

Е. В. ЗЛОБИНА^{1*}, Л. О. ПАК²¹Центр физико-химических методов исследования и анализа РГП КазНУ им. аль-Фараби,
Алматы, *zeva65@mail.ru²АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы

СОВМЕСТНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ БИНАРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ¹

В технологии получения редкоземельных металлов основным методом разделения и концентрирования является экстракция. Применение бинарных экстрагентов для извлечения металлов позволяет увеличить коэффициенты распределения и разделения, упрощает проведение рекстракции. В работе получен бинарный экстрагент – ди-2-этилгексилфосфат триалкилбензил аммония (ТАБАХ–Д2ЭГФК). Получение экстрагента подтверждено исследованием экстракционных равновесий в системе “сильная минеральная кислота – бинарный экстрагент”. Изучены закономерности бинарной экстракции скандия, иттрия, тория и РЗЭ в зависимости от различных факторов: концентрации азотной кислоты, природы аниона и сопутствующих металлов. Экстракция скандия, тория, иттрия, РЗМ бинарным экстрагентом ТАБАХ–Д2ЭГФК не зависит от концентрации азотной кислоты в интервале 0,01-2 М. Степени извлечения из модельных растворов, %: скандия и тория превышают 95; Yb равны 58; Er, Y – 30; Tb, La, Gd, Eu – 18. Одновременное присутствие металлов в растворе не оказывает влияния на степени извлечения скандия, иттрия и РЗЭ. Экстракция металлов бинарным экстрагентом возрастает в ряду La, Eu, Gd<Tb<Y<Er<Yb<Sc, Th, что согласуется с катионообменным рядом Д2ЭГФК. Извлечение скандия из растворов, полученных разложением минерального сырья, составляет 80 %. Установлено, что при варьировании концентрации азотной кислоты полученный бинарный экстрагент можно эффективно использовать для отделения Sc, Th, Y, РЗМ от Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba, Co, Ni.

Ключевые слова: бинарная экстракция, редкоземельные элементы, скандий, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, хлорид триалкилбензил аммония.

Введение. Возрастающий научный и технический интерес к редкоземельным металлам (РЗМ) обусловлен применением их в современных высокотехнологичных областях техники. Республика Казахстан обладает уникальными запасами редкоземельных металлов. В урановых, титановых, циркониевых, угольных, фосфорных, алюминиевых месторождениях отмечено промышленно важное содержание скандия, иттрия и РЗМ [1].

РЗМ характеризуются чрезвычайно низким содержанием в природном сырье, что обуславливает специфические способы их получения. После кислотного либо щелочного вскрытия природного или техногенного сырья в ходе технологической цепи происходит постепенное концентрирование РЗМ, для чего применяют различные методы – экстракцию, ионный обмен, осаждение. В ходе этого процесса получают 60-70 %-ный концентрат, содержащий все РЗМ. Далее, после разделения концентрата на отдельные фракции или индивидуальные вещества, их подвергают тщательной перечистке. Товарными продуктами являются либо оксиды, либо карбонаты редкоземельных металлов, скандия, иттрия [2].

Важнейшая роль в технологии получения РЗМ отводится методам разделения и концентри-

рования и, несмотря на их разнообразие, основными являются экстракция и осаждение. Следует отметить, что эти методы применяют в многостадийном варианте, причём удовлетворительных результатов можно достичь, если методы комбинировать. В качестве промышленных экстрагентов РЗМ используют катионообменные и нейтральные реагенты. Из нейтральных экстрагентов наиболее широко применяют трибутилфосфат (ТБФ), который извлекает РЗМ из нейтральных и сильнокислых нитратных растворов. Из органических кислот применяют ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК, НА), которая отличается хорошей селективностью к лантаноидам, но имеет малую ёмкость. Алифатические монокарбоновые кислоты обладают низкой селективностью при экстракции смесей РЗМ, их используют для операций группового концентрирования. Повысить селективность экстракции можно за счёт применения смесей реагентов, а также тщательным выбором условий извлечения (рН, температура, высаливатели, разбавители).

Относительно новым направлением в экстракционной технологии получения некоторых металлов стало применение бинарных экстрагентов (БЭ)

¹ Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

– ионных пар, образованных органическим основанием и органической кислотой. Использование БЭ дает сочетание свойств исходных ионообменных экстрагентов с новыми возможностями управления процессом распределения. Основными преимуществами бинарных экстрагентов являются: возможность прогнозирования свойств БЭ на основе данных об исходных ионообменных экстракционных системах; простота способов получения ионных пар и доступность экстрагентов; увеличение коэффициентов распределения и разделения; упрощение проведения реэкстракции; высокие скорости экстракции и реэкстракции [3]. Качественное изменение технологических схем получения РЗМ с учетом современных достижений в области химии экстракции может быть связано с применением для извлечения, концентрирования и разделения РЗМ бинарных экстрагентов.

Цель настоящей работы состояла в получении бинарного экстрагента состава ТАБАХ-Д2ЭГФК на основе широко применяемой в промышленности для извлечения скандия и РЗЭ ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. А также в сравнении экстракционных свойств Д2ЭГФК и БЭ состава ТАБАХ-Д2ЭГФК при извлечении скандия, иттрия и РЗЭ из азотнокислых растворов; в исследовании возможности отделения РЗЭ от металлов, сопутствующих им в рудах и минералах.

Экспериментальная часть. *Исходные реагенты, методика эксперимента.* В работе использовали стандартные растворы металлов Sc, Y, Yb, Er, Tb, La, Gd, Eu, Th, которые были приготовлены растворением соответствующих оксидов в азотной кислоте согласно методикам [4]. В работе также использовали растворы, полученные после кислотного разложения минерального сырья, содержащего скандий, иттрий и РЗЭ.

В работе использовали растворы хлористоводородной и азотной кислот. При получении изотерм экстракции азотной кислоты бинарным экстрагентом, концентрацию H^+ -ионов определяли титрованием, применяя в качестве титранта раствор NaOH, стандартизированный по 0,1 М фиксанальному раствору HCl.

Содержание Sc, Y и РЗМ в водной фазе до и после экстракции определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500a (США). Скорости потоков плазмообразующего газа и газа-носителя 15 и 0,8-1,3 dm^3/min соответственно, температура плазмы 8000 °С, время интеграции сигнала 0,1 с, мощность высокочастотного сигнала 700-1600 Вт. Рабочие растворы для масс-спектрометрического анализа были приготовлены на основе стандартных растворов Multi-Element Calibration Standard-2A.

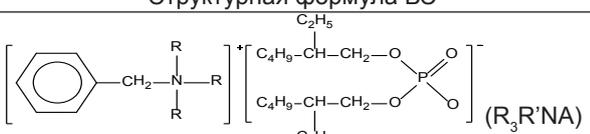
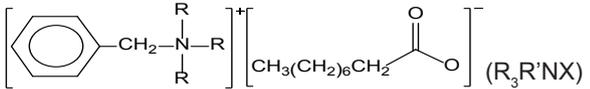
Для получения бинарных экстрагентов были использованы Д2ЭГФК, пеларгоновая кислота (ПК), хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ, $R_3R'NCl$). Гептан использовали в качестве разбавителя.

Техника эксперимента по экстракции кислот заключалась в следующем: в коническую колбу помещали аликвотную часть раствора кислоты известной концентрации, добавляли определённый объем экстрагента. Извлечение проводили, встряхивая колбы на устройстве для перемешивания в течение необходимого времени. Концентрацию экстрагируемой кислоты в водной фазе до и после экстракции определяли кислотно-основным титрованием.

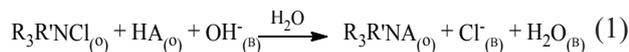
Экстракцию металлов проводили следующим образом: в колбу помещали аликвотную часть раствора с известным содержанием металлов и рассчитанным количеством минеральной кислоты. Затем добавляли раствор экстрагента с концентрацией 0,1 М в гептане, при этом соотношение водной и органической фаз составляло 1:10, растворы встряхивали с помощью перемешивающего устройства при комнатной температуре в течение 5 мин. После разделения фаз в водной фазе определяли концентрацию металлов методом ИСП-МС. Содержание металлов в органической фазе рассчитывали по разности между концентрациями металлов до и после экстракции.

Получение бинарных экстрагентов. Основным параметром, влияющим на условия получения БЭ, является природа исходных реагентов: органических оснований и органических кислот [5]. Состав полученных БЭ указан в таблице 1.

Таблица 1 – Состав бинарных экстрагентов

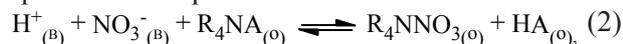
Название	Исходные реагенты	Структурная формула БЭ
БЭ-1	ТАБАХ – Д2ЭГФК	
БЭ-2	ТАБАХ – ПК	

Ионные пары получали, контактируя растворы ТАБАХ ($R_3R'NCl$) и органических кислот в гептане в соотношении 1:1 с 2 М NaOH в течение 10 мин. Контактное органической фазы и щелочного раствора повторяли трижды, обновляя раствор NaOH. После разделения органическую фазу промывали водой до нейтральной среды [6]. Образование бинарного экстрагента может быть описано следующим уравнением:



Результаты экспериментов и их обсуждение. Подтверждение получения бинарных экстрагентов представляет определённую проблему. Использование ИК-спектроскопии осложняется применением технических реагентов и трудностью расшифровки спектров. Наличие ионной пары можно подтвердить изучением экстракции сильных минеральных кислот полученными БЭ и анализом полученных изотерм экстракции.

Уравнение, описывающее процесс экстракции одноосновной сильной кислоты (рассмотрено на примере азотной кислоты) бинарными экстрагентами выражается схемой:



Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_{ex,HNO_3} = \frac{C_{HA_o} C_{R_4NNO_3_o}}{a_{H^+} C_{NO_3^-} C_{R_4NA_o}} \cdot \frac{\gamma_{HA_o} \gamma_{R_4NNO_3_o}}{\gamma_{NO_3^-} \gamma_{R_4NA_o}} \quad (3)$$

где C – общая аналитическая концентрация, γ – соответствующие коэффициенты активности, a_{H^+} – активность ионов водорода [7]. В условиях стехиометрии протонов и анионов минеральной кислоты в водной фазе ($C_{HA_o} = C_{R_4NNO_3_o}$) при постоянстве коэффициентов активности компонентов в органической фазе выражение (3) примет вид:

$$K_{ex,HNO_3} = \frac{C_{NO_3^-}^2}{C_{NO_3^-}^2 C_{R_4NA_o} \gamma_{NO_3^-}} \quad (4)$$

тогда изотерма реакции будет описываться следующим уравнением:

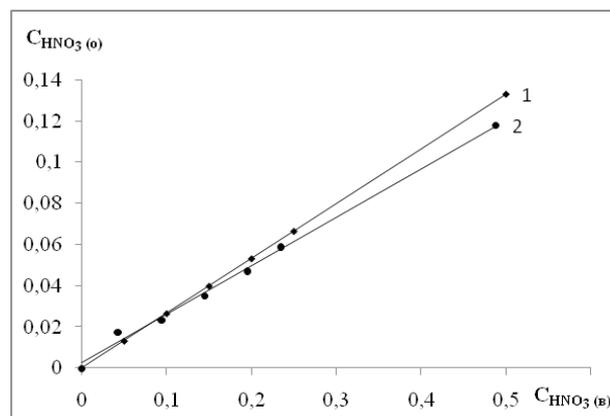
$$C_{NO_3^-} = K_{ex}^{1/2} C_{HNO_3}^{1/2} C_{R_4NA_o}^{1/2} \gamma_{\pm} \quad (5)$$

Так как $K_{ex}^{1/2}$, $C_{R_4NA_o}^{1/2}$ являются постоянными величинами, изотерма при бинарной экстракции кислоты (при $\gamma_{\pm} = const$) имеет прямолинейный характер. На рисунке 1 приведена расчетная изотерма при концентрации экстрагента 0,1 М, при кон-

станте экстракции принятой за 1 и коэффициенте активности $\gamma_{\pm} = 0,84$.

Эспериментально была получена изотерма экстракции азотной кислоты бинарным экстрагентом состава ТАБАХ-ПК (БЭ-2). Данный экстрагент выбран для получения изотермы вследствие более простого, по сравнению с ДЭГФК состава анионной части получаемой ионной пары, что позволяет упростить расчёты.

Экстракцию проводили при комнатной температуре, концентрацию HNO_3 в водной фазе варьировали в интервале 0,05 – 0,5 М. Концентрация экстрагента в гептане – 0,1 М. Экспериментально полученная изотерма представлена на рисунке 1. Как следует из приведённых данных, изотерма экстракции азотной кислоты БЭ-2 прямолинейна, что подтверждает получение бинарного экстрагента.



1 – расчетная изотерма; $C_{ex} = 0,1$ М; $K_{ex} = 1$, $\gamma_{\pm} = 0,84$;

2 – экспериментальная изотерма; $C_{ex} = 0,1$ М; O:B = 1:5; $\tau = 5$ мин;

$T = 20-25$ °С.

Рисунок 1 - Изотермы экстракции азотной кислоты БЭ-2

Распределение в системе БЭ-сильная кислота. Константа бинарной экстракции сильной кислоты равна:

$$\bar{K}_{HNO_3}^{ex} = \frac{C_{HA_o} D_{NO_3^-}}{a_{H^+} C_{R_4NA_o}} \quad (6)$$

$$D = \frac{\bar{K}_{ex} a_{H^+} C_{R_4NA_o}}{C_{HA_o}} \quad (7)$$

т.к. \bar{K}_{ex} , $C_{R_4NA_o}$ – постоянные величины, $\frac{a_{H^+}}{C_{HA_o}} = 1$, поэтому коэффициент распределения

D_{HNO_3} не зависит от концентрации HNO_3 в водной фазе и является постоянной величиной.

$$\lg \bar{K}_{ex} = \lg D_{NO_3^-} + \lg C_{R_4NA_0} - \lg C_{HA_0} - pH, \quad (8)$$

$$\lg D_{NO_3^-} = \lg \bar{K}_{ex} - \lg C_{R_4NA_0} + \lg C_{HA_0} + pH. \quad (9)$$

Экспериментально полученная зависимость коэффициентов распределения азотной кислоты от её концентрации в водной фазе с БЭ-2 представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментально полученные коэффициенты распределения азотной кислоты в зависимости от концентрации ее в водной фазе

C_{HNO_3}, M	0,10	0,15	0,20	0,25	0,51
D_{HNO_3}	0,25	0,24	0,24	0,25	0,24

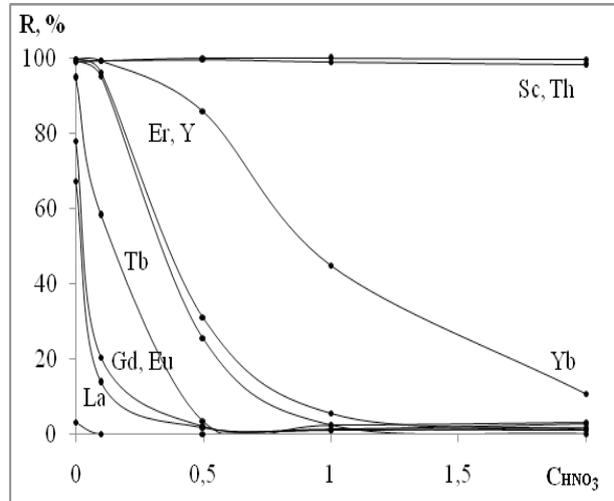
Как следует из полученных данных, величина коэффициента распределения D при варьировании концентрации кислоты остается постоянной. На основании данных, полученных при изучении системы БЭ-2 – азотная кислота, можно сделать вывод о правильности методики получения бинарных экстрагентов.

Экстракция скандия, иттрия, тория, лантана и РЗМ. Экстракционное поведение бинарных экстрагентов может быть предсказано на основе анализа закономерностей экстракции металлов реагентами, использованными для получения БЭ. Свойства БЭ соотносятся со свойствами исходных систем – катионообменный экстрагент, входящий в состав бинарного экстрагента, влияет на степень извлечения металлов. Поэтому первоначально проведено исследование экстракционного извлечения скандия, иттрия, тория и РЗМ растворами Д2ЭГФК.

Концентрация металлов в водной фазе – 500 мкг/дм³, концентрация Д2ЭГФК – 0,1 М, растворитель – гептан. Время контакта фаз составляло 5 мин при комнатной температуре. Концентрацию HNO₃ варьировали в интервале 0,01–2 М. Зависимость степени извлечения металлов Д2ЭГФК при экстракции из смеси металлов представлена на рисунке 2.

Из приведённых данных следует, что извлечение Sc, Th проходит эффективно из азотнокислых растворов в интервале концентраций 0,01-2 М. Степени извлечения остальных металлов уменьшаются с увеличением концентрации азотной кислоты. Это может быть связано с подавлением диссоциации Д2ЭГФК при увеличении концентрации азотной кислоты. Полученные результаты соответствуют следующему ряду La<Eu<Gd<Tb<Er, Y<Yb<Sc, Th [8]. Д2ЭГФК эффективно

извлекает редкоземельные металлы, но является малоселективным, из многоэлементных растворов также извлекаются железо, уран, медь, ванадий, молибден, цинк.



$C_{ex}=0,1 M; C_{me} = 500 \text{ мкг/дм}^3; O:B=1:10; T = 20-25 \text{ }^\circ\text{C}; \tau = 5 \text{ мин};$

Рисунок 2 – Экстракция скандия, иттрия, тория и РЗМ раствором Д2ЭГФК при их совместном присутствии

При описании эффективности разделения металлов используют коэффициенты разделения. Согласно [9] необходимыми условиями для полного разделения двух металлов являются: 1) $\alpha = D_1/D_2 > 10^4$, 2) $D_1 \cdot D_2 \approx 1$ (α – коэффициент разделения, D – коэффициенты распределения разделяемых металлов). В нашем случае коэффициенты разделения оказались не информативными показателями, т.к. большая разница в коэффициентах распределения дает высокие значения α , но при этом произведение $D_1 \cdot D_2 \neq 1$. Эффективность разделения металлов оценивали, рассчитывая величину степени обогащения - τ , показывающую долю каждого металла от всей суммы РЗМ. Степень обогащения рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{C_{Me} \cdot 100\%}{C_{общ}}$$

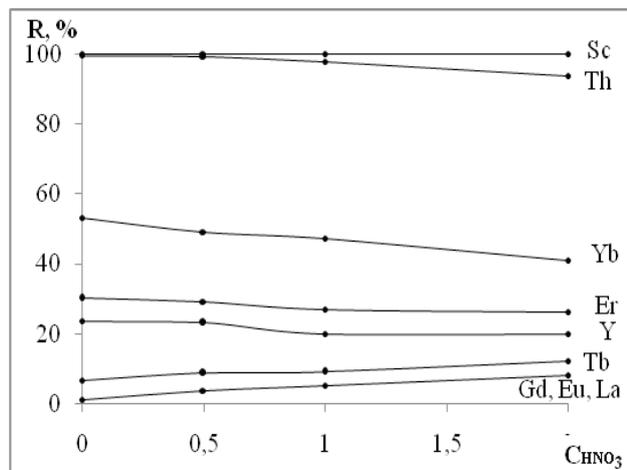
где C_{Me} – концентрация металла, мкг/дм³, $C_{общ}$ – сумма концентраций всех РЗМ, мкг/дм³

В таблице 3 приведены степени обогащения при экстракции каждого металла в начальном растворе и в органической фазе после экстракции. Максимальное обогащение скандия и тория происходит в 2 М растворе азотной кислоты.

Таблица 3 – Степени обогащения РЗЭ при экстракции Д2ЭГФК

C _(HNO₃) , М	Степень обогащения, %								
	Sc	Y	La	Eu	Gd	Tb	Er	Yb	Th
	11,3	10,9	10,1	11,0	11,1	11,1	11,0	11,1	12,5
0	13,5	12,9	0,4	8,8	10,4	12,6	13,2	13,2	14,9
0,1	17,1	15,7	0	2,3	3,5	9,8	16,2	16,7	18,8
0,5	28,1	6,9	0	0,5	0,6	0,9	8,5	23,6	30,9
1,0	37,6	0,8	0,4	0,4	0,5	0,9	2,0	16,5	41,0
2,0	43,4	0,9	0,4	0,7	1,1	1,3	0,5	4,5	47,1

Изучение разделения скандия и РЗМ бинарными экстрагентами. Экстракцию осуществляли бинарным экстрагентом состава ТАБАХ-Д2ЭГФК. Концентрация БЭ в гептане составляла 0,1 М, концентрация каждого металла в модельном растворе – 400 мкг/дм³. Концентрацию азотной кислоты в водной фазе изменяли в интервале 0,01 – 2 М. Зависимость степени извлечения от концентрации азотной кислоты представлена на рисунке 3.



C_{эк} = 0,1 М; C_{мб} = 400 мкг/дм³; растворитель – гептан;
О:В = 1:10; t = 25°С; τ = 5 мин

Рисунок 3 – Экстракция металлов БЭ-1 при их совместном присутствии

Изменение концентрации азотной кислоты в интервале 0,01 - 2 М практически не влияет на извлечение скандия, тория, иттрия, РЗМ при их совместном присутствии. Скандий и торий переходят в органическую фазу количественно (более 95 %), а степени извлечения Yb не превышают 58 %, Er, Y – 30 %, Tb, La, Gd, Eu -18 %. Извлечение соответствует следующему ряду La, Eu, Gd<Tb<Y<Er<Yb<Sc, Th, что согласуется с катионообменным рядом для Д2ЭГФК. Но в случае

бинарной экстракции степени извлечения постоянны при изменении концентрации азотной кислоты. Это позволяет получить концентраты скандия, иттрия и РЗМ с примерным соотношением металлов указанных в таблице 4 при концентрации 0,01 - 2 М азотной кислоты.

Таблица 4 – Степени обогащения РЗМ при экстракции бинарным экстрагентом БЭ-1

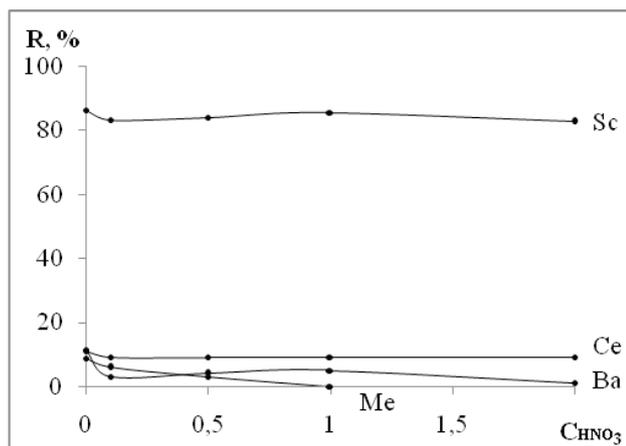
Условия экстракции	Степень обогащения, %								
	Sc	Y	La	Eu	Gd	Tb	Er	Yb	Th
Без кислоты	11,0	11,3	11,3	11,2	11,2	11,3	11,5	11,1	10,2
В растворе HNO ₃	32,3	7,4	1,0	1,2	1,4	2,2	9,5	15,6	29,3

Изучение закономерности экстракции РЗМ проводили из реальных растворов, полученных после разложения азотной кислотой алюмосиликатных пород Кундыбайского месторождения. В таблице 5 приведено содержание металлов в полученном растворе по результатам его полуквантитативного анализа методом ИСП-МС.

Таблица 5 – Состав раствора, полученного после кислотного разложения алюмосиликатной руды

Металл	Содержание, мг/дм ³	Металл	Содержание, мкг/дм ³
Na	16	Sc	350
Mg	21	V	320
Al	100	Cu	160
K	19	Zn	160
Ca	14	Ga	140
Ti	1,8	Sr	170
Mn	6	Ba	790
Fe	60	Ce	110
Cr	2	-	-

Для получения стабильных результатов в растворе перед экстракцией вводили стандартный раствор скандия с концентрацией 200 мкг/дм³. Экстракцию осуществляли бинарным экстрагентом состава ТАБАХ-Д2ЭГФК при комнатной температуре. Контактное водной и органической фазы проводилось 5 мин. Концентрация БЭ в гептане составляла 0,1 М. Концентрацию азотной кислоты в водной фазе изменяли в интервале 0,01 – 2 М. Металлы, концентрация которых составляла менее 100 мкг/дм³, не учитывали. Полученные результаты приведены на рисунке 4.



$C_{ex} = 0,1$ M; растворитель – гептан; O:B = 1:10; $t = 25^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ мин;
Me: Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr

Рисунок 4 – Экстракция металлов БЭ-1 из реальных растворов

Из представленных на рисунке 4 данных следует, что в интервале концентраций азотной кислоты 0,01 – 2 M скандий извлекается на 80 %, а церий на 10 %. При изменении концентрации азотной кислоты от 0,01 до 0,2 M степени извлечения Na, Mg, Al, Zn не превышают 5 %, а K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba – 11 %. При концентрации азотной кислоты 0,3 – 2 M в органическую фазу переходят только скандий, церий и 5 % бария. При варьировании концентрации азотной кислоты можно отделить скандий и церий от вышеперечисленных металлов из реальных растворов при однократной экстракции и получить концентраты РЗМ. Полученный бинарный экстрагент БЭ-1 состава ТАБАХ-ДЭГФК можно использовать для отделения скандия, иттрия, тория и РЗМ от Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba, Co, Ni.

Выводы. В данной работе получены два образца бинарных экстрагентов состава: ТАБАХ-ДЭГФК и ТАБАХ-ПК. Получение ионных пар подтверждено изучением особенностей бинарной экстракции сильных минеральных кислот, сравнительным анализом теоретических и экспериментальных изотерм экстракции.

Исследована исходная катионообменная система с ДЭГФК. Извлечение Sc и Th ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит количественно из азотнокислых растворов в интервале концентраций 0,01 – 2 M. Степени извлечения Y, La уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты. Одновременное присутствие металлов не оказывает влияния на степени извлечения скандия, иттрия и РЗЭ. Полученные результаты соответствуют следующему экстракционному ряду $\text{La} < \text{Eu} < \text{Gd} < \text{Tb} < \text{Er}$, $\text{Y} < \text{Yb} < \text{Sc}$, Th. ДЭГФК эффективно извлекает редкоземельные металлы, но является малоселективным экстрагентом.

Изменение концентрации азотной кислоты в интервале 0,01 – 2 M практически не влияет на

извлечение бинарным экстрагентом БЭ-1 скандия, тория, иттрия, РЗМ при их совместном присутствии. Скандий и торий переходят в органическую фазу количественно (более 95 %), а степени извлечения Yb не превышают 58 %, Er, Y – 30 %, Tb, La, Gd, Eu – 18 %. Извлечение возрастает в следующем ряду $\text{La, Eu, Gd} < \text{Tb} < \text{Y} < \text{Er} < \text{Yb} < \text{Sc}$, Th, что согласуется с катионообменным рядом для ДЭГФК. Но в случае бинарной экстракции степени извлечения не зависят от концентрации азотной кислоты.

Исследована экстракция скандия, иттрия и РЗМ из растворов минерального сырья после его азотнокислого разложения. В интервале концентрации азотной кислоты 0,01- 2 M скандий извлекается примерно на 80 %, а церий - на 10 %. При концентрации азотной кислоты от 0,01 до 0,2 M степени извлечения Na, Mg, Al, Zn не превышают 5%, а K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba – 11%. При концентрации азотной кислоты 0,3 – 2 M в органическую фазу переходят только скандий, церий и 5 % бария. При варьировании концентрации азотной кислоты можно отделить скандий и церий от вышеперечисленных металлов из реальных растворов при однократной экстракции и получить концентраты РЗМ. Полученный бинарный экстрагент БЭ-1 состава ТАБАХ-ДЭГФК можно использовать для отделения скандия, иттрия, тория и РЗМ от Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba, Co, Ni.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бектурганов Н.С., Найманбаев М.А., Суркова Т.Ю. Перспективы развития производства редкоземельных элементов в Казахстане. // Цветные металлы - 2010.- № 4.- С. 48-50.
- 2 Косыкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов. // Цветные металлы - 2012.- № 3.- С. 31-33.
- 3 Холькин А.И., Белова В.В., Пашков Г.Л. Применение бинарных реагентов // Химическая технология - 2000.- Т. 1.- № 12.- С. 3-11.
- 4 Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика – аналитика.- М.: Металлургия, 1976.- С. 118-128.
- 5 Холькин А.И. Основные положения. Экстракция солей. Ч. 1. // Химическая технология -2000.- Т. 1., № 5.- С. 39-45.
- 6 Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy.-2009.-V. 97.- P. 198-203.
- 7 Холькин А.И. Экстракция кислот и гидроксидов металлов. Ч.2. // Химическая технология - 2000.- Т. 1.- № 6.- С. 37-43.
- 8 Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. // Minerals Engineering.- 2014.- V. 56.- P. 10–28.

9 Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. - М.: Высшая школа, 2002.- С. 178.

REFERENCES

- 1 Bekturganov N.S., Najmanbaev M.A., Surkova T.Ju. *Perspektivy razvitiya proizvodstva redkozemel'nykh Ehlementov v Kazakhstane* (Prospects for the development of production of rare earths in Kazakhstan). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. **2010**. 4, 48-50 (in Russ.).
- 2 Kosykin V.D., Selivanovskij A.K., Fedulova T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Kompleksnaya pererabotka fosfogipsa s polucheniem khimicheski osazhdennogo mela, gipsa i kontsentrata redkozemel'nykh Ehlementov* (Complex processing of phosphogypsum to produce chemically precipitated chalk, gypsum and concentrate the rare earth elements). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. **2012**. 3, 31-33 (in Russ.).
- 3 Hol'kin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. *Primeneniye binarnykh reagentov* (The use of binary reagents). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2000**. 1. 12, 3-11 (in Russ.).
- 4 Lazarev A.I., Harlamov I.P., Yakovlev P.Ya., Yakovleva E.F. *Spravochnik khimika – analitika* (Reference chemist – analyst). M.: *Metallurgiya = Metallurgy*, **1976**. 118-128 (in Russ.).
- 5 Hol'kin A.I. *Osnovnye polozeniya. Ehkstraksiya solej. Ch. 1* (The main provisions. Extraction of salts. Part 1). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2000**. 1. 5, 39-45 (in Russ.).
- 6 Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. *Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants*. *Hydrometallurgy*. **2009**. 97, 198-203 (in Eng.).
- 7 Hol'kin A.I. *Ehkstraksiya kislot i gidroksidov metallov. Ch. 2* (Extraction of acids and metal hydroxides. Part 2). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*. **2000**. 1. 6, 37-43 (in Russ.).
- 8 Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. *Minerals Engineering*. **2014**. 56, 10–28 (in Eng.).
- 9 Zolotov Ju.A. *Osnovy analiticheskoy khimii* (Fundamentals of Analytical Chemistry). M.: *Vyssh. Shkola* (High School). **2002**. 178 (in Russ.).

Түйіндеме

Сирек жер металдарды (СЖМ) алу технологиясында негізгі бөлу және концентрлеу әдістері ретінде экстракция қолданылады. Металдарды экстракциялау үшін бинарлы экстрагенттерді қолдану бөлу және таралу коэффициенттерінің өсуіне мүмкіндік береді және реэкстракция үрдісінің жүруін жеңілдетеді. Жұмыста бинарлы экстрагент ретінде - триалкилбензиламмонийдің ди-2-этилгексилфосфаты алынды (ТАБАХ – Д2ЭГФҚ). Экстрагенттің алынуы күшті минерал қышқылы - бинарлы экстрагент жүйесіндегі экстракциялық тепе-теңдік зерттеулерімен дәлелденді. Скандийдің, иттрийдің, торийдің және СЖЖ–нің бинарлы экстракциясына ертүрлі факторлардың (азот қышқылының концентрациясы, анион табиғаты, бөгде металдар) әсері зерттелді. Скандийдің, иттрийдің, торийдің және СЖЖ–нің ТАБАХ – Д2ЭГФҚ бинарлы экстрагентімен экстракциясы азот қышқылының 0,01-2М шамасы аралығында қышқыл концентрациясына тәуелді болмайды. Модельді ерітіндіден скандий мен торийдің бөліну дәрежесі 95 % -дан артады, ал Yb 58 %-ды және Er, Y – 30 %, Tb, La, Gd, Eu – 18 %-ды құрайды. Металдардың бірге болуы скандий, иттрий және сирек жер элементтерінің бөліп алу дәрежесіне әсер етпейді. Бинарлы экстрагентпен экстракция мына қатарды құрайды және ол Д2ЭГФҚ катион алмастыру қатарына La, Eu, Gd<Tb<Y<Er<Yb<Sc, Th сәйкес болады. Минералды шикізатты ыдыратқаннан кейінгі ерітіндіден скандийдің бөлінуі 80 %-ды құрайды. Азот қышқылының концентрациясын өзгерту арқылы бинарлы экстрагентпен Sc, Th, Y және сирек жер элементтерін Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba, Co, Ni элементтерінен тиімді бөлу үшін қолдануға болатындығы көрсетілген.

Түйін сөздер: бинарлы экстракция, сирек жер элементтері, скандий, ди-2-этилгексилфосфор қышқылы, триалкилбензиламмоний хлориді.

Summary

In the technology of rare earth metals (REM) obtaining main methods of separation and concentration are extraction and precipitation. The use of binary extractants can increase the distribution and separation coefficients, simplify of the reextraction. In this work binary extractant - di-2-ethyl-hexyl-phosphate of three-alkyl-benzyl-ammonium (TABAH-D2EHFA) was synthesized. Preparation of extractant was confirmed by the study of the extraction equilibria in the system “strong mineral acid - binary extractant”. The regularities of binary extraction of scandium, yttrium, thorium and rare earth elements were studied depending on various factors: concentration of nitric acid, nature of the anion and concomitant metals. Extraction of scandium, thorium, yttrium, rare-earth metals by binary extractant TABAH-D2EHFA does not depend on the concentration of nitric acid in the range 0,01-2 M. The degree of extraction from model solutions, %: thorium and scandium is more than 95; Yb is 58; Er, Y – 30; Tb, La, Gd, Eu - 18. The simultaneous presence of metals does not effect on the degree of extraction of scandium, yttrium and rare earth elements. Metals extraction by binary extractant increase in the following order: La, Eu, Gd < Tb < Y < Er < Yb < Sc, Th, which is according to a cation exchange order of D2EHFA. Scandium recovery from solutions obtained by the decomposition of mineral raw materials is 80 %. It was established, that binary extractant can be effectively used for the separation of Sc, Th, Y, REM from Na, Mg, Al, Zn, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ga, Sr, Ba, Co, Ni.

Key words: binary extraction, rare earth elements, scandium, di-2-ethyl-hexyl-phosphoric acid, three-alkyl-benzyl-ammonium chloride.

Поступила 03.11.2015.