

РАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ГРУППЫ

© 2022 г. А.В. Вальков, В.И. Петров

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 31.03.21 г., доработана 02.12.21 г., подписана в печать 09.12.21 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности экстракционной технологии разделения редкоземельных элементов иттриевой группы с учетом резкого снижения цен на индивидуальные оксиды. Последнее, как и низкие цены оксидов лантана и церия, связано с преимущественным ростом потребления празеодима и неодима и замедленным ростом потребления остальных редкоземельных элементов (РЗЭ), за исключением тербия и диспрозия. Так как из редкоземельных концентратов извлекаются все РЗЭ, менее востребованные складываются или продаются по крайне низким ценам. Такие элементы, как самарий, европий, гадолиний, диспрозий, применяются в наукоемких приборах и устройствах. При этом можно допустить и функционирование малорентабельного производства, но непременно технологические решения должны быть построены с учетом минимальных затрат и быть экономически наиболее эффективными. В данной работе предлагается технология разделения элементов иттриевой группы, включающая стадии выделения иттрия в однокаскадном режиме экстракцией смесью трех экстрагентов (25 об.% триалкилметиламмонийнитрата – 20 об.% трибутилфосфата – 20 об.% высшей изомерной карбоновой кислоты) с последующим отделением триады элементов (самария–европия–гадолиния) экстракцией фосфорорганическими кислотами: 30 об.% раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты или 30 об.% раствором бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты. На последней операции одновременно выделяют концентраты РЗЭ иттриевой группы. Процесс проводят в режиме полного внутреннего орошения с использованием в качестве экстрагента 30 об.% раствора бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты. Первоначально заполняют все ячейки каскада исходным раствором. В ячейках каскада формируются зоны разделения с накоплением в определенных ячейках концентратов тербия–диспрозия, гольмия–эрбия и тулия–иттербия–лютеция. После накопления продуктов раствор концентратов сливают из ячеек и процесс начинают вновь. При возникновении потребностей в каком-либо элементе иттриевой группы проводят разделение соответствующего бинарного или тройного концентрата с выделением требуемого элемента.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, иттриевая группа, экстракция, смеси экстрагентов, алкилфосфорные кислоты, разделение, нестационарный режим, накопление редкоземельных элементов в ячейках каскада.

Вальков А.В. – докт. техн. наук, проф. кафедры общей химии Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (НИЯУ МИФИ) (115409, г. Москва, Каширское ш., 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Петров В.И. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии НИЯУ МИФИ. E-mail: vipetrov@mephi.ru.

Для цитирования: Вальков А.В., Петров В.И. Рациональная технология разделения редкоземельных элементов иттриевой группы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 21–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-21-29.

Rational technology for separation of yttrium-group rare-earth elements

A.V. Valkov, V.I. Petrov

National Research Nuclear University «MEPHI», Moscow, Russia

Received 31.03.2021, revised 02.12.2021, accepted for publication 09.12.2021

Abstract: The paper studies the features of the extraction technology used to separate yttrium-group rare-earth elements taking into account sharply reducing prices for individual oxides. The latter, along with the low prices for lanthanum and cerium oxides, is associated with a predominant increase in the consumption of praseodymium and neodymium and a slow increase in the consumption of other rare-earth elements (REE), except for terbium and dysprosium. Since all REE are extracted from rare-earth concentrates, less marketable ones are stored or sold at extremely low prices. Elements such as samarium, europium, gadolinium, dysprosium are used in high-tech instruments and devices. At the same time, some low-profit production is possible, but process solutions must certainly be developed providing for minimum costs and be the most cost-effective. The authors propose a technology for separating yttrium-group elements including yttrium isolation stages in a single-stage mode by extraction with a mixture of three extractants (25 vol.% trialkylmethylammonium nitrate – 20 vol.% tributyl phosphate – 20 vol.% higher isomeric carboxylic acid) followed by separation of the triad of elements (samarium-europium-gadolinium) by extraction with organophosphoric acids: 30 vol.% solution of di-2-ethylhexylphosphoric acid or 30 vol.% solution of bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid. At the last operation, yttrium-group REE concentrates are isolated simultaneously. The process is conducted in the conditions

of complete internal irrigation with the 30 vol.% solution of bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid used as an extractant. Initially, all the extraction cascade cells are filled with the initial solution. Separation zones are formed in the extraction cascade with the accumulation of terbium-dysprosium, holmium-erbium and thulium-ytterbium-lutetium concentrates in some cells. Once the products are accumulated, the concentrate solution is drained from cells, and the process starts again. If there is a need in some yttrium-group element, the corresponding binary or ternary concentrate is separated with the isolation of the element required.

Keywords: rare-earth elements, yttrium group, extraction, mixtures of extractants, alkyl phosphoric acids, separation, non-stationary mode, accumulation of rare-earth elements in cascade cells.

Valkov A.V. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of general chemistry of the National Research Nuclear University «MEPHI» (115409, Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Petrov V.I. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department of general chemistry of the National Research Nuclear University «MEPHI». E-mail: vipetrov@mephi.ru.

For citation: Valkov A.V., Petrov V.I. Rational technology for separation of yttrium-group rare-earth elements. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 21–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-21-29.

В связи с тем, что многие редкоземельные элементы (РЗЭ) иттриевой группы обладают уникальными свойствами и востребованы в промышленности, повышенное внимание исследователей обращено на их разделение, особенно на выделение иттрия [1] как металла, широко применяемого в различных отраслях промышленности. В качестве экстрагентов используют различные органические соединения, в частности карбоновые кислоты различного строения [2]. Последнее связано с тем, что коэффициент распределения иттрия при экстракции карбоновыми кислотами смещается в область неодима—самария [3–5], и иттрий может быть отделен от большинства редкоземельных элементов. Продолжаются работы по выделению иттрия экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) из роданидных сред с получением иттрия, содержащего 99,9 % основного вещества [6]. Экстракционные системы на основе карбоновых кислот и комплексообразователя в водной фазе имеют недостаток, связанный с невысокой концентрацией РЗЭ в водной фазе [7]. Этого недостатка лишена экстракция фосфорорганическими кислотами [8–12]. В работах [13, 14] приведены результаты синтеза и параметры экстракции новой разветвленной алкилфосфиновой кислотой применительно к разделению РЗЭ иттриевой группы. Жидкостная экстракция ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) применена для выделения группы элементов: самария, европия и гадолиния из монацита с последующим получением оксидов индивидуальных элементов [15]. Значительные усилия исследователей направлены на поиск более селективных систем, в частности, основанных на использовании смесей экстрагентов с синергетным эффектом [16–18] и ионных жидкостей [19, 20].

Редкоземельные элементы иттриевой группы гораздо реже представлены в редкоземельных концентратах и добываются в меньших количествах, однако обладают столь уникальными свойствами, что без них невозможно дальнейшее создание современных высокоэффективных материалов и оборудования. В то же время наблюдаются избыток имеющихся мощностей и медленный рост спроса на редкоземельные элементы иттриевой группы. Последнее заключение как нельзя лучше подтверждается многолетним уменьшением цены оксидов всех элементов иттриевой группы [21]. Известно, что рентабельность технологии разделения РЗЭ обеспечивает высокое извлечение (99 %) празеодима и неодима с содержанием основного вещества 99,95–99,99 мас.% [22]. Предварительные расчеты показывают, что полное разделение элементов иттриевой группы в целом убыточно.

На рис. 1 показана доля реализации каждого индивидуального РЗЭ из выделенных из 100 кг концентрата Sm—Lu + Y (полученного из апатита). Видно, что, несмотря на значительное содержание иттрия в концентрате (более 44 %), объем реализации от выделения иттрия составит только 3–4 %, в то время как при содержании тербия и диспрозия 10 % объем их реализации возрастает до 76 % от общей суммы. Кроме того, следует отметить, что тербий и диспрозий являются наиболее ликвидными элементами.

Несмотря на достаточно высокое содержание иттрия в рассматриваемых концентратах (до 40–70 %), объем возможной реализации иттрия незначительный. Для сокращения затрат представляется целесообразным на первой стадии удалить иттрий экстракцией на одном каскаде с получением сортового оксида иттрия (99,9 % основного

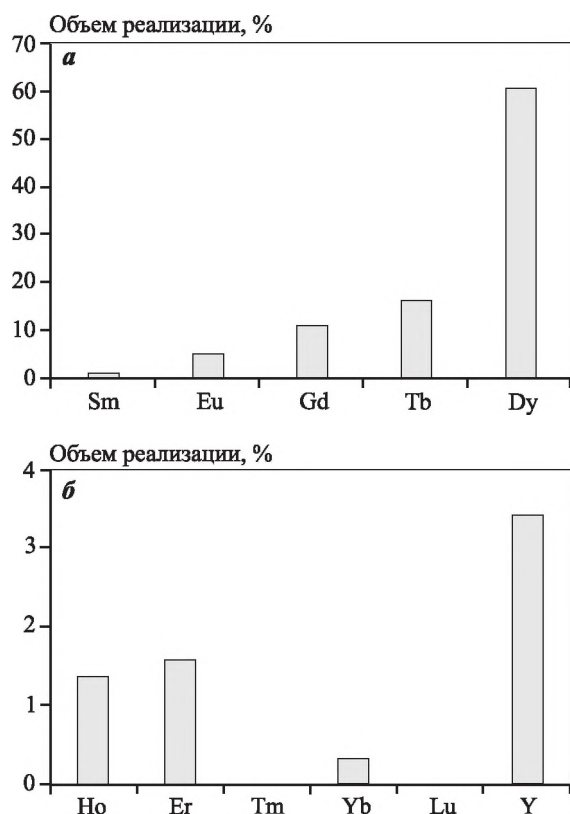


Рис. 1. Объем возможной реализации каждого из элементов, выделенных из 100 кг иттриевого концентрата (полученного из апатита)

Fig. 1. Potential sales volume for each of elements extracted from 100 kg of yttrium concentrate (obtained from apatite)

вещества) и одновременным уменьшением в 2 раза объема перерабатываемых РЗЭ. Небольшие партии концентратов элементов иттриевой группы целесообразно объединять и организовывать производство по разделению этих элементов с производительностью 400–500 т/год (более 100 т/год). При разделении ≥ 500 –600 т/год иттриевых РЗЭ процесс разделения целесообразно строить на основе стандартной противоточной экстракции с последовательным выделением всех элементов, что обеспечивает достаточно высокую производительность. Если возникает необходимость переработки 50–100 т/год концентрата с получением элементов, которые востребованы потребителем, но в небольшом количестве, то предлагаемые технологические решения должны быть оптимизированы в максимальной степени для сокращения издержек. В этом случае целесообразно вначале извлечь бинарные редкоземельные концентраты, которые затем подвергнуть разделению с получением требуемых индивидуальных оксидов. Реше-

нию поставленной задачи в наибольшей степени соответствуют технологии с нестационарным режимом и накоплением элементов или концентратов в ячейках каскада.

В данной работе рассмотрена технология разделения небольших количеств иттриевых РЗЭ (50–100 т/год) с выделением бинарных или тройных концентратов. Исходный концентрат получен разделением РЗЭ, выделенных из апатита, по границе неодим–самарий. В состав концентрата входят все элементы от самария до лютеция, включая иттрий. Технологическая схема построена на последовательном выделении сначала иттрия, с тем чтобы уменьшить объем редкоземельных элементов, подвергаемых дальнейшему делению. На следующем этапе выделяется концентрат, содержащий самарий, европий и гадолиний. Такое решение обосновано тем, что коэффициент разделения между гадолинием и тербием — один из самых больших в этой группе элементов и достигает значения, равного 3–4 для некоторых систем. На последующем этапе выделяют концентрат тербия-диспрозия с одновременным выделением гольмий-эрбиевого и тулий-иттербий-лютециевого концентратов. Чистые индивидуальные элементы выделяют из полученных концентратов, исходя из сложившейся конъюнктуры рынка и цен на те или иные элементы.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

В качестве реагентов использовали азотную кислоту, аммиак, щавелевую кислоту, нитрат кальция марки ХЧ, экстрагент трибутилфосфат (соответствующий ТУ 2435-305-05763458-2001). Техническую Д2ЭГФК очищали от примесей по методике, изложенной в работе [23]. Нитрат триалкиламмония (ТАМАН), фракция высшей изомерной карбоновой кислоты (ВИКК-2) и бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота (Суапех-272) содержали более 99 % основного вещества. Для восстановления церия применяли технический пероксид водорода (А) марки ХЧ (ГОСТ 177-88).

Экстракцию проводили по обычной методике встряхиванием органической и водной фаз в делительной воронке при температуре 20 ± 2 °С. Концентрацию суммы РЗЭ определяли осаждением оксалатов с последующим прокаливанием их до оксидов при $t = 800$ –850 °С. Содержание индиви-

дуальных элементов в реэкстрактах и водных растворах определяли на спектрометре «Profile plus» (фирма «Teledyne Leeman Labs, США») с индуктивно связанной плазмой. После отделения элементов цериевой группы концентрат иттриевых РЗЭ содержал, мас. %: Sm — 19,1; Eu — 6,3; Gd — 15,4; Tb — 0,9; Dy — 9,1; Ho — 0,9; Er — 2,7; Tm — 0,1; Yb — 0,9; Lu — 0,2; Y — 44,4.

При разделении редкоземельных концентратов указанные элементы вместе иттрием концентрируются в отдельной фракции и подвергаются разделению на экстракционных каскадах с использованием, в основном, фосфорорганических кислот. Наибольшее распространение получила Д2ЭГФК ввиду своей доступности. Для снижения издержек производства целесообразно применять фосфоновые или фосфиновые производные, например ди-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (Р-507, РС88А) или бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновую кислоту (Суапех-272). В качестве экстрагента использовали 30–35 %-ный раствор алкилфосфорной кислоты. Предпочтительным представляется применение алкилфосфоновой кислоты в связи с необходимостью использования менее концентрированных растворов минеральных кислот для реэкстракции редкоземельных элементов из органической фазы. Применение фосфиновых кислот осложняет процесс в связи с необходимостью регулирования pH водной фазы.

Выделение иттрия

Указанные экстрагенты извлекают РЗЭ с возрастающим коэффициентом распределения от самария до лутетия. Иттрий по своим коэффициентам распределения расположен в области гольмия—эрбия, что характерно для ионных связей. Для отделения иттрия от других РЗЭ в рамках одного противоточного каскада предлагается система 25%ТАМАН—20%ТБФ—20%ВИКК-2 в керосине. Для нейтрализации ионов водорода в водный раствор вводили аммиак. В табл. 1 представлены результаты межфазного распределения РЗЭ при экстракции смесями экстрагентов из растворов, содержащих 154 г/дм³ РЗЭ (на оксиды).

Из табл. 1 видно, что при экстракции смесями ТАМАН и ВИКК-2 для самария, европия, гадолиния и тербия наблюдается снижение коэффициентов разделения по отношению к иттрию. При экстракции тройной смесью экстрагентов этот недостаток исчезает. Коэффициент разделения

$\beta_{\text{РЗЭ/У}}$ изменяется в пределах 1,8–2,2 в зависимости от условий эксперимента, что вполне приемлемо для организации эффективного противоточного процесса с получением иттрия с содержанием основного вещества 99,9–99,99 %. Расчет разделения противоточного каскада и баланс потоков проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [24].

В табл. 2 представлены результаты по влиянию исходных параметров на число ступеней и соотношение фаз в экстракционной части каскада. Видно, что для получения иттрия с содержанием основного вещества 99,95–99,99 % и при коэффициенте разделения, равном $\beta_{\text{РЗЭ/У}} = 2$, достаточно 17–26 ступеней в экстракционной части каскада.

В табл. 3 приведены результаты влияния различных параметров на показатели процесса разделения в промывной части каскада. Основная задача, которую необходимо решить в промывной части каскада, — отделить иттрий от остальных РЗЭ в максимальной степени, но без ухудшения качества иттрия в рафинате. Для извлечения более 99 % иттрия (содержание иттрия в Sm—Lu-концен-

Таблица 1. Коэффициенты разделения редкоземельных элементов по отношению к иттрию

Table 1. Separation factors of rare earth elements in relation to yttrium

РЗЭ	Экстракционная система	
	30%ТАМАН—20%ВИКК-2	25%ТАМАН—20%ТБФ—20%ВИКК-2
La	4,5	3,7
Ce	2,0	3,3
Pr	1,8	2,7
Nd	2,0	3,0
Sm	1,8	3,0
Eu	1,8	2,6
Gd	1,6	2,3
Tb	1,8	2,7
Dy	2,0	2,5
Ho	1,8	2,4
Er	2,1	2,4
Tm	2,1	2,3
Yb	2,7	2,0
Lu	2,6	2,1
Y	1,0	1,0

Таблица 2. Показатели процесса разделения по границе РЗЭ—иттрий в экстракционной части каскада

Table 2. Separation process indicators on REE/yttrium interface in the extraction section of the cascade

Содержание примесей в Y_2O_3 , мас. %	Γ	$\beta_{РЗЭ/Y}$	n	$V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$
0,05	0,35	1,8	14	9,5 : 1 : 1,8
0,05	0,35	1,8	31	9,5 : 1 : 1,8
0,05	0,40	2,0	17	8,2 : 1 : 1,5
0,01	0,40	2,0	26	8,2 : 1 : 1,5
0,01	0,43	2,2	14	7,4 : 1 : 1,3
0,01	0,43	2,2	22	7,4 : 1 : 1,3

Примечание. Γ — доля иттрия, остающегося в водной фазе; n — число ступеней; $V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$ — отношение объемов потоков органического, исходного и промывного растворов.

Таблица 3. Показатели процесса разделения по границе РЗЭ—иттрий в промывной части каскада

Table 3. Separation process indicators on REE/yttrium interface in the washing section of the cascade

Содержание Sm—Lu-концентрата в органической фазе, мас. %	Содержание Y_2O_3 в Sm—Lu-концентрате, мас. %	$\beta_{РЗЭ/Y}$	Γ	n
68,6	2	1,8	0,35	12
70,5	2	2,0	0,4	10
73,4	2	2,2	0,43	9
68,6	1	1,8	0,35	15
70,5	1	2,0	0,4	12
73,4	1	2,2	0,43	10

Примечание. Γ — доля чистого Sm—Lu-концентрата в экстракте, n — число ступеней.

трате составляет 2 %) в промывной части каскада достаточно 10—12 ступеней.

Выделение концентрата Sm—Eu—Gd

Технологическая схема построена на последовательном выделении сначала иттрия для уменьшения объема редкоземельных элементов, подвергаемых дальнейшему делению. В связи с тем, что цена на отдельные индивидуальные элементы крайне

низкая, выделение этих элементов и последующая их реализация не обеспечивают рентабельности производства в целом. Отделение концентрата самарий—европий—гадолиний упрощается в значительной степени из-за высокого коэффициента разделения $\beta_{Tb/Gd} = 2,3 \div 3,0$ вследствие проявления тетрадного эффекта (заполнение орбитали $4f^7$ у гадолиния). В табл. 4 приведены значения коэффициентов распределения элементов иттриевой группы при экстракции фосфорорганическими кислотами: Д2ЭГФК и Суанех-272.

При экстракции Д2ЭГФК концентрацию РЗЭ в водной фазе поддерживали равной 92 г/дм³, азотной кислоты — 1,2 моль/дм³. При использовании Суанех-272 исходный водный раствор, содержащий нитраты редкоземельных элементов (100 г/дм³) с pH = 4–5, контактировал с раствором Суанех-272 в течение 3 мин. Одновременно в водную фазу вводили количество гидроксида аммония, эквивалентное количеству РЗЭ, перешедших в органическую фазу. В связи с высоким коэффициентом разделения можно пойти на добавление в органическую фазу 10—20 об. % ТБФ.

Использование смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и ТБФ приводит к некоторому снижению $\beta_{Tb/Gd}$ до 2,0—2,3, но уменьшается ве-

Таблица 4. Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции 30 %-ными растворами Д2ЭГФК и Суанех-272

Table 4. REE distribution factors at extraction by 30 % D2ENPA and Cyanex-272 solutions

РЗЭ	Экстракционная система	
	Д2ЭГФК— $Ln(NO_3)_3-HNO_3$	Суанех-272— $Ln(NO_3)_3-HNO_3$
Sm	0,06	0,03
Eu	0,07	0,05
Gd	0,10	0,10
Tb	0,29	0,23
Dy	0,49	0,45
Ho	0,93	0,83
Er	1,6	1,56
Tm	3,1	3,0
Yb	5,6	5,2
Lu	8,6	9,3
Y	1,2	1,41

роятность образования осадков в органической фазе (сольватация экстрагируемых соединений молекулами ТБФ), несколько повышается рабочая емкость органической фазы (на 10–15 %), улучшаются гидродинамические показатели системы (скорость расслаивания фаз, вязкость). Так как в системе присутствуют и тяжелые РЗЭ (тулий, иттербий и лютеций), целесообразно в качестве экстрагента применять фосфоновую кислоту.

Установлено, что коэффициент распределения возрастает в ряду в Sm—Eu—Gd—Tb (табл. 4), концентрация РЗЭ в органической фазе достигает 30 г/дм³, коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd}$ колеблется в пределах 2,1–2,9. Следует отметить, что фазы расслаиваются достаточно быстро и при выбранной концентрации азотной кислоты образование средних солей с выпадением осадков не наблюдается. Основные показатели процесса разделения по границе Gd—Tb в экстракционной части каскада приведены в табл. 5.

Самарий-европий-гадолиниевый концентрат остается в водной фазе, а иттриевые РЗЭ, от тербия до лютеция, — в экстракте. В рафинате важно получить продукт, содержащий менее 0,01 % тербия и более тяжелых РЗЭ для последующего выделения гадолиния в однокаскадном режиме. При коэффициенте разделения $\beta_{Tb/Gd} = 2,0 \div 2,2$ достаточно 22–28 ступеней.

Для экстракционной части условия должны быть подобраны такие, чтобы не потерять очень

ценные тербий и диспрозий, т.е. содержание тербия и диспрозия не должно превышать 0,05 мас.%. В промывной части каскада важно в максимальной степени удалить европий, гадолиний до содержания менее 0,05 %. Основные показатели процесса разделения в промывной части каскада и результаты разделения в противоточном режиме приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6. Показатели процесса разделения по границе тербий—гадолиний в промывной части каскада

Table 6. Separation process indicators on terbium/gadolinium interface in the washing section of the cascade

Содержание Tb—Lu-концентрата в органической фазе, мас.%	Содержание примесей в Tb—Lu-концентрате, мас.%	$\beta_{Tb/Gd}$	Γ	n
42,6	0,05	1,8	0,35	21
45,2	0,01	2,0	0,35	21
47,6	0,05	2,2	0,40	16
42,6	0,01	1,8	0,40	28
45,2	0,05	2,0	0,43	19
47,6	0,01	2,2	0,43	18
Примечание. Γ — доля Tb—Lu-концентрата в экстракте, n — число ступеней.				

Таблица 5. Показатели процесса разделения по границе тербий—гадолиний в экстракционной части каскада

Table 5. Separation process indicators on terbium/gadolinium interface in the extraction section of the cascade

Содержание $\Sigma Tb-Lu$ в рафинате, мас.%	Γ	$\beta_{Tb/Gd}$	n	$V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$
0,50	0,35	1,8	17	8,5 : 1 : 1,8
0,50	0,40	2,0	14	7,1 : 1 : 1,5
0,10	0,43	2,2	16	6,5 : 1 : 1,3
0,01	0,40	1,8	38	8,5 : 1 : 1,8
0,01	0,43	2,0	28	7,1 : 1 : 1,5
0,01	0,43	2,2	21	6,5 : 1 : 1,3
Примечание. Γ — доля Sm—Eu—Gd-концентрата в рафинате; $V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$ — отношение объемов потоков органического, исходного и промывного растворов; n — число ступеней.				

Таблица 7. Распределение РЗЭ в экстракте и рафинате

Table 7. REE distribution in extract and raffinate

РЗЭ	Содержание РЗЭ, мас.%		
	Исходный раствор	Рафинат	Экстракт
Sm	33,16	46,81	<0,02
Eu	10,94	15,44	<0,02
Gd	26,73	37,73	<0,02
Tb	1,56	<0,02	5,35
Dy	15,8	<0,02	54,19
Ho	1,56	<0,02	5,36
Er	4,47	<0,02	16,08
Tm	0,17	<0,02	0,58
Yb	1,56	<0,02	5,35
Lu	0,34	<0,02	1,16
Y	3,47	<0,02	11,91

В экстракте образуется концентрат диспрозия, выделение которого, наряду с тербием, определяет экономическую целесообразность разделения РЗЭ иттриевой группы.

Разделение тербий-лютециевого концентрата Извлечение концентратов в режиме накопления с получением трех продуктов

Концентрат, содержащий РЗЭ от тербия до лютеция, подвергают разделению в режиме полного внутреннего орошения с накоплением в ячейках каскада трех концентратов РЗЭ: тербий-диспрозиевого, гольмий-эрбиевого и тулий-иттербий-лютециевого, соответственно в экстракционной, средней и промывной частях каскада. Расчет процесса проводили, исходя из разделения по двум границам: диспрозий—гольмий и эрбий—тулий. Остаточное количество иттрия от предыдущих разделений распределяется между гольмием и эрбием. В качестве экстрагента целесообразно применять алкилфосфоновую кислоту.

Каскад содержит 60–70 ступеней. К ячейкам каскада присоединяют емкости, в которых накапливаются выделяемые концентраты: ближе к выходу рафината, в центре каскада и за несколько ступеней от выхода экстракта. Емкость для накопления тербий-диспрозиевого концентрата подсоединяют к 8–10 ступеням, для накопления гольмий-эрбиевого концентрата — к 25–27 ступеням, а тулий-иттербий-лютециевого — к 45–46 ступеням. В начале процесса емкости и ячейки каскада заполняют исходным раствором и экстрагентом. В 2–3 ступени до выхода рафината вводят гидроксид аммония или карбонат аммония для нейтра-

лизации избыточных количеств ионов водорода, выделяющихся за счет ионного обмена. Процесс ведут, извлекая все РЗЭ из водного раствора и возвращая все РЗЭ в каскад с промывным раствором. В первую ступень экстракционной части каскада вводят гидроксид аммония для нейтрализации избыточной минеральной кислоты. Кислота должна быть нейтрализована до такой степени, чтобы полностью извлечь в органическую фазу гадолиний и более легкие элементы. Реэкстракт нейтрализуют гидроксидом аммония, упаривают и после корректировки направляют на каскад в качестве промывного раствора. Промывной раствор получают из экстракта, в который добавляют гидроксид аммония или карбонат аммония для снижения концентрации ионов водорода до минимальной, при которой еще не выпадают осадки средних солей РЗЭ — LnR_3 . Это 1,0–1,5 моль/дм³ раствора азотной кислоты для Д2ЭГФК и 0,2–0,4 моль/дм³ — для фосфоновой кислоты.

При запуске каскада все камеры и все емкости заполняют исходным раствором, содержащим 80–100 г/дм³ РЗЭ и различное количество минеральных кислот. Реэкстрагирующий раствор содержит 4,0–5,0 моль/дм³ азотной кислоты для Д2ЭГФК и 2,0–3,0 моль/дм³ для алкилфосфоновой кислоты. Органическая и водная фазы поступают противотоком. В ячейках каскада накапливаются редкоземельные элементы, распределение которых по ступеням каскада представлено на рис. 2. Зона накопления дистербия занимает 15 ступеней, а зона накопления гольмий-иттербий-эрбиевого концентрата — 16–17 ступеней. После накопления соответствующих концентратов в ячейках каскада

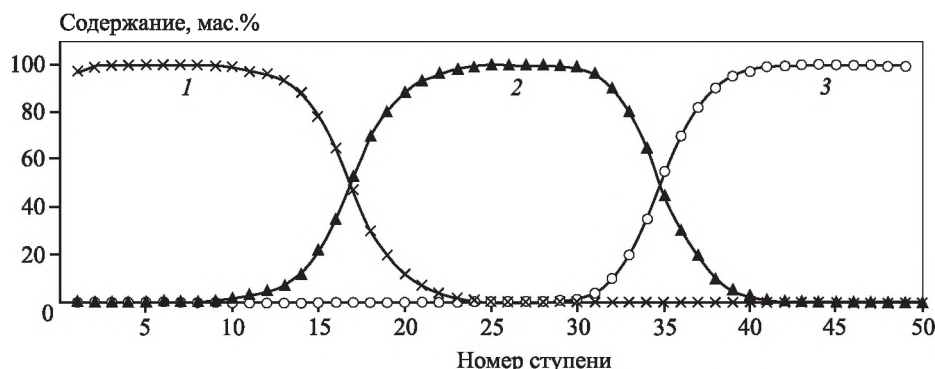


Рис. 2. Распределение концентратов РЗЭ по ступеням каскада

1 – Tb–Dy, 2 – Ho–Y–Er, 3 – Tm–Yb–Lu

Fig. 2. REE concentrate distribution by cascade stages

1 – Tb–Dy, 2 – Ho–Y–Er, 3 – Tm–Yb–Lu

подачу исходного раствора перекрывают и в каскад вводят органическую фазу и промывной раствор для удаления из центральной части каскада РЗЭ, содержащихся в исходном растворе. Концентраты сливают из соответствующих ячеек, и процесс можно повторять вновь.

Полученные концентраты в дальнейшем подвергаются разделению с выделением требуемых индивидуальных элементов — например, тех же тербия и диспрозия. В связи с тем, что потребности рынка могут существенно изменяться, отдельные концентраты можно складировать, а другие концентраты — направлять в производство для выделения чистых элементов. Такой подход, по нашему мнению, обеспечивает наиболее адекватное отношение к меняющимся условиям рыночной экономики.

Предлагаемые технические решения могут быть использованы для разделения иттриевых элементов, выделенных, например, из концентратов якутского месторождения «Томтор», апатита и лопарита.

Выводы

1. Предложена последовательность операций для разделения элементов иттриевой группы, включающая стадию выделения иттрия экстракцией тройной смесью экстрагентов и последующее выделение концентратов: самария—европия—гадолиния, тербия—диспрозия, гольмия—эрбия и тулия—иттербия—лютеция

2. Рассмотрена технология одновременного выделения бинарных и трехкомпонентных концентратов редкоземельных элементов: тербия—диспрозия, гольмия—эрбия и тулия—иттербия—лютеция в режиме полного внутреннего орошения.

Литература/References

1. Lucie Bartonova, Jana Serencisova, Bohumir Cech. Yttrium partitioning and associations in coal-combustion ashes prior to and after their leaching in HCl. *Fuel Proc. Technol.* 2018. Vol. 173. P. 205–215. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.01.
2. Singh D.K., Singh H., Mathur J.N. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. Iss. 3–4. P. 174–181.
3. Kui Liu, Zengkai Wang, Xiaomeng Tang, Shiquan Lu. Extraction of yttrium using naphthenic acid with different acid numbers. *Sep. Sci. Technol.* 2016. Vol. 51. Iss. 17. P. 1–11. DOI: 10.1080/01496395.2016.1222427.
4. Yanliang Wang, Wuping Liao, Deqian Li. A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex 272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores. *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 82. P. 197–201. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.09.018.
5. Corradino Sposato, Assunta Romanelli, Alessandro Blasi, Massimo Morgana. Behavior of sec-octylphenoxy acetic acid (CA-12) in yttrium recovery from high concentrated heavy rare earths mixture. In: *Rare Metal Technology 2017*. Springer, The Minerals, Metals and Materials Series, 2017. P. 225–233. DOI: 10.1007/978-3-319-51085-9_24.
6. Deshpande S.M., Mishra S.L., Gajankush R.B., Thakur N.V., Koppiker K.S. Recovery of high purity Y_2O_3 by solvent extraction route using organo-phosphorus extractants. *J. Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 1992. Vol. 10. Iss. 1. P. 267–273 DOI: 10.1080/08827509208914089.
7. Wang Y.G., Xiong Y., Meng S.L., Li D.Q. Separation of yttrium from heavy lanthanide by CA-100 using the complexing agent. *Talanta*. 2004. Vol. 63. Iss. 2. P. 239–243. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.09.034.
8. Agarwal V., Safarzadeh M.S., Galvin J. Solvent extraction and separation of Y(III) from sulfate, nitrate and chloride solutions using PC88A diluted in kerosene. *Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 2018. Vol. 39. Iss. 4. P. 258–265. DOI: 10.1080/08827508.2017.1415210.
9. Desouky O.A., Daher A.M., Abdel-Monem Y.K., Galhoum A.A. Liquid–liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 96. Iss. 4. P. 313–317. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.11.009.
10. Xiaobo Sun, Junmei Zhao, Shulan Meng, Deqian Li. Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 533. Iss. 1. P. 83–88. DOI: 10.1016/j.aca.2004.11.005.
11. Danilo Fontana, Loris Pietrelli. Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant. *J. Rare Earths*. 2009. Vol. 27. Iss. 5. P. 830. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60344-0.
12. Shengting Kuang, Zhifeng Zhang, Yanling Li, Haiqin Wei, Wuping Liao. Extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium by aminophosphonic acid HEHAPP. *J. Rare Earths*. 2018. Vol. 36. Iss. 3. P. 304–310. DOI: 10.1080/07366299.2018.1431079.
13. Junlian Wang, Guang Chen, Shengming Xu, Linyan Li. Synthesis of novel nonsymmetric dialkylphosphinic acid extractants and studies on their extraction–separation performance for heavy rare earths. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 154. P. 129–136.

14. Junlian Wang, Guang Chen, Shengming Xu, Zhili Yin, Qin Zhang. Solvent extraction of rare earth ions from nitrate media with new extractant di-(2,3-dimethylbutyl)-phosphinic acid. *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34. Iss. 7. P. 724—730. DOI: 10.1016/S1002-0721(16)60088-1.
15. Rabie K.A. A group separation and purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian beach monazite mineral using solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 85. Iss. 2—4. P. 81—86. DOI: 10.1016/j.hydromet. 2005.12.012.
16. Gaikwad A.G., Damodaran A.D. Synergistic extraction studies of thiocyanate complexes of gadolinium, dysprosium and erbium with mixture of tributyl phosphate and tricaprylmonomethylammonium chloride. *Anal. Sci.* 1990. Vol. 6. No. 6. P. 871—875. DOI: 10.2116/analsci. 6.871.
17. Renata D., Abreu Carlos Morais A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 61. P. 82—87. DOI: 10.1016/j.mineng. 2014.03.015.
18. Белова В.В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных металлов. *Хим. технология*. 2016. Т. 17. No. 5. С. 228—240.
Belova V.V. Development trends of extraction processes for the extraction and separation of rare earth metals. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2016. Vol. 17. No. 5. P. 228—240 (In Russ.).
19. Yanliang Wang, Chao Huang, Fujian Li, Yamin Dong, Xiaoqi Sun. The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bi-functional ionic liquid. *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 162. P. 106—113. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.01.042.
20. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Иванова С.Н., Ермоченков И.М., Василенко С.А. Экстракция редкоземельных элементов иттриевой подгруппы экстрагентом ALIQUAT 336. *Журн. прикл. химии*. 2021. Т. 94. No. 7. С. 846—856. DOI: 10.31857/S0044461821070057.
Yurasova O.V., Samieva D.A., Ivanova S.N., Ermochenkoy I.M., Vasilenko S.A. Extraction of rare earth elements of the yttrian subgroup with an extractant ALIQUAT 336. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2021. T. 94. No. 7. P. 846—856 (In Russ.).
21. Институт редких земель и стратегических металлов. Цены на редкоземельные элементы в декабре 2020 г. <https://ru.institut-seltene-erden.de/unser-service-2/metall-preise/seltene-erden-preise/>
Institute of rare earths and strategic metals. Prices for rare earth in December 2020 (In Russ.).
22. Вальков А.В. Рациональная технология разделения редкоземельных концентратов. *Цветные металлы*. 2020. No. 2. С. 43—51. DOI: 10.17580/tsm.2020.02.0.
Val'kov A.V. Rational technology for the separation of rare earth concentrates. *Tsvetnye metally*. 2020. No. 2. P. 43—51 (In Russ.).
23. Acharya S., Nayak A. Separation of D2EHPA and M2EHPA. *Hydrometallurgy*. 1988. Vol. 19. Iss. 3. P. 309—320. DOI: 10.1016/0304-386X(88)90037-0.
24. Михлин Е.Б., Корпусов Г.В. Экстракция редкоземельных элементов периевой подгруппы диизоамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты. *Журн. неорган. химии*. 1965. Т. 10. No. 12. С. 2787—2795.
Mikhlin E.B., Korpusov G.V. Extraction of rare earth elements of the cerium subgroup with diisoamyl ether of methylphosphonic acid. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1965. Vol. 10. No. 12. P. 2787—2795 (In Russ.).