

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

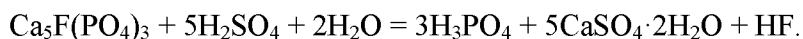
О.В.ЧЕРЕМИСИНА, *д-р техн. наук, доцент, ovcheremisina@yandex.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Исследована экстракция редкоземельных металлов на примере Се, У из модельных и производственных растворов экстракционной фосфорной кислоты. В качестве экстрагента использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту. На основании рассчитанных термодинамических характеристик определен механизм экстракции редкоземельных металлов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Изучено влияние примесных ионов (Fe^{3+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) на извлечение редкоземельных металлов из производственных растворов. Выявлено, что для рекстракции предпочтительнее использовать растворы серной кислоты концентрации 2 моль/л.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, экстракция, экстракционная фосфорная кислота, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, извлечение

Введение. Хибинская группа апатитовых руд Мурманской области содержит около 0,4 % редкоземельных металлов (РЗМ). Основная масса апатита перерабатывается серно-кислотной экстракцией на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), из которой получают фосфорные удобрения. Способ заключается в обработке измельченного апатита избытком серной кислоты с получением продукционной ЭФК и фосфогипса с осаждением дигидрата сульфата кальция по реакции



В производстве ЭФК редкоземельные металлы на 10-15 % переходят в раствор фосфорнокислотной вытяжки, остальная их часть остается в твердой фазе фосфогипса. Дальнейшая переработка фосфогипса с получением растворимых солей, например нитратных растворов, является сложным многопередельным процессом со значительным расходом реагентов.

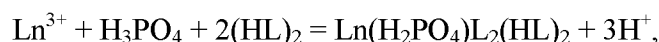
С другой стороны, ЭФК является практически готовым сырьем, не требующим предварительной обработки (измельчения, растворения, обогащения), что обуславливает его потенциальную экономическую привлекательность. Общая производственная мощность только двух заводов ОАО «ФосАгро» по получению ЭФК составляет 80 м³/ч с содержанием 0,1 % суммы РЗМ по массе. Таким образом, разработка попутного способа извлечения и разделения группы РЗМ из фосфорнокислых растворов является актуальной задачей.

В основном для экстракции РЗМ из сильнокислых растворов используют нейтральные и кислые фосфорорганические экстрагенты. Учитывая возрастающие экстракционные способности нейтральных экстрагентов в ряду триалкилфосфат > триалкилфосфонат > триалкилфосфиноксид, была изучена экстракция в азотнокислых и фосфорнокислых системах с использованием триоктилфосфиноксида (ТОФО) [2] и триизооктилфосфиноксида (Cyapex 923) [2, 11]. Эффективность кислых фосфорорганических экстрагентов возрастает с увеличением энергии связи С–Р, уменьшением разветвленности цепи и значения показателя константы кислотности pK_a [11]. В фосфорнокислых системах экстракция РЗМ изучалась с использованием Cyapex 272, Cyapex 302, ди-2-этилгексилфосфорной (Д2ЭГФК), дибутилфосфорной (ДБФК) и диамилфосфорной (ДАФК) кислот [10]. Наиболее высокие показатели экстракции были получены при использовании Д2ЭГФК [10].

В литературе [8] указывается, что Д2ЭГФК может находиться в органической фазе инертного разбавителя, например керосина в димеризованной форме, что обусловлено водородными связями между протоном кислоты и кислородом групп P=O и C=O.

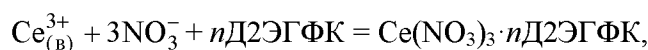
В работах [3, 4, 10-12] изучалась экстракция РЗМ ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из модельных растворов фосфорной кислоты. Авторами [11] исследован механизм экстракции, установлены оптимальные условия извлечения и разделения группы тяжелых и легких РЗМ из растворов 3М фосфорной кислоты [11, 12].

Учитывая среднюю силу фосфорной кислоты и образование фосфатного комплекса РЗМ, авторами [12] был предложен следующий механизм экстракции в фосфорнокислых системах:



где HL – Д2ЭГФК; Ln – РЗМ.

С другой стороны, экстракция Д2ЭГФК в сильноокислых хлоридных и азотнокислых системах описывается донорно-акцепторным механизмом, аналогично нейтральным фосфорорганическим экстрагентам [5, 8]:



где n – сольватное число, $n = 1 \div 3$.

Однако не изучено влияние основных компонентов технологического раствора на процесс извлечения и разделения РЗМ из фосфорнокислых сред, отсутствуют данные по экстракции из производственных растворов ЭФК, также недостаточно подробно исследован механизм процесса экстракции лантаноидов Д2ЭГФК в фосфорнокислых средах.

В данной работе изучено влияние примесных ионов на процесс экстракции РЗМ с использованием производственных растворов, установлен механизм экстракции Се и Y Д2ЭГФК и рассчитаны термодинамические характеристики процесса.

Методика экспериментальных исследований. В качестве объектов исследования использованы модельные фосфорнокислые растворы состава:

Компонент	Ce(3+)	Y(3+)	SO ₄ ²⁻	P ₂ O ₅	Fe(3+)	Mg(2+)
Массовое содержание, %	0,05	0,05	0-2,4	3-28	0-1,7	0,3-0,8

и производственные растворы ЭФК:

Компонент	ΣLn	P ₂ O ₅	SO ₃	F	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Массовое содержание, %	0,07-0,1	26-28	1,2-1,8	1,4-1,5	0,1-0,4	0,3-0,8	0,3-0,4	0,8-1,1

Здесь ΣLn – сумма РЗМ.

Экстракцию проводили с использованием Д2ЭГФК и инертного разбавителя – керосина с массовой долей предельных углеводородов не менее 95 %. Для исследования влияния выщелачивателя на процесс экстракции в раствор вносили нитрат магния или нитрат железа(3+) в виде гексагидратов. Характеристики использованных реактивов следующие:

Вещество	Степень чистоты, %
H ₂ SO ₄	96
H ₃ PO ₄	85
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O.....	Чистый реагент
Керосин	Чистый реагент
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (C ₁₆ H ₃₅ PO ₄).....	97

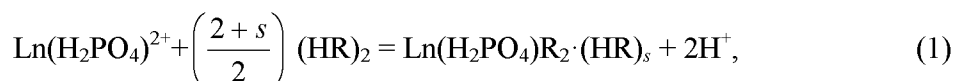
Экстракция осуществлялась при температуре 298 К путем перемешивания объемов органической и водной фаз в соотношении 1 : 2. Контакт фаз и их разделение осуществляли в делительных воронках. Анализ на содержание суммы РЗМ в водной фазе (исходной и равновесной) выполняли спектрофотометрическим методом с индикатором арсеназо III в ацетатном буферном растворе с рН = 3 при длине волны 670 нм [7] и рентгенофлуоресцентным методом с использованием аналитического оборудования энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра *PANalytical Epsilon 3*.

Содержание РЗМ в органической фазе рассчитывали на основании материального баланса.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. Исследование механизма экстракции Се и У из фосфорнокислых растворов. Известно, что в слабокислой среде Д2ЭГФК экстрагирует РЗМ по катионообменному механизму [3, 4, 11, 12], однако вследствие того, что фосфорильная группа кислоты Р=О полярна и кислород является донором электронов, при высоких концентрациях фосфорной кислоты степень диссоциации Д2ЭГФК понижается, катионообменный механизм ухудшается и становится возможным дополнительное присоединение (сольватация) молекул кислоты к катиону, при этом экстракция может частично протекать по донорно-акцепторному механизму.

Сольватное число при экстракции ионов церия из фосфорнокислых растворов было определено по методу разбавления органической фазы инертным разбавителем керосином. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл.1, 2 и на рис.1, где $C(\text{Д2ЭГФК})$ – концентрация Д2ЭГФК, моль/л; $m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$ – массовое отношение водной и органической фаз; C_o и C_{aq} – исходная и равновесная концентрации ионов церия или иттрия в водной фазе, ммоль/кг; x – молярная доля Д2ЭГФК в керосине; D – коэффициент распределения церия или иттрия между водной и органической фазами. На основании того, что в термодинамических расчетах используется молярная концентрационная шкала, концентрации церия и высаливающих агентов рассчитаны в ммоль вещества на килограмм растворителя.

Учитывая, что в растворе фосфорной кислоты в диапазоне концентраций от 2,0 до 5,8 ммоль/кг ионы РЗМ присутствуют в виде дигидрофосфатных комплексов состава $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ [6], в отсутствие полимеризации экстракция катионов РЗМ может быть описана следующим уравнением:



где s – количество сольватирующих молекул кислоты; $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ – комплексные ионы церия(3+) или иттрия(3+).

Таблица 1

Зависимость коэффициента распределения церия между водной и органической фазами от молярной доли Д2ЭГФК в органическом растворителе

$C(\text{Д2ЭГФК}), \text{ моль/л}$	$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	$C_o, \text{ ммоль/кг}$	$C_{aq}, \text{ ммоль/кг}$	x	D
2,890	1,9	1,954	0,148	1,000	22,76
2,022	1,9	1,954	0,173	0,625	20,21
1,878	2,0	1,954	0,176	0,570	19,97
1,444	2,0	1,954	0,194	0,417	18,50
0,867	2,0	1,954	0,239	0,235	15,24
0,289	2,2	1,954	0,621	0,074	4,74
0,144	2,2	2,445	0,983	0,036	3,31
0,054	2,2	2,696	2,300	0,014	0,39
0,109	2,2	2,696	1,771	0,027	1,17
0,082	2,2	2,696	1,987	0,020	0,80

Зависимость коэффициента распределения иттрия между водной и органической фазами от молярной доли Д2ЭГФК в органическом растворителе

$C(\text{Д2ЭГФК}), \text{ моль/л}$	$m_{(\text{в.ф.})}/m_{(\text{о.ф.})}$	$C_{\text{о}}, \text{ ммоль/кг}$	$C_{\text{аг}}, \text{ ммоль/кг}$	x	D
2,92	1,8	1,641	0,057	1,000	50,50
2,53	1,9	1,641	0,060	0,824	48,48
1,95	1,9	1,641	0,079	0,591	37,82
1,36	2,0	1,641	0,102	0,387	30,08
0,78	2,1	1,641	0,120	0,208	26,32
0,39	2,1	1,641	0,170	0,100	18,44
0,10	2,2	3,181	1,907	0,024	1,45
0,04	2,2	3,181	2,674	0,010	0,41
0,03	2,2	3,843	3,337	0,007	0,33
0,01	2,2	3,846	3,763	0,003	0,05
0,14	2,2	3,846	2,052	0,034	1,90

Согласно закону действующих масс выразим значение термодинамической константы экстракционного равновесия для реакции (1):

$$K = \frac{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{R}_2(\text{HR})_s] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} [(\text{HR})_2]^{(1+s/2)}}, \quad (2)$$

где отношение концентраций ионов церия или иттрия в органической фазе к водной – коэффициент распределения,

$$D = \frac{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{R}_2(\text{HR})_s]}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}]}.$$

Логарифмическая форма уравнения (2) имеет следующий вид:

$$\ln K = \ln D + 2 \ln a_{\text{H}^+} - \ln \gamma_2 - \left(1 + \frac{s}{2}\right) \ln [(\text{HR})_2], \quad (3)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода; γ_2 – коэффициент активности соответствующего иона $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$.

Коэффициенты активности ионов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ рассчитаны по уравнению, предложенному И.А.Лебедевым [1]. В этой работе экспериментально показано, что в фосфорнокислых растворах зависимости коэффициентов активности ионов от ионной силы I в интервале $I = 0 \div 2,5$ моль/кг хорошо описываются уравнением

$$-\lg \gamma_{z^+} = 0,5065(z^+)^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,49\sqrt{I}} - 0,2392I \right).$$

Поскольку физико-химический метод исследования состава (метод сдвига равновесия) можно использовать только при низких концентрациях экстрагента в органической фазе, принимая значения коэффициентов активности катиона металла в органической фазе и Д2ЭГФК за единицу ($\gamma_{\text{Me}}^{z^+} = \gamma_{\text{Д2ЭГФК}} = 1$), для определения сольватного числа и термодинамических параметров процесса экстракции исследовали только ту часть зависимости логарифма коэффициентов распределения церия и иттрия от логарифма молярной доли Д2ЭГФК, которая является линейной на рис. 1 (при значении молярной доли Д2ЭГФК менее 0,2).

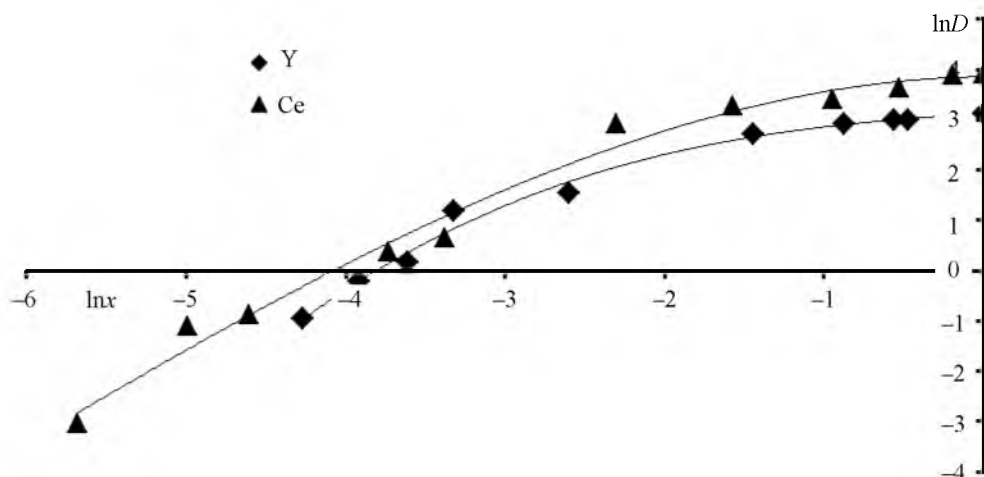


Рис.1. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия и иттрия от логарифма молярной доли Д2ЭГФК

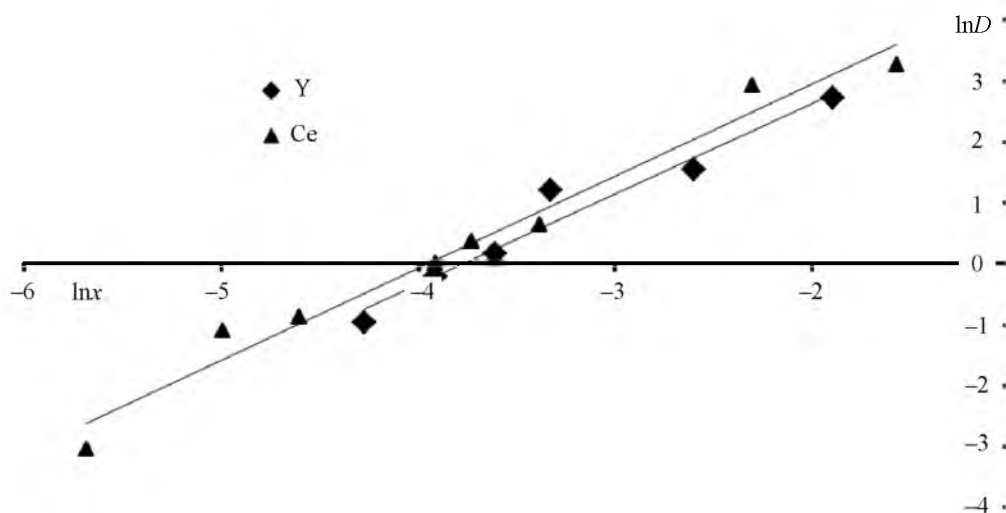
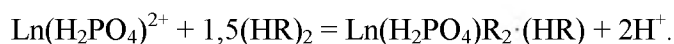


Рис.2. Линейные зависимости логарифма коэффициента распределения церия и иттрия от логарифма молярной доли Д2ЭГФК менее 0,2

При постоянной ионной силе, равной 0,15 моль/кг, создаваемой только ионами $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ и H^+ (при учете диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени), по линейным зависимостям логарифма коэффициента распределения от логарифма молярной доли Д2ЭГФК, приведенным на рис.2, рассчитали значение углового коэффициента, определяющего сольватное число в экстрагируемом комплексе. Концентрацию Д2ЭГФК выразили в молярных долях, учитывая, что за стандартное состояние экстрагента принимается чистая жидкость с молярной долей $x = 1$.

По значению углового коэффициента линейных зависимостей логарифма коэффициента распределения церия и иттрия от логарифма молярной доли Д2ЭГФК определили значение сольватных чисел. Значение полного сольватного числа для церия и иттрия в пределах удовлетворительной погрешности равно трем, т.е. две молекулы Д2ЭГФК в диссоциированном виде входят в первую координационную сферу катиона и одна – во вторую координационную сферу.

Таким образом, уравнение экстракционного равновесия имеет следующий вид:



Термодинамические константы экстракции Се и У из фосфорнокислых растворов.

По значению линейного члена полученных аппроксимационных уравнений для иона церия ($\ln D = 1,490 \ln x + 5,616$) и иттрия ($\ln D = 1,508 \ln x + 5,963$) рассчитали значения термодинамической константы экстракционного равновесия и стандартной энергии Гиббса.

Логарифм термодинамической константы экстракции иона церия $\ln K = 2,49$, иона иттрия $\ln K = 3,05$, соответственно, значения энергии Гиббса экстракционного равновесия для ионов церия $-6,17 \pm 0,13$ кДж/моль, для ионов иттрия $-7,56 \pm 0,25$ кДж/моль. Таким образом, полученные значения энергии Гиббса процесса экстракции характеризуют смещение экстракционного равновесия в сторону извлечения ионов РЗМ в органическую фазу.

Спектральный анализ органической фазы до и после экстракции. Изучение инфракрасных спектров дибутилфосфатов РЗМ показало [5], что при образовании этих соединений полоса 1220 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $\text{P}=\text{O}$ в дибутилфосфорной кислоте, исчезает и в области частот $1100\text{--}1280 \text{ см}^{-1}$ появляются два максимума, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям, причем положение асимметричных колебаний изменяется в зависимости от свойств металла, входящего в состав соли. Иначе, для щелочных металлов с дибутилфосфорной кислотой отмечены более высокие частоты поглощения по сравнению с 1220 см^{-1} группы $\text{P}=\text{O}$, для урана – 1124 см^{-1} , а полосы поглощения солей лантана, церия(3+) и иттрия находятся между крайними положениями $1170\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$.

В работе получены ИК-спектры Д2ЭГФК до и после экстракции. Характерная для фосфорильной группы полоса поглощения ($1280\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ [9]) при взаимодействии с церием смещается со значением волнового числа 1222 см^{-1} и расщепляется на две полосы, относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям с волновыми числами 1160 и 1115 см^{-1} , что указывает на участие кислорода фосфорильной группы в образовании координационной связи $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Ce}$.

Изучены Raman-спектры Д2ЭГФК до и после экстракции, приведенные на рис.3. На спектрах экстрактов также наблюдается расщепление полосы поглощения связи $\text{P}=\text{O}$ (1300 см^{-1}) и появляется полоса в области 1150 см^{-1} . Появление новой спектральной линии в области 1150 см^{-1} характеризует поляризацию связи $\text{P}=\text{O}$.

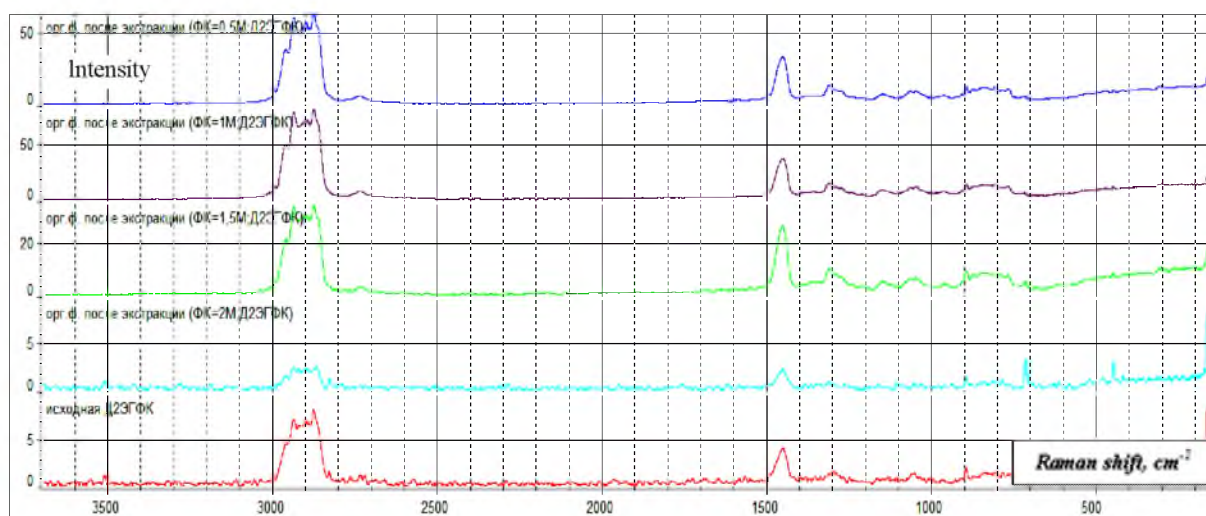


Рис.3. Raman-спектры органической фазы Д2ЭГФК до и после экстракции церия

Таким образом, изменение дипольного момента (ИК-спектры) и поляризуемости (*Ra-tan*-спектры) фосфорильной группы объясняются образованием донорно-акцепторной связи с катионом РЗМ.

Влияние компонентов раствора ЭФК на извлечение РЗМ. В работе изучено влияние концентрации фосфорной кислоты на степень извлечения РЗМ в органическую фазу при использовании Д2ЭГФК без разбавителя из модельных растворов фосфорной кислоты и растворов ЭФК.

Получены значения коэффициента распределения и степени извлечения *E* церия из модельных растворов фосфорной кислоты (табл.3, рис.4) и из производственных растворов ЭФК (табл.4, рис.4).

Таблица 3

Зависимость коэффициента распределения и степени извлечения *E* церия от концентрации ортофосфорной кислоты

$C(\text{H}_3\text{PO}_4)$, моль/кг	$m_{\text{(в.ф.)}}/m_{\text{(о.ф.)}}$	$C_{\text{о}},$ ммоль/кг	$C_{\text{аг}},$ ммоль/кг	D	E	рН исх Д2ЭГФК	рН орг Д2ЭГФК
0,51	2,0	0,398	0,001	566,58	0,996	1,4	1,8
1,05	2,0	0,925	0,007	260,45	0,993	1,4	1,7
1,62	1,9	1,473	0,045	61,02	0,970	1,4	1,8
2,22	1,9	1,954	0,148	22,75	0,924	1,4	1,8
2,85	1,8	2,531	0,365	10,75	0,856	1,4	1,8
2,85	1,8	2,531	0,494	7,46	0,805	1,4	1,7
3,52	1,8	3,120	0,929	4,15	0,702	1,4	1,8
4,98	1,7	4,431	2,544	1,23	0,426	1,4	1,7
5,78	1,6	5,136	3,521	0,74	0,314	1,4	1,7

Таблица 4

Зависимость коэффициента распределения и степени извлечения *E* суммы РЗМ от концентрации экстракционной фосфорной кислоты

$C(\text{H}_3\text{PO}_4)$, моль/кг	$m_{\text{(в.ф.)}}/m_{\text{(о.ф.)}}$	$C_{\text{о}},$ ммоль/кг	$C_{\text{аг}},$ ммоль/кг	D	E
0,51	2,0	0,993	0,014	138,44	0,99
1,04	2,0	2,025	0,047	84,12	0,98
1,59	1,9	3,132	0,314	17,46	0,90
2,16	1,9	4,264	0,926	6,88	0,78
2,76	1,9	5,429	2,148	2,85	0,60
3,38	1,8	6,659	3,676	1,48	0,45
4,71	1,8	9,288	7,336	0,47	0,21

Понижение коэффициентов распределения в области высоких концентраций фосфорной кислоты объясняется подавлением диссоциации Д2ЭГФК. В этих условиях Д2ЭГФК ведет себя подобно нейтральным фосфорорганическим экстрагентам, т.е. экстракция осуществляется за счет донорных свойств кислорода фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$.

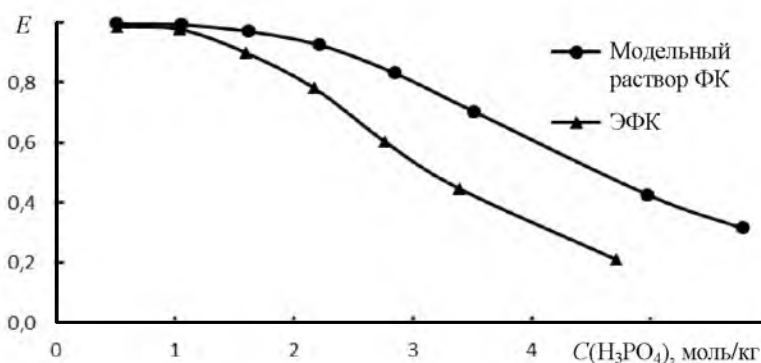


Рис.4. Зависимость степени извлечения церия и суммы РЗМ в процессе экстракции Д2ЭГФК без разбавителя от концентрации фосфорной кислоты из модельных и производственных растворов

При концентрации фосфорной кислоты вплоть до 2,22 моль/кг наблюдается практически полное извлечение церия из модельных растворов и резкое снижение извлечения при увеличении концентрации ортофосфорной кислоты. Снижение степени извлечения суммы РЗМ из производственных растворов ЭФК объясняется наличием примесных компонентов, конкурирующих в процессе экстракции РЗМ.

В силу протекания процесса экстракции частично по донорно-акцепторному механизму в работе исследовали зависимость коэффициента распределения и степени извлечения ионов церия от концентрации *нитрата магния*, обладающего высоким высаливающим эффектом. Результаты эксперимента экстракции ионов церия в присутствии $Mg(NO_3)_2$ представлены в табл.5.

Таблица 5

Результаты эксперимента экстракции ионов церия в присутствии $Mg(NO_3)_2$

$C(Mg(NO_3)_2)$, моль/кг	$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	$C_{о.}$ ммоль/кг	$C_{а.}$ ммоль/кг	D	E
—	2,4	6,781	4,283	1,41	0,37
—	1,6	6,781	4,168	1,01	0,39
1	2,1	6,067	4,548	0,69	0,25
1,5	2,3	5,702	4,287	0,77	0,25
2	2,7	5,338	3,856	1,02	0,28
2,5	3,0	4,964	3,382	1,41	0,32
3	3,4	4,596	2,960	1,90	0,36
2	2,7	5,239	3,666	1,14	0,30

Внесение различных количеств высаливателя существенно не влияет на процесс экстракции Д2ЭГФК. На рис.5 наблюдается возрастание степени извлечения церия при увеличении концентрации нитрата магния выше 1 моль/кг.

Незначительное снижение степени извлечения церия объясняется конкурентным участием ионов магния в процессе экстракции при концентрации нитрата магния до 1 моль/кг. Экстрагируемость катионов Mg^{2+} и $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ с одинаковым зарядом существенно зависит от значения энергии гидратации ионов. Хелатные соединения РЗМ с восьмичленным кольцом, образованным водородной связью и связями металла с группами ОН и Р=О, значительно менее гидрофильны по сравнению с ионами магния, что способствует преимущественному экстрагированию ионов РЗМ в органическую фазу.

Повышение концентрации нитрата магния приводит к высаливающему эффекту и, как следствие, к повышению степени извлечения церия из растворов фосфорной кислоты.

Неупаренная ЭФК дигидратного производства (30 % P_2O_5) содержит не более 0,02 % MgO, что существенно ниже концентрации суммы РЗМ (0,1 %) в производственных растворах.

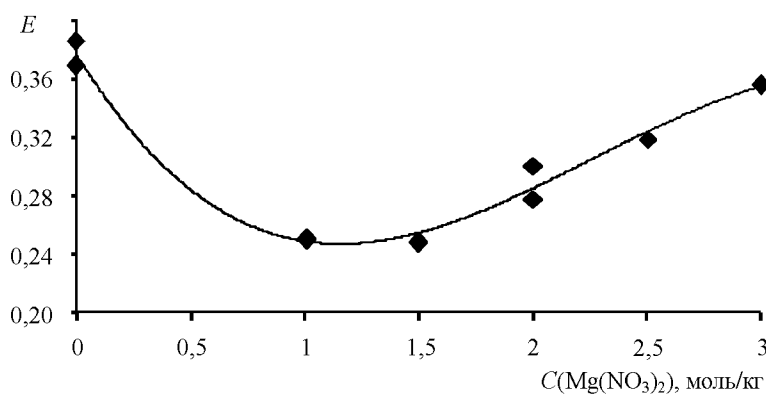


Рис.5. Влияние ионов Mg^{2+} на эффективность экстракции церия

Таким образом, незначительное присутствие ионов магния в технологических растворах ЭФК не будет существенно влиять на снижение степени извлечения ионов РЗМ в органическую фазу Д2ЭГФК. Степень извлечения РЗМ зависит от присутствия других компонентов, конкурирующих в процессе экстракции или препятствующих ей, содержание кото-

рых значительно превышает РЗМ, таких как ионы железа(3+) и сульфат-ионы (1,3-1,8 % SO₃, 0,3-0,4 % Fe₂O₃).

Полученные экспериментальные результаты экстракции ионов церия Д2ЭГФК без разбавления керосином из модельных растворов фосфорной кислоты в присутствии сульфат-ионов представлены в табл.6 и на рис.6.

Таблица 6

Результаты эксперимента в присутствии различного содержания сульфат-ионов

$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	C_o , ммоль/кг	C_{aq} , ммоль/кг	D	$C(H_3PO_4)$, моль/кг	$C(H_2SO_4)$, моль/кг	E
2,4	5,250	2,386	2,82	4,22	0	0,55
1,7	5,278	3,052	1,22	4,25	0,05	0,42
1,7	5,307	3,385	0,95	4,27	0,11	0,36
1,7	5,335	3,532	0,85	4,29	0,17	0,34
1,7	5,364	3,703	0,75	4,32	0,22	0,31
1,7	5,379	3,926	0,62	4,33	0,25	0,27

Как видно из рис.6, при увеличении концентрации сульфат-ионов степень извлечения церия в органическую фазу существенно снижается (с 55 до 27 %).

Проведенный термодинамический расчет по программе «Гиббс» методом минимизации свободной энергии Гиббса [6] в многокомпонентных системах ЭФК показал наличие сульфатных комплексов церия состава $Ce(SO_4)^+$. Очевидно, не только уменьшение заряда экстрагируемого иона церия, но и возможная дестабилизация хелатного комплекса $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ с Д2ЭГФК за счет отсутствия координационного взаимодействия между гидроксильной группой ОН дигидрофосфатного иона $H_2PO_4^-$ и фосфорильной группой $P=O$ Д2ЭГФК приводит к снижению степени извлечения ионов РЗМ в органическую фазу экстрагента. Кроме того, не исключено повышение растворимости ди-2-этилгексилфосфатов РЗМ в присутствии серной кислоты. Так, авторы работы [5] отмечают повышение растворимости дибутилфосфата лантана в водных растворах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при добавлении от 0,005 до 0,05 моль/л серной кислоты.

Поскольку экстрагируемость ионов металлов, как правило, повышается при переходе от Me^{2+} к Me^{3+} , в работе изучено влияние на процесс экстракции РЗМ ионов железа(3+), содержание которых существенно превышает концентрацию ионов РЗМ. Как видно из результатов эксперимента, представленных в табл.7, 8 и на рис.7, увеличение концентрации ионов железа(3+) понижает значения коэффициентов распределения и степень извлечения церия и иттрия в органическую фазу.

Несмотря на высокую степень гидратации ионов железа(3+), они способны образовывать устойчивые хелатные комплексы с Д2ЭГФК, стабилизация которых возможна за счет энергетического эффекта сольватации катиона молекулами кислоты по реакции

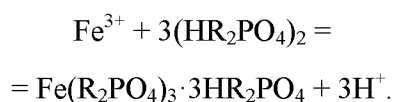
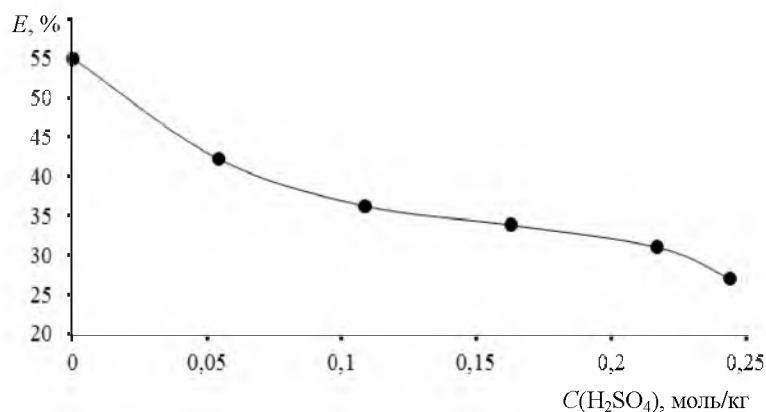


Рис.6. Влияние сульфат-иона на степень извлечения ионов церия

Обращает на себя внимание более существенная зависимость степени извлечения церия в органическую фазу от содержания ионов Fe^{3+} , а иттрия – от сульфат-ионов. Известно, что растворимость диалкилфосфатов церия $\text{Ce}[(\text{RO})_2\text{PO}_2]_3$ в воде ($1,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на порядок выше, чем диалкилфосфатов иттрия ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [5], что характеризует меньшую устойчивость комплексов церия с Д2ЭГЭФК и, как следствие, большее влияние конкурирующего эффекта ионов железа(3+) на степень извлечения в органическую фазу.

Константа устойчивости сульфатного комплекса иттрия $\lg K_{(Y)} = 3,47$ выше константы устойчивости сульфатного комплекса церия $\lg K_{(Ce)} = 2,92$, соответственно, наличие сульфат-ионов в растворах ЭФК будет существенно влиять на снижение экстрагируемости ионов иттрия по сравнению с ионами церия.

Таблица 7

Характеристики процесса экстракции церия в присутствии нитрата железа(3+)

$C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$, моль/кг	$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	$C_o(\text{Ce})$, ммоль/кг	$C_{aq}(\text{Ce})$, ммоль/кг	D	$C(\text{H}_3\text{PO}_4)$, моль/кг	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/кг	E
0,015	1,7	5,383	4,341	0,40	4,32	0,24	0,19
0,077	1,7	5,433	4,871	0,19	4,36	0,24	0,10
0,237	1,6	5,564	5,261	0,09	4,46	0,24	0,05
0,320	1,6	5,631	5,308	0,10	4,51	0,25	0,06

Таблица 8

Характеристики процесса экстракции иттрия в присутствии нитрата железа(3+)

$C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$, моль/кг	$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	$C_o(Y)$, ммоль/кг	$C_{aq}(Y)$, ммоль/кг	D	H_3PO_4 , моль/кг	H_2SO_4 , моль/кг	E
0,015	1,7	2,413	0,795	3,39	4,32	0,24	0,67
0,077	1,6	2,436	0,999	2,25	4,36	0,24	0,59
0,320	1,6	2,524	1,750	0,70	4,51	0,25	0,31
0,000	1,7	2,420	0,706	4,04	4,32	0,24	0,71

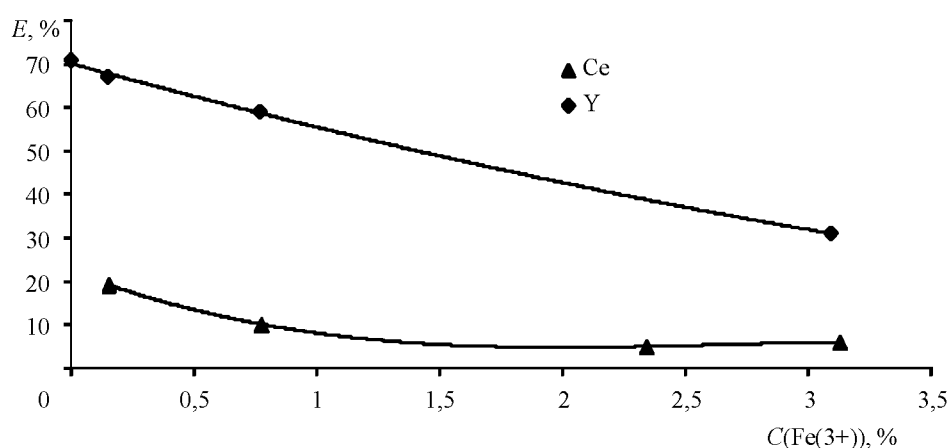


Рис. 7. Влияние ионов железа(3+) на степень извлечения церия и иттрия

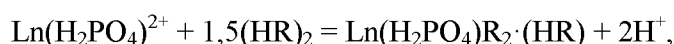
Резэкстракция церия из органической фазы. В качестве резэкстрагента использованы растворы соляной или серной кислот. Результаты по резэкстракции приведены в табл. 9.

Экспериментальные результаты по резэкстракции

C(Се)орг.ф., ммоль/кг	Резэкстрагент	$m_{(в.ф.)}/m_{(о.ф.)}$	Степень резэкстракции	C(Се)в.ф., ммоль/кг	Степень резэкстракции, %
0,944	HCl 6,5M	0,3	1	0,527	56
			2	0,172	18
1,801	HCl 6,5M	0,3	1	0,845	47
2,727	HCl 6,5M	1,9	1	2,476	91
3,359	H ₂ SO ₄ 1M	1,9	1	2,834	84
3,918	H ₂ SO ₄ 2M	1,8	1	4,199	94
			2	0,211	5
3,127	H ₂ SO ₄ 2M	1,7	1	2,090	67
0,798	H ₂ SO ₄ 2M	2,0	1	0,642	80

Согласно полученным результатам в качестве резэкстрагентов можно применять соляную и серную кислоты, причем использование серной кислоты предпочтительнее. При более низкой концентрации (2 моль/л) серной кислоты по сравнению с хлороводородной (6,5 моль/л) степень резэкстракции по первой ступени составляет не менее 80 %.

Выводы. 1. Полученное уравнение экстракционного равновесия имеет вид



где HR – ди-2-этилгексилфосфорная кислота; $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ – комплексные ионы церия(3+) или иттрия(3+).

2. Логарифм термодинамической константы экстракции иона церия $\ln K = 2,49$, иона иттрия $\ln K = 3,05$, значения энергии Гиббса экстракционного равновесия для ионов церия $-6,17 \pm 0,13$ кДж/моль, для ионов иттрия $-7,56 \pm 0,25$ кДж/моль.

3. Повышение концентрации нитрата магния приводит к высаливающему эффекту и, как следствие, к повышению степени извлечения церия из растворов фосфорной кислоты. Наличие сульфат-ионов в растворах ЭФК существенно влияет на снижение экстрагируемости ионов иттрия по сравнению с ионами церия. Увеличение концентрации ионов железа(3+) понижает степень извлечения церия и иттрия в органическую фазу.

4. Для резэкстракции предпочтительнее использовать растворы серной кислоты концентрации 2 моль/л, степень резэкстракции по первой ступени составляет не менее 80 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев И.А. Термодинамические константы устойчивости фосфатных комплексов // Журнал неорганической химии. 1978. Т.23. № 12. С.3215-3227.
2. Михайличенко А.И. Некоторые вопросы экстракции нитратов редкоземельных элементов НФОС / А.И.Михайличенко, Р.М.Пименова // Журнал неорганической химии. 1973. Т.18. № 7. С.1907-1911.
3. Михайличенко А.И. Экстракция редкоземельных элементов ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной кислотой из азотнокислых растворов / А.И.Михайличенко, Р.М.Пименова // Радиохимия. 1969. Т.1. Вып.1. С.8-13.
4. Михайличенко А.И. Экстракция тяжелых редкоземельных элементов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты / А.И.Михайличенко, Р.М.Пименова // Журнал неорганической химии. 1969. Т.14. Вып.6. С.1611-1617.
5. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
6. Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте / Д.Э.Чиркст, И.А.Дибров, О.В.Черемисина, И.В.Мелихов // Журнал физической химии. 1991. Т.65. № 8. С.2180-2183.
7. Саввин С.Б. Арсенazo III. М.: Атомиздат, 1966. 175 с.
8. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б.Яцимирский, Н.А.Костромина, З.А.Шека и др. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
9. Bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate, Material Measurement Laboratory. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C298077&Units=CAL&Mask=80#IR-Spec>.

10. Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents / S.Radhika, B.Nagaphani Kumar, M.Lakshmi Kantam, B.Ramachandra Reddy // Separation and Purification Technology. 2010. Vol.75. N 3. P.295-302.
11. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid / L.Wang, Z.Long, X.Huang, Y.Yu, D.Cui, G.Zhang // Hydrometallurgy. 2010. Vol.101. N 1-2. P.41-47.
12. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99 / S.Radhika, B.Nagaphani Kumar, M.Lakshmi Kantam, B.Ramachandra Reddy // Hydrometallurgy. 2011. Vol.110. N 14. P.50-55.

REFERENCES

1. Lebedev I.A. Termodinamicheskie konstanty ustojchivosti fosfatnyh kompleksov (*Thermodynamic constants of stability of phosphates complexes*). Zhurnal neorganicheskoy himii. 1978. Vol.23. N 12, p.3215-3227.
2. Mihajlichenko A.I., Pimenova P.M. Nekotorye voprosy jekstrakcii nitratoj redkozemel'nyh jelementov NFOS (*Some questions on the extraction of nitrates of the NFOS rare-earth elements*). Zhurnal neorganicheskoy himii. 1973. Vol.18. N 7, p.1907-1911.
3. Mihajlichenko A.I., Pimenova P.M. Jekstrakcija redkozemel'nyh jelementov di-(2-jetilgeksil)-ortofofornoj kislotoj iz azotnokislyh rastvorov (*Extraction of rare-earth elements by di-(2-ethylhexyl)-orthophosphoric acid from nitrate solutions*). Radiokhimiya. 1969. Vol.1. N 1, p.8-13.
4. Mihajlichenko A.I., Pimenova P.M. Jekstrakcija tjazhelyh redkozemel'nyh jelementov di-(2-jetilgeksil)fosfornoj kislotoj (*Extraction of heavy rare-earth elements of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid*). Zhurnal neorganicheskoy himii. 1969. Vol.14. N 6, p.1611-1617.
5. Mihajlichenko A.I., Mihlin E.B., Patrikeev Ju.B. Redkozemel'nye metally (*Rare-earth metals*). Moscow: Metallurgija, 1987, p.232.
6. Chirkst D.Je., Dibrov I.A., Cheremisina O.V., Melihov I.V. Rastvorimost' fosfata cerija (III) v fosfornoj kislote (*Solubility of phosphate of cerium(III) in phosphoric acid*). Zhurnal fizicheskoi khimii. 1991. Vol.65. N 8, p.2180-2183.
7. Savvin S.B. Arsenazo III (*Arsenazo III*). Moscow: Atomizdat, 1966, p.175.
8. Jacimirskij K.B., Kostromina N.A., Sheka A.A. and others. Himija kompleksnyh soedinenij redkozemel'nyh jelementov (*Chemistry of complex compounds of rare-earth elements*). Kiev: Naukova dumka, 1966, p.494.
9. Bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate, Material Measurement Laboratory. Access mode: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C298077&Units=CAL&Mask=80#IR-Spec>.
10. Radhika S., Nagaphani Kumar B., Lakshmi Kantam M., Ramachandra Reddy B. Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. Separation and Purification Technology. 2010. Vol.75. N 3, p.295-302.
11. Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. Hydrometallurgy. 2010. Vol.101. N 1-2, p.41-47.
12. Radhika S., Nagaphani Kumar B., Lakshmi Kantam M., Ramachandra Reddy B. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99. Hydrometallurgy. 2011. Vol.110. N 14, p.50-55.

EXTRACTION OF RARE EARTH METALS OF DI-2-ETHYLHEXYL PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHORIC SOLUTIONS

O.V.CHEREMISINA, Dr. of Engineering Sciences, Associate Professor, ovcheremisina@yandex.ru
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The paper is devoted to solvent extraction of rare earth metals exemplified by Ce, Y from standard test and industrial solutions of wet-process phosphoric acid with di-2-ethylhexyl phosphoric acid used as extractant. The mechanism of rare earth metals extraction with di-2-ethylhexyl phosphoric acid was determined and studied on the basis of calculated thermodynamic characteristics. The paper considers the influence of impurity ions (Fe^{3+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) on extraction of rare earth metals using industrial solutions. It has also been determined that for a stripping process the use of sulfuric acid solutions in concentration of 2 mol/l is the most preferable.

Key words: rare earths metals, extraction, wet-process phosphoric acid, di-2-ethylhexyl phosphoric acid, solvent extraction.