

**ОПЫТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ
ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАТА РЗЭ НА ЛЕГКУЮ И
СРЕДНЕТЯЖЕЛУЮ ГРУППЫ 100 % ТБФ НА
ЛАБОРАТОРНОМ МНОГОСТУПЕНЧАТОМ
КАСКАДЕ ИЗ ДЕЛИТЕЛЬНЫХ ВОРОНОК**

*Д.Г. Стариков, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов,
А.В. Гозиян, А.М. Чекмарев*

Российский химико-технологический университет
им. Д.И.Менделеева

Восстановление отечественного производства соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе их металлов (РЗМ), сопровождается разработкой новых экстракционных разделительных систем, включающих как новые индивидуальные экстрагенты, так и их смеси, позволяющие достигать высоких коэффициентов разделения. В то же время, не смотря на успехи, достигнутые в подборе композиций реагентов, экстракционное разделение РЗЭ как на групповые концентраты, так и на индивидуальные элементы остается многоступенчатым процессом, включающим от 30 до 100 разделительных ступеней для одного экстракционного разделительного каскада. В условиях лабораторной разработки процессов разделительной экстракции РЗЭ возникает острая необходимость проведения испытаний на лабораторном многоступенчатом противоточном экстракционном каскаде с небольшим расходом жидких фаз, при различном соотношении их объемов (О:В) и при устойчивой работе каскада при перетоке растворов от одной ступени к другой. Не всегда вся совокупность этих требований может быть достигнута на выпускаемых экстракционных каскадах с большим числом ступеней и малой производительностью. К тому же такое оборудование, как правило, является дорогостоящим, что не

позволяет быстро нарастить каскад до расчетного числа ступеней.

Для решения проблем многоступенчатой противоточной экстракции РЗЭ был создан 60-ти ступенчатый каскад из делительных стеклянных воронок с перемешиванием воздухом, барботируемым через водно-органический слой при любом заданном соотношении О:В, рис.1.



Рисунок 1 – общий вид лабораторного 60-ти ступенчатого экстракционного каскада на основе стеклянных делительных воронок. Экстракционная часть каскада – воронки объемом 500 мл, промывная часть каскада – воронки объемом 250 мл

После смешивания водной и органической фаз в течение заданного времени их контакта и последующего расслаивания производится разделение и перенос разделенных фаз из одной делительной воронки в другую вручную. Основными достоинствами проведения исследований по разделительной экстракции в таком лабораторном каскаде являются:

- создание необходимого соотношения О:В и строгое его поддержание на всех ступенях каскада;
- простая возможность регулировки О:В на разных частях одного и того же каскада (промывная или экстракционная части);
- задание любого необходимого времени смешивания фаз для достижения состояния, максимально приближенного к термодинамическому равновесию;
- задание любого необходимого времени расслаивания фаз для снижения взаимного микроэмульсионного уноса фаз;
- тонкое разделение фаз в стеклянных прозрачных делительных воронках;
- быстрое изменение числа экстракционных ступеней (наращивание или удаление);
- возможность проводить исследование процессов с рефлексом фаз на любую разделительную ступень, вплоть до изучения процессов с полным орошением;
- простота работы с каскадом при длительном проведении процесса, т.к. при любой остановке или задержке на каждой ступени каскада сохраняется достигнутое равновесие;

К недостаткам такого каскада необходимо отнести длительность проведения всего эксперимента, обусловленную ручной работой по переливу фаз, а также заметное испарение летучих разбавителей при воздушном перемешивании фаз в течение длительного времени.

Для подтверждения эффективности работы лабораторного экстракционного каскада были проведены исследования по разделению одного из суммарных концентратов РЗЭ на легкую (ЛРЗЭ) и среднетяжелую (СрТРЗЭ) группы (по линии Nd/Sm) из азотнокислых растворов с использованием в качестве экстрагента 100 % три-н-бутилфосфата (ТБФ). В предварительных экспериментах были определены коэффициенты распределения Nd и Sm для исследуемой системы и рассчитаны по методу, предложенному Г.В. Корпусовым [1], при степени обогащения разделяемых компонентов 99 % следующие параметры разделительного каскада: число ступеней экстракционной части

каскада – 24; число ступеней промывной части каскада – 24; число ступеней реэкстракционного каскада – 10; объем исходного водного раствора на разделение – 50 мл; объем промывного водного раствора – 50 мл; объем органической фазы – 150 мл; О:В в экстракционной части каскада 3:2; О:В в промывной части каскада 3:1; О:В в реэкстракционном каскаде 3:2; время контакта фаз на всех ступенях каскадов – 5 минут, время расслаивания фаз – 10-15 минут; в качестве исходной органической фазы использовали 100 % ТБФ, предварительно насыщенный 4,0 моль/л HNO_3 . Состав исходного водного раствора представлен в табл. 1. В качестве промывного – использовали раствор, содержащий 4,0 моль/л HNO_3 .

Таблица 1 – состав исходного водного раствора РЗЭ, подаваемого на разделение по линии Nd/Sm

Элемент	Содержание, г/л	Элемент	Содержание, г/л
Лантан	37,81	Диспрозий	3,00
Церий	72,28	Гольмий	0,500
Празеодим	7,67	Эрбий	1,223
Неодим	28,91	Тулий	0,145
Самарий	5,23	Иттербий	0,934
Европий	1,33	Лютеций	0,122
Гадолиний	7,01	Иттрий	12,23
Тербий	0,601	HNO_3	4,0 моль/л

После проведения всего разделительного процесса были получены: рафинат экстракции с 24 ступени экстракционной части каскада и реэкстракт 4 ступени реэкстракционного каскада, составы которых представлены в табл.2.

Таблица 2 – составы концентратов ЛРЗЭ и СрТРЗЭ, рассчитанные по содержанию РЗЭ в водных растворах

Раствор/ Концентрат	Сумма РЗЭ, г/л	Концентрация ЛРЗЭ, г/л	Концентрация СрТРЗЭ, г/л	Содержание, %
Рафинат экстракции 24 ступени	116,388	114,774	1,614	98,6
Реэкстракт 4 ступени реэкстракции	17,437	0,0097	17,427	99,95

При проведении реэкстракции 4,0 моль/л водным раствором HNO_3 при О:В=1:2 было установлено, что полная реэкстракция достигается за 4 ступени. Рассчитанные составы концентратов

соответствуют 98,6 % концентрату легких РЗЭ и 99,95 % концентрату среднетяжелых РЗЭ при заданной степени обогащения в приведенных выше расчетах 99 %. Из полученных растворов были осаждены оксалаты соответствующих РЗЭ при 60°C 15 % водным раствором щавелевой кислоты при 50 % -ном ее избытке. Полученные оксалатные осадки высушивали на воздухе при 100°C, помещали в керамические тигли и прокаливали в муфельной печи при 800°C в течение 2 часов. Анализ полученных твердых оксидов показал, что содержание РЗЭ легкой группы в концентрате ЛРЗЭ составляет 98,12 %, а в концентрате среднетяжелых РЗЭ – 99,9 %. Незначительное различие в составе, рассчитанном по данным содержания РЗЭ в резкстракте и в твердой фазе, обусловлены, по-видимому, ошибками аналитического определения.

Таким образом, проведенные испытания показали, что концентрат легкой группы соответствует 98-99 %-ному концентрату РЗЭ, содержащему лантан, церий, празеодим и неодим. Концентрат среднетяжелой группы соответствует 99,9 % концентрату РЗЭ, содержащему до 40 % иттрия и 60 % суммы средних и тяжелых РЗЭ.

Достигнутые результаты, совпадающие с результатами расчета по «Корпусову», обусловлены, прежде всего равновесными условиями проведения процесса, которые не всегда могут быть осуществлены в экстракционных каскадах из смесителей-отстойников ящичного типа промышленного производства. Достижение требуемого времени контакта фаз и времени их расслаивания позволяет считать КПД одной ступени в лабораторном каскаде из делительных воронок практически равным 1. Использование лабораторного многоступенчатого экстракционного каскада позволяет определять эффективность экстракционной разделительной системы для равновесных условий проведения процесса и проводить сравнение с неравновесными условиями в промышленных аппаратах.

Список источников

1. Химия долгоживущих осколочных элементов / Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. и др. / Под ред. академика А.В.Николаева – М.: Атомиздат, 1970. – С. 111–180.