

УДК 546.62:541.13

Зависимость эффективности экстракции от температуры азотнокислых растворов при получении концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса

Зык Н.В., Шункевич В.О.

Белорусский национальный технический университет

Азотнокислые растворы, получаемые при обработке фосфогипса азотной кислотой, или растворы, получаемые при растворении концентрата РЗЭ азотной кислотой, содержат в числе прочих ионы F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . последние не принимают участия в реакции экстрагирования, но входят в состав соединений, существующих в водной фазе. в связи с этим возникла необходимость в изучении влияния концентрации указанных анионов в растворе на эффективность экстракции соединений РЗЭ. как известно, катионы редкоземельных элементов образуют с большинством неорганических лигандов комплексные соединения с выраженной ионной связью, исключение составляют комплексы с фосфорсодержащими соединениями, где связь в значительной степени ковалентная. сравнительная устойчивость комплексов РЗЭ с различными лигандами представлена следующим рядом: $NO_3^- < SO_4^{2-} < F^- < PO_4^{3-}$.

Зависимость эффективности экстракции соединений РЗЭ от концентрации фторидов приведена на рис. 1, на котором на оси абсцисс отложено молярное отношение концентрации фторидов и лантана в водной фазе, а на оси ординат – равновесная концентрация лантана в органической фазе при экстракции 70%-ным раствором ТБФ в керосине из пятимольной азотной кислоты при концентрации нитрата лантана, равной 3 г/л.

На рис. 2 приведена кривая зависимости концентрации F^- в органической фазе от его содержания в водном растворе при экстракции в аналогичных условиях, но в отсутствии нитрата лантана. Коэффициент распределения фтора в этом случае невелик и слабо убывает с увеличением концентрации плавиковой кислоты. Присутствие лантана в растворе (см. рис. 1) приводит к увеличению коэффициента распределения фтора (D) примерно в три-четыре раза в области низких концентраций фтора, но по мере увеличения концентрации фтора коэффициент распределения уменьшается. Высокие коэффициенты распределения фтора наблюдаются в области, где соотношение молярных концентраций фтора и лантана не превышает 1,5-2 – в этой области концентраций фторидов коэффициент

распределения лантана слабо убывает. При дальнейшем увеличении концентрации фтора D снижается до весьма малых величин (соединения, содержащие несколько молей фтора на 1 моль РЗЭ, почти не извлекаются ТБФ).

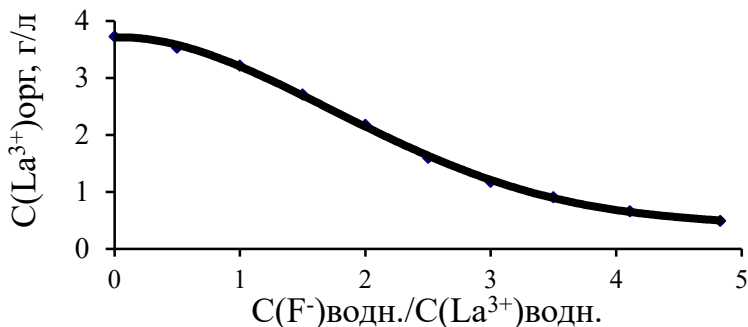


Рисунок 1. Зависимость равновесной концентрации лантана в органической фазе $C(La^{3+})_{\text{орг}}$ от отношения молярных концентрации фторидов и лантана в водной фазе $C(F^-)_{\text{водн.}}/C(La^{3+})_{\text{водн.}}$.

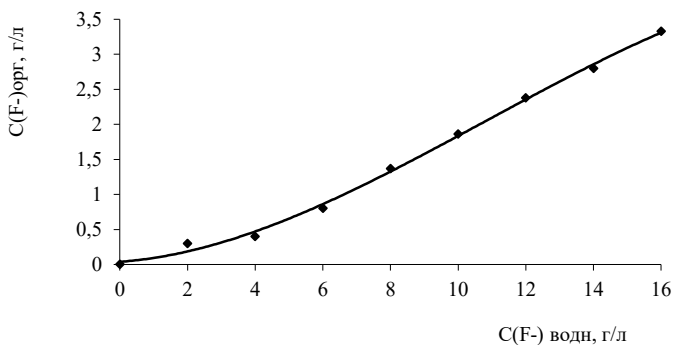


Рисунок 2. Зависимость равновесной концентрации фтора в органической фазе $C(F^-)_{\text{орг}}$ от его концентрации в водной фазе $C(F^-)_{\text{водн.}}$.

При дальнейшем увеличении концентрации фтора D снижается до весьма малых величин (соединения, содержащие несколько молей фтора на

1 моль РЗЭ, почти не извлекаются ТБФ). Аналогичные зависимости были получены при экстракции лантана в присутствии ионов SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Было установлено, что присутствие в азотнокислых растворах сульфат- и фосфат-ионов существенно снижает коэффициент распределения лантана при их концентрациях в растворе, превышающих концентрации фторидов при прочих одинаковых условиях экстрагирования. Таким образом, присутствие в исследуемых азотнокислых растворах ионов F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} снижает коэффициент распределения РЗЭ, что, по-видимому, связано с образованием в них устойчивых не экстрагируемых фосфатных, фторидных и сульфатных комплексов РЗЭ. Ионы F^- подавляют экстракцию РЗЭ сильнее, чем ионы фосфата и сульфата. Во всех изученных экстракционных процессах (в том числе при наличии больших концентраций примесных анионов) концентрация NO_3^- была постоянной, поэтому, в соответствии с вышеизложенным, механизм экстракции РЗЭ в этих процессах, в принципе, должен быть одинаковым. В растворах, содержащих примеси ионов F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , катионы РЗЭ с указанными анионами образуют комплексные соединения различной устойчивости, поэтому реальная концентрация ионов РЗЭ, участвующих в равных условиях в экстракционном обмене, будет различной, а следовательно, будут отличаться и их коэффициенты распределения. Так, например, коэффициенты распределения рзэ между 30%-ым ТБФ и 1н. растворами H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF равны 2,6; 2,1; 1,4 соответственно (при одинаковой начальной концентрации РЗЭ, равной 2,5 г/л). Указанные различия коэффициентов распределения РЗЭ можно объяснить следующим образом. Известно, что экстрагироваться могут соединения, проявляющие слабую гидрофильность. Для приближенной оценки степени гидрофильности соединения удобно пользоваться представлением об относительной плотности заряда ионов, то есть отношении заряда иона к величине его поверхности или к его радиусу, хотя последний не всегда известен. Поэтому для оценки степени гидрофильности соединения может быть использован параметр "удельный заряд иона", т.е. отношение заряда иона к числу атомов в нем.