

ДОКЛАД

«Выделение и очистка церия экстракционным методом из редкоземельного концентрата с получением высокочистого оксида церия»

Авторы: Зоц Н. В., Шестаков С. В., Козырев А. Б. Нечаев А. В., Сибилев А.С.

Аннотация доклада

Изложены результаты исследований гидрометаллургического процесса, включающего в себя выделение цериевого концентрата в виде гидроокиси Ce(IV) из нитратного раствора Σ РЗЭ, получаемого при растворении редкоземельного концентрата в азотной кислоте, растворения выделенной гидроокиси Ce(IV) в азотной кислоте с получением исходного раствора для очистной экстракции, очистка церия от других РЗЭ и примесей посредством жидкостной экстракции с использованием 100% трибутилфосфата, осаждения оксалата церия из реэкстракта очистной экстракции с последующей отмывкой и прокалкой оксалата церия и получением двуокиси церия высокой степени чистоты $\text{CeO}_2 \geq 99,95\%$.

Цель настоящей работы – найти оптимальные условия для выделения церия из смеси РЗЭ и последующей его глубокой очистки при экстракции 100% ТБФ.

В качестве исходного редкоземельного сырья использовались карбонаты редкоземельных металлов типичный состав которых представлен в таблице №1.

Таблица №1

Сумма РЗМ	Химический состав, в %										
	100% РЗМ					Примеси, %					
	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CaO	SrO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	H ₂ O
41,1	54,1	26,1	5,1	13,3	0,98	0,09	0,06	0,002	0,02	0,18	42,0

А также концентрат РЗЭ, выделенный в виде гидроокиси редких земель из реэкстракта каскада экстракционной очистки фосфатного редкоземельного концентрата, извлекаемого попутно при переработке апатита по азотно-кислотной схеме. Состав данного концентрата в пересчете на прокаленный продукт содержит (%): Σ РЗО > 98,0, $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,01$, Ca < 0,01, Fe < 0,01.

Технологическая схема выделения и очистки церия начинается с растворения концентратов редкоземельных металлов в растворе азотной кислоты. Получаемый на этой стадии раствор, представляющий собой нитратный раствор Σ РЗЭ, далее поступает на операцию выделения цериевого концентрата методом осаждения.

Все методы, применяемые в настоящее время для отделения церия от других РЗЭ, основаны на способности церия окисляться до четырехвалентного состояния. Соединения четырехвалентного церия по свойствам сильно отличаются от трехвалентных лантаноидов, что облегчает разделение.

Наиболее удобным и эффективным окислительным реагентом, особенно при получении чистого церия, является перекись водорода, которая часто используется в промышленной практике.

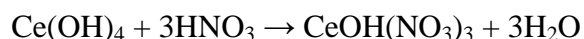
Процесс окисления церия перекисью водорода и осаждения гидроокиси Ce^{+4} происходит по реакции:



Полное окисление церия (III) достигается при перемешивании в течении ~ 60мин. при постоянном поддержании рН = 5,5 ÷ 6,0 газообразным аммиаком.

После завершения процесса осаждения гидроокиси церия (IV), пульпа нагревается до температуры 80÷85°С и выдерживается при перемешивании 30-45мин., после чего проводится фильтрация пульпы, осадок гидроокиси церия (IV) без промывки поступает на растворение и приготовление исходного раствора на очистную экстракцию.

Гидроокись церия (IV) $\text{Ce}(\text{OH})_4$ растворяется в азотной кислоте по реакции:



В результате образуется основной нитрат церия, который в сильной степени подвержен гидролизу, т. е. смещению равновесия влево с выделением осадков. И только при высокой избыточной кислотности 4÷5моль HNO_3 , равновесие полностью сдвинуто вправо, с образованием прозрачного раствора интенсивного красно-малинового цвета. Таким образом, растворение церия (IV) проводится в концентрированном растворе азотной кислоты, при высокой температуре и в течение продолжительного времени.

После растворения гидроокиси церия (IV) в оптимальных условиях получается азотнокислый раствор $\text{Ce}(\text{IV})$ для очистной экстракции следующего состава:

Таблица №2

Хим. состав	Σ РЗЭ	CeO_2 общ.	CeO_2 (IV)	HNO_3	ρ г/см ³
Содержание, г/л	260-280	240-260	210-220	300-320	1,52-1,55

Очистка церия химическими методами, особенно от редкоземельных элементов, сопряжена с большими трудностями, поэтому, наиболее просто отделить редкоземельные и другие примеси от церия (IV) экстракционным методом.

Церий (IV) экстрагируется трибутилфосфатом практически полностью в очень широком интервале концентрации по азотной кислоте в виде комплексной цериевой кислоты $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 2ТБФ по уравнению:



При этом сольват $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ переходит в органическую фазу с большим коэффициентом распределения.

Успешному, т.е. количественному и селективному, отделению Ce^{+4} от остальных РЗЭ способствует коэффициент распределения Ce^{+4} , который в сотни раз выше коэффициентов распределения остальных РЗЭ и других примесей в этих условиях.

Наиболее эффективно выделять большие количества церия можно 100% трибутилфосфатом из азотнокислых растворов, содержащих 3-5 моль/л HNO_3 .

Нижний предел кислотности 3 моль/л определяется гидролитическими свойствами Ce^{+4} особенно при больших концентрациях, а верхний предел 5 моль/л выбран с учетом минимальной величины коэффициентов распределения всех остальных РЗЭ, кроме церия.

Ввиду больших коэффициентов разделения для Ce (IV) и остальных РЗЭ $\beta > 1000$, процесс экстракционной очистки церия (IV) осуществили в непрерывном режиме на лабораторном каскаде, состоящем из восемнадцати одноступенчатых экстракторов типа смеситель-отстойник.

Экстракцию проводили при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 2 : 1$ в трех ступенях экстракционного каскада. Насыщенная органическая фаза содержала CeO_2 (IV) – 107 г/л. Степень извлечения Ce (IV) в экстрагент достигала 99,99 %.

Насыщенную органическую фазу промывали 3 ÷ 4 М. раствором HNO_3 при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 1 : 1$ в 5 ступенях каскада противоточной промывки. При этом остаточное содержание трехвалентных лантаноидов в экстрагенте составляло 0,0001 – 0,00005 г/л., степень их извлечения из органической фазы более 99,99 %.

Промытую органическую фазу подвергали противоточной реэкстракции разбавленным раствором азотной кислоты с 30 % перекисью водорода в 6 ступенчатом каскаде при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 1 : 1$.

Перекись водорода в кислой среде выступает в качестве восстановителя Ce (IV) по реакции:



Реэкстракт, представляющий собой чистый раствор нитрата церия (III) далее направлялся на осаждение оксалата церия щавелевой кислотой.

После реэкстракции ТБФ подавалась в контур регенерации, которая проводится в три стадии.

На первой стадии трибутилфосфат отмывается от продуктов гидролиза ТБФ бутилфосфатных кислот (БФК) раствором карбоната – бикарбоната аммония при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 5 : 1$ в двух ступенях экстракционного каскада.

На второй стадии ТБФ отмывается обессоленной водой от карбоната аммония при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 2 : 1$ в одной ступени каскада и на третьей стадии промытый трибутилфосфат насыщается азотной кислотой при контакте с азотнокислым раствором ~ 300-320 г/л по HNO_3 при соотношении $V_{орг.} : V_{вод.} = 1 : 1$ и далее возвращается на стадию экстракции.

Реэкстракт, полученный из очистного каскада, содержит 95-105 г/л Ce_2O_3 , 170-180 г/л HNO_3 и очень низкий уровень примесей. Осаждение оксалата церия из него велось раствором щавелевой кислоты после нейтрализации избыточной кислотности газообразным аммиаком при $pH \sim 1,0$.

После выдержки пульпы в течении 1,5÷2,0 час., пульпа охлаждалась до 60°C и фильтровалась.

Отфильтрованный оксалат церия промывался на фильтре раствором щавелевой кислоты 1,0÷1,5 % после чего сушился при $t = 180-200^\circ C$, а затем прокаливался в муфельной электропечи при $t = 500-600^\circ C$.

Качество оксида церия, полученного по описанной выше технологии, представлено в таблице № 3.

Таблица № 3

Элемент	Y_2O_3	La_2O_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu	Lu	Th
Содержание, %	0,0048	0,005	0,006	0,012	0,0048	0,0014	0,00034	0,0001
Элемент	Gd	Dy	Ho	Er	CeO_2	Tm	Yb	
Содержание, %	0,0023	0,0019	0,00028	0,00078	99,96	0,0001	0,00077	

Примечание: Удельная поверхность порошка оксида церия – $60,0 м^2/г$, насыпная плотность – $1,26 г/см^3$

Технологическая схема выделения и очистки церия экстракционным методом из редкоземельного концентрата с получением высокочистого оксида церия представлена на рис. 1.