

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНЦЕПЦИИ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Разделение РЗЭ представляет собой ключевой этап их переработки, который не мог не найти своего отражения в информационно-технических справочниках по наилучшим доступным технологиям (ИТС по НДТ). Отдельного справочника по РЗЭ нет, но используемые на сегодняшний день схемы разделения перечислены в ИТС 24-2020 «Производство редких и редкоземельных металлов».

Стоит напомнить, что под РЗЭ мы понимаем только 17 элементов, в то время как к категории редких металлов до сих пор относят титан, молибден и даже кальций, которые, как мы уже обозначили в самом начале нашего тома, не имеют отношения к РЗЭ.

Итак, вследствие близости свойств лантаноидов их разделение представляет собой сложную задачу. Современные схемы разделения лантаноидов основаны на использовании методов жидкостной экстракции и ионного обмена. В некоторых технологических схемах применяют методы избирательного окисления кислородом, хлором, пероксидом водорода и избирательного восстановления цинком, амальгамами цинка и натрия.

Для полного разделения лантаноидов применяют несколько схем с использованием перечисленных методов. Рассмотрим это на примере схемы полного разделения РЗЭ цериевой подгруппы (рис. 94).

На разделение обычно поступает смесь гидроксидов, очищенных от примесей. Вначале окислением выделяют церий. Далее исходную смесь, обогащенную гадолинием, противоточной экстракцией делят на три фракции: I — лантан, празеодим и неодим; II — празеодим, неодим, самарий и европий; III — элементы иттриевой группы. Из II и III фракций восстановлением амальгамой натрия выделяют самарий и европий с последующим осаждением европия добавкой серной кислоты. Для разделения элементов в выделенных фракциях используют также экстракцию и ионообменную хроматографию.

Окисление церия до четырехвалентного состояния применяют для отделения его от других лантаноидов. Церий легко окисляется кислородом в процессе сушки смеси гидроксидов РЗЭ на воздухе при температуре 120–130°С или при пропускании воздуха через нагретую суспензию гидроксидов. В качестве окислителей применяют также хлор и пероксид водорода. После окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} гидроксид трехвалентных лантаноидов растворяют

в разбавленной (5–10%-ной) азотной или соляной кислоте, в то время как гидроксид четырехвалентного церия ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) остается в осадке. Последний содержит 94–96 % CeO_2 .

Для получения более чистого продукта используют избирательную экстракцию $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ из 6–8 Н раствора азотной кислоты, ТБФ или другими экстрагентами.

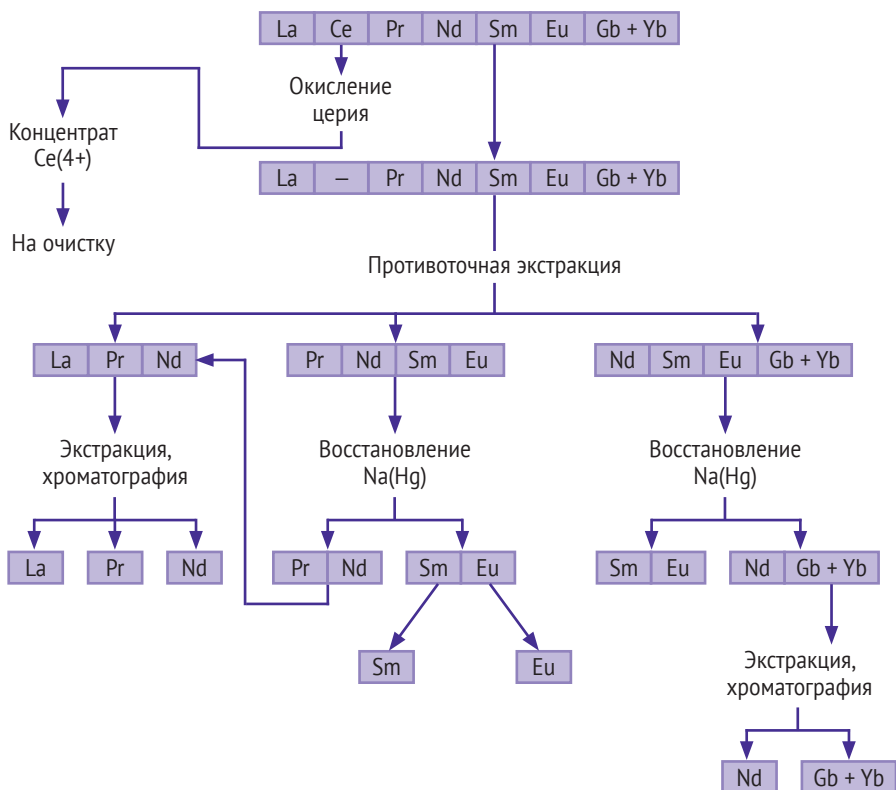


Рис. 94. Принципиальная схема разделения РЗЭ цериевой подгруппы

В настоящее время экстракционные методы — основные в схемах разделения РЗЭ. В промышленной практике для разделения используют преимущественно фосфорорганические экстрагенты — трибутилфосфат (ТБФ), ди(2-этилгексил) гидрофосфат-бис(2-этилгексил)фосфат (Д2ЭГФК) и карбоновые кислоты. Перспективные экстрагенты — нефтяные сульфоксиды.

При использовании экстракции ТБФ для разделения РЗЭ на подгруппы процесс ведут из нитратных растворов с концентрацией HNO_3 7–10 моль/л. При этом иттрий попадает в подгруппу тяжелых РЗЭ (Dy–Lu).

Помимо нитратных растворов для разделения РЗЭ экстракцией ТБФ используют хлоридно-роданидные растворы. В таких растворах РЗЭ присутствуют

в составе комплексов $\text{Ln}(\text{CNS})_3$ и $\text{Ln}(\text{CNS})_2\text{Cl}$, устойчивость которых повышается от лантана к лютецию. Экстрагируемый комплекс имеет состав $\text{Ln}(\text{CNS})_3 \cdot n\text{ТБФ}$. Сольватное число $n = 3-4$. Экстракцию из хлоридно-роданидных растворов применяют в некоторых промышленных схемах для отделения иттрия от тяжелых РЗЭ. Вследствие меньших коэффициентов распределения иттрий остается в водной фазе.

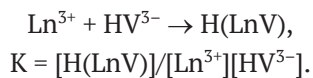
В практике разделения РЗЭ экстракцией процесс в основном проводят в аппаратах типа «смеситель–отстойник», соединяемых в каскад. Разделение ведут, используя различные известные способы: метод противотока и варианты динамических методов, к которым относится полупротивоток.

Для разделения лантаноидов методом ионного обмена применяют различные типы катионообменных смол. Они представляют собой сильнокислотные катиониты, получаемые совместной полимеризацией стирола и дивинилбензола, и содержат активные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, разделение осуществляют методом элюентной хроматографии.

Сродство ионов лантаноидов к смоле убывает от La^{3+} к Lu^{3+} , т. е. в порядке уменьшения размера ионов. Однако сродство к смоле ионов РЗЭ очень близко, что не обеспечивает достаточно эффективного разделения. Лучшее разделение достигается при использовании для вымывания растворов, содержащих органические соединения, образующие с ионами РЗЭ комплексы различной устойчивости.

Вымывание происходит в последовательности, соответствующей прочности анионных комплексов лантаноидов. По мере движения вымывающего раствора вдоль колонки (или ряда последовательно соединенных колонок) смесь катионов разделяется на отдельные сорбционные зоны (полосы), перемещающиеся с определенной скоростью к ее выходу. Для вымывания применяют различные органические соединения, образующие комплексы с лантаноидами: лимонную кислоту, нитрилотриуксусную кислоту (НТА) и этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА). Последнюю наиболее широко применяют при хроматографическом разделении РЗЭ.

С трехзарядными ионами лантаноидов ЭДТА образует внутрикомплексные соединения (хелаты), в которых атомы азота связаны с ионом лантаноида координационными связями. Константу устойчивости этих комплексных соединений определяют из уравнения:



Константы устойчивости комплексов лантаноидов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) увеличиваются от лантана к лютецию, т. е. с возрастанием порядкового номера элемента. Константы устойчивости комплексов двух соседних РЗЭ отличаются одна от другой в среднем в 2,4 раза. Это обуславливает большую избирательность действия ЭДТА при ее применении для вымывания катионов РЗЭ из катионита.

РЗЭ разделяют в системе, состоящей из ряда последовательно соединенных колонок, заполненных смолой. Первые одна или две колонки служат для насыщения смолы катионами РЗЭ, последующие колонки — разделительные. В процессе элюирования в них образуются сорбционные зоны.

На выходе из системы колонок фильтрат собирают отдельными фракциями. На рисунке 95 показаны выходные кривые вымывания раствором ЭДТА для разделения трех элементов. Первый максимум соответствует выходу тербия, второй — европия, третий — самария, что согласуется с убывающей прочностью комплексных соединений в ряду Tb–Eu–Sm.

Для регенерации ЭДТА растворы подкисляют до $\text{pH} = 0,5-1,0$. При этом комплексные соединения лантаноидов разрушаются, и осаждается мало-растворимая ЭДТА.

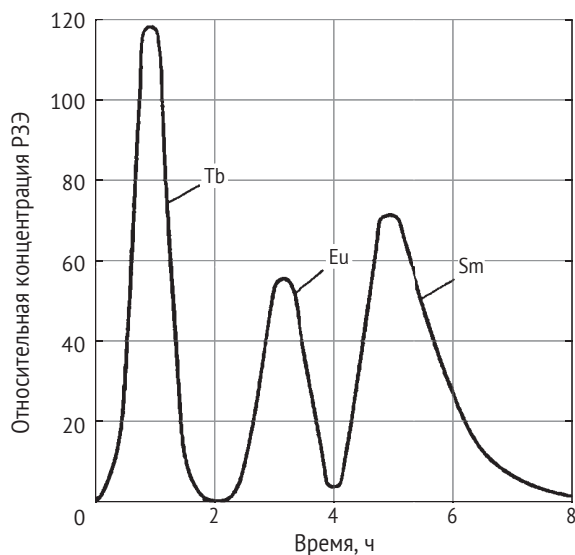


Рис. 95. Кривые вымывания тербия, европия и самария, сорбированных на смоле 0,26 М раствором ЭДТА при $\text{pH} = 3,62$

Если начальная удельная загрузка разделяемой смеси РЗЭ небольшая (ниже 5% от массы смолы), а общая длина колонок для разделения достаточно велика, то выходящие из колонки фракции фильтрата содержат только один из разделяемых лантаноидов.

Хроматографический метод позволяет получить индивидуальные РЗЭ высокой степени чистоты, однако метод малопроизводителен. Поэтому в основном предварительно разделяют элементы другими методами, применяя ионный обмен для разделения и очистки смесей близких элементов.

Приведем подробное изложение технологий разделения РЗЭ на группы и индивидуальные элементы.

Разделение суммарных концентратов РЗЭ на группы и индивидуальные элементы

В эпоху первооткрывателей был известен способ разделения РЗЭ на цериевую и иттриевую группы — фракционное осаждение двойных сульфатов. Осаждение двойных сульфатов оказалось перспективным из-за значительной разницы в растворимости соединений РЗЭ в насыщенных растворах сульфатов щелочных элементов и аммония. До недавнего времени метод широко применялся на практике. Наименьшей растворимостью в насыщенных растворах сульфатов щелочных элементов обладают двойные сульфаты РЗЭ цериевой группы (La–Sm), немного лучше растворяются одноименные соединения Eu–Tb, а элементы иттриевой подгруппы Dy–Yb и Y наиболее растворимы. Обычно двойным сульфатам (некоторые авторы относят их к комплексным солям) приписывают формулу



где R — редкоземельный металл; M — K, Na, NH_4^+ ; x, y, z — переменные.

Для более четкого разделения в процессе осаждения двойных сульфатов было предложено добавлять в раствор комплексообразователь — этилендиаминтетрауксусную кислоту или ацетат аммония, намного реже встречается последовательность операций, основанная на применении в качестве комплексообразователя динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). В открытых источниках заявляется, что с помощью такого процесса получены концентраты: 99,99% Gd, Dy; 99,9% Ho, Lu; 97% Tb.

Для разделения РЗЭ используется метод осаждения гидроксидов. Следует учитывать, что pH осаждения гидроксидов того или иного элемента из растворов зависит от прочности его соединений с анионами (комплексообразователями), присутствующими в этом растворе (с увеличением прочности комплекса pH осаждения смещается в более щелочную область), а также от начальной концентрации (увеличение концентрации иона смещает pH начала его осаждения в кислую область). На практике четкого разделения не происходит, в нерастворенной части гидроксидов остаются изоморфно соосажденные лантаноиды начала группы. Аналогичная картина наблюдается при попытках разделения путем постепенного повышения pH добавлением щелочи. Четкость разделения размывается за счет того же изоморфного соосаждения, кроме того, в технологических условиях трудно поддерживать значение pH с точностью до 0,1–0,2 единиц.

Применение гомогенного осаждения позволяет увеличить четкость разделения РЗЭ, однако в результате получают скорее концентраты, чем индивидуальные элементы.

В некоторых случаях методом перекристаллизации или осаждения за 1–2 ступени возможно получить достаточно чистый лантаноид. Такой случай обычно реализуется для лантаноидов, имеющих достаточно устойчивую аномальную валентность, отличную от 3+. При этом свойства лантаноида

аномальной валентности настолько изменяются, что его отделение существенно облегчается.

Окисление Ce(III) до Ce(IV) можно провести с помощью элементарного хлора, брома, перманганата и бромата калия, висмутата натрия, электрохимически и т. п. В производственных условиях часто прибегают к «окислительной сушке» гидроксидов. Для этого осажденные гидроксиды элементов цериевой группы сушат на воздухе, периодически перемешивая (перелопачивая). Окисление Ce(III) в Ce(IV) кислородом воздуха визуально отмечается потемнением (приобретением коричневого цвета) осадка. Затем смесь гидроксидов репульпируют в воде, pH суспензии доводят до 4–3. При этом все гидроксиды трехвалентных лантаноидов растворяются, гидроксид Ce(IV) остается в осадке. Удобно применять для этой цели барботаж элементарного хлора через щелочную суспензию гидроксидов лантаноидов Ce-группы. Хлор вначале окисляет церий, переводя Ce(OH)₃ в Ce(OH)₄, затем за счет растворения хлора pH суспензии понижается. Наиболее основной гидроксид Ce(IV) остается в осадке, в то время как остальные гидроксиды Ln(OH)₃ переходят в раствор.

Первоочередное отделение Ce решает две задачи: получение достаточно чистого его концентрата, а также уменьшение нагрузки на последующие процессы получения индивидуальных РЗЭ или их концентратов. Практически все схемы получения индивидуальных РЗЭ включали в себя предварительное отделение преобладающего в группе элемента (Ce и La — в цериевой группе, Y — в иттриевой).

После отделения Ce различие в pH при осаждении La и Pr приближается к 0,5 единицы (La — 7,82; Pr — 7,35). В таких условиях возможно отделение La от остальных элементов Ce-группы тонким регулированием pH, особенно при использовании вариантов гомогенного осаждения.

Обычно после отделения доминирующих в группе элементов (Ce, La) проводят осаждение Sm и Eu после восстановления их ионов до двухвалентного состояния. Двухвалентные РЗЭ проявляют свойства, сходные с ионами щелочноземельных элементов (в частности, образующих осадок с сульфатными анионами). В иттриевой подгруппе таким способом выделяют концентрат Yb. Для проведения восстановления предпочтительно использовать материалы с повышенным содержанием восстанавливаемых элементов (предварительное отделение доминирующих в группе La, Ce, Y).

К сожалению, для доминирующего элемента иттриевой подгруппы (Y) нет настолько надежного способа отделения, как для Ce и La. Здесь применяют различные методы предварительного концентрирования, тонкое регулирование pH (нейтрализацию), осаждение двойных хроматов РЗЭ и калия из хлоридных растворов и др.¹

Для выделения индивидуальных элементов различной степени чистоты использовали дробную кристаллизацию различных соединений. Дробную кристаллизацию часто называют фракционированием и для ее проведения

¹ Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энциклопедия, 1995. Т. 4.

обычно используют те соли РЗЭ, которые имеют высокую растворимость в выбранных средах при высокой температуре, выраженную положительную зависимость растворимости от температуры (с понижением температуры растворимость резко снижается), предпочтительно образующие кристаллы с хорошо выраженной структурой, легко отделяемые от маточной жидкости. Чаще всего для целей разделения кристаллизацией используют двойные нитраты РЗЭ и магния, аммония или марганца. Трудоемкий и длительный, тем не менее, метод позволяет получить более чистые препараты отдельных РЗЭ, чем метод осаждения.

Метод дробной кристаллизации основан на различной растворимости одноименных соединений редкоземельных элементов. При разделении между твердой и жидкой фазой (в процессе кристаллизации) достигается обогащение твердой фазы менее растворимым компонентом смеси (и наоборот — жидкая фаза обогащается более растворимым компонентом). Если твердая фаза гомогенна (находится в равновесии с жидкой средой), соблюдается термодинамический закон распределения:

$$\lg(C_A^I/C_A^0) = \alpha \cdot \lg(C_B^I/C_B^0),$$

где C_A и C_B — концентрации компонентов А и В; индекс I — относится к твердой фазе (в следующей формуле); индекс II — к жидкой; α — коэффициент разделения.

Эффективность каждой операции кристаллизации часто характеризуют коэффициентом обогащения

$$\beta = \frac{C_A^I/C_B^I}{C_A^0/C_B^0}.$$

Для разделения дробной кристаллизацией обычно использовали броматы $(Ln)BrO_3 \cdot 9H_2O$, диметилфосфаты $Ln[(CH_3)_2PO_4]_3$, двойные нитраты $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$.

Отметим, что четкость разделения в методе как дробной кристаллизации, так и осаждения можно увеличить добавлением в раствор различных комплексообразователей (типа ЭДТА — этилендиаминтетрауксусной кислоты). При этом возможно достаточно резкое сокращение требуемого для получения искомого концентрата (или чистой соли) числа ступеней процесса.

Следует отметить роль трудоемких и чрезвычайно медленных классических методов разделения РЗЭ, которые на начальных этапах позволили получить более или менее чистые индивидуальные металлы. Интерес к практическому использованию редких земель повысил спрос на сравнительно чистые препараты, которые были необходимы в количествах, уже недоступных для использовавшихся к тому времени классических методов разделения. В 1935 г. появляются синтетические органические ионообменники², которые постоянно

² Химическая энциклопедия : в 5 т. М. : Советская энциклопедия, 1995; Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск : Изд-во НТЛ, 2004.

усовершенствовались. Одной из первых крупномасштабных областей применения ионного обмена была водоподготовка в части деионизации воды. Вскоре новые ионообменники стали находить применение в гидрометаллургии цветных и редких металлов. Появление синтетических ионообменников существенно ускорило внедрение хроматографических методов в технологию многих металлов.

Органические сорбенты, или смолы, — это высокомолекулярные соединения (нерастворимые в воде, но обладающие способностью к набуханию), имеющие в своем составе ионы, способные к обмену с ионами внешнего по отношению к иониту раствора. Происходящую на смоле реакцию можно описать равновесием:



где R — каркас смолы (обычно высокомолекулярное органическое соединение); M_1 — ион смолы, способный к обмену; M_2 — ион в растворе (извлекаемый ион).

Если обменивающиеся ионы (M_1 и M_2) — катионы, то смола — катионит, если анионы — анионит. При обмене катионов R имеет отрицательный заряд, а при обмене анионов R несет положительный заряд.

Одним из широко распространенных катионитов периода бурного развития ионообменной технологии был сульфокатион КУ-2. В качестве ионогенной группировки к каркасу смолы прививали группы — SO_3H , водород которых обменивался с катионом водной фазы. Оказалось, что с увеличением основности ионов РЗЭ возрастает их способность к поглощению таким катионитом. Род «сродства» ионов РЗЭ к сульфокатиониту выглядит следующим образом (трехвалентные катионы): $La > Ce > Pr > Nd > Sm > Eu > Gd > Tb > Dy > Ho > Y > Er > Tm > Yb > Lu$. Такой порядок сорбции может вызвать определенные вопросы. Дело в том, что в результате лантаноидного сжатия ионный радиус в ряду La–Lu уменьшается, что могло бы вызвать образование более прочного соединения Lu^{3+} с сульфогруппой смолы, чем соединение лантана. Однако гидратированные радиусы лантаноидов (в связи с уменьшением ионного радиуса из-за лантаноидного сжатия) у Lu^{3+} больше, чем у La^{3+} (закономерно возрастают от La к Lu), что и приводит к ослаблению связи с ионитом Lu по сравнению с La. Если в колонку с сульфосмолкой (КУ-2) непрерывно подавать раствор, содержащий все катионы лантаноидов, ионы с меньшим сродством в смоле по мере продвижения вдоль колонны будут постепенно опережать ионы, образующие более прочные соединения. На выходе из колонки первыми должны появиться ионы лютеция. Такой метод разделения называется фронтальным анализом, им можно получить в чистом виде небольшое количество наименее сорбируемого иона.

Если в смесь сорбируемых ионов ввести какой-либо комплексообразователь, то за счет образования устойчивых комплексов сорбируемость должна уменьшаться, особенно сорбируемость ионов, которые образуют более прочные комплексы.

В процессах разделения РЗЭ применяют большое число комплексобразователей (ЭДТА, Трилон Б, лимонная кислота, нитрилотриуксусная кислота и др.³). Для организации процесса разделения в колонных аппаратах используют методы фронтального анализа, позволяющего получить небольшие количества наименее сорбируемого элемента в чистом виде. При методе элюирования в колонне образуются отдельные зоны всех разделяемых элементов, которые с разной скоростью перемещаются вдоль колонны. При достаточной длине колонны на выходе можно получить все разделяемые элементы в чистом виде, однако увеличение длины колонны приводит к образованию весьма разбавленных растворов. Вытеснительная хроматография позволяет образовать в колонне ряд последовательных зон, в которых находятся все разделяемые элементы. Зоны продвигаются вдоль колонны с постоянной скоростью (после их формирования на определенной длине аппарата) в порядке роста сродства элемента к смоле для данного состава раствора — впереди находится наименее сорбируемый ион. Скорость продвижения зон определяется скоростью подачи раствора иона — вытеснителя, который обладает наибольшим сродством к смоле и вытесняет с нее ранее сорбированные ионы разделяемой смеси. В таком режиме можно получить все разделяемые ионы в чистом виде, отбирая выходящий из колонки раствор элемента данной зоны, отсекая порции раствора, соответствующие участкам перекрывания зон соседних по сорбируемости элементов (впереди — менее сорбируемый, позади — более сорбируемый).

Метод ионообменной хроматографии внес коренной переворот в разделение РЗЭ. После его внедрения роль процессов фракционного осаждения и кристаллизации снизилась до использования на начальных этапах грубого разделения РЗЭ, приготовления исходных для хроматографического разделения концентратов. Открылись возможности получения чрезвычайно чистых (до нескольких девяток после запятой) препаратов индивидуальных РЗЭ в количестве, достигающем для таких элементов, как Gd, Sm, Y, нескольких тонн. Их цена резко снизилась, что позволило расширить поиски областей их практического применения. Дальнейшее развитие проблемы подобно автокаталитическому процессу — открытие новых областей применения обостряло проблему расширения производства, что к рубежу 1950-х гг. привело к необходимости отыскания более производительного, чем ионообменная хроматография, метода разделения. Им оказалась жидкостная экстракция. Однако ионный обмен в ряде случаев сохранил свою роль, особенно в процессах ультратонкой очистки препаратов, получения индивидуальных РЗЭ особой степени чистоты.

³ *Тарасов А. В.* Производство цветных металлов и сплавов : справочник : в 3 т. Т. 2, кн. 2 : Производство легких, редких цветных и драгоценных металлов. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007; *Hakobyan K. Y.* New Technology for the Treatment of Molybdenum Sulfide Concentrates / K. Y. Hakobyan, H. Y. Sohn, A. V. Tarasov, P. A. Kovgan, A. K. Hakobyan, V. A. Briovkvine, V. G. Leontiev, O. I. Tsybine // Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials. 2006. P. 203–216.

Экстракция — это распределение данного элемента (его соли) между двумя несмешивающимися жидкими фазами, одна из которых — органическая. Экстракция элемента характеризуется коэффициентом распределения

$$D_1 = C_{\text{орг}}^1 / C_{\text{вод}}^1,$$

где C^1 — концентрация элемента 1; индексы «орг» и «вод» относятся к органической и водной фазам.

Коэффициент разделения (селективности):

$$S = D_1 / D_2,$$

где $S > 1$ — элемент 1 преимущественно (по сравнению с элементом 2) переходит в органическую фазу.

В начале 1950-х гг. было убедительно показано, что ТБФ пригоден для разделения РЗЭ в соляно-, а особенно — азотнокислых средах. При экстракции из 15,6 моль/л HNO_3 коэффициенты разделения РЗЭ увеличивались с ростом атомного номера. Коэффициент разделения для пары смежных РЗЭ в этих условиях равнялся 1,5–1,9.

Экстракционное разделение редкоземельных элементов

Начиная с 1950-х гг. экстракция постепенно становится основным современным методом разделения РЗЭ. В связи с этим направления поисков в области совершенствования применяемых экстрагентов, комплексообразователей, совершенствования аппаратного оформления процесса можно рассматривать как основные направления, основные современные тенденции в области разделения и очистки РЗЭ.

Физико-химические основы экстракционного разделения редкоземельных элементов

В настоящее время для экстракционного разделения РЗЭ используют растворы индивидуальных экстрагентов различных классов в инертном разбавителе, а также растворы их смесей подходящего состава. Для осуществления экстракционного разделения РЗЭ в промышленном масштабе (табл. 22) используют технические экстрагенты, наибольшее распространение получили следующие их группы:

- нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС);
- нейтральные соединения (НС);
- фосфорорганические кислоты (ФОК);
- карбоновые кислоты (КК);
- амины и соли аминов;
- четвертичные аммониевые соли (ЧАС);
- хелатные экстрагенты (ХЭ).

Таблица 22. Характеристики некоторых промышленных экстрагентов

Наименование, фирменное название	Химическое название	Химическая формула	Содержание, %
<i>Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС)</i>			
ТБФ	Три-н-бутилфосфат	$(n-C_4H_9O)_3P=O$	100
ДИОМФ	Ди(изооктил)метилфосфонат	$(i-C_8H_{17}O)_2(CH_3)P=O$	95
ФОР	Фосфиноксид разнорадикальный	$(i-C_8H_{17})_2(CH_3)P=O$	95
ТОФО	Три-н-октилфосфиноксид	$(n-C_8H_{17})_3P=O$	100
CYANEX 923	Триалкил-фосфин-оксиды	Смесь $R_3P(O)-R_2R'P(O)-RR_2'P(O)-R_3'P(O)$	≥ 93
<i>Катионообменные экстрагенты</i>			
Д2ЭГФК	Ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота	$[(C_6H_{13}(C_2H_5)O)_2P(O)OH]$	67,0–99,8
ИДДФК	Изодецилфосфетановая кислота		70–80
ПАФНК	Полиалкилфосфонитрильная кислота	$[(RO)_2P(N)OH]$	
ВИКК	Высшие α -изокарбоновые кислоты	$H(CH_2-CH_2)_n(C_2H_5)(C_4H_9)C(O)OH$	> 98
Versatic 10	α -изокарбоновая кислота	$R_1R_2R_3C(O)OH$	99
CYANEX 272	Ди-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота	$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2(CH_3)CH_2]_2PO(OH)$	
РС-88А	Моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексил-фосфоновой кислоты	$[(C_6H_{13}(C_2H_5)O)[C_6H_{13}(C_2H_5)]P(O)OH]$	
CYANEX 572	Смесь бис-2,4,4-триметилпентил-фосфиновая кислота и моно-2-этилгексилфосфонового эфира моно-2-этилгексилфосфоновой кислоты, диизобутилен	$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2(CH_3)CH_2]_2PO(OH)$ $[C_6H_{13}(C_2H_5)O(C_6H_{13}(C_2H_5))P(O)OH]$ $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH_2$	25–75 25–75 0–2
<i>Анионообменные экстрагенты</i>			
ТАМАН	Метилтриалкиламмоний нитрат	$CH_3(C_7H_{15}-C_9H_{19})_3NNO_3$	> 96
ТАА	Триалкиламин	$(C_7H_{15}-C_9H_{19})_3N$	70–98
Aliquat 336	Трикаприметиламмоний хлорид	$[(H_3C)_2NH-CH_3]-Cl$	≥ 98

Экстракция смесями экстрагентов может быть отнесена к трем большим группам:

- экстракция синергентными смесями экстрагентов;
- бинарная экстракция;
- экстракция в присутствии хелатного или комплексообразующего агента.

В жидкостной экстракции РЗЭ из перечисленных одноименных смесей часто используют нейтральные экстрагенты, например, смеси три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) и три-*n*-октилфосфиноксида (ТОФО).

В некоторых случаях для экстракции РЗЭ могут быть использованы тройные смеси экстрагентов, например, два нейтральных и один катионообменный или анионообменный. Зачастую второй нейтральный экстрагент играет роль модификатора для повышения растворимости экстрагируемого смешанного комплекса металла с двумя другими экстрагентами. Часто в этой роли используют высшие спирты (ВС) или ТБФ.

При рассмотрении бинарных смесей анионообменного и катионообменного экстрагентов необходимо выделить так называемую бинарную экстракцию. Для бинарной экстракции в качестве экстрагента используют нерастворимые в водной фазе соли, состоящие из аниона органической кислоты, связанного с катионом органического основания, например, карбоксилат четвертичного аммониевого основания (ЧАО). Бинарный экстрагент образует прочную ионную связь между катионом и анионом только в определенной для каждой пары области рН равновесной водной фазы: в щелочных, нейтральных и слабокислых растворах. При понижении рН за счет введения в растворы неорганических кислот происходит протонизация органической кислоты и присоединение ее противоиона к катиону органического основания. В результате этого процесса, протекающего при повышении кислотности водного раствора, бинарный экстрагент распадается на смесь двух экстрагентов — анионообменного и катионообменного. Часто такие смеси проявляют синергетный эффект при извлечении РЗЭ из водных растворов. Соответственно бинарные экстрагенты будут также рассматриваться как смеси двух экстрагентов, образующиеся при определенных условиях экстракции.

Одним из вариантов экстракции РЗЭ является введение в водный раствор комплексообразователя того или иного типа, растворимого в водной фазе и образующего с ионом РЗЭ комплексное соединение. Затем водорастворимый комплекс извлекают из водной фазы экстрагентом с образованием в органической фазе смешанного, как правило, комплексного соединения. Такая экстракция также будет рассматриваться как экстракция смесями экстрагентов.

Методы экстракционного разделения РЗЭ

Для экстракционного разделения РЗЭ используют экстракционные системы, в которых значения коэффициентов разделения (факторов разделения,

$S_{(n1/n2)}$ ближайших пар элементов лежат в интервале значений от 1,6 до 3,5. Для получения РЗЭ чистотой более 99% из смеси РЗЭ требуется применение многоступенчатых экстракционных процессов, организованных по определенной схеме.

В настоящее время известно три классических метода организации многоступенчатых процессов экстракционного разделения РЗЭ — полупротивоток, противоток и экстракция с перекрестным током. Последний вариант практически не используется в промышленных схемах.

Полупротивоток характеризуется следующей организацией потоков водной и органической фаз: одна фаза находится в неподвижном состоянии, а вторая проходит через одну или N ступеней (ячеек) экстрактора, последовательно вымывая компоненты разделяемой смеси.

Противоток характеризуется движением обеих фаз через N ступеней (ячеек) экстрактора в противоположных направлениях (принцип полного противотока). При проведении полного противотока зачастую в одном каскаде объединяют два процесса — экстракционное извлечение и промывку. В этом случае исходный водный питающий раствор подают в центральную часть каскада, промывной раствор — в конец промывного каскада, а органическую фазу, проходящую противотоком к водной фазе, — в начало экстракционного каскада.

Для полупротивотока выделяют три основных способа организации процесса разделения.

1. Классический полупротивоток проводят следующим образом: на первую (нулевую) ступень вводят исходную смесь компонентов, а на все остальные ступени — промывной раствор. Органическая фаза (экстрагент) последовательно проходит через все ступени. Разделяемые компоненты смеси распределяются по ступеням каскада в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

2. Фронтальный анализ является зеркальным отражением классического полупротивотока. В этом случае разделяемая смесь проходит непрерывно через все ступени каскада и выходит из N -й ступени совместно с органической фазой. Последнюю вводят в нулевую ячейку при заполнении каскада исходным раствором.

3. Рациональный метод разделения. При использовании этого варианта разделяемую смесь РЗЭ заполняют одну группу ячеек, а промывным раствором — вторую группу ячеек. Органическая фаза последовательно протекает через все ячейки каскада. Все компоненты разделяемой смеси будут вымываться в порядке уменьшения значений коэффициентов распределения. При обращении фаз, когда неподвижной остается органическая фаза, а проходящей — водная, порядок вымывания меняется на противоположный: в первую очередь вымываются все хуже экстрагируемые компоненты.

Особенность полупротивоточных методов разделения смеси РЗЭ заключается в том, что они практически не отличаются от аналогичных методов разделения ионным обменом или хроматографией. Это позволяет их использовать

для получения особо чистых соединений индивидуальных РЗЭ какой угодно требуемой чистоты.

Противоточный процесс разделения РЗЭ можно проводить тремя способами:

- по схеме простого противотока (экстракция одним растворителем);
- по схеме полного противотока (экстракция двумя растворителями);
- фракционной экстракцией с накоплением среднего компонента или некоторой смеси компонентов в центральной части противоточного каскада.

В соответствии с первым способом водная или органическая фаза, содержащая разделяемую смесь РЗЭ, движется противотоком органической фазе (соответственно водной фазе) через ячейки противоточного каскада. При такой организации процесса на одном экстракционном каскаде возможно получение одного чистого компонента и одного концентрата РЗЭ, обогащенного по второму компоненту (компонентам).

При использовании полного противотока экстракционный каскад разделяют на две части: экстракционную и промывную. Исходный раствор смеси РЗЭ подают в середину полного каскада, промывной раствор — на последнюю ступень промывной части каскада, а органическую фазу — на первую ступень экстракционной части каскада. Промывной раствор, прошедший через промывную часть каскада, смешивается с питающим раствором в центральной части всего противоточного каскада. При такой организации потоков возрастает чистота разделяемых компонентов и при содержании только двух компонентов достигается их полное разделение и получение соединений РЗЭ с заданной степенью чистоты.

Разделение с одновременным накоплением среднего компонента позволяет на одном экстракционном противоточном каскаде получать три чистых продукта. Для достижения этих целей коэффициенты распределения в промывной части каскада выбирают такими, чтобы для одного из разделяемых компонентов тройной смеси (например, компонента 2) коэффициент экстракции в экстракционной части каскада был больше 1, а в промывной — меньше 1. Процесс проводят до расчетного уровня накопления, а затем вместо исходного раствора подают промывной раствор и отмывают средний продукт от компонентов 1 и 3.

Применение этого метода позволяет в значительной степени сократить число экстракционных разделительных ступеней, снизить потребление экстрагента и улучшить экономические показатели экстракционного производства.

Таким образом, экстракционное разделение РЗЭ будет определяться следующими наиболее важными факторами:

- селективность экстракционной системы, включающей в себя как один экстракционный реагент, так и синергетную смесь экстрагентов;
- состав водной фазы, включающий в себя прежде всего анионную составляющую водной среды (как правило, хлоридные, роданидные или нитратные среды, в отдельных случаях сульфатная среда);
- наличие высаливающих реагентов;

- наличие промышленных экстрагентов для подбора селективной экстракционной системы;
- метод экстракционного разделения или способ организации экстракционного каскада;
- подбор экстракционного оборудования для создания многоступенчатых противоточных (полупротивоточных) каскадов экстракторов (в настоящее время для этих целей используют, как правило, смесители-отстойники ящичного типа различной конструкции или центробежные экстракторы).

К перечисленным факторам необходимо добавить мероприятия по эффективному разделению фаз с целью разрушения микроэмульсий и повышения степени очистки и разделения РЗЭ в данной экстракционной системе, а также снижения потерь экстрагента. Важным фактором экономического порядка является стоимость экстрагентов, разбавителей, минеральных кислот, в среде которых проводят разделение, высаливателя. Также необходимо учитывать экологические аспекты жидкостной экстракции. Значительные затраты любого экстракционного передела связаны с мероприятиями по пожарной безопасности, так как практически большинство промышленно применяемых разбавителей пожароопасны.

При подборе оборудования для проведения жидкостной экстракции в коррозионно-активных средах необходимо учитывать стоимость материалов, из которых изготовлены экстракторы (в настоящее время это, как правило, полимерные материалы: полипропилен, фторопласт), их устойчивость к коррозионным средам и возможность их использования при повышенных температурах.

Состав исходных концентратов редкоземельных элементов, полученных из различных видов минерального сырья

Соединения РЗЭ получают из концентратов, выделенных из минерального сырья. Известно более 100 редкоземельных минералов, образованных оксидами, фосфатами, карбонатами, силикатами, фторидами РЗЭ. В настоящее время промышленное значение имеют только некоторые из РЗЭ минералов. Это прежде всего фосфаты — монацит (CePO_4), ксенотим (YPO_4), фторкарбонаты — бастнезит (CeCO_3F), итросинхизит ($\text{YCa}(\text{CeCO}_3)_2\text{F}$), сложный оксид — лопарит ($\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$). Промышленным источником РЗЭ являются также минералы коры выветривания гранитов, в которых РЗЭ в ионной форме адсорбированы на поверхности частиц.

Потенциальным промышленным минеральным сырьем, подлежащим переработке для выделения суммы РЗЭ, является гадолинит, содержащий до 50 мас. % суммы оксидов Ln_2O_3 , гагаринит (до 40), иттрофлюорит (до 40), эвдиалит (2), апатит (до 10) и некоторые другие. Для каждого вида минерального сырья различается не только общее содержание суммы РЗЭ, но и состав или содержание каждого индивидуального РЗЭ.

При переработке перечисленных видов сырья получают концентраты РЗЭ, причем состав каждого такого концентрата соответствует составу РЗЭ в минералах (при условии количественного выделения РЗЭ). Эти концентраты (как правило, РЗЭ в них находятся в виде оксидов или карбонатов) используют как основное исходное сырье для разделения на промежуточные концентраты или на индивидуальные элементы. Содержание отдельных РЗЭ в исходном концентрате будет определять в значительной степени стратегию разделения и выбор соответствующей экстракционной системы. Вот почему необходимо знание состава концентратов, полученных из различных видов минерального сырья.

Необходимо отметить, что первой стадией разделительного процесса является перевод твердых концентратов РЗЭ в раствор подходящей минеральной кислоты. В ряде способов переработки РЗЭ-содержащего минерального сырья извлечение отдельных элементов осуществляют методами осаждения. В результате такой переработки полученные для дальнейшего экстракционного разделения исходные концентраты РЗЭ могут изменять свой исходный состав.

Общие схемы разделения редкоземельных элементов из суммарных концентратов

Выделенные из минерального сырья суммарные концентраты оксидов РЗЭ содержат иттрий и 14 элементов — от лантана до лютеция. Для получения каждого индивидуального лантаноида необходимо провести разделение по линиям предыдущий Ln / данный Ln и последующий Ln / данный Ln. Для повышения эффективности выделения индивидуальных РЗЭ проводят их предварительное разделение из суммарных концентратов на группы или групповые концентраты. Традиционно выделяют группу легких РЗЭ (легкую группу): лантан, церий, празеодим, неодим; группу средних РЗЭ (среднюю группу): самарий, европий, гадолиний; группу тяжелых РЗЭ (тяжелую группу): от тербия до лютеция. Иттрий относят к той группе, в которой он концентрируется в разделительном процессе: либо к легкой, либо к тяжелой группе. Часто среднюю и тяжелую группы объединяют в одну среднетяжелую группу.

В соответствии с приведенной классификацией РЗЭ на группы общие схемы разделения суммарных концентратов РЗЭ включают в себя на первом этапе групповые разделения. Традиционно первым разделительным процессом является разделение концентрата РЗЭ на легкую и среднетяжелую группы по линии Nd/Sm⁴ (рис. 96). Иттрий в зависимости от состава разделительной системы может сопутствовать как легкой, так и тяжелой группе РЗЭ, что обозначено на рисунке 97 заключением Y в круглые скобки.

⁴ *Larry D. Niobium is primarily derived from the complex oxide minerals of the pyrochlore group // Cunningham. USGS Minerals Information : Niobium (Columbium) and Tantalum. 2012. P. 46–49.*

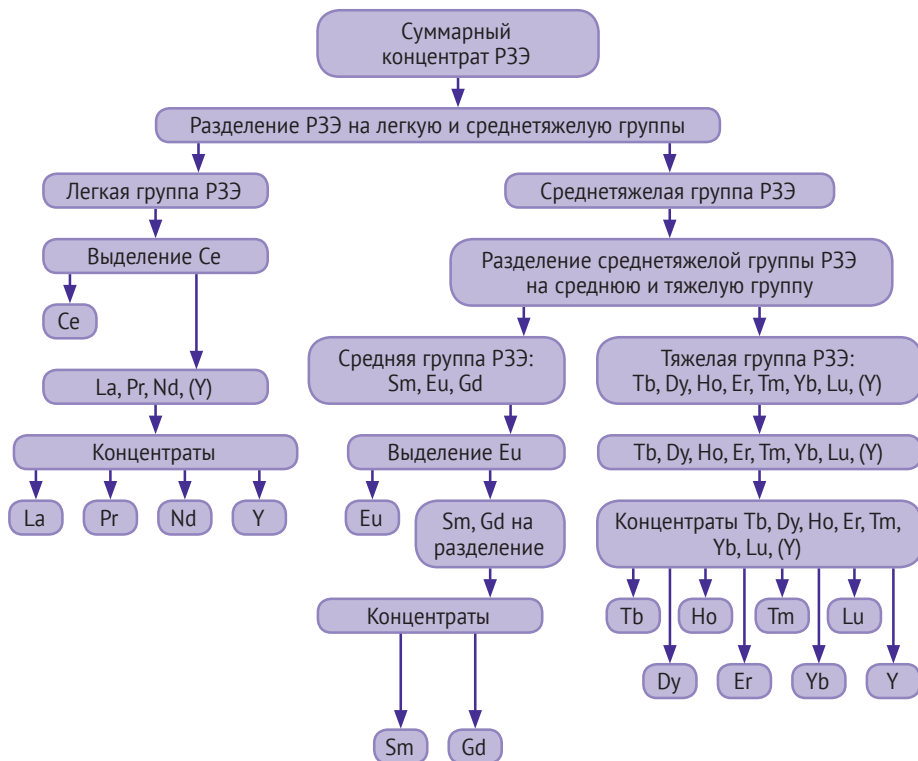


Рис. 96. Обобщенная схема разделения РЗЭ из суммарных концентратов, выделенных из различных видов минерального сырья

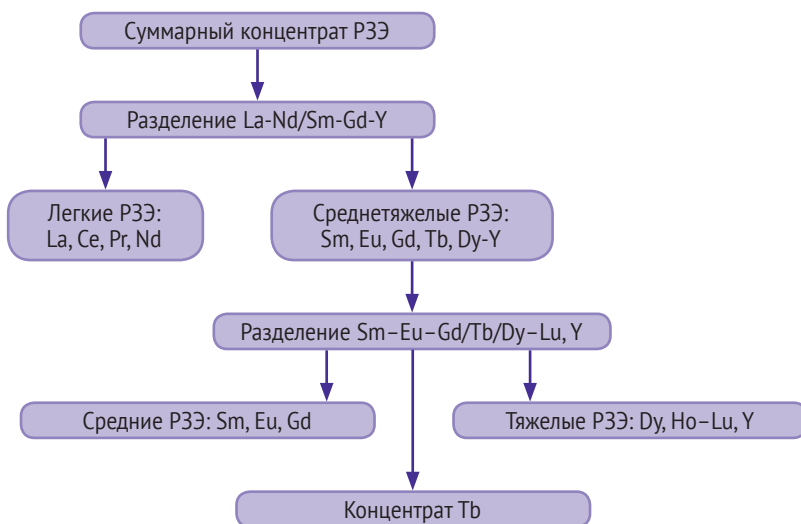


Рис. 97. Схема 1 разделения группового бастнезитового концентрата РЗЭ, реализованная на предприятиях в Китае

Вторым разделительным процессом обычно является разделение среднетяжелой группы РЗЭ на среднюю и тяжелую группы по линии Gd/Tb или Tb/Dy. В дальнейшем выделение индивидуальных РЗЭ проводят для каждой группы отдельно с учетом химических свойств элементов, попадающих в ту или иную группу. Прежде всего это касается церия и европия, изменение валентных форм которых позволяет их выделять из суммы легких (Ce) или средних (Eu) РЗЭ осадительными методами.

После выделения церия и европия химическими методами для каждой группы РЗЭ проводят экстракционное разделение на индивидуальные элементы. Учитывая тот факт, что в одном разделительном каскаде не удастся сразу получить чистые РЗЭ, процесс разделения может быть разбит на получение концентратов с высоким содержанием (как правило, более 60%) одного из разделяемой пары элементов и последующее выделение их из полученных концентратов в чистом виде.

Для тяжелой группы РЗЭ, включающей в себя семь из 14 РЗЭ и иттрий, проводят дополнительное разделение по линии Ho/Er, разграничивающей соответствующие тетрады: Gd, Tb, Dy, Ho и Er, Tm, Yb, Lu.

Таким образом, разделение тяжелой группы РЗЭ может быть проведено еще на две подгруппы с последующим выделением индивидуальных тяжелых РЗЭ и иттрия из этих подгрупп. В общем случае при получении индивидуальных элементов из суммарных концентратов РЗЭ, содержащих 14 элементов и иттрий, необходимо осуществить многоступенчатый процесс разделения ближайших пар элементов в противоточных экстракционных каскадах с промывкой, содержащих, как правило, от 60 до 80 ступеней. Реэкстракционные каскады содержат 10 и более ступеней.

Для разделения концентрата РЗЭ, полученного из бастнезита, предложены две схемы группового разделения, представленные на рисунках 97 и 98.

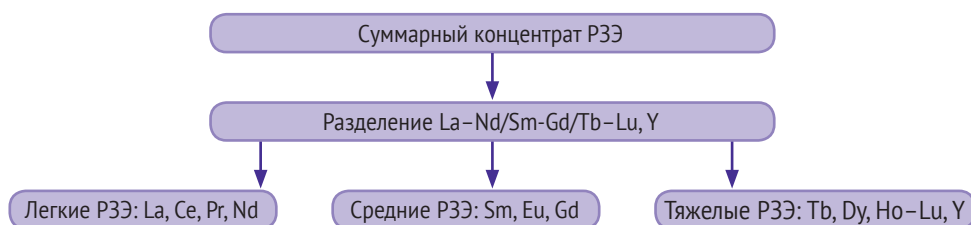


Рис. 98. Схема 2 разделения группового бастнезитового концентрата РЗЭ, реализованная на предприятиях в Китае

Экстракционное разделение бастнезитового концентрата РЗЭ проводят в солянокислых средах с использованием в качестве экстрагента М2ЭГ(2ЭГ)ФК.

Аналогичная схема была использована в Китае для разделения РЗЭ, выделенных из монацитового концентрата, после очистки от радиоактивных примесей (дезактивации).

Разделение концентратов РЗЭ, выделенных из ионных руд, проводят по схемам, представленным на рисунках 99 и 100.

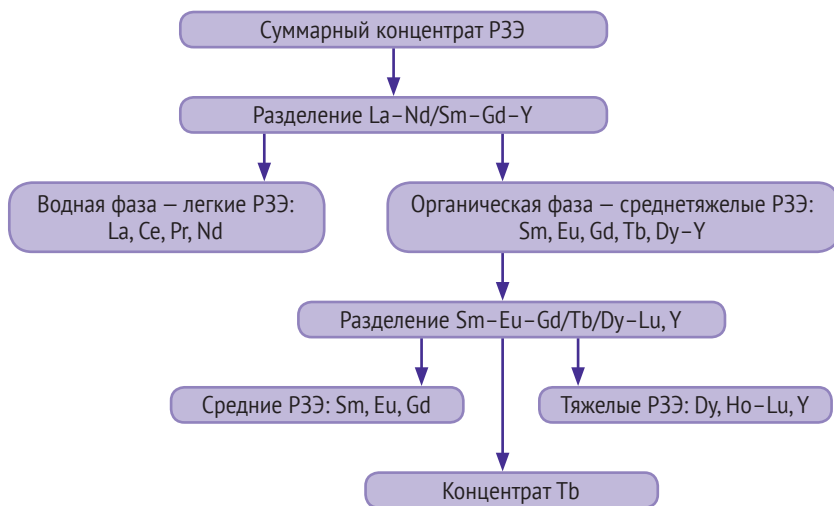


Рис. 99. Схема 3 разделения группового концентрата РЗЭ из ионных руд, реализованная на предприятиях в Китае

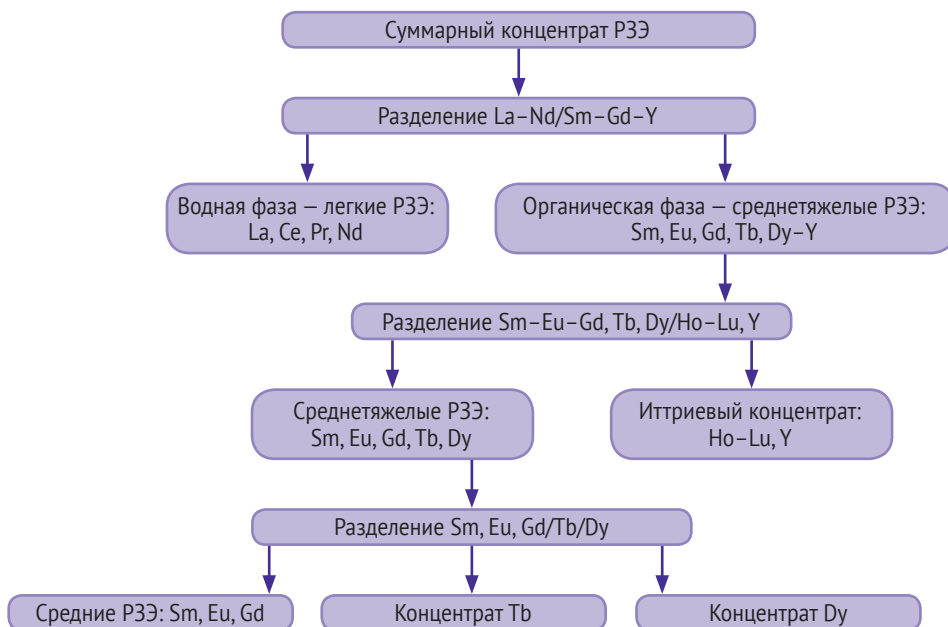


Рис. 100. Схема 4 разделения группового концентрата РЗЭ из ионных руд, реализованная на предприятиях в Китае

Вариант разделения зависит от содержания иттрия в исходном продукте. В процессе разделения, представленном на схеме 4, после отделения средне-тяжелой группы из нее сначала выделяют иттриевый концентрат по линии Dy/Ho, а затем разделяют на три концентрата: средних РЗЭ (Sm, Eu, Gd), тербия и диспрозия. Из иттриевого концентрата затем выделяют чистый оксид Y_2O_3 .

При групповом разделении концентрата, полученного из ионных руд с низким содержанием иттрия, используют схему 3, в соответствии с которой выделяемый из среднетяжелой группы концентрат тяжелых РЗЭ содержит более 70% иттрия. Дальнейшую очистку иттрия от примесей тяжелых РЗЭ проводят с использованием экстракционной системы с нафтеновой кислотой из солянокислых растворов.

Система нафтеновая кислота — водные растворы РЗЭ в HCl может быть использована и для группового разделения концентратов ионных руд со средним содержанием иттрия. Особенностью таких концентратов является практически одинаковое содержание в них La и Y. Это обуславливает коэффициент разделения La/Y, близкий к 1, поэтому иттрий при разделении концентрируется с элементами легкой группы. Для эффективного отделения иттрия из таких концентратов предложена схема 5 разделения РЗЭ, представленная на рисунке 101.

Для разделения концентрата РЗЭ, полученного из ионных руд с высоким содержанием иттрия, более 60%, в Китае используют схему 6, представленную на рисунке 102. Эта схема также использует два экстрагента для групповых разделений: на первом этапе — нафтеновую кислоту, а на втором этапе — М2ЭГ(2ЭГ)ФК. Разделение проводят в солянокислых средах с различной концентрацией HCl. Изменение состава исходного концентрата РЗЭ в пользу высокого содержания в нем иттрия позволяет уже на втором разделительном каскаде получать иттрий чистотой более 99,99%.

Экстракционное разделение РЗЭ в нитратных растворах было реализовано в СССР при переработке концентрата, полученного из руд месторождения Меловое, Казахстан, полуостров Мангышлак. Принципиальная схема разделения РЗЭ из концентрата месторождения Меловое представлена на рисунке 103.

Рассмотренные схемы разделения исходных концентратов РЗЭ, полученных из минерального сырья, построены по одной общей схеме, позволяющей предварительно разделить все РЗЭ и иттрий на три большие группы: легких, средних и тяжелых РЗЭ. Иттрий, как правило, попадает при разделении в группу тяжелых РЗЭ (поэтому ее называют иттриевой группой).

Необходимо отметить, что разделительные процессы в Китае проводят преимущественно в хлоридных средах, в то время как групповое разделение в отечественных схемах проводят в нитратных средах. Исключение составляет переход от нитратных сред к хлоридным на стадии осадительного выделения Eu. В настоящее время выделение европия при разделении средней группы РЗЭ предложено проводить экстракционным методом без изменения его валентного состояния, например, с использованием той же синергетной смеси

ТАМАН+ТБФ в УВР. Однако это потребует увеличения числа разделительных ступеней при проведении процесса в противоточных каскадах с получением только двух продуктов. При переходе к так называемым трехпродуктовым каскадам разделение сразу трех компонентов (Sm, Eu и Gd) позволит избежать наращивания числа ступеней разделительного каскада, но может сказаться на производительности.

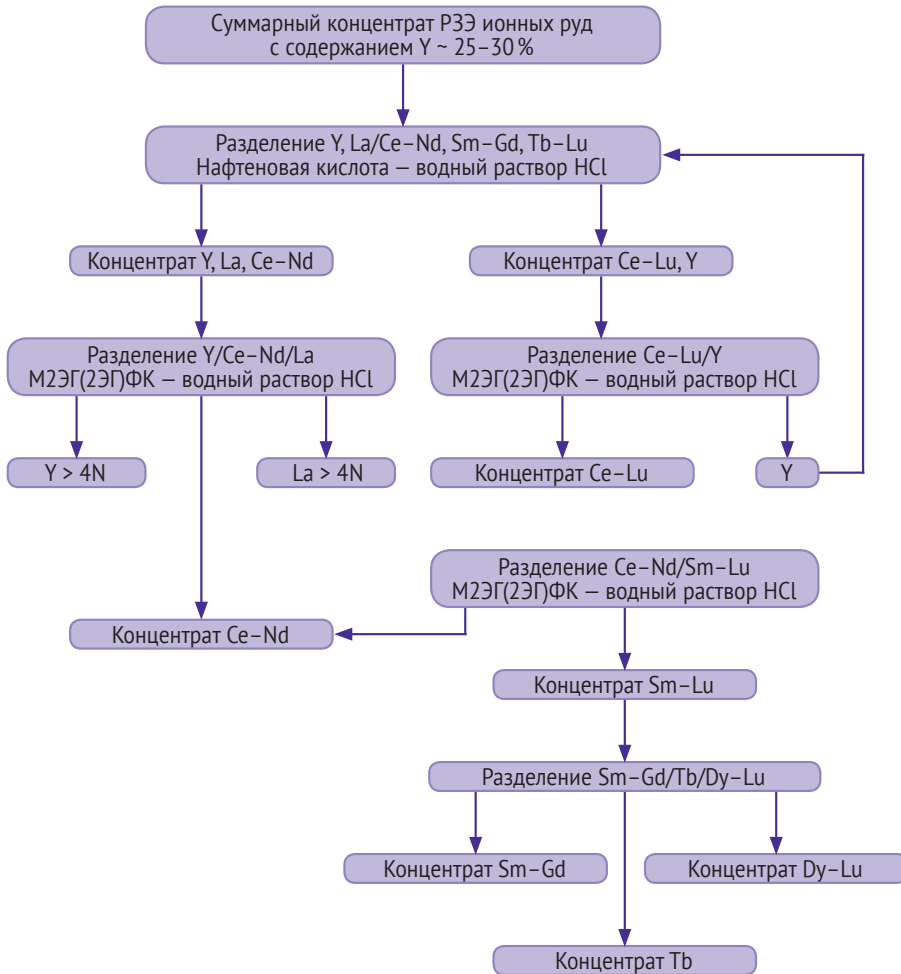


Рис. 101. Схема 5 разделения группового концентрата РЗЭ из ионных руд, реализованная на предприятиях в Китае

В соответствии с общей схемой разделения исходных концентратов РЗЭ дальнейшее выделение индивидуальных элементов проводят исходя из состава каждой группы, на которые был разделен первоначальный концентрат. Поэтому рассмотрим схемы разделения РЗЭ легкой, средней и тяжелой групп, которые также могут быть проведены различными методами.

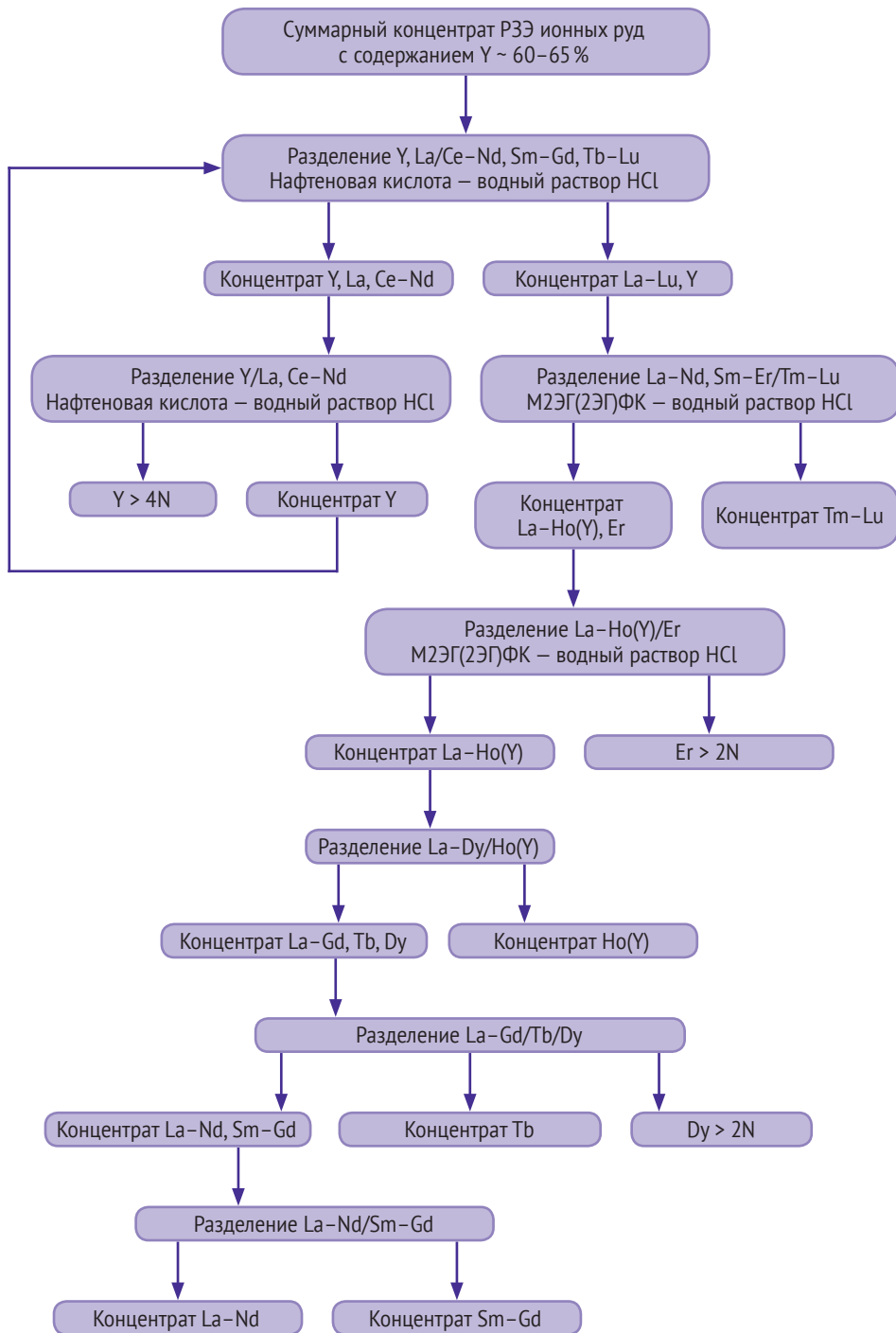


Рис. 102. Схема 6 разделения группового концентрата РЗЭ из ионных руд, реализованная на предприятиях в Китае

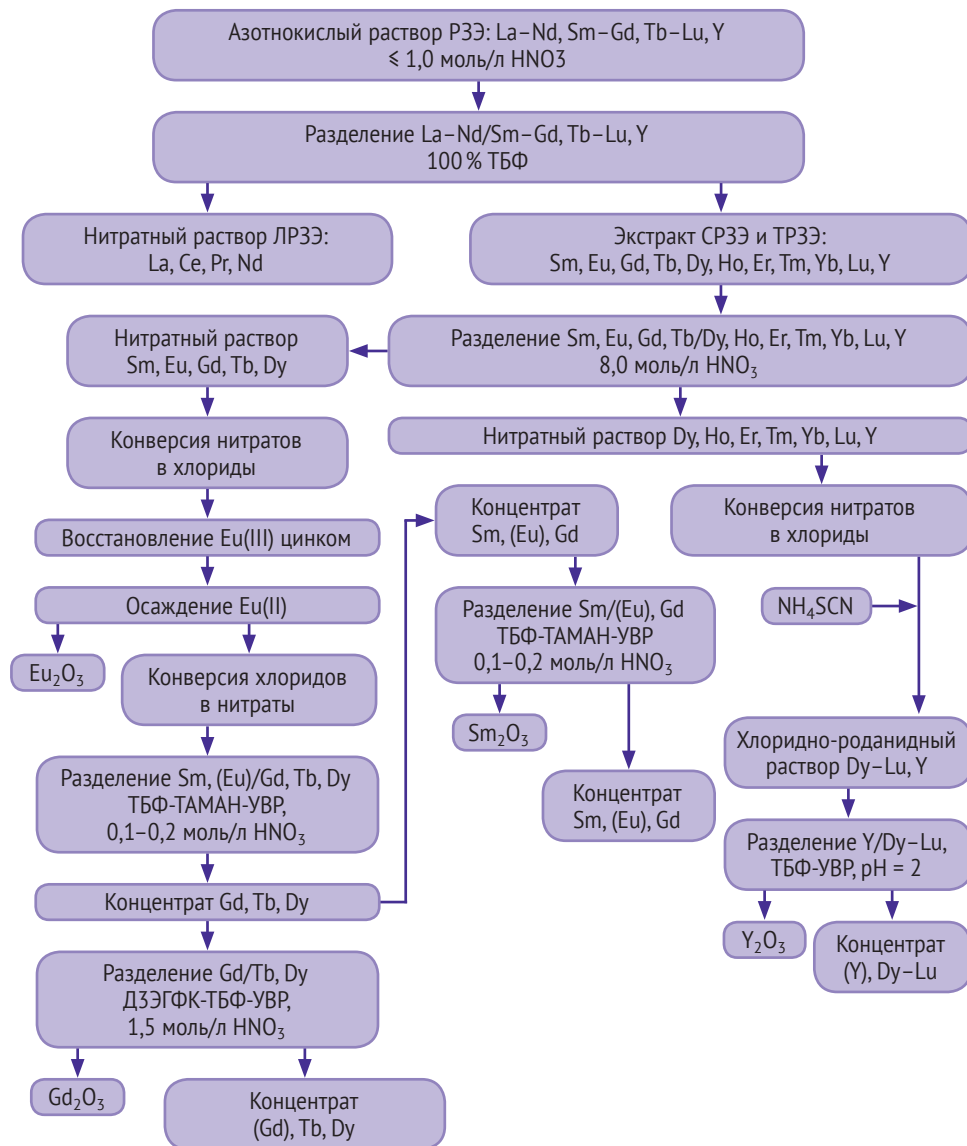


Рис. 103. Схема разделения РЗЭ из концентрата месторождения Меловое

Разделение РЗЭ легкой группы: La, Ce, Pr, Nd

Для разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы используют различные экстракционные системы, среди которых необходимо выделить растворы ТБФ в УВР для азотнокислых сред и органические кислоты — карбоновые и фосфорсодержащие — для хлоридных растворов.

В Китае для разделения La, Ce, Pr, Nd в солянокислых средах используют экстракционные системы с органическими кислотами, в частности, нафтеновую кислоту, Д2ЭГФК и М2ЭГ(2ЭГ)ФК. Церий в некоторых случаях выделяют из смеси легких РЗЭ окислительно-восстановительным методом до экстракционного разделения. Для повышения эффективности работы экстракционного каскада разделение проводят по двум линиям с получением трех продуктов в одном процессе.

При разделении концентрата легких РЗЭ, полученного при переработке бастнезита и монацита, с содержанием в нем церия (~ 50%) и лантана (~25–30%) более 80% используют схемы 1 и 2, представленные на рисунках 104 и 105.

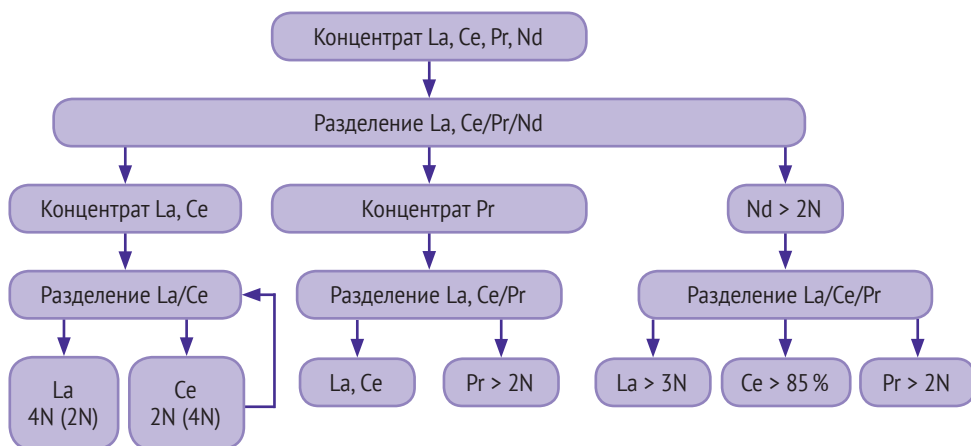


Рис. 104. Схема 1 разделения концентрата РЗЭ легкой группы, полученного из бастнезита или монацита

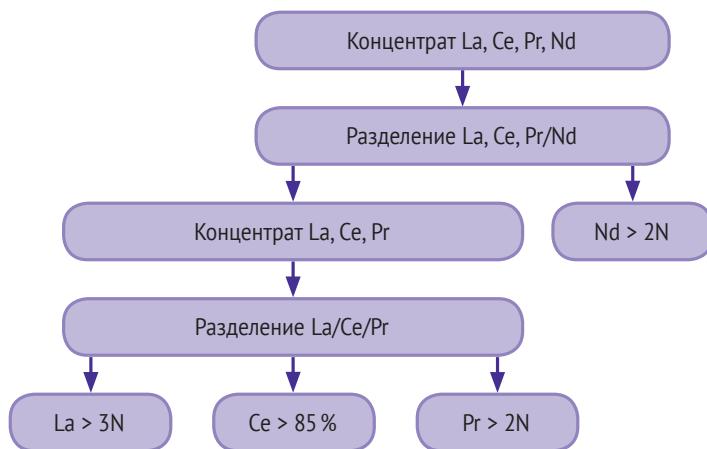


Рис. 105. Схема 2 разделения концентрата РЗЭ легкой группы, полученного из бастнезита или монацита

Экстракцию проводят в системе М2ЭГ(2ЭГ)ФК в УВР — LnCl_3 — HCl — H_2O .

Согласно схеме 2 (см. рис. 107), на первом каскаде проводят разделение по линии Pr/Nd с получением чистого неодима и концентрата, содержащего лантан, церий и празеодим. На втором каскаде проводят разделение по двум линиям (La/Ce и Ce/Pr) с получением трех продуктов: чистых лантана, празеодима и цериевого концентрата, содержащего более 85 % церия.

Для концентратов легких РЗЭ с низким содержанием церия, например, полученных из ионных руд (Ce ~ 1–5 %), разделение на индивидуальные элементы проводят по схеме 3, представленной на рисунке 106.

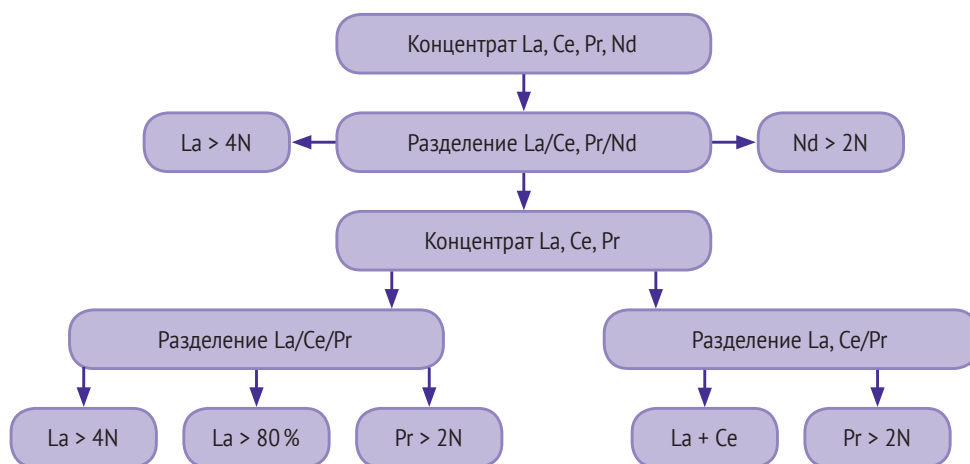


Рис. 106. Схема 3 разделения концентрата РЗЭ легкой группы, полученного из бастнезита или монацита

Экстракционное разделение концентрата легкой группы РЗЭ с использованием экстракции ТБФ из нитратных растворов применяли при переработке апатитовых концентратов (рис. 107).

После экстракционной очистки от редкоземельных примесей экстракцией 100%-ным ТБФ из 1,5–1,7 моль/л HNO_3 и промывки экстракта водным раствором, содержащим 0,75 моль/л NH_4NO_3 , проводят реэкстракцию РЗЭ подкисленной HNO_3 водой. Реэкстракт подают на электрохимическое окисление церия, после которого нитратный раствор разделяют на две части.

Из одной части осаждают Ce(IV) аммиаком с получением 95%-ного концентрата. Вторую часть направляют на экстракционное выделение Ce(IV) с использованием ТБФ в керосине в качестве экстрагента. Ce(IV) экстрагируют в органическую фазу, в то время как трехвалентные РЗЭ остаются в рафинате экстракции. Из экстракта осаждают гидроксид церия с последующим получением из него CeO_2 чистотой 99,9%. Рафинат экстракции объединяют с фильтратом, полученным на стадии выделения цериевого концентрата, и проводят экстракционное разделение на индивидуальные элементы.

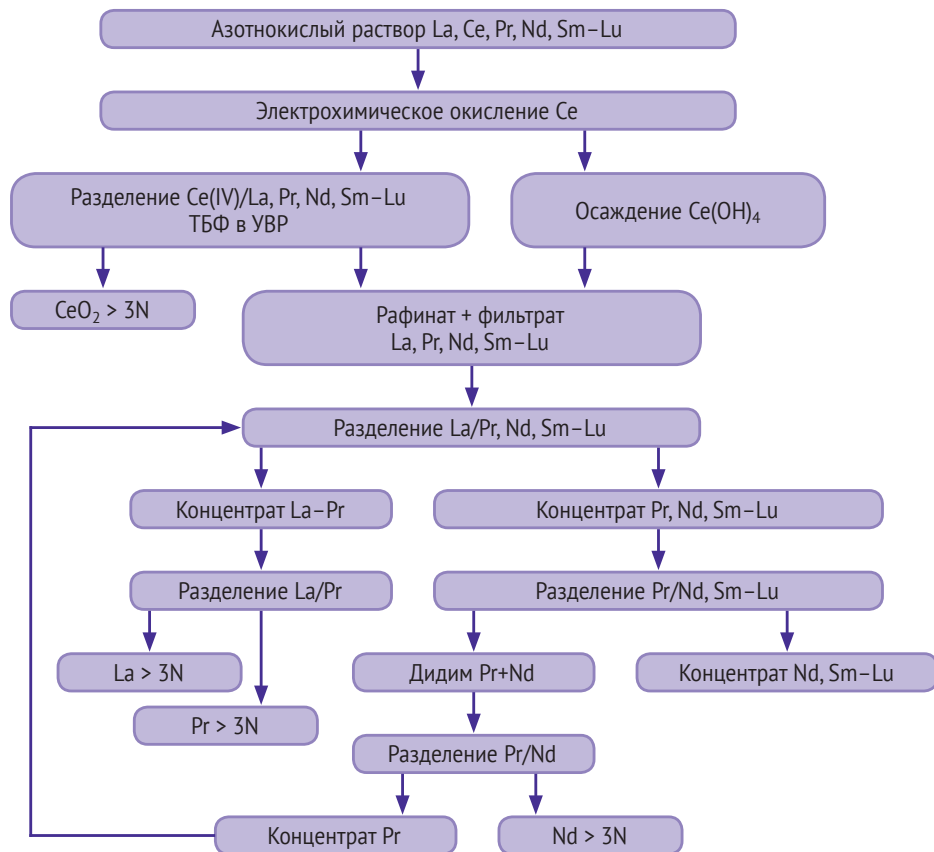


Рис. 107. Вариант схемы разделения концентрата РЗЭ легкой группы, полученного из апатита

При переработке концентрата легких РЗЭ, полученных из лопарита, также используют экстракцию растворами ТБФ в УБР для последовательного выделения из азотнокислых растворов лантана, празеодима и неодима в виде чистых оксидов (рис. 108). Предварительно из нитратного раствора, содержащего все четыре элемента: La, Ce, Pr, Nd, выделяют церий окислительно-осадительным методом. Окисление проводят электрохимическим способом с осаждением гидроксида церия аммиаком. Возможен вариант окисления церия перманганатом калия в хлоридных растворах. После осаждения Ce(IV) аммиаком хлоридный раствор La, Pr, Nd конвертируют в нитратный, из которого последовательно разделяют эти три элемента на двух противоточных каскадах с промывкой.

Необходимо отметить, что процесс конверсии хлоридных солей РЗЭ в нитратные осуществляют экстракционным способом с использованием, как правило, органических кислот, в частности, Д2ЭГФК или карбоновых кислот, например, ВИК или Versatic 10. С этой целью проводят коллективную экстракцию

трехзарядных катионов РЗЭ в органическую фазу, после чего рехэстрагируют требуемой кислотой (при конверсии в нитратную форму — азотной кислотой) подходящей концентрации. Для последующего разделения РЗЭ из нитратных растворов с использованием ТБФ проводят корректировку растворов по содержанию HNO_3 .

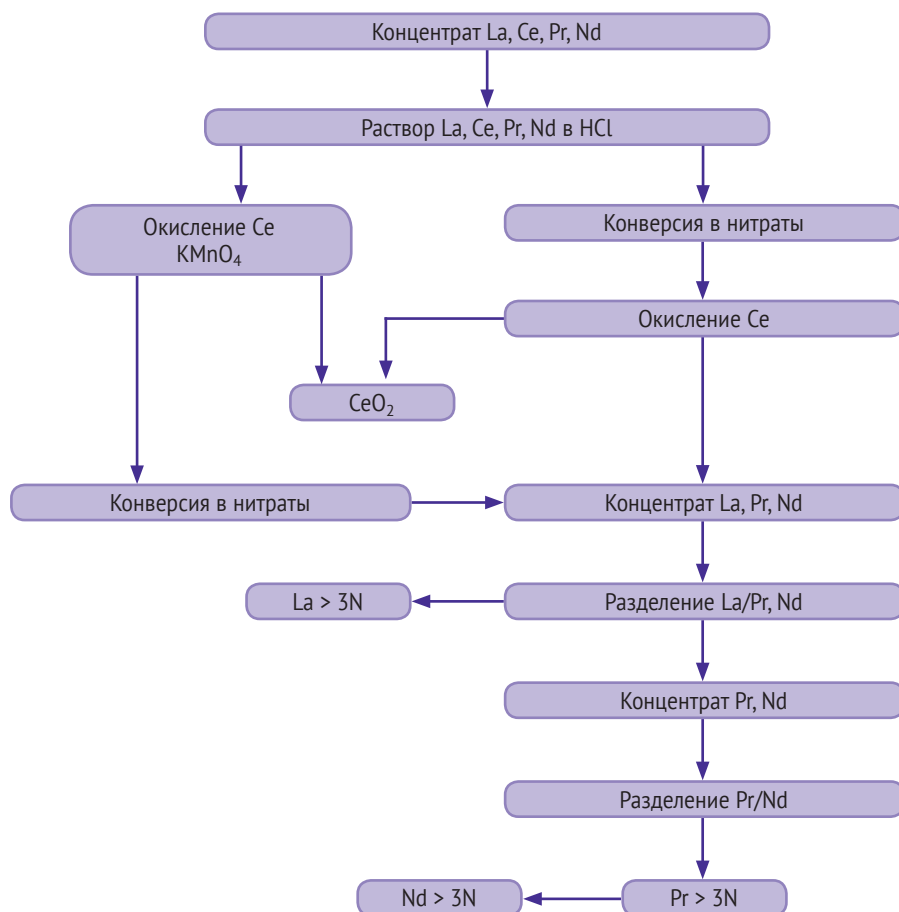


Рис. 108. Вариант схемы разделения концентрата РЗЭ легкой группы, полученного из лопарита

Разделение редкоземельных элементов средней группы: Sm, Eu, Gd

Разделение РЗЭ средней и тяжелой групп проводят по линиям Gd/Tb, Tb/Dy и даже Dy/Ho, так что дальнейшее разделение на индивидуальные элементы может включать в себя не только выделение самария, европия и гадолиния, но и тербия, и в некоторых случаях даже диспрозия.

Для разделения РЗЭ средней группы используют нитратные и хлоридные среды, как это уже было показано на примере разделения РЗЭ легкой группы. В качестве экстрагентов используют как индивидуальные экстрагенты, например, фосфорсодержащие кислоты, НФОС, так и смеси экстрагентов, например, ТАМАН–ТБФ, Д2ЭГФК–ТБФ.

Учитывая возможность простого восстановления Eu (III) до Eu (II), во многих разделительных схемах европий из смеси РЗЭ средней группы выделяют восстановительно-осадительным методом.

В СССР при переработке концентратов РЗЭ, полученных из фосфоритов месторождения Меловое, разделение среднетяжелой группы проводили по линии Tb/Dy (рис. 109), поэтому концентрат средней группы содержал Sm, Eu, Gd, Tb и частично Dy. Разделение этой группы на индивидуальные элементы начинали с выделения европия восстановительно-осадительным методом. Для этого предварительно проводили конверсию нитратов РЗЭ в хлориды через осаждение гидроксидов РЗЭ аммиаком и последующим растворением в HCl. В дальнейшем конверсию в хлориды проводили с использованием экстракции Д2ЭГФК из азотнокислых растворов и реэкстракцию катионов трехвалентных РЗЭ хлористоводородной кислотой. Полученные солянокислые растворы обрабатывали цинковой пылью для восстановления Eu (III) до Eu (II) и осаждали все находящиеся в растворе РЗЭ аммиаком при pH 11–12. Eu (II) и растворенный цинк оставались в растворе, который отделяли от осадка и обрабатывали азотной кислотой для окисления от Eu (II) до Eu (III). В присутствии избытка аммиака осаждался гидроксид Eu (III), в то время как цинк оставался в растворе. Осадок Eu(OH)₃ снова растворяли в соляной кислоте и повторяли операцию отделения европия от соосажденных РЗЭ восстановительно-осадительным методом до получения Eu высокой степени чистоты. Гидроксиды РЗЭ, содержащие небольшие количества европия, промывали аммиаком от растворимых соединений цинка и Eu (II), после чего растворяли в азотной кислоте, осаждали оксалаты РЗЭ с последующим прокаливанием и получением концентрата РЗЭ средней группы с примесями элементов тяжелой группы следующего состава, мас. %: Sm₂O₃ — 55–65; Eu₂O₃ — 0,1–0,4; Gd₂O₃ — 35–40; Tb₃O₄ — 4–6; Dy₂O₃ — 3–6. Полученный концентрат растворяли в азотной кислоте и проводили экстракционное разделение по представленной схеме (см. рис. 108).

Для проведения экстракционного разделения использовали противоточные каскады с промывкой, содержащие 70–80 разделительных ступеней в каждом каскаде. В качестве экстракторов применяли смесители-отстойники ящичного типа. Один из каскадов представлял собой каскад центробежных экстракторов ЭЦ 125.

Технологически рафинат или реэкстракт предыдущего каскада являлся исходным раствором для последующего. Для корректировки растворов при переходе от одного каскада к другому осуществляли упаривание до требуемой концентрации РЗЭ. Технические решения по разделению РЗЭ средней группы по описанной схеме были защищены авторскими свидетельствами СССР на изобретение.

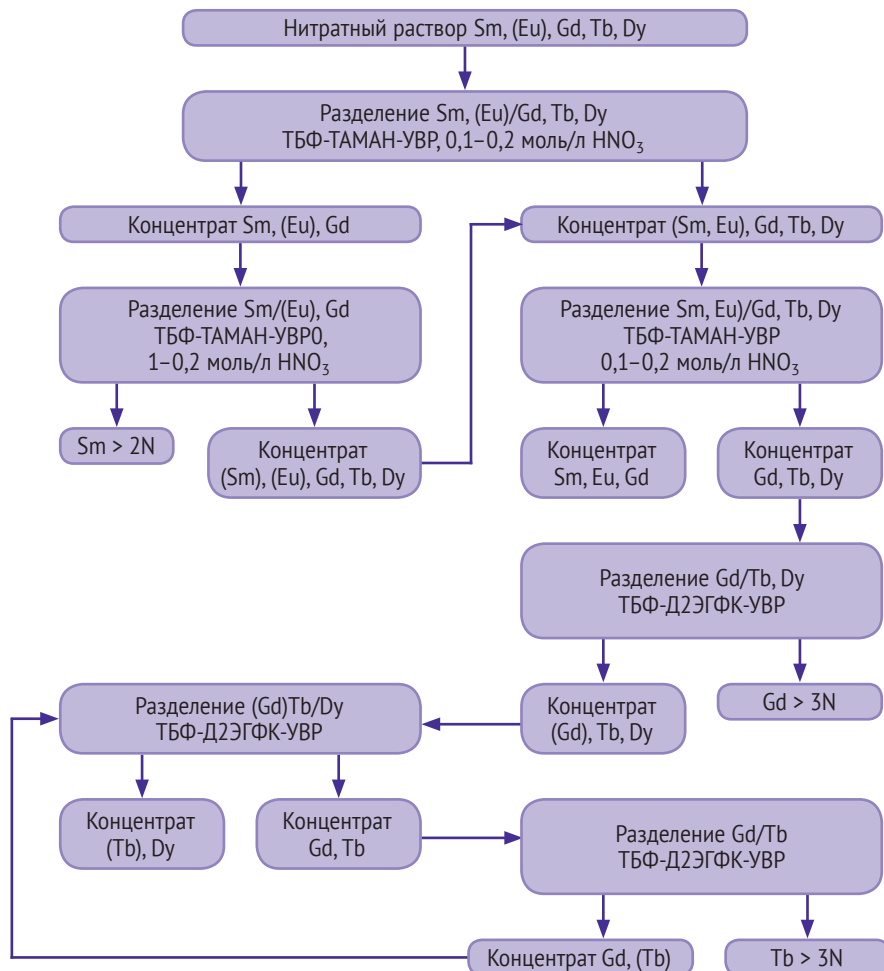


Рис. 109. Схема разделения средних РЗЭ, полученных из концентрата месторождения Меловое

Развитие описанной технологической схемы разделения средних и некоторых тяжелых РЗЭ заключалось в замене дорогостоящего и энергозатратного процесса межкаскадного упаривания при корректировке рафинатов экстракции или реэкстрактов на осаждение РЗЭ карбонатом натрия с последующим растворением карбонатов РЗЭ до требуемой концентрации в азотной кислоте.

Разделение средней группы РЗЭ на индивидуальные элементы в хлоридных растворах нашло применение в Китае при переработке концентрата средних РЗЭ, выделенного из монацита или ионных руд (рис. 110). Экстракционное разделение Sm, Eu и Gd проводят из солянокислых растворов с использованием в качестве экстрагента растворов Д2ЭГФК в УВР на одном экстракционном каскаде с получением трех продуктов: самария и гадолиния чистотой более

2N и концентрата Eu с содержанием от 6 до 40% в зависимости от состава исходного сырья. Дальнейшая переработка такого концентрата проводится восстановительно-осадительным методом до получения Eu_2O_3 флуоресцентного качества.

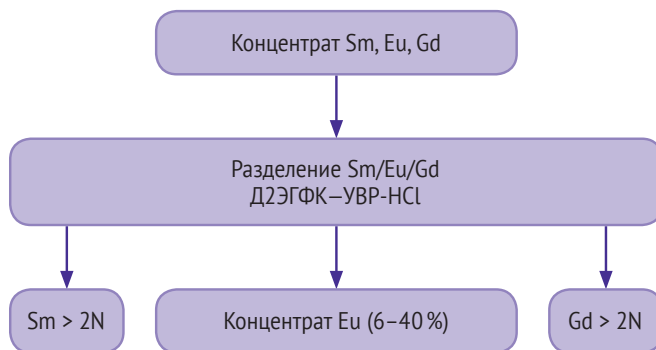


Рис. 110. Схема разделения концентратов средних РЗЭ, полученных из монацита и ионных руд в Китае

Разделение РЗЭ тяжелой группы: Tb–Lu

Разделение среднетяжелой группы, как было описано выше, проводят по линиям Gd/Tb, Tb/Dy или Dy/Ho, поэтому выделение, например, тербия и диспрозия может проводиться при разделении концентратов РЗЭ средней группы. В то же время в тяжелую группу РЗЭ, как правило, попадает иттрий. Выделение иттрия из смесей РЗЭ также можно отнести к процессам разделения РЗЭ тяжелой группы.

Для разделения РЗЭ тяжелой группы в основном используют нитратные и хлоридные среды. Однако при выделении иттрия могут быть использованы роданидные или хлоридно-роданидные растворы.

При переработке концентратов тяжелых РЗЭ из них в первую очередь стараются извлечь в чистом виде Tb, Dy, Er, Y. Поэтому общие схемы разделения включают в себя в основном получение обогащенных концентратов РЗЭ третьей тетрады и иттрия и экстракционное выделение из них требуемых элементов.

На рисунке 111 представлена схема экстракционного выделения эрбия и диспрозия из азотнокислых растворов иттрий-эрбиевого концентрата с попутным получением обогащенных концентратов других тяжелых РЗЭ и иттрия и с использованием 1,2 моль/л растворов ИДДФК в РЭД-3 в качестве экстрагента на всех разделительных каскадах.

Другие по составу концентраты, полученные по представленной схеме (см. рис. 111), направляют на выделение индивидуальных РЗЭ и иттрия, предварительно осаждая их из растворов в виде карбонатов.

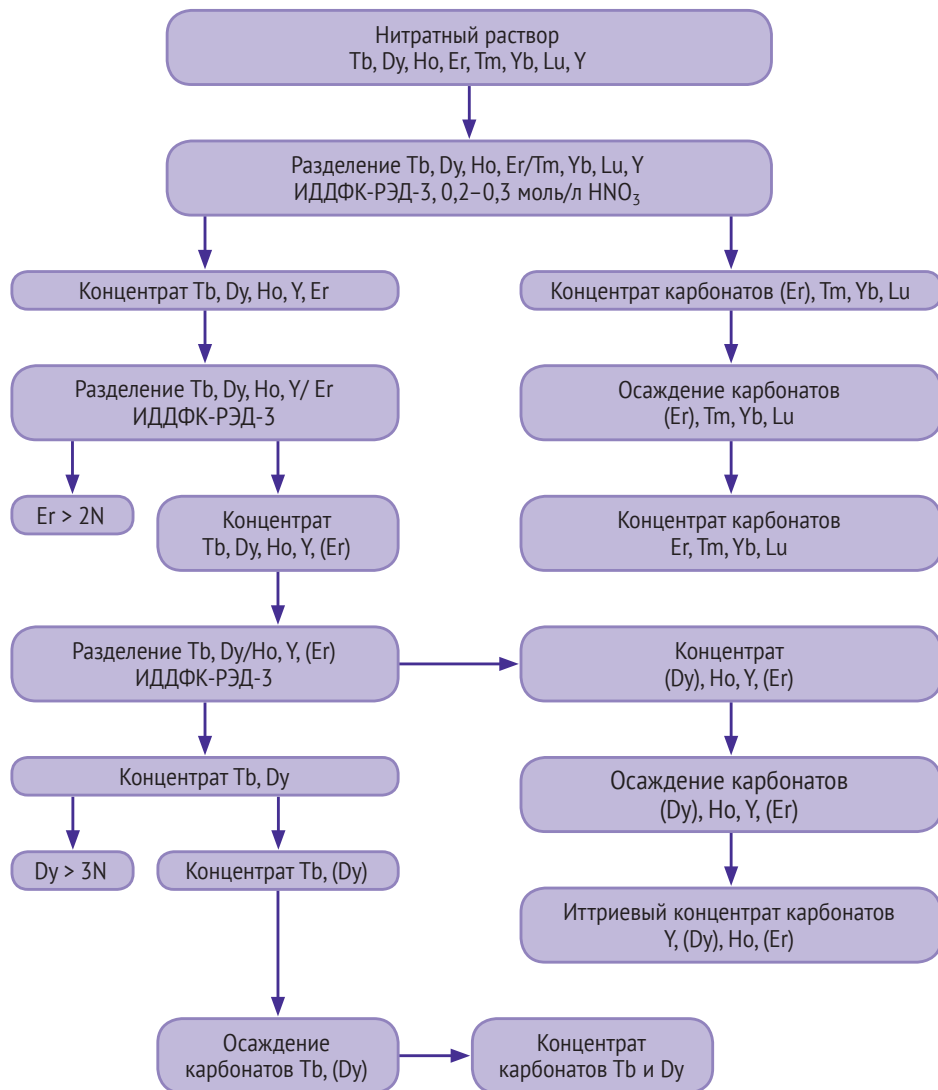


Рис. 111. Схема разделения иттрий-эрбиевого концентрата, полученного при переработке различного минерального сырья

Стадия осаждения карбонатов РЗЭ позволяет исключить из схемы межкаскадные упарки водных рафинатов или реэкстрактов.

Для получения чистых оксидов тяжелых РЗЭ в рассмотренной схеме используют противоточные экстракционные каскады с промывкой и орошением их промывной и рафинатной частей.

Известны способы экстракционного разделения РЗЭ с использованием фосфиновых кислот в смеси с солями тетраалкиламмония, арилфосфоновыми или алкилфосфоновыми кислотами или эфирами.

Экстракционное разделение РЗЭ с использованием алкилфосфиновых кислот впервые было запатентовано французами Jean-Louis Sabot, Alain Rollat. В дальнейшем этот процесс был запатентован и в других странах.

Указанные экстрагенты используют в чистом виде или в виде растворов, содержащих от 5 до 100 об. % экстрагента, в алифатических или ароматических углеводородах, керосине, хлорированных углеводородах. Для повышения растворимости в органическую фазу могут быть добавлены спирты, эфиры фосфорной или фосфиновых кислот, фосфиноксиды или сульфоксиды в количестве от 3 до 20 об. %.

Экстракцию проводят из водных растворов с содержанием суммы РЗЭ в пересчете на оксиды от 20 до 500 г/л при кислотности водной фазы от 0,01 до 3,00 моль/л азотной кислоты; рН водной фазы не может быть ниже 3. Для корректировки рН используют гидроксид натрия или аммиачную воду. Экстракцию проводят в интервале температур от 10 до 50°С, преимущественно при 20–40°С. Экстракцию РЗЭ алкилфосфиновыми кислотами можно также проводить из водных растворов серной, соляной и хлорной кислот.

Разделение тяжелых РЗЭ из хлоридных растворов с использованием алкилфосфиновых кислот, их солей или их синергетных смесей с фосфиноксидами описано также в китайском патенте.

Методы переработки пирохлоровых и аналогичных по составу руд и концентратов, содержащих РЗЭ

Минералов, содержащих ниобий и тантал, насчитывается более 100, но из них не более 50 являются собственно ниобиевыми и танталовыми, остальные содержат ниобий и тантал в виде примесей. Наиболее важные минералы ниобия и тантала можно подразделить на две группы:

- 1) танталониобаты — соли танталовой и ниобиевой кислот;
- 2) титанотанталониобаты — сложные соли титановой, танталовой и ниобиевой кислот.

Основным минералом первой группы минералов является танталит-колумбит — изоморфный ряд метатанталатов, метаниобатов железа (II) и марганца (II) $(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$. Соотношение тантала и ниобия изменяется в изоморфном ряду примерно от 5 : 1 до 1 : 5.

Важнейшим представителем второй группы минералов является лопарит и изоморфный ряд пирохлора-микролита.

Лопарит — порообразующий магматический минерал. Химически это титаниониобат редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов. Первые в нем представлены в основном цериевой подгруппой, а вторые — натрием и кальцием. Формула лопарита: $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}][\text{Ti}, \text{Nb}]\text{O}_3$.

Ряд пирохлора-микролита — это большое число оксофторониобатов и оксофторотанталатов, которые можно описать общей примерной формулой: $[\text{Na}, \text{Ca}][\text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_6\text{F}$. Важнейшие в промышленном отношении — это пирохлор $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}]\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ и микролит $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}]\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$. Это два крайних минерала ряда Nb–Ta.

В схемах переработки пироксидных карбонатитовых руд предусматриваются как гравитационные, так и флотационные процессы. Гравитационные процессы применяются при обогащении крупно- или средневкрапленных руд.

Разработан серноокислотный способ разложения лопаритового концентрата и разделения редкоземельных элементов, титана, ниобия и тантала с использованием различий в растворимости двойных сульфатов этих элементов.

Основной недостаток серноокислотного способа переработки лопаритового концентрата — не обеспечивается достаточно четкое разделение РЗЭ, Ti и Nb, Ta. Более глубокое разделение указанных элементов при переработке титанотанталониобиевых концентратов достигается при вскрытии их путем хлорирования.

Описан способ переработки ниобиевых руд Bayan Obo методом сульфатизирующего обжига при 250°С с последующим выщелачиванием при 60°С. В результате присутствующие ниобий и РЗЭ переходят в раствор.

К настоящему времени кроме серноокислотного разработано несколько вариантов кислотной технологии для переработки лопаритовых и пироксидных концентратов: нитратно-сульфатный, нитратно-хлоридный, нитратно-фторидный, щелочно-серноокислотный. Наиболее привлекателен вариант щелочно-серноокислотной переработки лопарита, позволяющий с высокой селективностью отделить редкоземельные элементы и торий от титана, ниобия и тантала.

Щелочно-серноокислотная технология основана на предварительном разложении лопаритового концентрата в расплаве гидроксида натрия. В результате разложения редкие металлы, входящие в состав концентрата, превращаются в соединения, растворимые в разбавленных кислотах.

Процесс растворения концентратов в плавиковой кислоте с последующим экстракционным разделением ниобия и тантала в сульфатно-фторидной среде широко распространен в промышленности. В то же время ввиду дороговизны и недоступности плавиковой кислоты к бедному сырью этот способ неприменим.

Переработка монацитовых концентратов

Минералогия исходного монацитового сырья весьма сложна и непостоянна по соотношению минералов различных месторождений.

Монацит относится к группе фосфатных минералов (фосфат церия и редкоземельных элементов), содержащих уран, торий и РЗЭ. Состав: (Ce, La, Y, Th) PO₄; содержание тория может достигать 12%, соотношение La : Ce, как правило, близко к 1 : 1. Монацит является важнейшим источником тория и РЗЭ. Встречается в береговых и речных россыпях в ассоциации с цирконом, ильменитом и рутилом.

Разработка монацитовых россыпных месторождений отличается простотой. В результате обогащения и отделения от сопутствующих минералов методами грохочения и электромагнитной сепарации получают концентраты,

содержащие 95–98 % монацита. Для доводки концентратов и отделения от них циркона применяют флотационный метод обогащения⁵.

Гидрометаллургическая переработка монацитового концентрата с целью извлечения из него тория, урана и РЗЭ включает в себя следующие основные операции:

- вскрытие исходного концентрата с получением соединений тория, урана и РЗЭ, растворимых в минеральных кислотах;
- перевод тория, урана и РЗЭ в раствор;
- отделение тория, урана и РЗЭ от фосфора;
- разделение тория, урана и РЗЭ;
- как отдельную стадию переработки монацитового концентрата необходимо выделить дезактивацию промежуточных растворов от продуктов радиоактивного распада тория и урана.

Таким образом, усовершенствование технологии переработки монацитовых концентратов сводится либо к разработке новых процессов для осуществления всех перечисленных стадий, либо к их модернизации с учетом современных достижений технологии гидрометаллургии редких и радиоактивных металлов.

Наиболее известными методами вскрытия монацитового концентрата являются сульфатизация, сплавление с едким натром, нагревание с растворами едкого натра, спекание с кальцинированной содой, сплавление с фторсиликатами, хлорирование, восстановление фосфатов при высоких температурах и некоторые другие методы.

Промышленное значение приобрели три основных метода вскрытия монацитового концентрата:

- сульфатизация;
- щелочная обработка (сплавление или спекание с гидроксидом или карбонатом натрия, обработка щелочными растворами NaOH);
- хлорирование концентрата.

Сущность методов щелочного вскрытия монацитового концентрата заключается в его сплавлении с каустической или кальцинированной содой при 400–500°С, с последующей обработкой плава водой для перевода фосфора в раствор и растворением гидратных осадков тория, урана и РЗЭ в минеральной кислоте. Фосфор из водного раствора выделяют кристаллизацией тринатрийфосфата⁶.

Сплавление с NaOH также может быть использовано при переработке монацитового концентрата. Подробно сплавление с карбонатом натрия изучено в некоторых работах⁷.

⁵ Audi G. O., Bersillon O., Wapstra A. H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties // Nuclear Physics A. 2003. Vol. 729, Iss. 1. P. 3–128.

⁶ Гедгагов Э. И. Разработка инновационной сорбционно-экстракционной технологии получения высокочистых (99,99%) соединений редкоземельных металлов при переработке суммарных концентратов (на примере легкой группы) / Э. И. Гедгагов, А. В. Тарасов, В. Г. Гиганов, М. А. Лунькова // Цветные металлы. 2017. № 8. С. 50–55.

⁷ Окунев А. И., Курп Л. Д., Скопов Г. В. Извлечение германия и других элементов-спутников из пыли медеплавильного производства (к 50-летию со дня внедрения технологии) // Цветные металлы. 2011. № 10. С. 54–58.

Хлорирование монацитового концентрата является третьим по значимости методом, применяемым для его вскрытия. Процесс хлорирования монацитового концентрата был описан в патентах Германии, Франции, Италии, Англии. Определенные положительные результаты были достигнуты австралийскими исследователями.

Перевод тория, урана и РЗЭ в раствор зависит от метода вскрытия исходного концентрата. При сульфатизации монацита продукты вскрытия обрабатывают водой с получением сернокислых растворов целевых компонентов.

Для отделения тория и РЗЭ от фосфора проводят предварительное выщелачивание серной кислотой для удаления фосфорной кислоты, а затем выщелачивание водой для перевода сульфатов РЗЭ и тория в раствор.

При щелочном разложении монацитового концентрата полученный плав выщелачивают водой для отделения фосфора в виде водорастворимого триагтрифосфата. Нерастворимые в воде гидроокиси РЗЭ и тория затем подвергают растворению в минеральных кислотах. Для растворения полученных осадков может быть использована серная, соляная и азотная кислоты. При использовании серной кислоты не возникает проблем защиты оборудования от активного хлора, однако растворимость сульфатов тория и РЗЭ меньше, чем хлоридов или нитратов, и объем растворов увеличивается в $\sim 1,5$ – $2,0$ раза. Растворение в азотной кислоте сопровождается большими потерями тория за счет захвата нерастворимым осадком титана. Поэтому наиболее часто используют растворение в соляной кислоте.

Наиболее важной и трудной задачей переработки монацита является разделение урана, тория и РЗЭ с получением их чистых соединений и/или для РЗЭ их смешанных концентратов.

Для разделения урана, тория и РЗЭ используют два основных промышленно апробированных метода: осадительный (различные варианты гидролитического осаждения или осаждение труднорастворимых соединений) и экстракционный (разделение урана, тория и РЗЭ жидкостной экстракцией органическими реагентами). Для аналитической химии и в технологии переработки облученного ядерного горючего для разделения этих элементов используют также сорбционные методы разделения. Разделение индивидуальных РЗЭ методом ионного обмена чрезвычайно затруднено ввиду близкого сродства РЗЭ к ионитам.

На первом этапе переработки монацитового концентрата широко применяли осадительные методы разделения урана, тория и РЗЭ, среди которых необходимо выделить:

- осадительное разделение, обусловленное различием в гидролитических свойствах элементов;
- осадительное разделение, обусловленное различием в растворимости некоторых солей.

Торий обладает менее основными свойствами, чем РЗЭ, поэтому его первым выделяют из растворов минеральных кислот после их нейтрализации. При сернокислотном разложении монацита торий может быть выделен из раствора и отделен от РЗЭ нейтрализацией различными реагентами, аммиаком,

гидроксидом натрия, оксидом магния, оксидами РЗЭ, а также значительным разбавлением водой.

Наибольшее распространение для разделения урана, тория и РЗЭ получил метод жидкостной экстракции, позволяющий получать продукты ядерной чистоты. Этот метод был использован для разделения названных элементов при переработке монацита еще в 1940-х гг. С тех пор этот метод получил большое развитие и промышленное применение. Достаточно сказать, что практически все промышленные и вновь синтезированные в лабораториях экстрагенты были изучены для целей разделения этих элементов. Однако наиболее промышленно значимым процессом остается разделение урана, тория и РЗЭ с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата. Также важную роль в процессах переработки растворов выщелачивания монацита играют ди-2-этилгексилфосфорная кислота, амины различного строения и четвертичные аммониевые соли.

В настоящее время сернокислый способ вытесняется щелочным способом вскрытия. Большинство перерабатывающих монацит предприятий в мире работают по щелочному методу. Он имеет преимущество в том, что позволяет регенерировать фосфор из монацита в виде товарного трифосфата натрия.

Таким образом, рассмотренные способы переработки монацита позволяют сделать следующие заключения: целевыми компонентами, составляющими монацит и имеющими практическое применение в различных отраслях экономики, являются фосфор, уран, торий и РЗЭ.

Наиболее перспективными способами комплексной переработки монацита в промышленном масштабе с извлечением всех ценных компонентов (фосфора, урана, тория и РЗЭ) остаются сульфатизация и щелочное разложение монацита. В то же время более перспективным при щелочном разложении монацита является карбонатная переработка продуктов разложения, а именно карбонатное выщелачивание тория и урана из смеси их гидратов с РЗЭ.

Основными проблемами переработки монацита в связи с его переменным составом остаются вскрытие исходного концентрата и разделение урана, тория и РЗЭ. Эти процессы нуждаются в дальнейшем совершенствовании, и именно в этом направлении развиваются исследования, проводимые в настоящее время в ведущих странах, занимающихся промышленной переработкой монацита.

Для процессов разделения урана, тория и РЗЭ методами, основанными на разнице в растворимости некоторых соединений перечисленных элементов, перспективным является исследование карбонатных или карбонатно-щелочных систем. Для совершенствования процессов экстракционного извлечения урана, тория и РЗЭ из растворов выщелачивания сложного солевого состава наиболее перспективным остается применение синергетных смесей экстрагентов различных классов.

В общем случае существуют две альтернативные схемы переработки — на основе щелочного и сернокислотного вскрытия. Поэтому целесообразно в дальнейшем прорабатывать эти два варианта схем.

Одним из возможных направлений развития схемы сернокислотного вскрытия является проведение двухстадийной сульфатизации. За счет этого целесообразно попытаться достигнуть снижения рабочей температуры процесса с 200–250°С до 150–180°С (при которой скорость разложения кислоты, а соответственно и интенсивность газовыделения, резко замедляется). Проведение процесса при 150–180°С удобно еще и тем, что исключает образование сухого спека и позволяет организовать процесс перемешивания в реакторе.

При разработке щелочной схемы переработки монацитового концентрата наиболее целесообразно наличие следующих технологических операций:

- измельчение монацитового концентрата;
- обработка монацита концентрированным раствором гидроокиси натрия;
- репульпация полученной реакционной массы с отделением щелочного раствора фосфата натрия фильтрацией;
- растворение осадка гидроксидов в минеральной кислоте (соляной или по возможности азотной) с переводом тория, урана и РЗЭ в раствор;
- последовательное экстракционное выделение из раствора тория и урана в виде чистых соединений;
- выделение суммы РЗЭ в виде промежуточного труднорастворимого соединения или экстракционное выделение индивидуальных РЗЭ непосредственно из рафината экстракции урана;
- обязательная регенерация щелочи (полная или частичная), осуществляемая либо кристаллизацией тринатрийфосфата с возвратом маточника кристаллизации (раствор 40–47% NaOH) на операцию вскрытия монацита, либо обработкой щелочного раствора фосфата натрия известью с выделением отвалного трикальцийфосфата и щелочного раствора;
- обязательная тщательная многостадийная очистка всех сбросных растворов, а также растворов, направляемых на отделение тринатрийфосфата или трикальцийфосфата от радиоактивных примесей: тория, радия, полония, радиоактивного свинца.

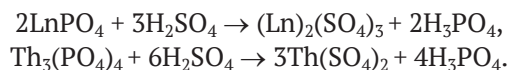
При разработке всех схем необходимо руководствоваться принципом максимального сокращения количества радиоактивных твердых отходов, поскольку захоронение их стоит дорого. Поэтому целесообразно максимально исключить осадительные операции, приводящие к «размазыванию» тория по твердым фазам, а также бороться за полноту выделения тория в виде компактных чистых соединений, удобных как для захоронения, так и для возможной реализации.

Сернокислотный способ переработки монацитового концентрата состоит в разложении концентрата серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория. Из раствора раздельно выделяют соединения тория и РЗЭ.

Разложение. Измельченный монацитовый концентрат (0,15–0,10 мм) разлагают концентрированной серной кислотой при температуре 180–200°С (1,5–2,0 т на 1 т концентрата, что в 2,5–3,0 раза превышает теоретически необходимое количество) в течение 2–4 ч. Разложение ведут в стальных или

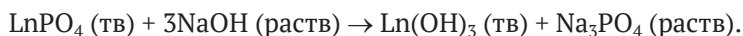
чугунных аппаратах периодического действия с мешалкой или в барабанных вращающихся сульфатизаторах с автоматической подачей серной кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой получаемого продукта.

Основные реакции, протекающие при разложении:



После окончания разложения пастообразную реакцию массу выщелачивают в стальных освинцованных аппаратах холодной водой (10 л на 1 кг разлагаемого концентрата). Такое разбавление необходимо для обеспечения перевода в раствор сульфатов РЗЭ и тория. Для выделения тория и РЗЭ из сульфатных растворов применяют способ ступенчатой нейтрализации растворов с осаждением фосфатов тория и РЗЭ, основанный на различии значений рН выделения фосфата тория и фосфатов лантаноидов: фосфат тория выделяется из сернокислых растворов при рН = 1, в то время как фосфаты РЗЭ осаждаются при рН ~ 2,3.

В основе щелочного способа лежит реакция взаимодействия монацита с раствором гидроксида натрия:



Полное разложение монацита достигается при тонком измельчении концентрата (96,5 класса — 0,044 мм) с применением 45%-ного раствора гидроксида натрия в количестве 1,5 кг NaOH на 1 кг монацита (что составляет 300 % от теоретически необходимого количества) и обработке при температуре 140°С в течение 3 ч. Повышение температуры разложения до 200°С приводит к практически полному вскрытию. Концентрат разлагают гидроксидом натрия в стальных реакторах.

Из фильтрата после осаждения тория раствором гидроксида натрия осаждают смесь гидроксидов РЗЭ. Высушенный осадок гидроксидов лантаноидов имеет следующий примерный состав, %: РЗЭ — 73; Th — 0,05; U — 0,005; Fe — 0,002; Si — 0,4; P — 0,1; Cl — 7,9.

Преимущества щелочного метода перед методом разложения монацита серной кислотой — отделение уже на первой стадии фосфора от тория и лантаноидов с получением полезного побочного продукта — фосфата натрия. Однако сернокислотный метод экономичнее и более универсален — применим к монацитовым концентратам различного происхождения.