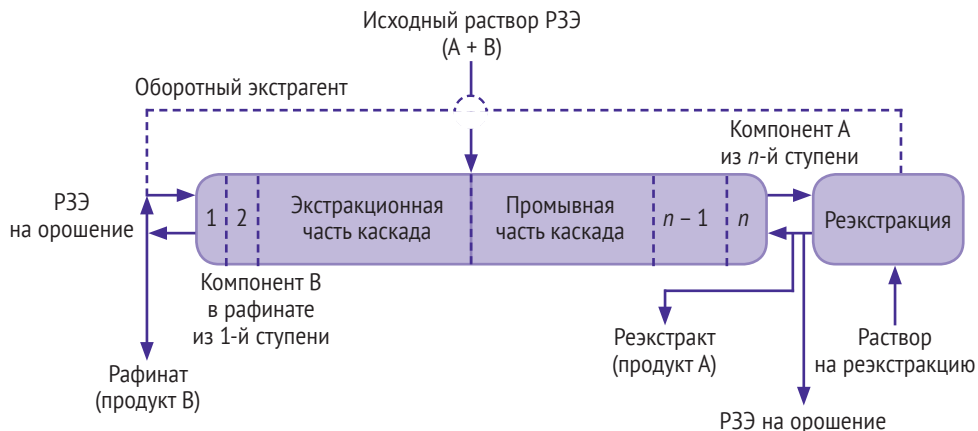


Рис. 83. Принципиальная схема организации противоточного процесса разделения РЗЭ

Часть полученного реэкстракта возвращается в каскад в виде промывного раствора для создания потока орошения (флегмы). При орошении происходит дополнительная очистка экстракта, содержащего компонент А с примесью компонента В за счет экстракции из флегмы компонента А, вытесняющего компонент В из органической фазы. Освобожденный от РЗЭ экстрагент вновь поступает в экстракционную часть каскада. Лучше экстрагируемый компонент смеси РЗЭ (А) концентрируется в реэкстракте, а хуже экстрагируемый (В) — в рафинате. Если целевым продуктом является лучше экстрагируемый металл, то промывная часть каскада концентрирующая, а экстракционная — извлекающая, и наоборот.

### Практика разделения РЗЭ жидкостной экстракцией

Важнейшей характеристикой экстракционного процесса разделения близких по свойствам РЗЭ является фактор разделения  $S$ :

$$S = D_1/D_2 = C_{орг1} C_{орг2}/C_{вод1} C_{вод2},$$

где  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты распределения разделяемых металлов;  $C_{орг1}$ ,  $C_{орг2}$ ,  $C_{вод1}$ ,  $C_{вод2}$  — концентрации разделяемых металлов в соответствующих фазах.

При оценке селективности систем и проведении расчетов обычно в качестве  $S$  принимают отношение коэффициентов распределения более экстрагируемого металла к менее экстрагируемому; при этом условии  $S > 1$ . Для большинства применяемых в промышленности процессов  $S = 1,8-3,0$ ; в отдельных случаях  $S$  может быть больше или меньше этих значений. При низких  $S$  необходимо многоступенчатое разделение. Чем больше  $S$ , тем меньше число ступеней в разделительном каскаде, больше максимально возможная производительность единицы объема оборудования и меньше затраты реактивов и энергии на осуществление процесса. Другими словами, величина  $S$  обычно

вносит решающий вклад в экономику процесса. Поэтому для технологии разделения РЗЭ весьма важен поиск экстракционных систем, обеспечивающих возможно больший фактор разделения.

Следующим существенно важным свойством экстракционной системы является условие достижения возможно более высоких концентраций разделяемых металлов как в водной, так и в органических фазах. Это позволяет обеспечить высокую производительность единицы объема оборудования, снижение расхода экстрагента и энергетических затрат.

При выборе экстракционной системы для практического использования необходимо также учитывать следующие факторы. Скорость достижения экстракционного равновесия должна быть достаточно высокой. Экстрагент должен обладать достаточно малой вязкостью, возможно более высокой температурой вспышки, низкой токсичностью и малой растворимостью в водных растворах. Два последних требования особенно существенны для охраны окружающей среды. 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.

В технологии РЗЭ применяют различные экстракционные системы и используют экстрагенты практически всех основных классов — нейтральные экстрагенты, органические кислоты и органические основания<sup>1</sup>.

Среди нейтральных экстрагентов наиболее широко применяют нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС). Для решения некоторых специфических задач, например, глубокой очистки иттрия, используют НСО. Из большой группы органических кислот наибольшее применение нашли моноосновные фосфорорганические кислоты. В более ограниченных масштабах применяют монокарбоновые кислоты как с радикалами нормального строения, так и с разветвленными радикалами преимущественно в  $\alpha$ -положении. Среди органических оснований наилучшие результаты достигнуты для солей четвертичных аммониевых оснований; третичные амины также используют при решении некоторых вопросов. В последнее время много внимания уделяют смесям экстрагентов. Нейтральные кислородсодержащие соединения других классов — спирты, кетоны, альдегиды, эфиры — не используют в технологии РЗЭ из-за низкой селективности всех изученных с этими реагентами систем.

### *Нейтральные фосфорорганические соединения*

С целью разделения смесей редкоземельных элементов были изучены фосфаты (средние эфиры ортофосфорной кислоты)  $(\text{RO})_3\text{PO}$ ; фосфонаты  $(\text{RO})_2(\text{R})\text{PO}$ ; фосфинаты  $(\text{RO})(\text{R})_2\text{PO}$ ; фосфиноксиды  $\text{R}_3\text{PO}$  и бифункциональные

<sup>1</sup> Корпусов Г. В. Редкоземельные элементы // Химия долгоживущих осколочных элементов. М. : Атомиздат, 1970. С. 111–179; Михайличенко А. И. // Цветные металлы. 1981. № 9. С. 71–74; Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов. М. : Химия, 1981.

экстрагенты типа  $(RO)_2P(O)(CH_2)_nP(O)(OR)_2$  или  $R_2P(O)(CH_2)_nP(O)(OR)_2$ , где  $n \geq 1$ . Практически важные результаты получены для фосфатов, фосфонатов и фосфиноксидов. Фосфинаты недоступны для практики, для бифункциональных экстрагентов коэффициенты разделения смежных лантаноидов ниже, чем для монофункциональных.

Наибольшее применение в технологии разделения РЗЭ получил ТБФ, который используют как в чистом виде, так и в смеси с инертными разбавителями (керосином и др.), ТБФ в достаточной степени извлекает РЗЭ из нитратных растворов как нейтральных, так и кислых, вплоть до сильно концентрированных по азотной кислоте растворов.

Экстракция РЗЭ из нейтральных и слабокислых нитратных растворов как ТБФ, так и другими нейтральными фосфорорганическими соединениями осуществляется в виде трисольватов согласно реакции



Для нейтральных и слабокислых растворов (0,001–0,5 моль/л  $HNO_3$ ) в процессе экстракции ТБФ концентрация нитрата металла в органической фазе возрастает по мере роста ее в водной фазе и достигает 150–180 г/л при содержании в водной фазе 300–400 г/л<sup>2</sup>. Изотерма экстракции нитратов РЗЭ описывается характерной кривой с горизонтальным участком в области высоких концентраций (область насыщения органической фазы металлом).

При экстракции смеси всех лантаноидов НФОС зависимость коэффициентов распределения металлов от порядкового номера элемента ( $\lg D - S_{Ln}$ ) описывается выпуклой относительно оси абсцисс двугорбой кривой с минимумами на гадолинии и в области Sm–Eu и Tb–Ho.<sup>3</sup> Типичная кривая распределения РЗЭ, полученная для фосфиноксида, была приведена выше на рисунке 79. С ростом концентрации нитратов РЗЭ крутизна кривой в области легких лантаноидов увеличивается, а в области тяжелых уменьшается, т. е. факторы разделения легких лантаноидов увеличиваются, а тяжелых уменьшаются. Поэтому отделение легких лантаноидов от средних и тяжелых, а также разделение смеси легких лантаноидов на индивидуальные элементы целесообразно проводить в экстракционной системе ТБФ — концентрированный раствор нитратов РЗЭ. В некоторых случаях ТБФ можно разбавлять инертными разбавителями (керосином и др.). Введение разбавителя приводит к снижению содержания металла в органической фазе и вязкости экстрактов, а также увеличению скорости расслаивания фаз, однако факторы разделения смежных лантаноидов при этом изменяются незначительно. Факторы разделения смежных лантаноидов при экстракции нитратов РЗЭ 50%-ным раствором ТБФ в углеводородном разбавителе:

<sup>2</sup> Брил К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов.

<sup>3</sup> Экстракция. М. : Госатомиздат, 1962. Вып. 2; Михайличенко А. И., Пименова Р. М. Некоторые вопросы экстракции нитратов редкоземельных элементов НФОС // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, № 7. С. 1907–1911.

Фактор разделения \ Концентрация РЗЭ, г/л	460	430	310	220	125	60
Sm–Nd	2,26	–	2,04	1,55	1,58	1,40
Gd–Sm	1,01	–	1,07	0,99	0,82	0,78
Dy–Gd	1,46	1,20	1,17	1,08	0,92	0,82
Ho–Dy	0,92	0,96	0,94	0,89	0,83	0,77
Er–Ho	0,96	0,65	0,82	0,78	0,72	0,70
Yo–Er	0,81	–	–	–	–	0,63

Примечание. Факторы разделения смежных лантаноидов Ce–La, Pr–Ce и Nd–Pr при концентрации РЗЭ в водной фазе 460 г/л соответственно равны 1,70; 1,75 и 1,50.

Приведенные данные иллюстрируют типичную картину изменения  $S$  в системе ТБФ — концентрированный раствор нитратов РЗЭ<sup>4</sup>.

При введении в водную фазу высаливателей коэффициенты распределения и факторы разделения РЗЭ существенно возрастают. По эффективности высаливающего действия изученные соединения составляют следующую последовательность:  $\text{LiNO}_3$  (6 моль/л)  $\approx$   $\text{HNO}_3$  (15,6 моль/л)  $>$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (2,5 моль/л)  $>$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2,5 моль/л)  $>$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (9 моль/л). При экстракции из 6 моль/л  $\text{LiNO}_3$  и при концентрации суммы РЗЭ в водной фазе 90–160 г/л, а в органической фазе 170–180 г/л, факторы разделения для пар Pr–La и Sm–Nd составили 4,6 и 3,5, соответственно. В таблице 19 на примере разделения пары Nd–Pr показано закономерное изменение факторов разделения для изученного ряда высаливателей.

Таблица 19. Факторы разделения при экстракции бинарной смеси Nd–Pr 100%-ным ТБФ с использованием различных высаливателей

Высаливание	Концентрация высаливателя, моль/л	Концентрация РЗЭ (в орг. фазе / в вод. фазе), г/л	$S_{\text{Nd-Pr}}$
$\text{LiNO}_3$	6,5	182,7/141,1	1,95
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2,5	177,4/132,4	1,68
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$	2,5	175,2/120,4	1,62
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	9,0	170,0/167,4	1,57

Введение высаливателей приводит к увеличению  $S$ , однако при этом уменьшается концентрация металла в водной фазе. Кроме того, при осуществлении процесса в каскаде необходимо вводить операцию регенерации высаливателя с целью многократного использования его в разделительном цикле.

<sup>4</sup> Brown C. G., Sherrington L. G. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1979. Vol. 29, Iss.4. P. 193–209.

При экстракции ТБФ наиболее высокие факторы разделения РЗЭ наблюдаются для высококонцентрированных растворов, но их использованию препятствует большая вязкость растворов. Снижение вязкости органической фазы достигается разбавлением ее углеводородным разбавителем, однако это ведет к ухудшению пожароопасных свойств системы. Существенного снижения вязкости как органической, так и водной фаз можно добиться незначительным подогревом растворов до  $\sim 40\text{--}50^\circ\text{C}$ , при этом, как видно из рисунка 84 и таблицы 20, коэффициенты и факторы разделения РЗЭ уменьшаются незначительно<sup>5</sup>.

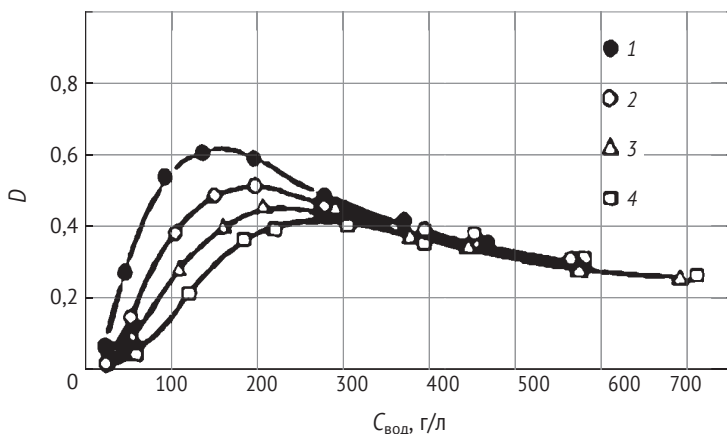


Рис. 84. Зависимость коэффициентов распределения нитрата лантана от его равновесной концентрации в водной фазе при экстракции ТБФ,  $\text{pH} \approx 2,0$ :  
1 –  $20^\circ\text{C}$ ; 2 –  $40^\circ\text{C}$ ; 3 –  $60^\circ\text{C}$ ; 4 –  $80^\circ\text{C}$

Таблица 20. Коэффициент распределения и факторы разделения неодима и лантана при экстракции их ТБФ из концентрированных нитратных растворов при повышенных температурах

$C_{\text{Nd-La}}$ (в орг. фазе / в вод. фазе), г/л	$t$ , $^\circ\text{C}$	$D$	$S_{\text{Nd-La}}$
146,1 / 335,6	60	0,43	4,1
168,8 / 415,8	20	0,41	5,4
164,3 / 417,1	40	0,39	5,3
163,3 / 420,1	60	0,39	5,0
161,9 / 430,6	80	0,38	4,7
170,6 / 526,7	60	0,32	6,4
174,5 / 600,0	60	0,29	7,2

<sup>5</sup> Михлин Е. Б., Михайличенко А. И., Вдовина Л. В. Влияние температуры на распределение редкоземельных элементов при экстракции нейтральными фосфорорганическими экстрагентами // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 3. С. 347–353.

Факторы разделения лантана и церия значительно возрастают при использовании вместо ТБФ и ДАМФ триалкилфосфиноксидов (ТИАФО). Для приблизительно равных экспериментальных условий ( $6\text{HAl}(\text{NO}_3)_3$  и  $85\text{--}150$  г/л по сумме РЗЭ в равновесной водной фазе) факторы разделения церия и лантана при использовании ТБФ, ДАМФ и ТИАФО составляют соответственно 2,3; 2,8 и 4,0.

В ряду нейтральных фосфорорганических соединений ТИАФО обладают наибольшей селективностью и экстракционной способностью в отношении нитратов РЗЭ. Это создает предпосылки для применения этих экстрагентов в технологии РЗЭ.

При пониженных концентрациях РЗЭ в водной фазе все лантаноиды, за исключением иттербия (и лютеция), достаточно эффективно отделяются от иттрия. Рассмотренная экстракционная система может найти применение в технологии выделения иттрия из смеси РЗЭ, в частности, для очистки концентрата иттрия и тяжелых лантаноидов от примеси средних лантаноидов (при условии, что легкие лантаноиды отделены ранее).

### Экстракция из концентрированных растворов азотной кислоты

Сложный вид приведенных кривых (рис. 85) определяется различием механизмов экстракции РЗЭ в областях низких и высоких концентраций  $\text{HNO}_3$ , а также экстракцией самой азотной кислоты. Из растворов, концентрированных по азотной кислоте ( $> 10$  моль/л), в органическую фазу могут переходить анионные формы РЗЭ  $\text{H}_x\text{Me}(\text{NO}_3)_{3+x}$  (ТБФ) $_3$ .

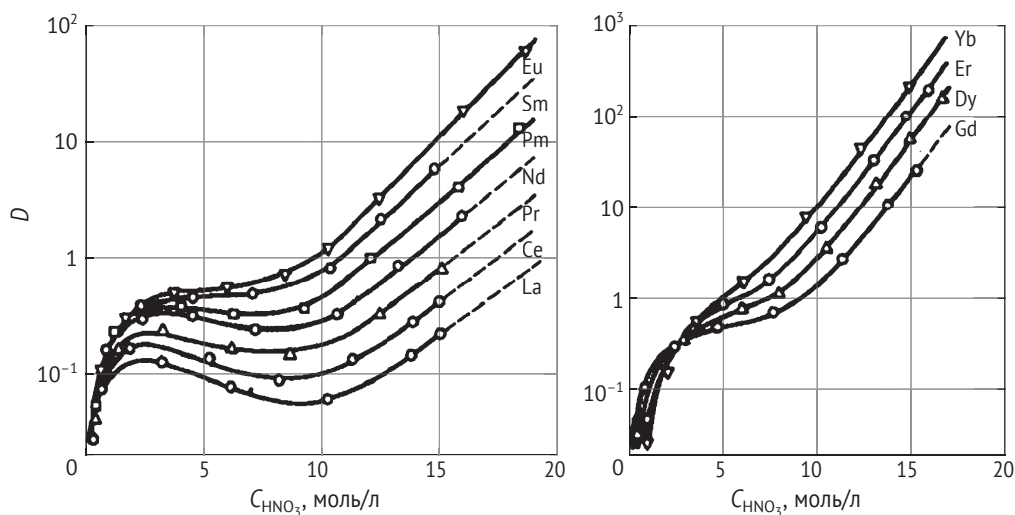


Рис. 85. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции ТБФ

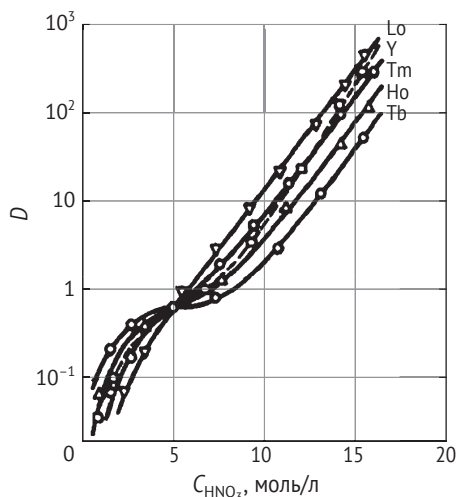


Рис. 85 (окончание). Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции ТБФ

В системе ТБФ– $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  заметное разделение лантаноидов имеет место лишь в сильно концентрированных по азотной кислоте растворах. Последнее обстоятельство накладывает серьезные ограничения для практического использования этой системы, однако большой интерес для практики представляет местоположение иттрия в ряду лантаноидов. В области концентрации  $\sim 8$  моль/л  $\text{HNO}_3$  легкие лантаноиды до гадолиния включительно могут быть достаточно эффективно отделены от остальных лантаноидов совместно с иттрием, т. е. рассматриваемая система может найти применение в качестве составной части схемы выделения иттрия.

Вид кривых распределения РЗЭ при экстракции из азотнокислых растворов ДАМФ и диизоборнилметилфенола (ИБФ) аналогичен. При экстракции ТИАФО коэффициенты распределения РЗЭ максимальны в области  $\sim 0,2$ – $0,5$  моль/л  $\text{HNO}_3$ ; из концентрированных азотнокислых растворов РЗЭ практически не извлекаются из-за сильной экстракции азотной кислоты.

### **Экстракция из хлоридных и роданидных растворов**

При экстракции ТБФ и ДАМФ РЗЭ из солянокислых растворов практически не извлекаются. Слабая экстракция наблюдается лишь в области концентраций РЗЭ, близких к насыщению, и в области высоких концентраций соляной кислоты. Однако при этом как содержание металлов в экстракте, так и факторы разделения сравнительно небольшие<sup>6</sup>. Еще ниже экстракция

<sup>6</sup> Михайличенко А. И., Клименко М. А., Богданова В. П. Изучение распределения хлоридов неодима и самария между трибутилфосфатом и водой // Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14, № 11. С. 3076–3080.

из сульфатных растворов. Лишь наиболее сильные экстрагенты в ряду нейтральных фосфорорганических соединений (ТИАФО) позволяют достаточно эффективно извлекать РЗЭ из хлоридных растворов, однако селективность систем невелика. Так, при экстракции из концентрированных по хлориду иттрия растворов разнорадикальным ТИАФО ( $RR'_2PO$ , где  $R'$  — алкил нормального строения, содержащий 7–9 атомов углерода;  $R$  — изоамил) средние значения факторов разделения смежных элементов цериевой и иттриевой подгрупп составляют:

$$S_{cp, Nd-La} = \sqrt[3]{D_{Nd} / D_{La}} = 1,76 \text{ и } S_{cp, Lu-Gd} = \sqrt[3]{D_{Lu} / D_{Gd}} = 1,25.$$

Коэффициент распределения иттрия больше, чем у самария, но меньше, чем у гадолиния. Из роданидных растворов РЗЭ экстрагируются ТБФ намного лучше, чем из хлоридных и нитратных, однако факторы разделения смежных элементов малы. При экстракции ТИАФО селективность возрастает, при использовании концентрированных растворов по роданид-иону (5–7 моль/л) факторы разделения тяжелых лантаноидов (Er–Lu) достигают больших значений ( $S \approx 3-4$ )<sup>7</sup>.

При изучении экстракции ТБФ из смешанных хлоридно-роданидных растворов найдены условия, когда коэффициенты распределения иттрия и лантаноидов цериевой подгруппы (Pr–Sm) близки<sup>8</sup>. Это происходит в том случае, когда в результате изменения концентрации всех компонентов и соотношения объемов фаз в органической фазе находятся все роданид-ионы, а в водной — хлорид-ионы. В этом случае возможно отделение иттрия совместно с легкими лантаноидами от средних и тяжелых лантаноидов.

Очень интересен факт, что при снижении температуры процесса в этой системе до 0 (–5°С) коэффициент распределения иттрия становится меньше, чем коэффициенты распределения всех лантаноидов. Однако данная система не имеет существенных преимуществ для практического использования из-за высокой вязкости растворов при пониженных температурах и дополнительных технических трудностей, возникающих из-за необходимости охлаждения растворов.

При экстракции диизооктилметилфосфонатом (ДТОМФ) из хлоридных и смешанных роданидно-хлоридных растворов  $D_Y$  также ниже, чем  $D_{Ln}$ , однако факторы разделения лантаноидов и иттрия невелики (не более 1,6). Это же явление установлено также при экстракции РЗЭ бис-2-этилгексилхлорметилфосфонатом из концентрированных растворов бромистоводородной кислоты, но эта система слишком сложна для практического использования.

<sup>7</sup> Корпусов Г. В., Данилов Н. А., Володин И. А. и др. Исследование экстракции редкоземельных элементов окисью три-1-метилгептилфосфина из роданидных сред // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 1. С. 111–114.

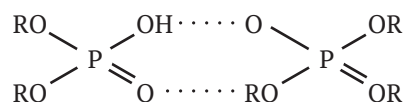
<sup>8</sup> Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов : пер. с англ. М. : Атомиздат, 1972.



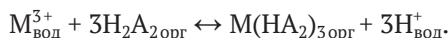
### Фосфорорганические кислоты

Для разделения РЗЭ широко применяются моноосновные фосфорорганические кислоты:  $(\text{RO})_2\text{POOH}$ -диалкилфосфорные,  $(\text{RO})\text{RPOOH}$ -диалкилфосфоновые и  $\text{R}_2\text{POOH}$ -диалкилфосфиновые, где R — алкильный или арильный радикал, причем в одном и том же соединении R может быть различным. Двухосновные алкилфосфорные кислоты, характеризующиеся в большинстве случаев высокими коэффициентами распределения и низкой селективностью, не нашли применения в экстракции РЗЭ.

Моноосновные фосфорорганические кислоты применяют обычно в виде растворов в неполярных растворителях (керосине, бензоле, октане и др.), что необходимо для снижения вязкости экстрагента и нередко для снижения коэффициентов распределения металлов. В этих растворителях молекулы кислот димеризованы с образованием восьмичленного цикла за счет водородных связей:



Для сокращения записи молекулу димера органической кислоты обозначают  $\text{H}_2\text{A}_2$ . Экстракция РЗЭ из слабокислых растворов осуществляется согласно реакции обмена одного из ионов водорода на металл. В частности, для диалкилфосфорных кислот реакция имеет вид:



Эта реакция обуславливает следующую количественную связь: коэффициенты распределения РЗЭ прямо пропорциональны свободной концентрации экстрагента в третьей степени и обратно пропорциональны концентрации ионов водорода также в третьей степени.

К настоящему времени исследовано большое количество моноосновных фосфорорганических кислот различного строения. Отличительной особенностью этих экстрагентов является высокая селективность при экстракции лантаноидов. Логарифмы коэффициентов распределения в первом приближении линейно возрастают с увеличением порядкового номера элемента, при этом разность их значений для крайних членов ряда (лютеция и лантана) составляет 5–6. Арилзамещенные кислоты проявляют несколько большую селективность по сравнению с алкилзамещенными. Коэффициент распределения иттрия обычно больше, чем у гольмия, но меньше, чем у эрбия.

На практике фосфорорганические кислоты применяют в процессах выделения средних лантаноидов (Sm, Eu, Gd, Tb) из концентратов РЗЭ, приблизительно соответствующих по составу бастнезиту и лопариту.

Разделение легких лантаноидов экономически более выгодно проводить с применением НФОС (из-за значительно более высоких концентраций металлов в экстрактах и возможности осуществлять процесс в слабокислых средах). Тяжелые лантаноиды извлекаются фосфорорганическими кислотами с очень высокими коэффициентами распределения, что вызывает серьезные затруднения при реэкстракции металлов. Для успешного проведения реэкстракции требуется использовать сильно разбавленные растворы фосфорорганических кислот в неполярных растворителях и минеральные кислоты высокой концентрации. При этом предельно возможное содержание металлов в экстрактах (рабочая емкость) слишком мало. В итоге получаем сравнительно малую производительность процесса при слишком больших расходах минеральных кислот.

При выборе экстрагента для промышленного использования важно обеспечить возможно более высокие факторы разделения и сравнительно небольшие (а на стадии реэкстракции — возможно более низкие) коэффициенты распределения. Например, арилфосфорные кислоты неприемлемы из-за слишком высоких коэффициентов распределения. Замена нормального радикала на разветвленный в диалкилфосфорных кислотах приводит к снижению коэффициентов распределения, при этом факторы разделения практически не уменьшаются. Факторы разделения уменьшаются в ряду кислот диалкилфосфорная > > диалкилфосфоновая > диалкилфосфиновая. В значительной мере изложенным требованиям удовлетворяет Д2ЭГФК. Ди(2-этилгексил)фосфоновая кислота, Д2ЭГФОК, превосходит Д2ЭГФК по техническим характеристикам: меньше коэффициенты распределения при несколько большей селективности.

В промышленной практике широкое применение получил экстрагент Д2ЭГФК. Это связано с тем, что его промышленный синтез сравнительно прост, экстрагент химически и радиационно устойчив. Промышленный синтез Д2ЭГФОК освоен намного позднее в Японии. Синтез более сложен из-за необходимости введения в молекулу радикалов различного строения — алкоксильного и алкила.

Для организации процессов разделения РЗЭ, кроме факторов разделения, необходимо дополнительно знать: зависимость коэффициентов распределения индивидуальных металлов от концентрации кислоты в водной фазе ( $\lg D_{Ln} - [H^+]$ ), изотермы экстракции индивидуальных металлов при различной концентрации кислоты, рабочую емкость органической фазы по металлу при различных концентрациях экстрагента и минеральной кислоты, влияние концентрации металлов в водной и органической фазах на факторы разделения, влияние относительной доли индивидуальных металлов в разделяемой смеси и др.

### Полные схемы разделения РЗЭ

На ранних стадиях развития экстракционных процессов разделения РЗЭ значительное внимание уделялось полупротивоточным процессам<sup>9</sup>. В настоящее время<sup>10</sup> применяют противоточные процессы, использование которых позволяет получить наиболее высокие технико-экономические показатели производства.

Принципиальная схема организации противоточного процесса разделения РЗЭ была приведена выше на рис. 83. Основным элементом экстракционной установки является экстракционный каскад, состоящий обычно из 50–90 ступеней разделения (число ступеней в установке определяется заданной степенью обогащения, степенью извлечения выделяемого продукта и фактором разделения). Исходный раствор, содержащий смесь РЗЭ (в простейшем случае это бинарная смесь РЗЭ), непрерывно поступает в среднюю часть каскада. Водная и органическая фазы в экстракционном каскаде движутся противотоком. Экстрагент поступает в экстракционную часть каскада, где он насыщается РЗЭ, затем в промывную и реэкстракционную. При реэкстракции РЗЭ полностью извлекаются в водную фазу. Часть полученного реэкстракта возвращается в каскад в виде промывного раствора для создания потока орошения (флегмы). Освобожденный от РЗЭ экстрагент вновь поступает в экстракционную часть каскада. Лучше экстрагируемый компонент смеси РЗЭ концентрируется в реэкстракте, а хуже экстрагируемый — в рафинате.

Если целевым продуктом является лучше экстрагируемый металл, то промывная часть каскада является концентрирующей, а экстракционная — извлекающей, и наоборот.

На схеме (рис. 86, а) показано разделение двухкомпонентной смеси РЗЭ в противоточном каскаде при непрерывной подаче исходной смеси и непрерывном выводе продуктов (А и В) из каскада. Каскад работает с неполным орошением на обоих концах.

При использовании экстракционных колонн движение материальных потоков организуется на основании тех же принципов. Схема является основной для промышленного производства и позволяет получать один из продуктов (например, А) достаточно высокой чистоты по примеси В. При этом получить продукт В такой же высокой чистоты по примеси А на практике не удастся из-за неизбежных флуктуаций в режиме работы установки.

<sup>9</sup> Корпусов Г. В. Редкоземельные элементы; Каримов Е. В., Гиганов Г. П. Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов // Научные труды ВНИИцветмета. М.: Металлургия, 1968. № 12. С. 48–54.

<sup>10</sup> Tremoliere J. // *Electronique Applications*. 1979. No. 10. P. 59; Михайличенко А. И. // Цветные металлы. 1981. № 9. С. 71–74; Brown C. G., Sherrington L. G. *Solvent extraction...*; Poirier F., Apgar H. Separation of high purity RE on a commercial scale // *Proceedings of 12<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference*. Vail; Denver, CO: Univ. of Denver, 1976. P. 156–158; Helgorsky M., Leveque M. // *Sciences et techniques*. 1978. No. 32. P. 19.

Также может быть реализована схема многоступенчатого экстракционного процесса разделения РЗЭ (см. рис. 86, б) при периодической подаче исходной смеси с полным орошением на обоих концах каскада и периодическим отбором продуктов. Такая схема на практике применяется намного реже. Процесс удобно применять, если концентрации РЗЭ в смеси равны или сопоставимы. После окончания разделительного цикла по длине каскада образуются зоны чистых, а между ними — смешанных продуктов (распределение компонентов подобно наблюдаемому при ионообменном разделении). Если какой-либо компонент содержится в исходной смеси в сравнительно малых количествах, то он может не образовать зону чистого продукта.

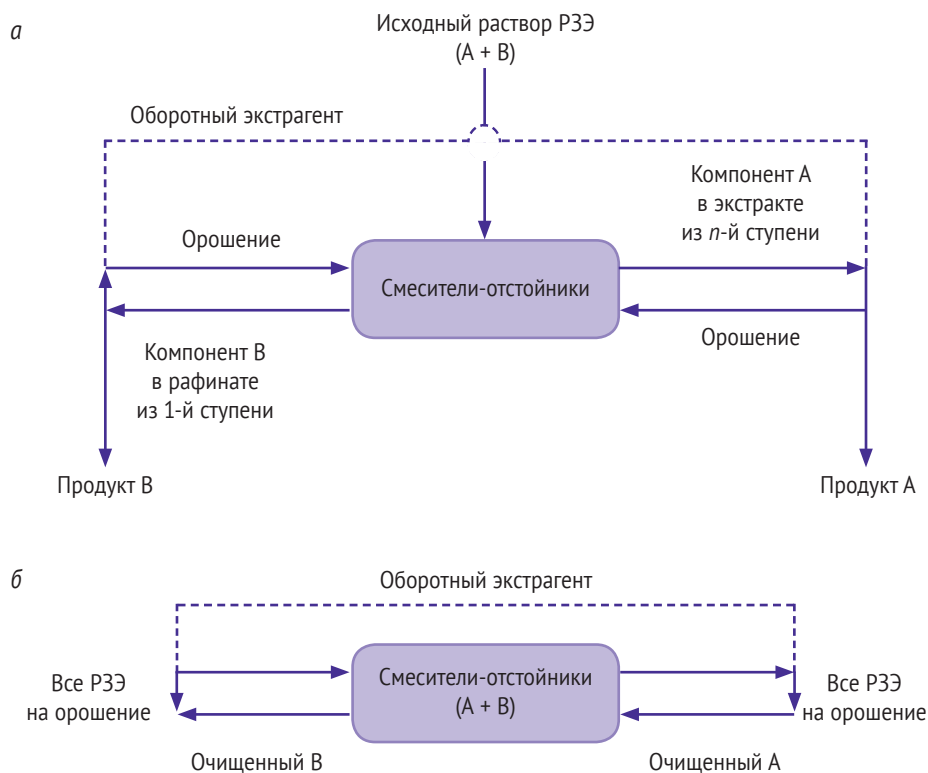


Рис. 86. Многоступенчатое экстракционное разделение РЗЭ при непрерывной подаче исходной смеси с неполным орошением и непрерывном обороте продуктов (а) и при периодической подаче исходной смеси с полным орошением в периодическом отборе продуктов (б)

В природной смеси содержание отдельных РЗЭ колеблется в широких пределах. В некоторых случаях из смеси РЗЭ необходимо извлечь компоненты, содержание которых сравнительно мало.

## Ионный обмен в технологии разделения редкоземельных элементов

Разделение РЗЭ ионообменным методом было впервые использовано в аналитических целях, а также для выделения и разделения осколочных РЗЭ, являющихся продуктами деления урана, при переработке облученного ядерного топлива. Новым этапом, связанным с работами Ф. Х. Спеддинга и Д. Е. Пауэлла с сотрудниками, начало которого относится к середине 40-х гг. прошлого века, стало использование метода ионообменной хроматографии для разделения весомых количеств РЗЭ и получения чистых препаратов индивидуальных элементов. Лишь с освоением этого метода удалось получить значительные количества индивидуальных редкоземельных металлов, достаточные для изыскания возможностей их технологического применения. Сорбционные методы также позволили получить индивидуальные РЗЭ и их соединения чистотой 99,99%.

В начале 1960-х гг. этот метод являлся основным технологическим методом получения значительных количеств солей почти всех РЗЭ. Однако в связи с развитием более производительного метода жидкостной экстракции в настоящее время ионообменную хроматографию используют в промышленности главным образом для разделения тяжелых РЗЭ и получения некоторых индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты. На рисунке 87 представлен пример схемы комплексной переработки концентрата редкоземельных металлов.

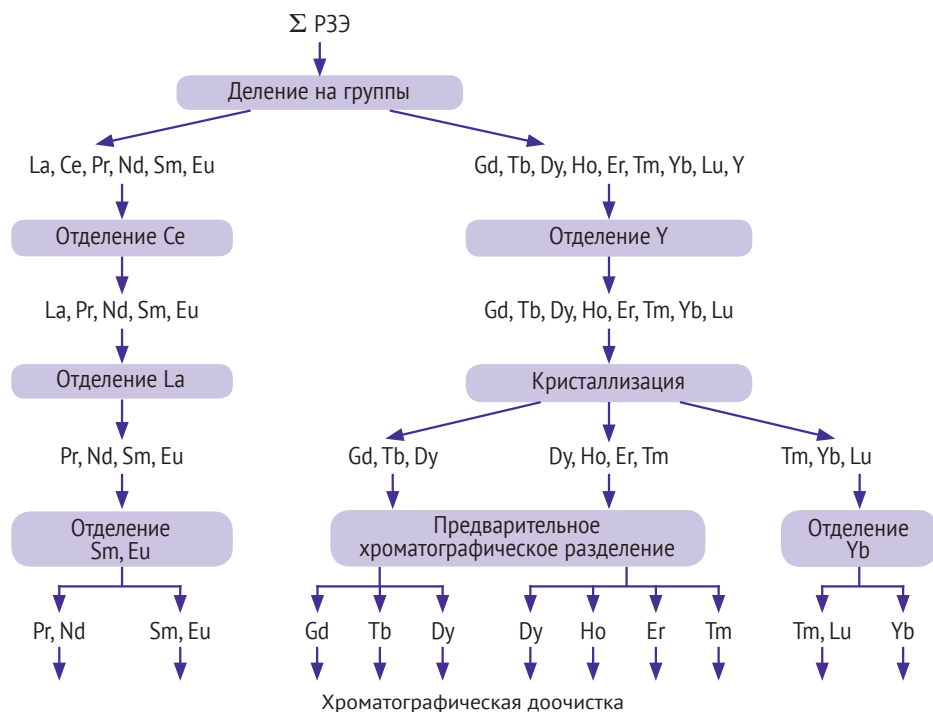


Рис. 87. Схема комплексной переработки концентрата редкоземельных металлов

Поскольку в основе прочности связывания катионов с анионными группами сульфокатионитов лежит, главным образом, электростатическое притяжение гидратированного катиона к отрицательно заряженной функциональной группе, оказывается, что чем больше радиус гидратированного иона, тем менее прочно он связывается с сульфогруппой катионита. Таким образом, ряд сродства РЗЭ к сульфокатионитам имеет вид:  $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \dots > \text{Pr}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$ . Если медленно пропускать раствор, содержащий некоторые ионы лантаноидов, через колонку с катионообменной смолой, то тяжелые ионы проходят через нее первыми.

Однако коэффициенты распределения соседних ионов в системе: катионит в  $\text{H}^+$ -форме — смесь РЗЭ — настолько близки, что для их удовлетворительного разделения потребовалось бы огромное число теоретических тарелок колонки. Повысить коэффициенты селективности можно за счет введения комплексообразующих и хелатных агентов в водную фазу.

Прочность образующихся комплексов обычно увеличивается по мере уменьшения ионного радиуса, поскольку процесс комплексообразования сопровождается внедрением лиганда в первую координационную сферу (с вытеснением гидратирующей воды). Поэтому образование комплексных соединений (уменьшающих сорбируемость иона) усиливает эффект первичного разделения — наименее сорбируются ионы, образующие более прочные комплексы. Очевидно, эффективность разделения тем выше, чем сильнее различаются константы комплексообразования соседних ионов.

Ионообменное разделение редкоземельных элементов основано на следующих положениях.

1. Прочность связи ионов редкоземельных элементов с ионообменными группами ионита (сродство к иониту) повышается с увеличением ионного радиуса, т. е. при переходе от Lu к La.
2. Устойчивость комплексов редкоземельных элементов уменьшается с увеличением радиуса ионов.
3. Благодаря обоим эффектам редкоземельные элементы снимают со смолы раствором комплексообразующего реагента в указанном выше порядке, т. е. сначала лютеций, затем постепенно другие редкоземельные элементы с большими ионными радиусами.

К настоящему времени в качестве комплексообразователей для РЗЭ опробовано большое количество соединений.

Одним из первых комплексообразующих реагентов, применяемых для разделения редкоземельных элементов, была лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , имеющая три ступени диссоциации:  $\text{H}_2\text{Cit}$ ,  $\text{HCit}^{2-}$ ,  $\text{Cit}^{3-}$ . Все три иона могут образовывать комплексные анионы с редкоземельными элементами, среди которых трехвалентный анион  $(\text{MeCit}_2)^{3-}$  — самый прочный и практически не сорбируется катионитами. Многочисленные работы, проведенные с применением лимонной кислоты, состояли, в основном, в сорбции редкоземельных элементов, чаще всего из солянокислых и азотнокислых растворов катионитом, заряженным противоионом  $\text{H}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ . Применение в качестве элюента лимонной кислоты

оказалось достаточно эффективным для разделения легкой группы РЗЭ, где различия констант устойчивости цитратных комплексов соседних элементов более значительны, чем в случае тяжелых РЗЭ.

В настоящее время в промышленности при разделении РЗЭ методами ионообменной хроматографии в качестве комплексонов применяют более эффективные реагенты — аминополиуксусные кислоты, точнее, их аммонийные соли, главным образом, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), реже нитрилотриуксусную кислоту (НТА). Эти реагенты получили широкое распространение в химии (в виде натриевых солей): первый под названием трилон Б, или комплексон III, второй под названием трилон А, или комплексон I.

На более высокую эффективность ЭДТА по сравнению с НТА и лимонной кислотой указывают данные, приведенные в таблице 21.

Таблица 21. Коэффициенты разделения некоторых пар лантанидов

Элюент	Коэффициенты разделения пар лантанидов		
	Tm–Yb	Er–Tm	Er–Yb
H <sub>3</sub> Cit	1,18	1,28	1,50
НТА	1,60	1,61	2,58
ЭДТА	1,85	2,00	3,66

В то же время ЭДТА малорастворима в кислых растворах и может выпасть в виде осадка, забивая поры смолы. Поэтому при использовании для элюирования растворов ЭДТА, точнее, ее аммонийной соли, нельзя применять ионит в H<sup>+</sup>-форме (при вытеснении ионов H из катионита кислотность раствора будет возрастать). Для предотвращения выпадения ЭДТА и НТА в кислых растворах катионит предварительно переводят в NH-форму и работают обычно с элюентом, рН которого доводится до 7,5–8,0 нейтрализацией гидроксидом аммония. Следовательно, фактически элюирование проводят аммонийной солью ЭДТА. Для улучшения показателей разделения РЗЭ в систему вводят так называемые ионы-замедлители: ионы Fe<sup>3+</sup> или Cu<sup>2+</sup>, реже Zn<sup>2+</sup>. Понятие удерживающего иона или иона-замедлителя первым ввел Ф. Х. Спеддинг. Так, в сообщении в качестве иона-замедлителя использовалось железо, однако было установлено, что при этом интервал рН довольно ограничен, так как в случае очень кислого раствора осаждается ЭДТА, а в щелочной области — гидроксид железа. Для вымывания такого типа в качестве удерживающих ионов были бы желательны некоторые другие ионы, гидроксиды которых более растворимы, чем гидроксид железа. Исходя из констант устойчивости комплексных соединений этилендиаминтетрауксусной кислоты с ионами редкоземельных элементов и других металлов, удерживающими ионами для ряда РЗЭ могут служить ионы меди (II), никеля (II) и свинца (II).



Катионит предварительно переводят в смешанную  $\text{NH}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ -форму. Например, ионы меди образуют более прочный комплекс с ЭДТА, чем большинство лантанидов за исключением тулия, иттербия и лютеция (рис. 88).

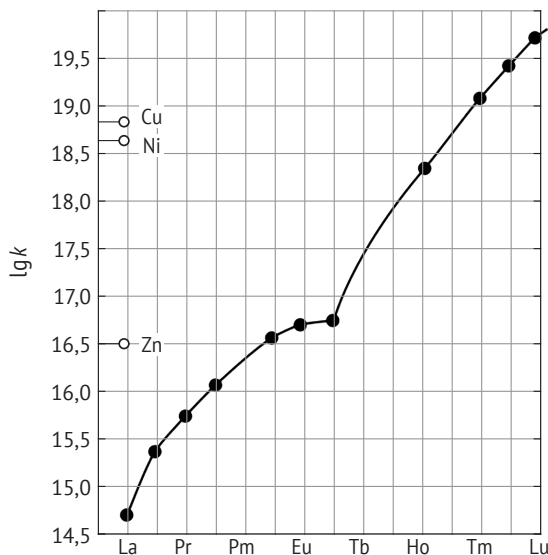


Рис. 88. Константы устойчивости комплексов  $\lg k$  лантанидов, Zn, Cu и Ni с ЭДТА

Еще более высока устойчивость комплексов железа (III) с ЭДТА. В связи с этим в присутствии меди или железа (III) концентрация свободных анионов ЭДТА резко уменьшается. Вообще в присутствии замедлителей различия в коэффициентах распределения лантанидов сохраняются, но одновременно абсолютные значения их коэффициентов распределения увеличиваются, что приводит к снижению скорости перемещения ионов РЗЭ вдоль колонны (отсюда и название «замедлители»).

Более того, при контакте раствора, содержащего ЭДТА-комплексы лантанидов, с катионитом в  $\text{Cu}^{2+}$ - или  $\text{Fe}^{3+}$ -форме по мере прохождения раствора через слой катионита происходит не только перераспределение различных лантанидов между фазами катионита и раствора. На этот процесс накладывается процесс обмена лантанидов на ионы меди или железа (III), что еще больше замедляет продвижение лантанидов вдоль колонны и приводит к более четкому разделению полос вымывания отдельных РЗЭ.

Показатели разделения лантанидов с использованием как элюента раствора ЭДТА улучшаются, если первоначально проводить разделение исходной смеси на две или больше групп фронтальным методом. В этом случае в концентрированный раствор, содержащий смесь лантанидов, добавляют аммониевую соль ЭДТА в таком количестве, чтобы связать в комплексы только часть элементов (например, от лютеция до диспрозия). При пропускании такого раствора через



колонну с катионитом сорбируются только легкие лантаниды и иттрий, а тяжелые элементы проходят через колонну. Этот метод позволил в один прием разделить сложные смеси соединений РЗЭ на фракции, содержащие только несколько соседних редкоземельных элементов. Были измерены константы устойчивости комплексных соединений РЗЭ с ЭДТА.

Преимуществом применения ЭДТА является возможность использования более концентрированных растворов, недостатком — осаждение ЭДТА в кислой среде; следовательно, смола, через которую пропускается раствор ЭДТА, не должна находиться в кислой форме.

После предварительного группового разделения фронтальным методом элементы каждой подгруппы разделяют элюентной хроматографией. Процесс проводят в батарее колонн. Первая из них служит для насыщения смолы смесью ионов РЗЭ, остальные, заполненные катионитом в смешанной  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}^+$ -форме, — для разделения.

При этом следует учитывать, что повышение температуры позволяет улучшить эффективность хроматографического разделения ионов РЗЭ в ходе их элюирования ЭДТА, по-видимому, прежде всего, благодаря улучшению кинетики процесса. Так, показано, что повышение температуры до  $92^\circ\text{C}$  позволяет значительно улучшить результаты, получаемые при разделении в целом трудноразделяемой смеси РЗЭ средней группы Sm–Eu–Gd и, кроме того, избежать применения ионов-замедлителей. При этом с повышением температуры от комнатной до  $92^\circ\text{C}$  коэффициент разделения пары Gd–Eu увеличивается от 1,1 до 1,5, а пары Eu–Sm — от 1,4 до 1,8. Известно о получении соединений иттрия чистотой 99,99 и 99,9999% при использовании как сорбента сульфокатионита марки Дауэкс-50 путем элюирования смеси ионов 1,25–2,00%-ным раствором ЭДТА с  $\text{pH} = 8,7$  при температуре  $68^\circ\text{C}$ .

Общим недостатком метода ионообменной хроматографии является его сравнительно невысокая производительность. В связи с этим ионообменный метод обычно не применяют для разделения всей суммы РЗЭ на индивидуальные элементы. Как было упомянуто, для разделения РЗЭ на группы, а также для получения индивидуальных соединений легких РЗЭ в настоящее время применяют жидкостную экстракцию как заметно более производительный метод. Ионообменную хроматографию (метод Спеддинга) используют главным образом для разделения тяжелых РЗЭ, где применение экстракции вызывает определенные затруднения, и для получения некоторых индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты. Кроме того, ионный обмен использовали для извлечения РЗЭ из растворов с низким содержанием при попутном извлечении, переработке техногенных отходов и промежуточных продуктов действующих производств.

**Иониты с эффектом молекулярного распознавания (ИМР)** — сорбенты хелатного действия, имеющие в своей структуре сорбционно-активные полости, размеры и пространственная конфигурация которых идентичны (комплементарны) размерам и пространственной конфигурации иона целевого

элемента (рис. 89). Захват и удержание ионов в этих полостях осуществляются за счет взаимодействия хелатообразующего соединения (лиганда), встроенного в структуру сорбента, с ионом целевого элемента по принципу «ключа и замка».



Рис. 89. Блок-схема синтеза ионитов молекулярного распознавания с формированием матричной полости с сорбционно-активными группами (чаще всего хелатного действия). Форма полости в точности повторяет пространственную конфигурацию целевого иона (молекулы)

Основные преимущества использования ИМР для извлечения металлов из растворов: — весьма высокая селективность (гиперселективность) по отношению к целевым металлам (ионам); возможность достижения весьма больших значений емкости насыщения по целевому элементу по сравнению с обычными сорбентами (например, по Au — до 70–120 кг/т ионита); практически абсолютная полнота протекания процесса сорбции целевого элемента — до достижения концентраций целевого металла, составляющих 0,001 мг/л и менее; простота аппаратно-технологической компоновки процесса, возможность создания компактных модульных установок; десорбция целевых металлов с насыщенных ИМР дает продукты высокой чистоты; исключение длительных и затратных операций очистки и концентрирования исходных растворов.

В общей сложности в мире эксплуатируется свыше 40 установок по извлечению металлов и очистке растворов от примесей с использованием ИМР.

### Разделение суммы РЗЭ на индивидуальные элементы с использованием ИМП

Компания IBC Advanced Technologies успешно испытала в опытно-промышленном масштабе технологию молекулярного распознавания для извлечения РЗЭ из руд месторождения РЗЭ тяжелой подгруппы Vokan Mountain (штат Аляска, США) с разделением их на индивидуальные элементы (рис. 90).

Процесс выделения РЗЭ из ПР и получения индивидуальных элементов состоит из трех стадий: вначале производится отделение двух элементов (Sc и Ce), обладающих специфическими химическими свойствами; затем выполняется разделение остальных РЗЭ с получением суммарных элюатов десорбции легкой и тяжелой подгрупп; сорбция индивидуальных РЗЭ из данных элюатов с получением высокочистых солей (карбонатов индивидуальных РЗЭ). Применение технологии молекулярного распознавания позволяет осуществлять селективное выделение наиболее дефицитных РЗЭ (например, диспрозия), минуя стадию предварительного отделения дешевых РЗЭ (лантана и церия). Работы выполняются при поддержке Министерства обороны США и губернатора штата Аляска.

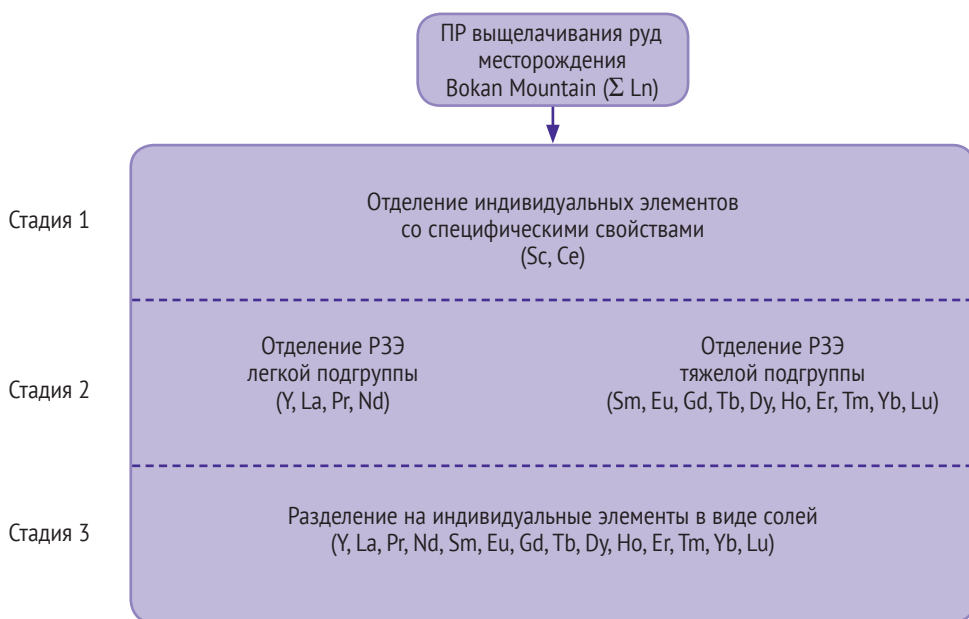


Рис. 90. Схема процесса разделения суммы РЗЭ на индивидуальные элементы на сооружаемом предприятии проекта Vokan Mountain

**Неорганические ИМП** являются новым поколением ИМП (2018–2020 гг.), в котором используются особенности кристаллической структуры различных химических соединений. В отличие от обычных ИМП неорганические

сорбенты обладают высокой химической стойкостью и термоустойчивостью, что обуславливает возможность их использования в экстремальных условиях. Это нерастворимые в воде соли переходных металлов, сложные оксиды переходных металлов и их твердые растворы. Селективность неорганических ИМР к ионам конкретных металлов определяется зарядом целевого иона и строением кристаллической решетки такого сорбента. Синтезированы неорганические ИМР для сорбции Li и Sc.

Неорганические иониты молекулярного распознавания для селективной сорбции лития из рассолов синтезированы, испытаны и запатентованы компанией Lilac Solutions Inc. (США), сооружающей в настоящее время предприятие по сорбции Li из гидротермальных рассолов бассейна Salton Sea (штат Калифорния, США). Сорбент представляет собой композицию из микрочастиц неорганических сорбционно-активных соединений, инкорпорированных в пористую структуру полимерных гранул-носителей диаметром 2 мм, изготовленных на основе термо- и кислотоустойчивого поливинилидендифторида (PVDF). В качестве сорбционно-активного вещества используется композиция состава  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , покрытая тонким защитным слоем  $\text{ZrO}_2$ . Диаметр сорбционных микрочастиц составляет 0,1–10 мкм (в среднем — 3 мкм), толщина слоя  $\text{ZrO}_2$  — 4 нм. Инкорпорация микрочастиц в полимерную структуру гранул носителя дает высокую удельную поверхность сорбции, обеспечивая в то же время устойчивый поток рассола через колонну сорбции лития. Содержание сорбционно-активных неорганических веществ составляет 75–90% от общей массы гранул. Схематическое строение ИМР для сорбции  $\text{Li}^+$  показано на рисунке 91.

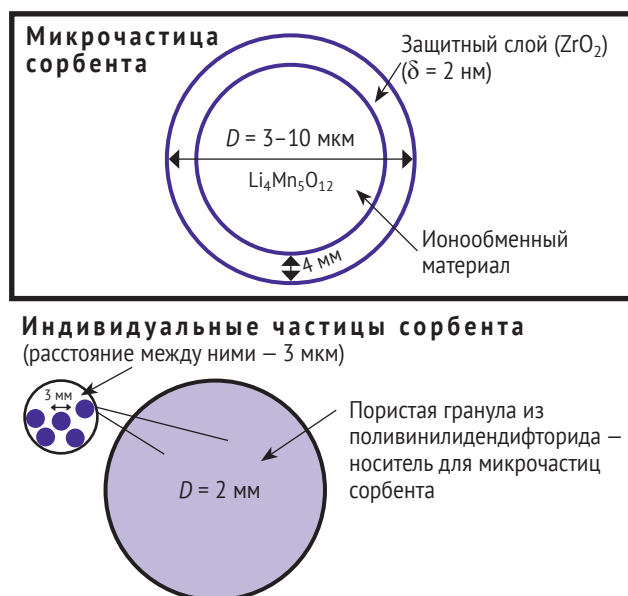


Рис. 91. Строение гранул ИМР для сорбции Li из геотермальных рассолов

Значения достигнутой емкости насыщения ИМП по Li высоки: в результате десорбции насыщенного ИМП 1 М HCl при интенсивности пропускания десорбирующего раствора 0,5–1,0  $V/V_{\text{ИМП}}$ /ч концентрация LiCl в элюате составила 29,7 г/л. Десорбция выполняется при комнатной температуре.

Перспективные области применения: извлечение лития из богатых литие-носных рассолов месторождений РФ (Удачинское (Республика Саха (Якутия)), Ковыктинское и Знаменское (Иркутская обл.) и др.); извлечение скандия и РЗЭ из различных растворов выщелачивания урановых руд, алюминиевых шламов и др.

### Сверхкритические жидкости в технологии РЗЭ

Сверхкритическая жидкость (СКЖ) — состояние вещества, в котором одновременно проявляются свойства и жидкости, и газа. СКЖ одновременно обладает проникающей способностью газа и растворяющей способностью жидкости.

Как известно, каждое вещество может существовать в жидком, твердом и газообразном состоянии. Области нахождения вещества в каждом из этих состояний иллюстрируются фазовыми диаграммами (диаграммами состояния), составляемыми в координатах температура–давление (рис. 92).

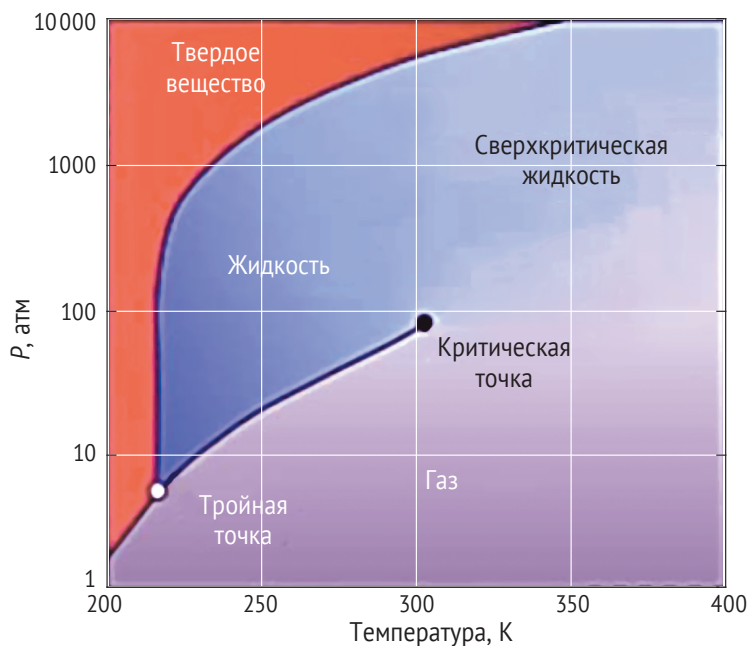


Рис. 92. Фазовая диаграмма состояния  $\text{CO}_2$  в координатах температура–давление

Свойства СКЖ резко отличаются от свойств веществ в обычном состоянии. Например, сверхкритическая вода растворяет жиры и масла, нерастворимые в ней в обычном состоянии, приобретая также окислительные свойства (например, способна окислять пирит, на чем основаны некоторые технологические разработки). СКЖ, подобно газам, обладают весьма низкой вязкостью и экстремально высокой смачиваемостью, приобретая способность легко проникать в мельчайшие поры и микротрещины. В сверхкритических средах протекают многие химические реакции, которые невозможно осуществить в обычных условиях. Растворимость обычных газов в  $scCO_2$  весьма высока: растворимость кислорода в  $scCO_2$  составляет 10–30 %, в то время как в воде — не более 0,01 %. Разбавленные растворы органических кислот в среде  $scCO_2$  приобретают способность выщелачивать металлы из рудного сырья так же эффективно, как и обычно используемые минеральные кислоты.

Преимущество использования сверхкритических жидкостей в качестве среды для выщелачивания — возможность быстрого получения конечных продуктов путем простой декомпрессии (газификации) насыщенной жидкой фазы, минуя промежуточные стадии.

Практическим методом реализации промышленных процессов переработки сырья с использованием СКЖ является автоклавное выщелачивание.

*Сверхкритический диоксид углерода ( $scCO_2$ )* — наиболее доступная сверхкритическая жидкость. Критические давление и температура диоксида углерода составляют 74 атм и 31 °С. Для получения  $scCO_2$  требуются сравнительно небольшие энергозатраты. Он дешев, нетоксичен, химически инертен, не обладает коррозионной активностью, негорюч и легко удаляется путем простого сброса давления.  $scCO_2$  смешивается с кислородом, водородом и является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ. Хотя  $CO_2$  является парниковым газом, его использование практически ничего не добавляет в атмосферу, так как его источником является сама атмосфера.

Перспективно использование  $scCO_2$  для окисления сульфидных и углеродистых золотосодержащих руд и концентратов перед цианидным выщелачиванием Au. Процесс разработан в Иордании (King Abdullah University of Science and Technology). Определяющее значение при этом имеют крайне низкая вязкость и весьма высокая проникающая способность  $scCO_2$ .

Это позволяет исключить из технологических схем переработки золотосодержащего сырья энергозатратную операцию ультратонкого измельчения и существенно ускорить процесс. Окисление сульфидных минералов производится при pH ~ 12 и давлении 120–600 атм. Метод может быть реализован в непрерывном режиме, напоминающем автоклавное окисление, в том числе и в варианте многостадийного выщелачивания. Перспективно его использование для переработки сульфидных медно-никелевых руд, медноколчеданных руд, цинковых руд и т. д.

Разработан процесс выщелачивания РЗЭ из лома аккумуляторов электромобилей в среде сверхкритического диоксида углерода ( $scCO_2$ ), в котором

растворен экстрагент хелатного действия — азотнокислый комплекс трибутилфосфата (ТБФ– $\text{HNO}_3$ ). Разработчик процесса — University of Toronto (Канада).

Исходный лом измельчается до крупности — 0,012 мм и загружается в реактор совместно с расчетным количеством комплекса ТБФ– $\text{HNO}_3$ . После закрытия и герметизации реактора в систему подается  $\text{scCO}_2$ . Продукты реакции собираются в емкости декомпрессии. Диоксид углерода в процессе декомпрессии переходит в газообразное состояние и выпускается в атмосферу. Рабочие параметры процесса: температура — 35°С, давление — 310 атм, продолжительность — 2 ч, интенсивность перемешивания — 1500 об./мин, соотношение Ж:Т = 10:1. Извлечение РЗЭ в раствор составляет 86–90%.

Технологическое оборудование, входящее в состав установки, произведено компанией Supercritical Fluid Technology Inc. (США). Схема установки показана на рисунке 93. Процессы с использованием СКЖ перспективны для переработки сырья редких элементов, а также различных видов электронного лома и твердых бытовых отходов (ТБО).

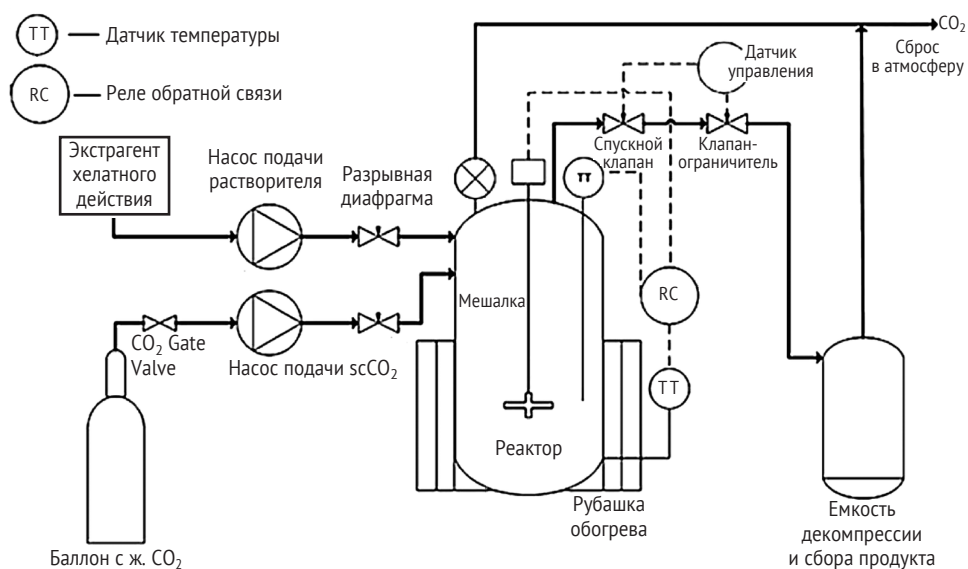


Рис. 93. Схема экспериментальной установки выщелачивания РЗЭ из лома аккумуляторов с использованием  $\text{scCO}_2$