

Кинетика жидкостной и твердофазной экстракции редкоземельных металлов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой

О.В. ЧЕРЕМИСИНА, В.В. СЕРГЕЕВ, М.А. ПОНОМАРЕВА, А. ИЛЬИНА, А.Т. ФЕДОРОВ ✉

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ s165088@stud.spmi.ru; ☎ +79-046-322-412

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Cheremisina, O.; Sergeev, V.; Ponomareva, M.; Ilna, A.; Fedorov, A. Kinetics Study of Solvent and Solid-Phase Extraction of Rare Earth Metals with Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid. *Metals* 2020, 10, 687. <https://doi.org/10.3390/met10050687>

Аннотация: Рассмотрены кинетические особенности жидкостной и твердофазной экстракции иттрия и железа (III) из модельных и промышленных растворов фосфорной кислоты. В качестве жидкого экстрагента использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), а в качестве твердофазного экстрагента – Д2ЭГФК-содержащую смолу Levextrel – продукт совместной полимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии Д2ЭГФК. С помощью формального кинетического уравнения первого порядка выявлена существенная зависимость константы скорости экстракции иттрия от скорости перемешивания. Полученные данные характеризуют процесс, лимитируемый диффузией, с энергией активации $16,2 \pm 1,3$ кДж/моль. Повышение температуры при экстракции железа (III) приводит к переходу лимитирующей стадии от кинетической к диффузионной, что сопровождается снижением энергии активации с $40,0 \pm 1,4$ до $11,4 \pm 1,2$ кДж/моль. Эффективное разделение элементов на стадии экстракции возможно при температурах 283–300 К в неравновесных условиях переноса ионов железа из водной фазы в органическую. Это условие обеспечивает за 1,5–2 мин высокий коэффициент разделения иттрия и железа, составивший 23,2. Кинетика экстракции смолой Levextrel описывается уравнением второго закона Фика, устанавливающим закономерности диффузии в твердом зерне органической фазы с энергией активации $18,5 \pm 2,0$ кДж/моль.

Ключевые слова: кинетика сорбции; твердый экстрагент; экстракционная смола; ди-2-этилгексилфосфорная кислота; фосфорная кислота; железо; итрий.

Kinetics Study of Solvent and Solid-Phase Extraction of Rare Earth Metals with Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid

Olga CHEREMISINA, Vasily SERGEEV, Maria PONOMAREVA, Alexandra ILINA, Alexander FEDOROV ✉

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

✉ s165088@stud.spmi.ru; ☎ +79-046-322-412

Abstract: The kinetic features of solvent and solid-phase extraction of yttrium and iron (III) from simulated and industrial phosphoric acid solutions are revealed. Di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) was used as a liquid extractant, and D2EHPA-containing Levextrel resin—a co-polymerization product of styrene and divinylbenzene in the presence of D2EHPA—was used as a solid-phase extraction agent. Significant dependence of yttrium extraction rate constant on the stirring rate was revealed using the formal first-order kinetic equation. The data obtained characterizes a diffusion-limited process with an activation energy of 16.2 ± 1.3 kJ/mol. Temperature increase during the iron (III) extraction process leads to a changeover of a rate-limiting stage from kinetic to diffusion, accompanied by drop of activation energy from 40.0 ± 1.4 to 11.4 ± 1.2 kJ/mol. Effective separation of elements at the extraction stage is possible at temperatures of 283–300 K under non-equilibrium conditions of the ferric ions transport from aqueous to organic phase. This condition ensures a high yttrium–iron separation coefficient of 23.2 in 1.5–2 min. Extraction kinetics by Levextrel resin are described by Fick's second law equation, which establishes the laws of diffusion in the solid grain of the organic phase with an activation energy of 18.5 ± 2.0 kJ/mol.

Keywords: extraction; solid extractant; solvent-impregnated resin; di-2-ethylhexylphosphoric acid; phosphoric acid; ferric iron; yttrium; sorption kinetics.

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

1. Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются в различных высокотехнологичных отраслях промышленности благодаря своим уникальным оптическим, электрическим и магнитным свойствам. Минеральные руды до сих пор являются основным источником редкоземельных металлов. Эти руды характеризуются низким содержанием иттрия (Y) и лантаноидов. РЗМ часто представлены в виде сопутствующей примеси в других минералах. По этой причине основным методом их извлечения из сложных водно-солевых растворов с низкими значениями pH, обусловленными спецификой технологий переработки редкометалльных руд, остается экстракция [1, 2].

Известным фактором, осложняющим проведение жидкостной экстракции, является использование легковоспламеняющихся, летучих и токсичных органических растворителей. К нежелательным побочным эффектам процесса также можно отнести образование межфазной эмульсии. Твердофазная экстракция при извлечении целевого компонента имеет ряд преимуществ, например, совместимость с непрерывным потоком кислых солевых растворов, способным обеспечить масштабируемость процесса [3]. К недостаткам же относятся сопутствующие операции регенерации материалов, используемых в качестве твердых носителей, и как следствие, необходимость в дополнительных площадях и оборудовании для обеспечения повторного использования [4].

В качестве материалов для твердофазной экстракции используют пористые инертные носители на основе полистирольной матрицы, содержащие экстрагент. По способу получения они бывают двух видов. Первый, импрегнированный, получают путём адсорбции жидкого экстрагента на поверхности полимерной основы. Второй, экстракционную смолу, – прямой полимеризацией мономера в присутствии экстрагента [5]. В отличие от импрегнатов, экстракционные смолы, или смолы Levextrel, характеризуются меньшим вымыванием органической фазы и более равномерным распределением в объеме гранул [6,7]. Изменение механизма экстракции при твердофазной экстракции по сравнению с жидкостной может быть связано с механизмом ионообменной сорбции.

Чжан и др. [1] изучили кинетику твердофазной экстракции ионов циркония (IV) и неодима (III) с использованием смолы Levextrel, содержащей оксид триалкилфосфина. Кинетика описана уравнением формальной кинетики второго порядка, определена константа скорости процесса. Второй порядок процесса экстракции ионов Cd (2+) кислотным фосфорорганическим экстрагентом, иммобилизованным в полимерной матрице стирол и этиленгликольдиметакрилата, установлен в работе Валенсуэла и др. [8]. Полученное значение энергии активации $47,2 \pm 2,2$ кДж/моль указывает на диффузионную лимитирующую стадию.

Многие исследования показывают [9], что сорбционное равновесие и стехиометрия ионов металлов при экстракции растворителем и смолой Levextrel могут быть идентичны, однако может отличаться кинетика процесса. В концентрированных растворах H_3PO_4 использование кислых экстрагентов (Д2ЭГФК) повышает селективность извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ). Кроме того, в присутствии нейтрального экстрагента (Cyapex 923) значительно снижается совместная экстракция примесей железа [10].

Широкий спектр хелатных ионообменных смол для извлечения редкоземельных металлов из фосфорнокислых растворов был изучен Хересом и др. [11]. Авторы выделили две наиболее перспективные смолы: Amberlite IRC 747 и Lewatit TP 260, содержащие аминифосфоновые группы. Рассмотренные смолы обеспечивают высокую эффективность экстракции, однако имеют ряд существенных недостатков, таких как высокая степень извлечения примесей и низкие коэффициенты разделения. Наблюдаемая кинетика суммарного поглощения РЗЭ смолами IRC 747 и TP 260 лучше всего объясняется моделью диффузии частиц с движущейся границей.

Сорбция тория из кислой среды материалом Chromosorb W, пропитанным Aliquat 336, исследовал Маханги [12]. Результаты подтвердили кинетику псевдвторого порядка и изотерму Ленгмюра. Рассмотренный метод сорбции позволяет эффективно отделять торий от урана.

Многие исследования посвящены изучению смол, пропитанных бинарной системой экстрагентов. Влияние добавки трибутилфосфата на адсорбцию ванадия на смолах, пропитанных Д2ЭГФК, было изучено Чженгом и другими [13]. Результаты показали, что коэффициент пропитки

смола постепенно уменьшается с увеличением доли трибутилфосфата (ТБФ) в растворе экстрагента. Тем не менее, добавление ТБФ приводит к увеличению емкости сорбента более чем на 20 % при оптимальном соотношении Д2ЭГФК и ТБФ 7:3, а также к значительному сокращению времени адсорбционного равновесия ванадия. Кроме того, добавление ТБФ приводит к изменению псевдодвухго порядка при адсорбции ванадия на смоле, пропитанной только Д2ЭГФК, на псевдопервый. Шарраф и др. [14] исследовали пропитанные растворителем смолы, приготовленные из бинарных смесей моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфорной кислоты (РС88А) и неодаканоиновой кислоты (Versatic 10). Твёрдый экстрагент использовался для выделения и концентрирования скандия (3+) из моделированных нитратных растворов, при этом максимальная ёмкость скандия составила 48 мг/г. Исходя из полученных результатов, извлечение скандия проходит в соответствии с кинетикой второго порядка.

Химически модифицированные смолы, содержащие селективные к РЗМ лиганды, могут быть использованы в непрерывных процессах с адсорбционными колоннами с неподвижным или псевдооживленным слоем. Однако для разработки и проектирования технологии извлечения и разделения РЗЭ необходимо учитывать требования по производительности и селективности, а значит, и кинетические характеристики твердофазной экстракции. Кроме того, при использовании твердофазных экстрагентов адсорбция протекает медленнее, а адсорбционная емкость по целевым компонентам ниже.

Отсутствие физико-химических характеристик твердофазной экстракции РЗЭ Д2ЭГФК-содержащими экстракционными смолами из концентрированных растворов фосфорной кислоты и необходимость подтвердить технологические преимущества их использования определили актуальность настоящего исследования. В его основу легло изучение кинетических особенностей жидкостной и твердофазной экстракции иттрия и железа (III) с использованием смолы Levetrel, содержащей группы ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, селективной по отношению к РЗЭ.

2. Материалы и методы

Объектом исследования стали промышленные растворы фосфорной кислоты и растворы, моделирующие их состав. Состав промышленных фосфорнокислых растворов, полученных на предприятии ПАО «ФосАгро» (Балаковский филиал ОАО «Апатит», Саратовская область, Балаковский район, Россия) при сернокислотном выщелачивании фосфатных руд, приведен в таблицах 1 и 2. В качестве аналога промышленной фосфорной кислоты использовали модельные растворы, содержащие 4,5 моль/л H_3PO_4 , и 0,19 моль/л H_2SO_4 , которые готовились разбавлением концентрированной химически чистой фосфорной кислоты, полученной в ООО «Компонент-Реактив», Москва, Россия.

Таблица 1

Состав раствора промышленной фосфорной кислоты (мас. %)

Ln ¹	P ₂ O ₅	SO ₃	F	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
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

¹ Ln – общее содержание редкоземельных элементов.

Таблица 2

Содержание оксидов редкоземельных элементов (РЗО) в растворах фосфорной кислоты²

REO	Content, %	REO	Content, %	REO	Content, %
La ₂ O ₃	15,1	Sm ₂ O ₃	3,18	Dy ₂ O ₃	1,92
Ce ₂ O ₃	37,6	Eu ₂ O ₃	0,96	Yb ₂ O ₃	0,51
Pr ₂ O ₃	4,68	Gd ₂ O ₃	3,52	Y ₂ O ₃	12,85
Nd ₂ O ₃	18,37	Tb ₂ O ₃	0,43	Er ₂ O ₃	0,88

² Содержание элементов определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (Shimadzu Europa GmbH, Дуйсбург, Германия).

В качестве жидкого экстрагента использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту производства «AcrosOrganics» (получена в ЗАО «Акрус», Москва, Россия) с концентрацией Д2ЭГФК не менее 95 %, в качестве инертного разбавителя – керосин марки «чистый» с массовой долей насыщенных углеводородов не менее 95 % и массовой долей серы менее 0,1 % (поставлен ООО «Компонент-Реактив», Москва, Россия). Оба реагента рекомендованы для использования в хроматографическом разделении веществ.

В качестве твердого экстрагента использовали продукт суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола, в пористую матрицу которого непосредственно в процессе синтеза вводили Д2ЭГФК (производитель – государственное предприятие «Смолы», Украина). Экстрагент представляет собой белые сферические непрозрачные гранулы со следующими характеристиками: массовая доля рабочей фракции не менее 97 %; размер гранул рабочей фракции 0,63-2,5 мм; механическая прочность не менее 96 %; массовая доля фосфора не менее 5,3 %. В процессе эксплуатации твердого экстрагента механических повреждений, таких как истирание и измельчение, не наблюдалось.

Контакт фаз при исследовании экстракционных равновесий при жидкостной экстракции обеспечивали с помощью реактора HEL Group Automate Parallel Chemistry (HEL Ltd., Борехамвуд, Великобритания). Параметры процесса – температура, время контакта фаз, скорость перемешивания и уровень кислотности системы – задавались и поддерживались постоянными в ходе экспериментов с помощью автоматизированной SCADA-системы управления реактором CitectSCADA (разработчик – Шнейдер Электрик СЕ, Рюэль-Мальмезон, Франция, поставщик – ГК «РТСофт», Москва, Россия). Эксперимент проводился в реакторе непрерывного типа. Контакт фаз в процессе твердофазной экстракции осуществляли с помощью термостатируемого перемешивающего устройства GFL Shaking Incubator 3032 производства LAUDA-GFL Gesellschaft für Labortechnik GmbH (Бургведель, Германия), оснащенного орбитальным шейкером с регулируемой скоростью (скорость перемешивания в диапазоне 20-250 об/мин, амплитуда – 25 мм).

В процессе экстракции растворителем использовали объемное соотношение фаз $V_{aq}/V_{org} = 2$, объем органической фазы составлял 250 мл, концентрация экстрагента Д2ЭГФК в керосине – 0,54 М. Водная и органическая фазы термостатировались с погрешностью измерения температуры в пределах 1°C. Отбор проб водной фазы для анализа в объеме 10 мл осуществлялся непрерывно в течение всего процесса экстракции.

В процессе твердофазной экстракции использовалось фазовое соотношение 2 г твердого сорбента к 20 мл водной фазы модельного или промышленного раствора. Водная фаза и сорбент смешивались в колбе Эрленмейера объемом 250 мл. После окончания процесса твердый материал отделяли от водной фазы с помощью специального сита для сорбционных процессов. Содержание иттрия и железа (III) в модельных растворах фосфорной кислоты составило 1,2-3,3 и 1,7-2,2 ммоль/л соответственно. Количественный анализ проб органической и водной фаз проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000 (Шимадзу Европа ГмбХ, Дуйсбург, Германия), рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре PANalytical Epsilon 3 (Малверн Паналитикал Лтд, Малверн, Великобритания) с порогом чувствительности 10^{-4} моль/л и погрешностью измерения менее 5 %. Для обеспечения достоверности полученных результатов образцы измеряли несколько раз.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кинетические особенности жидкостной экстракции иттрия

Изучена зависимость степени извлечения иттрия из модельных растворов фосфорной кислоты от времени контакта фаз при различных скоростях перемешивания и температурах. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и 2.

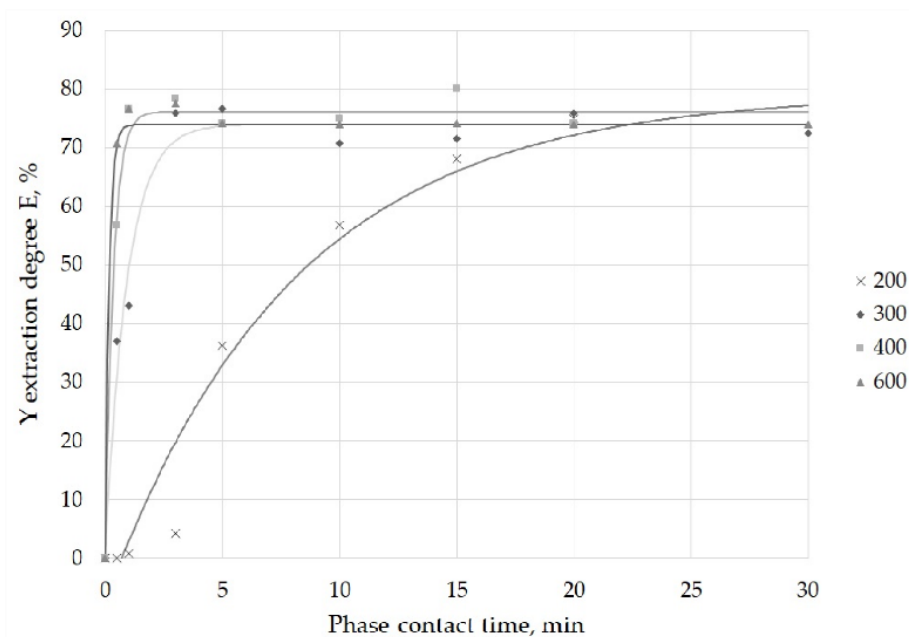


Рис. 1. Зависимость степени извлечения иттрия от времени контакта фаз при различной скорости перемешивания в оборотах в минуту (RPM) при температуре 300 К

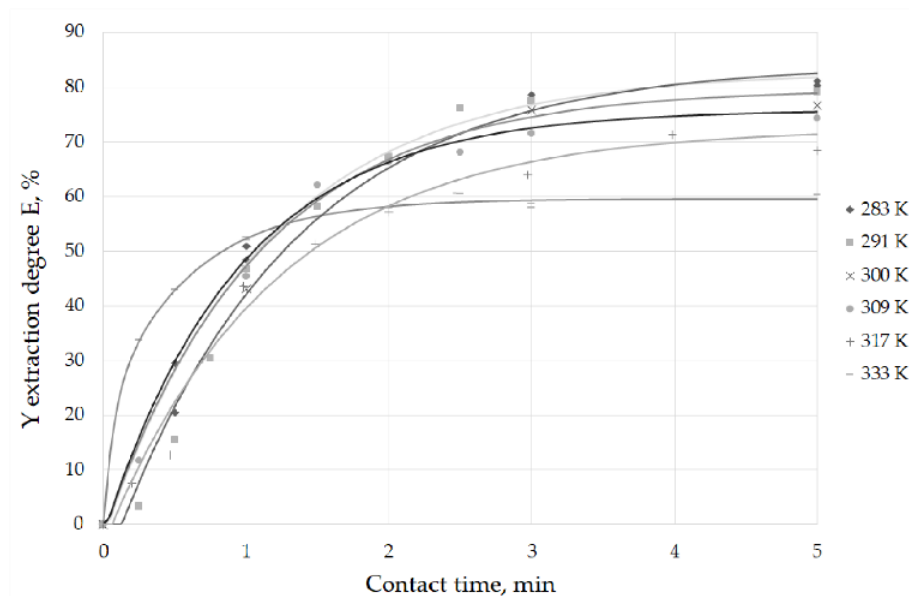


Рис. 2. Зависимость степени извлечения иттрия от времени контакта фаз при различных температурах

Согласно экспериментальным данным, оптимальной скоростью перемешивания является 400 об/мин, дальнейшее ее увеличение не приводит к изменению времени установления равновесия в экстракционной системе. С понижением температуры с 333 до 283 К наблюдается повышение степени извлечения в органическую фазу с 60 до 80 %.

При изучении кинетики экстракции протекание процесса во времени характеризуется зависимостью $I = f(t)$, где I – степень приближения к равновесию:

$$I = \frac{C_{org}}{C_{org}^*} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{(C_0 - C_{aq}^*)} \quad (1)$$

C_{org}^* , C_{aq}^* – концентрации извлекаемого компонента в органической и водной фазах после установления равновесия; C_0 – исходная концентрация компонента в водном растворе.

Лимитирующую стадию процесса определяют по выявлению влияния условий экстракции на величину коэффициента k , имеющего физический смысл константы скорости процесса экстракции при постоянных коэффициентах массопередачи и распределения поверхности раздела фаз:

$$\ln(1 - I) = -kt, \quad (2)$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{1}{\alpha\beta_E} + \frac{1}{K}} \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} S(1 - I), \quad (3)$$

где k

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{1}{\alpha\beta_E} + \frac{1}{K}} \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} S \quad (4)$$

S – площадь межфазного контакта, $\frac{1}{\beta_R}, \frac{1}{\alpha\beta_E}$ – обратные величин суммы диффузионных сопротивлений в фазе рафината и в органической фазе, и $1/K$ – химического сопротивления, а α – коэффициент распределения.

Величина межфазной поверхности при постоянном режиме перемешивания прямо пропорциональна интенсивности перемешивания при идентичности конструктивных размеров реактора.

Если основное значение имеют диффузионные сопротивления в водной или органической фазах, к существенному увеличению константы скорости k приведет более интенсивное перемешивание в соответствующей фазе. Отсутствие влияния перемешивания и зависимость k от температуры характеризует протекание экстракции в кинетической области.

Один из основных методов исследования кинетики реакций заключается в проведении экстракции при интенсивном перемешивании, когда скорость извлечения вещества перестает зависеть от межфазной поверхности.

На основании экспериментальных результатов была определена константа скорости экстракции иттрия при различных скоростях перемешивания фаз (рис. 3) и различных температурах (рис. 4).

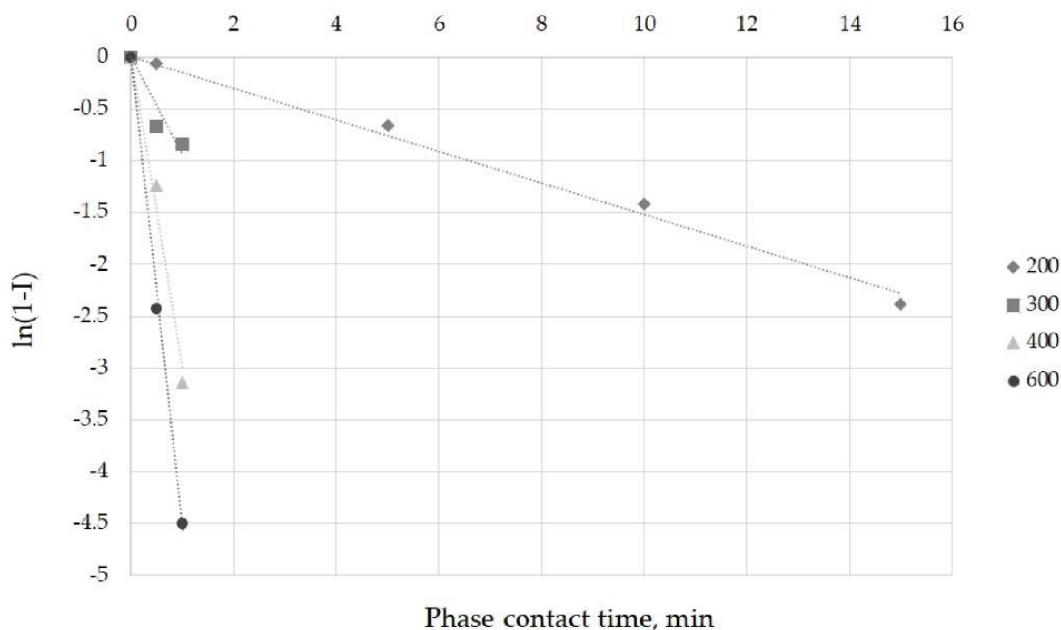


Рис. 3. Логарифмические зависимости степени приближения к равновесию от скорости перемешивания при температуре 300 К

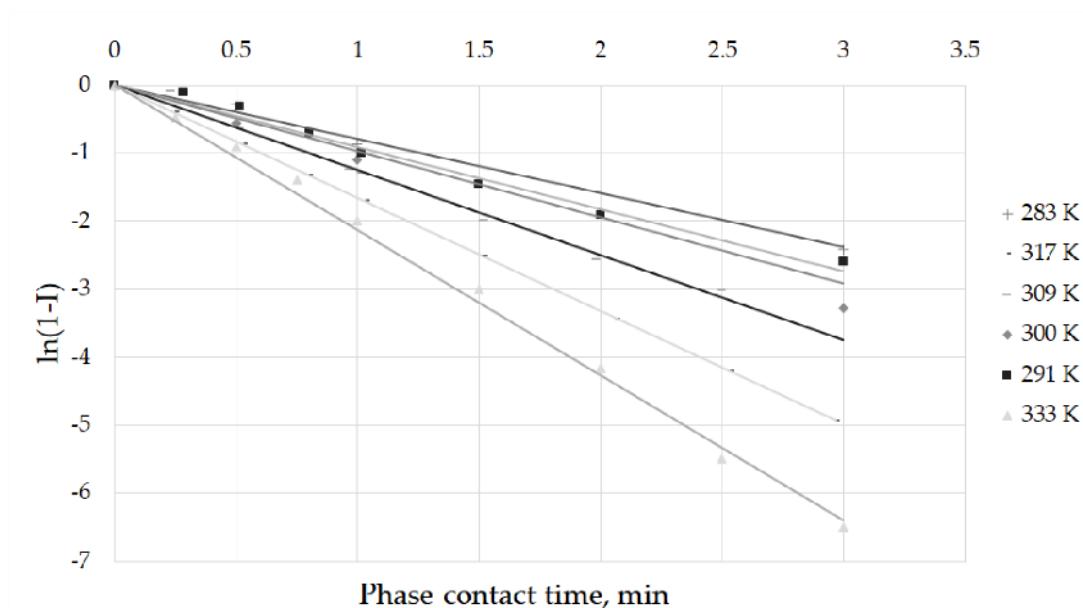


Рис. 4. Логарифмические зависимости степени приближения к равновесию от температуры при скорости перемешивания 400 об/мин

Согласно полученным экспериментальным данным (тангенс угла наклона зависимостей на рис. 3 и 4) константа скорости процесса экстракции иттрия существенно зависит от скорости перемешивания по сравнению с зависимостью от температуры.

3.2. Кинетические особенности жидкостной экстракции железа (III)

Исследована зависимость степени извлечения железа (III) из модельных растворов от времени контакта фаз при различных скоростях перемешивания и температуре процесса. Зависимость скорости экстракции железа (III) исследовали при интенсивном перемешивании (600 об/мин) для минимизации влияния внешней диффузии. Экспериментальные результаты представлены на рисунках 5 и 6.

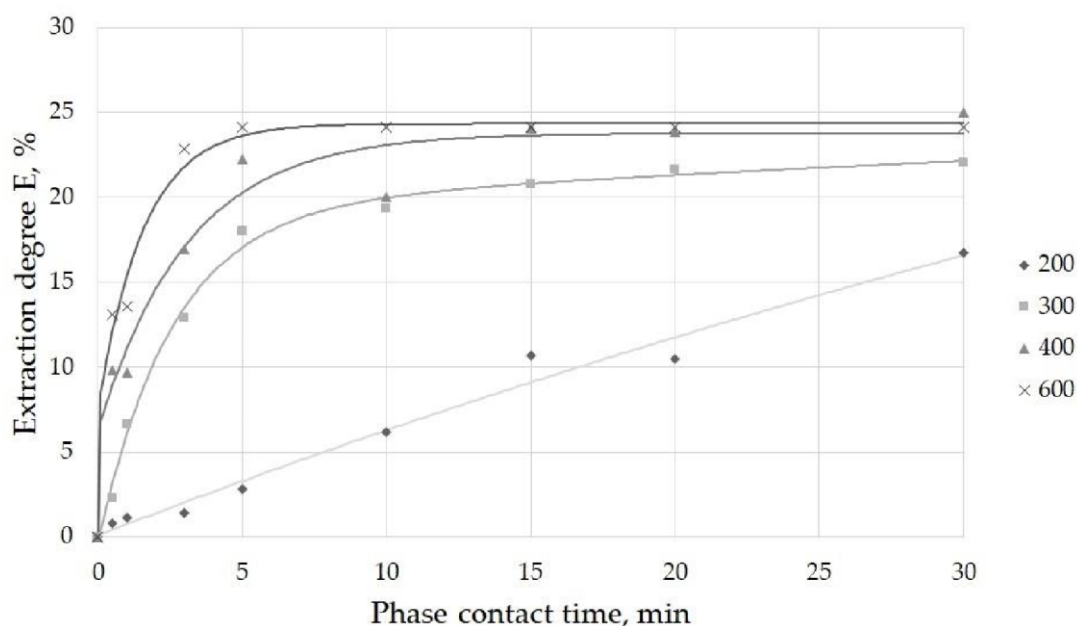


Рис. 5. Зависимости степени извлечения железа (III) от времени контакта фаз при различных скоростях перемешивания при температуре 300 К

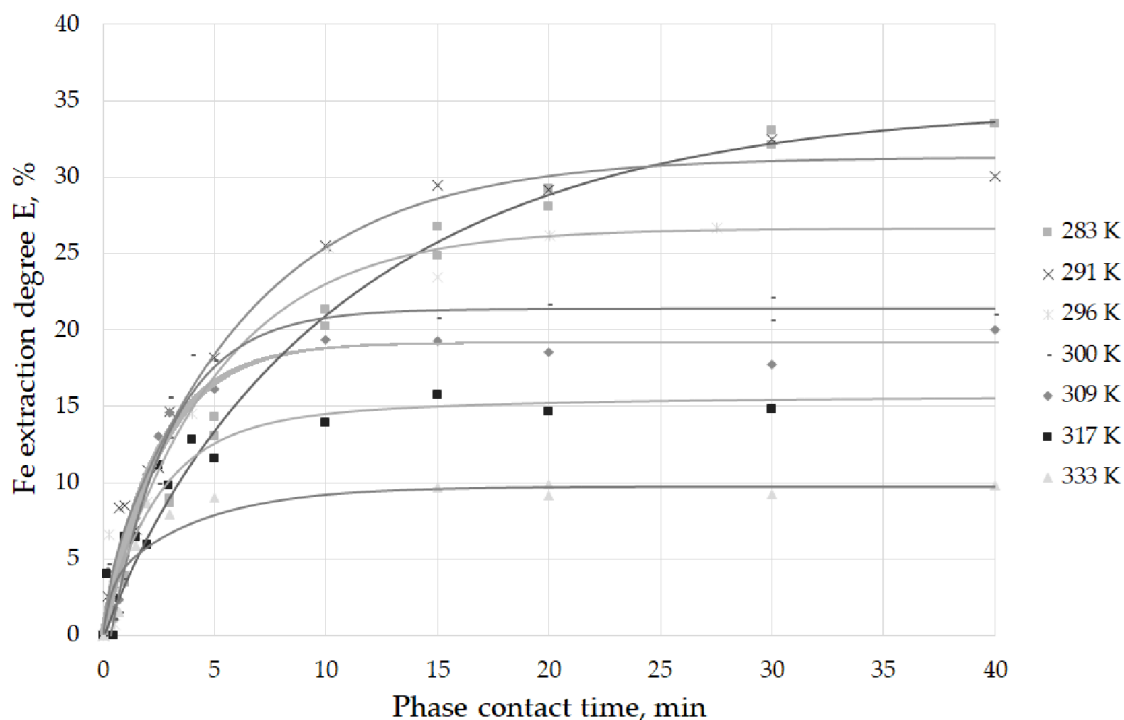


Рис. 6. Зависимости степени извлечения железа (III) от времени контакта фаз при различной температуре и скорости перемешивания 600 об/мин

Согласно линейно-логарифмическим зависимостям степени приближения к равновесию (рисунки 7 и 8) от скорости перемешивания и температуры, значения угловых коэффициентов извлечения железа (III) ниже коэффициентов извлечения иттрия (рисунки 3 и 4; таблица 3), что можно объяснить разницей в радиусах акватированных ионов $Y(H_2PO_4)^{2+}$ и Fe^{3+} в фосфорнокислых растворах [15,16]. Ионы железа (3+), имеющие значительно меньший кристаллографический радиус и высокий эффективный заряд на атоме, обладают более высокой энергией гидратации и, как следствие, большим числом диполей воды, входящих в гидратную оболочку иона.

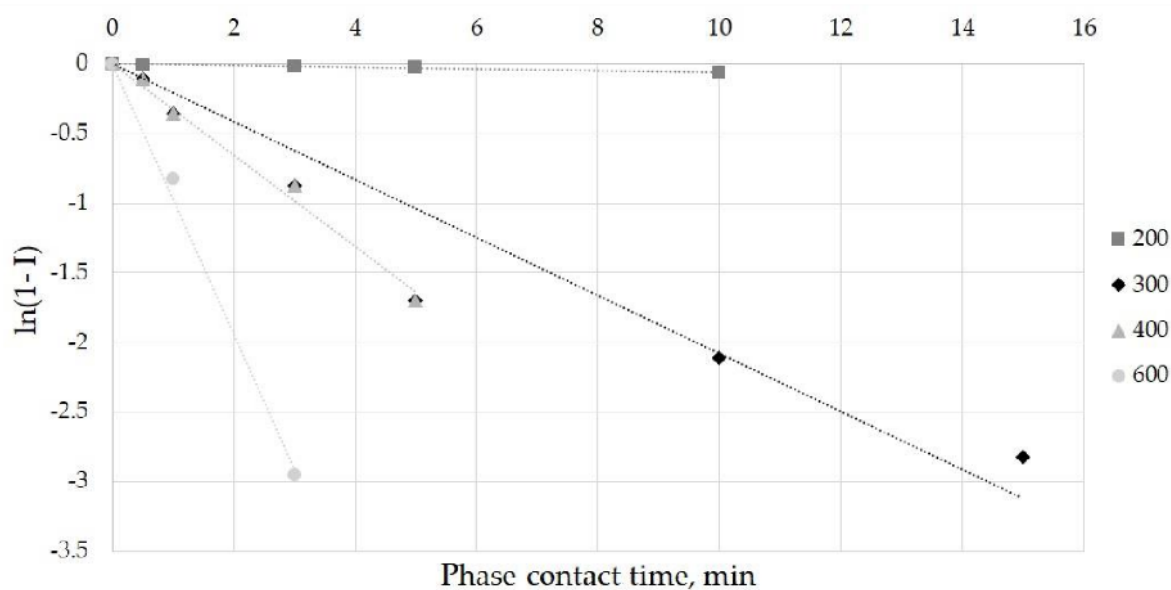


Рис. 7. Логарифмические зависимости степени приближения к равновесию экстракции железа (III) от скорости перемешивания при температуре 300 К

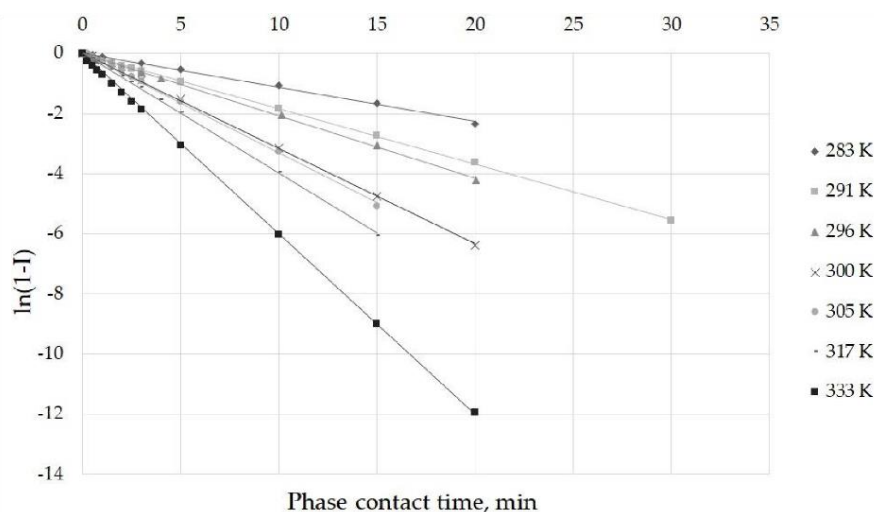


Рис. 8. Логарифмические зависимости степени приближения к равновесию экстракции железа (III) от температуры

Таблица 3

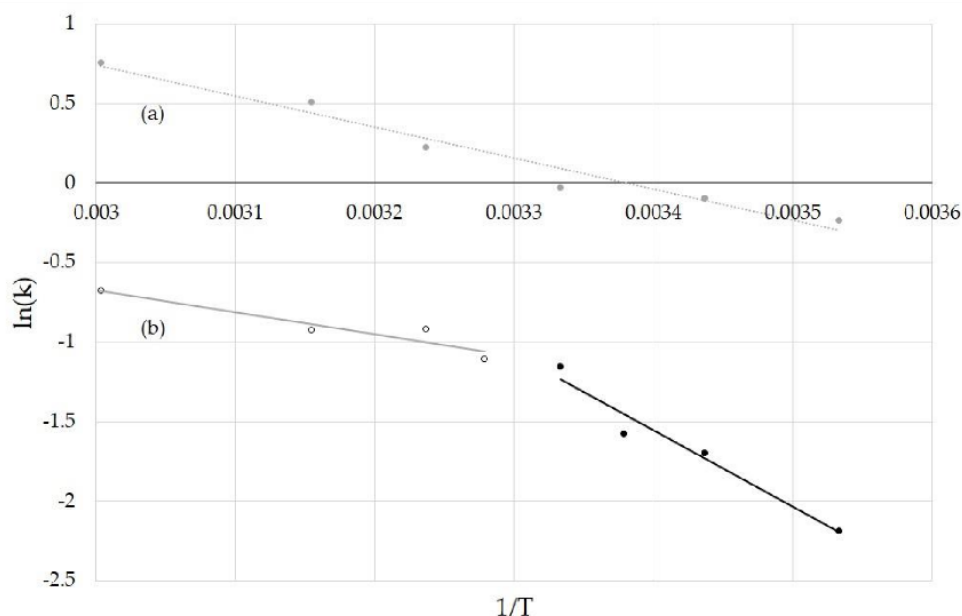
Значения угловых коэффициентов – констант скорости экстракции иттрия и железа (III)

Угловые коэффициенты	Скорость перемешивания, об/мин			Температура, К							
	300	400	600	283	291	296	300	305	309	317	333
$k_{(Y)}$, мин ⁻¹	0,94	3,01	4,57	0,79	0,90	-	0,97	-	1,26	1,66	2,1
$k_{(Fe)}$, мин ⁻¹	0,20	0,30	0,90	0,11	0,18	0,21	0,32	0,33	-	0,40	0,60

При увеличении температуры на 10о угловые коэффициенты экстракции иттрия возрастают в 1,0-1,14 раз, в то время как в экстракции железа наблюдается увеличение коэффициентов практически в 2 раза.

3.3. Разделение иттрия и железа (III) при жидкостной экстракции

Для определения энергии активации экстракции железа и иттрия построен график зависимости $\ln(k)$ от обратной температуры (рис. 9).

Рис. 9. Зависимость $\ln(k)$ от обратной температуры для (а) иттрия и (б) железа

Зависимость $\ln(k)$ процесса экстракции железа от $1/T$ представляет собой две прямые линии с разным тангенсом угла наклона, что характеризует изменение лимитирующей стадии в интервалах температур 283-300 К и 305-333 К. При низких температурах (283-300 К) лимитирующей стадией

является химическая реакция, что подтверждается высоким значением энергии активации $40,0 \pm 1,4$ кДж/моль. С увеличением температуры (305 К и выше) значение энергии активации составляет $11,4 \pm 1,2$ кДж/моль, что характеризует диффузионную лимитирующую стадию. В небольшом интервале температур 300–305 К скорость экстракции ограничивают сопряженные диффузионные и химические сопротивления. Энергия активации экстракции иттрия составляет $16,2 \pm 1,3$ кДж/моль, что характеризует диффузионную лимитирующую стадию процесса.

Основываясь на результатах проведенных экспериментов, отделение элементов в процессе экстракции эффективно проводить в низкотемпературной области в условиях существования различных лимитирующих стадий процесса. На рис. 10 представлена зависимость степени извлечения катионов железа (3+) и иттрия от времени при температуре 301 К и скорости перемешивания 400 об/мин.

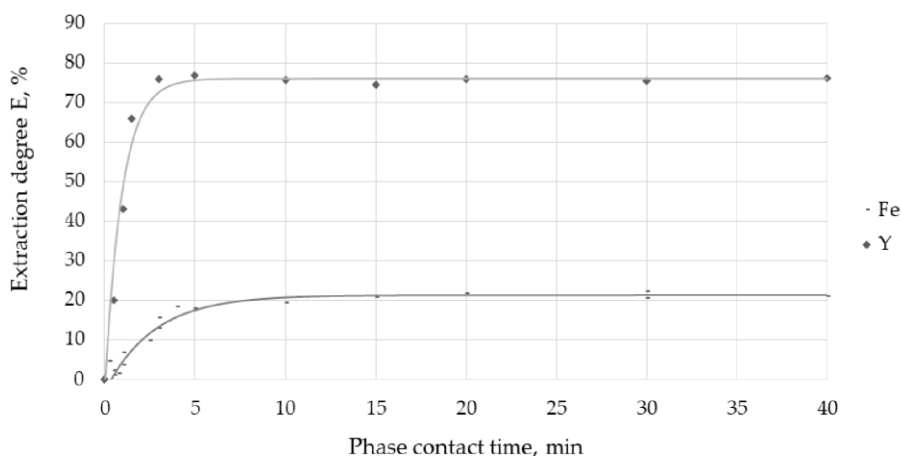


Рис. 10. Зависимости степени извлечения катионов иттрия и железа (3+) от времени контакта фаз

Согласно экспериментальным данным, равновесие в процессе экстракции иттрия достигается значительно быстрее по сравнению с процессом экстракции железа (III). Следовательно, проведение экстракции иттрия в неравновесных условиях фазового перехода ионов железа из водной в органическую среду, до 2 мин, является условием эффективного разделения компонентов на стадии извлечения (коэффициент разделения иттрия и железа – 23,15).

Количество ступеней экстракции при исходном содержании железа (III) 1,5 г/л и иттрия 0,13 г/л в фосфорнокислой среде, обеспечивающем соотношение концентраций железа и иттрия в рафинате 99, что соответствует 1 % иттрия по отношению к железу, составит не более 3 при времени контакта 2 мин.

3.4. Параметры твердофазной экстракции иттрия и железа (III)

Определено время достижения равновесия в экстракционной системе с иттрием при температуре 298 К и скорости перемешивания, равной 60, 70 и 95 об/мин (рис. 11).

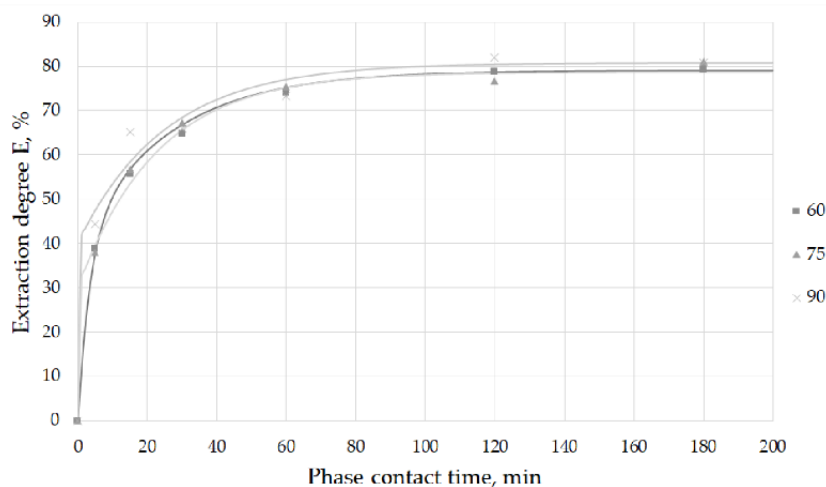


Рис. 11. Зависимость степени извлечения иттрия от времени контакта фаз при различной скорости перемешивания в процессе твердофазной экстракции

Независимо от скорости перемешивания равновесие в системе устанавливается за 2 часа, однако с увеличением числа оборотов процесс практически не интенсифицируется. Таким образом, скорость перемешивания твердого сорбента не оказывает существенного влияния на скорость экстракции.

Зависимость степени извлечения металла от количественного соотношения твердой и жидкой фаз при температуре 298 К и скорости перемешивания 90 об/мин представлена на рис. 12. По оси абсцисс отложено соотношение фаз $m_{\text{ТВЭК}}/V$ (г твердого вещества/мл раствора).

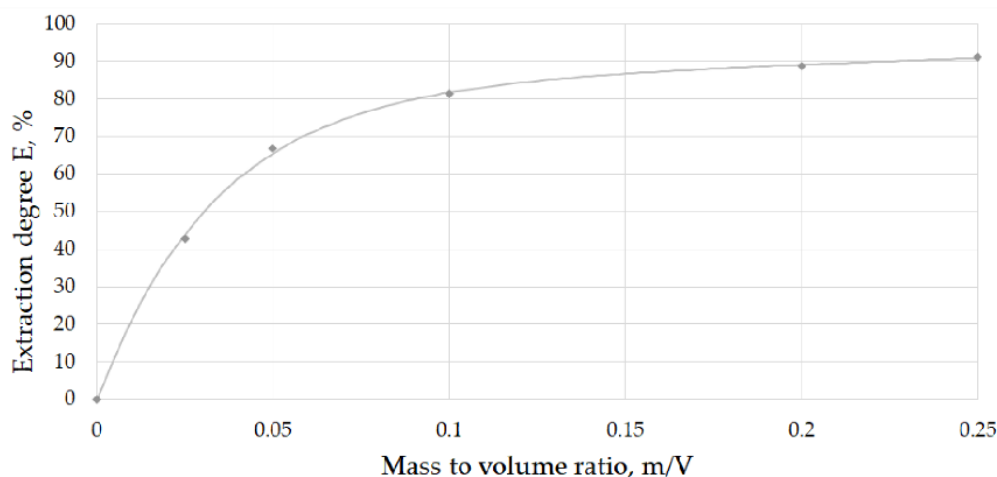


Рис. 12. Зависимость степени извлечения иттрия от соотношения твердой и жидкой фаз (г/мл)

Дальнейшие испытания проводили при соотношении фаз равном 0,1, достаточным для обеспечения степени извлечения не менее 80 %. Температурная зависимость степени извлечения иттрия при 90 об/мин приведена на рис. 13.

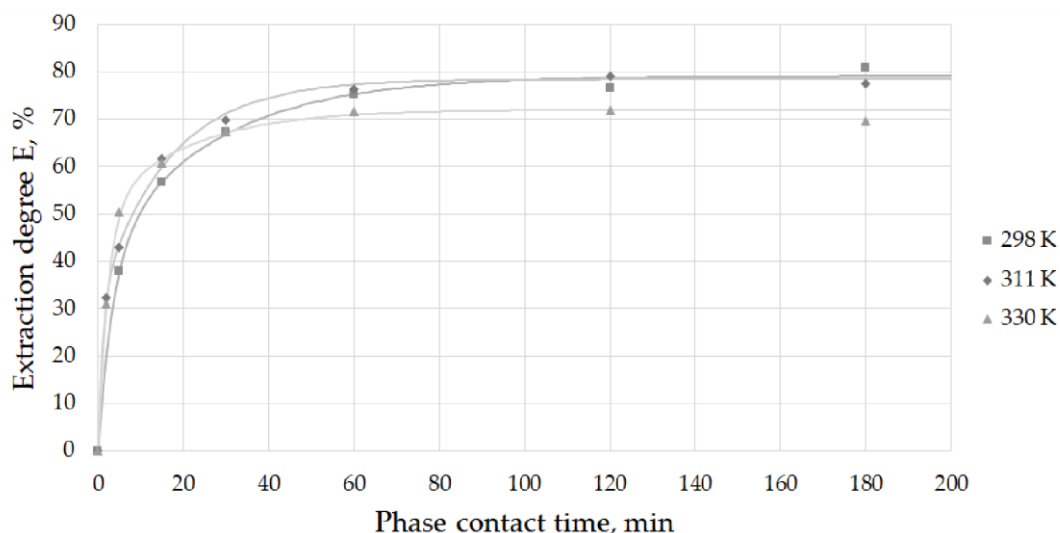


Рис. 13. Зависимость степени извлечения иттрия от времени контакта фаз при различной температуре

Степень извлечения иттрия в данном случае еще меньше зависит от температурного фактора, чем при жидкостной экстракции. С повышением температуры от 298 до 330 К она уменьшается на 8-9 %, а время достижения равновесия сокращается до одного часа.

Поскольку Д2ЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму твердофазный экстрагент можно рассматривать аналогичным ионообменным смолам. Следовательно, возможными лимитирующими процессами могут быть как диффузия ионов через пленку органической жидкости (пленочная диффузия), которая описывается уравнением первого закона Фика, так и диффузия в зерне или органической фазе твердого материала, которую описывает уравнение второго закона Фика. Наряду с процессами диффузии возможен и химический процесс.

Нелинейная зависимость $\ln(1 - I) = -kt$ при разных скоростях перемешивания характеризует отсутствие сопротивления пленочной диффузии. Поэтому воспользовались кинетическими уравнениями, описывающими процесс диффузии частиц в зерне:

$$I = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-kt), \quad (5)$$

$$\ln(1 - I^2) = -kt, \quad (6)$$

где $k = \frac{D \cdot \pi^2}{r_0^2}$, D – коэффициент диффузии, r_0 – средний радиус диффундирующей частицы.

Температурная зависимость $\ln(1 - I^2)$ от времени контакта фаз представлена на рис. 14. Значения коэффициентов аппроксимации и коэффициентов процесса экстракции приведены в таблице 4.

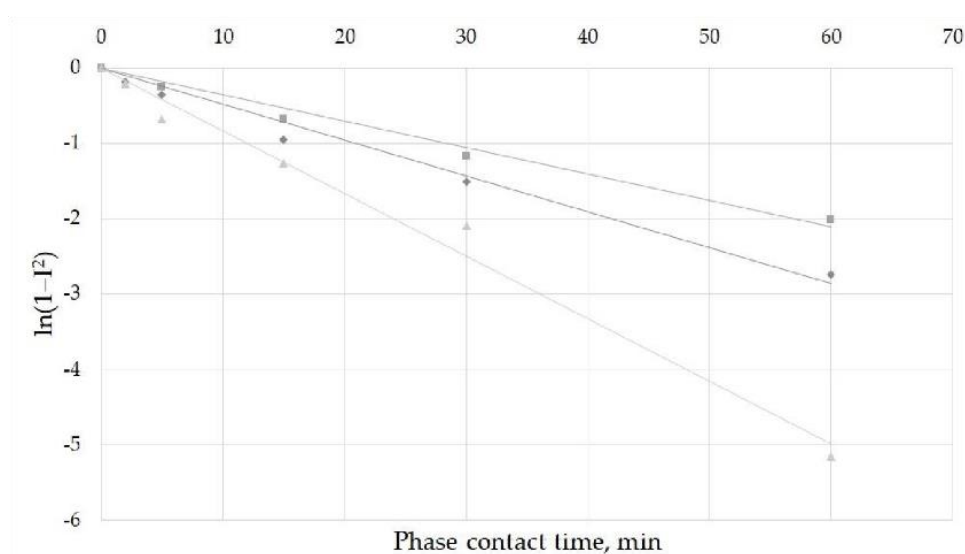


Рис. 14. Зависимости $\ln(1 - I^2)$ извлечения иттрия от времени контакта фаз при температурах 295, 313 и 333 К

Таблица 4

Коэффициенты извлечения и аппроксимации

Модель	k	R^2
$\ln(1 - I) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - kt$	$k_{295} = 0.041$	0.94
	$k_{313} = 0.053$	0.96
	$k_{233} = 0.090$	0.98
$\ln(1 - I^2) = -kt$	$k_{295} = 0.035$	0.98
	$k_{313} = 0.048$	0.98
	$k_{233} = 0.083$	0.99

Согласно полученным результатам, коэффициенты скорости экстракции, рассчитанные по разным моделям, удовлетворительно сходятся между собой. Рассчитанное значение энергии активации твердофазной экстракции составляет $18,5 \pm 2,0$ кДж/моль, что характеризует закономерность гелевой кинетики. Результаты совместной сорбции иттрия и железа из промышленного раствора фосфорной кислоты твердым экстрагентом при температуре 298 К, соотношении твердого и жидкого вещества 1:10 и скорости перемешивания 75 об/мин представлены на рис. 15.

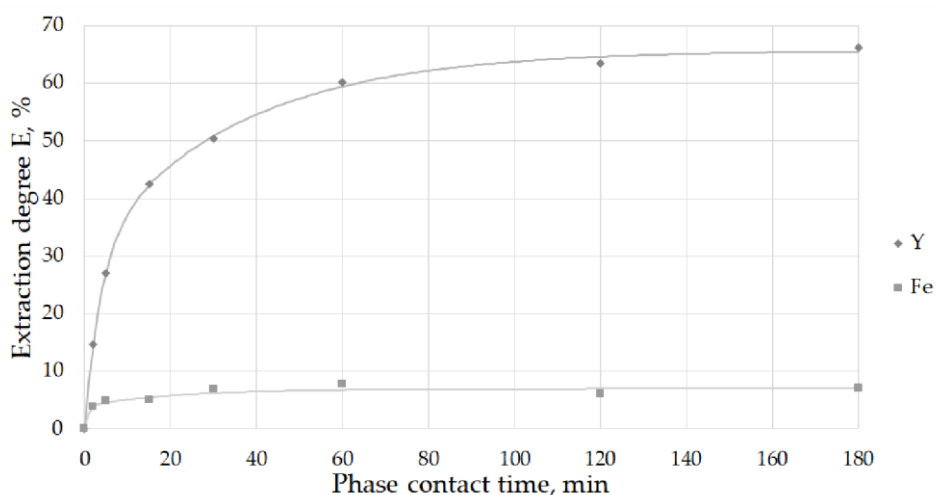
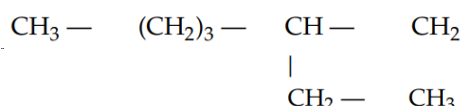
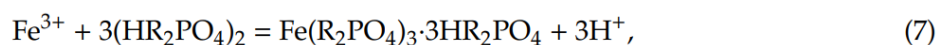


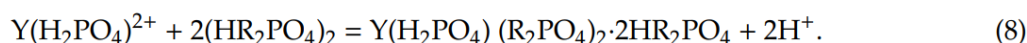
Рис. 15. Зависимость степени извлечения железа (III) и иттрия из промышленного фосфорнокислого раствора от времени контакта фаз

Степень извлечения иттрия при экстракции из промышленного раствора снизилась на 10-15 % по сравнению с экстракцией из модельного раствора, что объясняется влиянием примесных металлов, таких как $\text{Ca}(2+)$ и $\text{Mg}(2+)$ [15]. При твердофазной экстракции, в отличие от жидкостной, понизить степень извлечения железа (3+) на проведение процесса в неравновесных условиях невозможно. Различия между растворителем и твердофазной экстракцией железа раствором D2ЕНРА объясняются конфигурацией экстрагента в матрице Стирол/дивинилбензол. «Запутанные» длинные и разветвленные алкильные радикалы D2ЕНРА, внедренные в сетчатую структуру матрицы, ингибируют образование первой координационной сферы вокруг иона железа (III), как и в случае экстракции растворителем [15,16]:



где R:

В то же время ионы РЗЭ, существующие в концентрированных растворах фосфорной кислоты в виде дигидрофосфат-ионов, требуют меньшего количества молекул Д2ЭГФК для формирования первой координационной сферы:



Однако степень извлечения железа в твердую фазу значительно меньше по сравнению с экстракцией растворителем и не превышает 9 %. Очевидно, что сольватационный эффект экстрагента в смоляной матрице снижается по сравнению с эффектом в жидкой фазе. Поэтому механизм экстракции смолой Левекстрел является промежуточным между ионообменной сорбцией и жидкостной экстракцией, где сходство с конкретным процессом с той же матрицей (Стирол/дивинилбензол), по-видимому, будет определяться свойствами экстрагента.

4. Выводы

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о различиях кинетики жидкостной экстракции железа и иттрия из фосфорнокислой среды. С повышением температуры в процессе извлечения железа (III) происходит изменение лимитирующей стадии. В интервале температур 283-300 К процесс ограничивается химической реакцией с энергией активации $40,0 \pm 1,4$ кДж/моль. При температуре выше 305 К лимитирующей стадией становится диффузия, характеризующаяся снижением энергии активации до $11,4 \pm 1,2$ кДж/моль. Диффузионный процесс определяет скорость извлечения иттрия в широком диапазоне температур с энергией активации $16,2 \pm 1,3$ кДж/моль. Более того, константа скорости процесса в большей степени зависит от скорости перемешивания,

чем от температуры. При повышении температуры на 10 К константа скорости извлечения иттрия увеличивается в 1,0–1,14 раза, тогда как константа скорости извлечения железа увеличивается почти в 2 раза.

Исходя из выявленных различий в кинетике извлечения элементов, можно провести их эффективное разделение на стадии экстракции. Высокий коэффициент разделения иттрия и железа 23,2 обеспечивается коротким временем контакта фаз (до 2 мин).

Твердые экстрагенты обладают несомненным технологическим преимуществом. По сравнению с экстракцией растворителем они позволяют снизить зависимость степени извлечения иттрия от температурного фактора. Однако равновесие в системе устанавливается в течение 1–2 ч. Наличие конвекции в гетерогенной системе существенно не влияет на скорость извлечения. Коэффициенты скорости экстракции были рассчитаны с использованием различных диффузионных моделей и показали адекватную сходимость. Расчетное значение энергии активации твердофазной экстракции составляет $18,5 \pm 2,0$ кДж/моль, что характеризует закономерность гелевой кинетики.

Степень извлечения железа (III) в твердую фазу значительно меньше по сравнению с экстракцией растворителем и не превышает 9 %. Различия между жидкостной и твердофазной экстракцией железа раствором D2ЕНРА объясняются конфигурацией экстрагента в матрице стирол/дивинилбензол. Экстракционные смолы обладают несомненными эксплуатационными преимуществами. Они характеризуются высокими механической прочностью и химической стабильностью в водных растворах кислот и щелочей, а также могут быть использованы в системах грубой очистки и объемных фильтрах. Отсутствие значительных количеств горючих растворителей, сопровождающих жидкостную экстракцию, соответствует принципам зеленой химии.

Вклад авторов: концептуализация, О.С.; курирование данных, В.С.; формальный анализ, В.С. и М.П.; получение финансирования, О.С.; исследование, В.С., А.И. и А.Ф.; методология, О.С., В.С. и М.П.; администрирование проекта, О.С.; ресурсы, В.С., М.П., и А.И.; программное обеспечение, В.С.; контроль, В.С. и М.П.; проверка, О.К., В.С. и М.П.; визуализация, А.И. и А.Ф.; написание первоначального варианта, О.К. и В.С.; написание и редактирование, А.И. и А.Ф. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Финансирование: Исследование выполнено в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и отбора стратегически важных редкоземельных элементов из апатитовых продуктов» от 22 апреля 2019 г., поддержанного Российским научным фондом в рамках конкурса 2019 г. «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Благодарности: авторы выражают благодарность Татьяне Литвиновой и Ивану Жадовскому за техническую поддержку при проведении рентгенодифракционного анализа.

Конфликты интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Li, D. Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review. *J. Rare Earths* 2019, 37, 468–486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2018.07.016>
- Cheremisina, O.V.; Schenk, J.; Cheremisina, E.A.; Ponomareva, M.A. Thermodynamic Model of Ion-Exchange Process as Exemplified by Cerium Sorption from Multisalt Solutions. *J. Min. Inst.* 2019, 237, 307–316. <http://dx.doi.org/10.31897/pmi.2019.3.307>
- Artiushenko, O.; Ávila, E.P.; Nazarkovsky, M.; Zaitsev, V. Reusable hydroxamate immobilized silica adsorbent for dispersive solid phase extraction and separation of rare earth metal ions. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 231, 115934. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115934>
- Akkaya, R. Terbium adsorption onto polyhydroxyethylmethacrylate–hydroxyapatite composite and its modified composition by phytic acid. *Desalin. Water Treat.* 2014, 52, 1440–1447. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.793922>
- Zhang, W.; Ye, G.; Chen, J. TRPO Impregnated Levextrel Resin: Synthesis and Extraction Behavior of Zr (IV) and Nd (III) Ions. *Sep. Sci. Technol.* 2012, 48, 263–271. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2012.675002>
- Callura, J.C.; Perkins, K.M.; Baltrus, J.P.; Washburn, N.R.; Dzombak, D.A.; Karamalidis, A.K. Adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for functionalized lanthanide-chelating resins. *J. Colloid Interface Sci.* 2019, 557, 465–477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.097>, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31541916>
- Kabay, N.; Cortina, J.L.; Trochimczuk, A.; Sreat, M. Solvent-impregnated resins (SIRs)—Methods of preparation and their applications. *React. Funct. Polym.* 2010, 70, 484–496. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
- Valenzuela, F.; Valdés, A.; Ide, V.; Basualto, C.; Sapag, J.; Araneda, C. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Analysis of Cd(II) Sorption from Aqueous Solutions using Polymeric Microcapsules containing an Acidic Organophosphonic Extractant. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012, 30, 422–430. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2012.687180>
- Bao, S.; Tang, Y.; Zhang, Y.; Liang, L. Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins. *Chem. Eng. Technol.* 2016, 39, 1377–1392. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201500324>

10. Tunsu, C.; Petranikova, M. Perspectives for the recovery of critical elements from future energy-efficient refrigeration materials. *J. Clean. Prod.* 2018, 197, 232–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.185>
11. Hérès, X.; Blet, V.; Di Natale, P.; Ouaattou, A.; Mazouz, H.; Dhiba, D.; Cuer, F. Selective extraction of rare earth elements from phosphoric acid by ion exchange resins. *Metals (Basel)*. 2018, 8, 682. <http://dx.doi.org/10.3390/met8090682>
12. Mahanty, B.; Mohapatra, P.K. Highly efficient separation of thorium from uranium in nitric acid feeds by solid phase extraction using Aliquat 336. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 237, 116318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116318>
13. Zheng, R.; Bao, S.; Zhang, Y.; Chen, B. Synthesis of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA)-Tributyl Phosphate (TBP) Impregnated Resin and Application in Adsorption of Vanadium (IV). *Minerals* 2018, 8, 206. <http://dx.doi.org/10.3390/min8050206>
14. Sharaf, M.; Yoshida, W.; Kubota, F.; Goto, M. A Novel Binary-Extractant-Impregnated Resin for Selective Recovery of Scandium. *J. Chem. Eng. JAPAN* 2019, 52, 49–55. <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.18we175>
15. Cheremisina, O.; Sergeev, V.; Fedorov, A.; Iliyina, A. Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA. *Miner. Process. Extr. Metall.* 2019, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1080/25726641.2019.1626658>
16. Wang, L.; Long, Z.; Huang, X.; Yu, Y.; Cui, D.; Zhang, G. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy* 2010, 101, 41–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.017>