

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева».**

На правах рукописи

Нгуен Тхи Иен Хоа

**Экстракция редкоземельных элементов синергетными смесями
на основе солей четвертичных аммониевых оснований**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе в федеральном государственном образовательном учреждении «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Степанов Сергей Илларионович
заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Официальные
оппоненты: доктор химических наук
Белова Вера Васильевна, ведущий научный сотрудник
лаборатория аналитической химии и методов
разделения федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

кандидат химических наук
Петров Владимир Геннадиевич, доцент кафедры
радиохимии Химического факультета Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Акционерное общество «Группа Компаний «Русредмет»

Защита состоится «16» февраля 2023 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, конференц-зал имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.2.6.04 кандидат технических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкоземельные элементы (РЗЭ) нашли широкое применение в электронике, химической, металлургической, ядерно-химической, стекольной, автомобильной и других важных отраслях промышленности. Ранее, в СССР существовало хорошо развитое промышленное производство всех видов соединений РЗЭ. По масштабам производства РЗЭ СССР делил 1-2 места с США. В после перестроечной России производство РЗЭ упало до низкого уровня. Основные потребности в потреблении РЗЭ в РФ более чем на 80% удовлетворялись за счет импорта из КНР, что привело к значительной зависимости в потреблении РЗЭ от позиции Китая. В течение последних лет глобальный спрос на РЗЭ быстро вырос из-за широкого использования, как в новейших высокотехнологичных секторах гражданской промышленности, так и в оборонно-промышленном комплексе. В 2011 году, на пике максимального роста цен на продукцию РЗЭ из Китая, в Постановлении Правительства РФ от 21 января 2014 г. № 42 была поставлена задача восстановления производства РЗЭ в РФ на основе новых, эффективных и конкурентоспособных технологий.

Одно из направлений развития новых экстракционных технологий связано с применением синергетных смесей экстрагентов разных классов для повышения извлечения РЗЭ из технологических растворов переработки минерального сырья и для повышения коэффициентов разделения ближайших пар элементов. Одной из особенностей синергетных смесей на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) является их способность экстрагировать РЗЭ из растворов с низкой концентрацией азотной кислоты, наиболее применяемой в технологии РЗЭ. Это позволяет использовать такие смеси для разработки ресурсосберегающих, экономически рентабельных производств РЗЭ, что в полной мере соответствует целям Постановления Правительства РФ от 21 января 2014 г. № 42.

Степень разработанности темы. В практике разделения РЗЭ широкое практическое применение приобрела экстракция смесями три-н-бутилфосфата (ТБФ) и нитрата метилтриалкиламмония (ТАМАН) для разделения средней группы РЗЭ из нитратных растворов с низкой концентрацией HNO_3 , что оказало большое влияние на снижение себестоимости конечной продукции и улучшении условий труда обслуживающего персонала. Ранее исследования по синергетной экстракции РЗЭ смесями четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) проводились в таких институтах как Гиредмет, ВНИИХТ, ИОНХ, СПбГТИ(ТУ), РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ РАН. В настоящее время систематические исследования по экстракционному разделению РЗЭ синергетными смесями на основе ЧАС продолжают проводиться на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, на кафедре химии НИЯУ «МИФИ», ИОНХ им. Н.С. Курнакова, ИФХЭ РАН, ГК «Скайград» и других организациях. Накоплен обширный материал по химии экстракции РЗЭ из нитратных растворов смесями НФОС, фосфорорганических (ФОК) и карбоновых кислот (КК) с ЧАС, разработаны новые технологические схемы разделения, преимущественно РЗЭ средней группы, с использованием синергетных смесей ТБФ-ТАМАН. Однако более широкое практическое применение синергетных смесей на основе ЧАС с экстрагентами других классов пока остается недостаточно разработанным и освоенным в промышленном масштабе.

Цель работы: Разработка химии синергетной экстракции РЗЭ легкой группы смесями нитрата метилтри-н-октиламмония (ТОМАН) с ТБФ, а также определение составов синергетных смесей и условий для экстракционного разделения групповых концентратов на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.

Задачи работы. Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие основные задачи:

- изучить химию экстракции La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из индивидуальных нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты методами изомолярных серий и математического моделирования изотерм экстракции;
- для ЛРЗЭ определить области проявления синергетной экстракции смесями ТОМАН-ТБФ, составы синергетных смесей и экстрагируемых синергетных комплексов;
- определить условия для разделения ближайших пар ЛРЗЭ с высокими коэффициентами разделения из смешанных низкокислотных нитратных растворов без высаливателя синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- рассчитать параметры противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- на основании результатов теоретического расчета противоточных каскадов провести разделение модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ на лабораторном 60-ти ступенчатом каскаде на основе делительных воронок.

Научная новизна работы.

- Установлено, что химия синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты определяется образованием смешанных синергетных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ.
- Установлено, что основным мотивом изменения состава смешанных комплексов является замещение фосфорильных групп ТБФ нитратными при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратных групп ТОМАН фосфорильными при увеличении доли ТБФ в смеси.
- Определены области проявления синергетной экстракции La, Ce(III), Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.
- Определены составы экстрагируемых синергетных комплексов нитратов La, Ce(III), Pr и Nd в широкой области изменения концентрации лантаноидов.
- Для каждого экстрагируемого синергетного комплекса рассчитаны и табулированы термодинамические константы экстракции и гидратные параметры H_i , описывающие изотермы экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.
- Получены новые расчетные данные, подтверждающие концепцию нестехиометрического комплексообразования, для полученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.

– На основании проведенных расчетов определены и представлены математические уравнения для изученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.

Теоретическая и практическая значимость работы.

– Теоретическая значимость работы заключается в термодинамическом обосновании химии синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов, разработке математических моделей изотерм экстракции лантаноидов синергетными экстрагентами, основанных на решении уравнения Закона Действующих Масс, записанного в терминах активности всех компонентов экстракционного равновесия.

– Установлены условия экстракционного разделения концентратов La, Ce(III), Pr и Nd на индивидуальные элементы синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов.

– Проведен теоретический расчет параметров противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ.

– Проведены лабораторные испытания экстракционного разделения модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане на 60 ступенчатом лабораторном противоточном каскаде, подтвердившие высокую эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы.

Методология и методы исследований.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований. В работе использованы следующие основные методы исследования: ИСП-МС, ИСП-АЭС, химический анализ жидких фаз, методы определения химии экстракции редких элементов смесями экстрагентов: метод изомолярных серий, метод математического моделирования изотерм экстракции.

Положения, выносимые на защиту:

– химия синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов по данным метода изомолярных серий;

– результаты математического моделирования изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов;

– составы синергетных смесей ТОМАН-ТБФ и условия для разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы из низкокислотных нитратных растворов;

– расчеты параметров экстракционных противоточных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr;

– результаты лабораторных испытаний разделения модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане на 60 ступенчатом лабораторном противоточном каскаде.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности представленных количественных данных определяется инструментальной погрешностью использованного аналитического оборудования и базируется на применении комплекса современных методов

исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Результаты работы доложены и обсуждены на Международной конференции “Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology VINANST-13” (Халонг, Вьетнам, 2019); на XV, XVI, XVII и XIII Международных конгрессах по химии и химической технологии «УССТ-МКХТ» (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке, постановке и выполнении эксперимента, аналитическом контроле содержания РЗЭ в индивидуальных и некоторых смешанных растворах, в подготовке проб для аналитического контроля в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке и оформлении к публикации всех материалов в научных изданиях и докладах на конференциях, а также выступал с докладами на Международной конференции VINANST-13 и МКХТ-2019 и МКХТ-2020.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 3 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus, 8 работ – в других изданиях, включая сборники тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, трех экспериментальных глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 143 страницах печатного текста без приложения, содержит 37 рисунков и 26 таблиц, без приложения. Список литературы включает 128 наименований. Приложение включает 24 таблицы на 24 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В первой главе представлен анализ литературных данных, отражающих состояние РЗЭ в нитратных водных растворах. Рассмотрена химия экстракции нитратов РЗЭ из нитратных растворов НФОС, в том числе ТБФ, нитратами ЧАО, в том числе ТАМАН и ТОМАН, бинарными экстрагентами на основе ЧАС, синергетными смесями ЧАС-НФОС, в том числе ТАМАН (ТОМАН)-ТБФ, современные варианты технологических схем разделения РЗЭ на группы и индивидуальные элементы в экстракционных системах с ЧАС.

Во второй главе приведены исходные вещества и реактивы, методики проведения экспериментов, методы определения РЗЭ в водных растворах (комплексометрия, спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), и экстрагентов в органической фазе (потенциометрия с ионселективными электродами, химический элементный анализ). Описаны основы метода математического моделирования изотерм экстракции с использованием программного комплекса EXTREQ-2.

В третьей главе представлены результаты по химии экстракции La, Ce(III), Pr и Nd из низкокислотных нитратных растворов 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле полученные методом изомолярных серий. На рисунке 1 представлены диаграммы метода для экстракции нитрата ЛРЗЭ 1,0 молярными изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.

На основании синергетных кривых установлены следующие области синергетной экстракции: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,15-0,9 М ТОМАН), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,15-0,8 и 0,9 М ТОМАН), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (0,15-0,75 М ТОМАН), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (0-1 М ТОМАН). На синергетных кривых наблюдаются максимумы синергетного эффекта: $S_{\text{La}} = 1,33$ и $1,30$ (ТОМАН:ТБФ = 0,35:0,65 М и 0,55:0,45 М), $S_{\text{Ce(III)}} = 1,69, 1,75$ и $1,41$ (ТОМАН:ТБФ = 0,4:0,6 М, 0,5:0,5 М, 0,6:0,4 М), $S_{\text{Pr}} = 1,31, 1,36$ и $1,27$

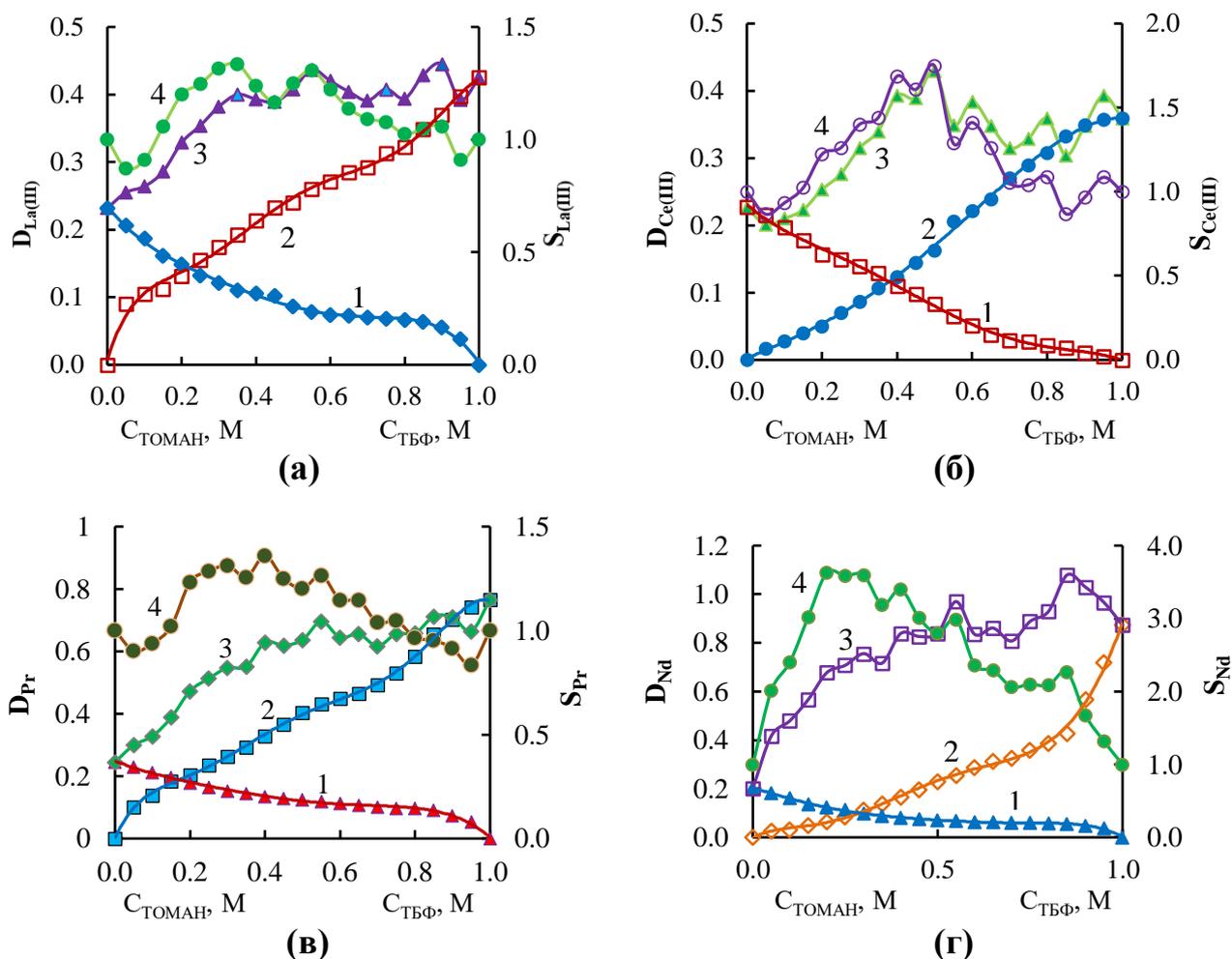


Рисунок 1 - Зависимости D_{La} , D_{Ce} , D_{Pr} , D_{Nd} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2), состава 1,0 М изомолярных смесей ТБФ-ТОМАН (3) в толуоле и синергетные кривые (4) при экстракции из водных растворов, содержащих 4М NH_4NO_3 , 0,01М HNO_3 и 0,88М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (а) 1,04 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (б), 0,487 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (в), 0,429 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (г)

(ТОМАН:ТБФ = 0,3:0,7 М, 0,4:0,6 М и 0,55:0,45 М), $S_{\text{Nd}} = 3,62, 3,40, 2,99$ и $2,26$ (ТОМАН:ТБФ = 0,2:0,8 М, 0,4:0,6 М, 0,55:0,45 М, 0,85:0,15 М), отнесенные к определенным составам синергетных комплексов. Рассчитанные по мольным отношениям $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$:ТОМАН:ТБФ составы синергетных комплексов, представлены в таблице 1. Исследования по химии экстракции РЗЭ смесями ТОМАН-ТБФ, проведенные методом изомолярных серий, позволили сформулировать следующие положения:

- смеси ТОМАН-ТБФ проявляют синергетные свойства при экстракции РЗЭ легкой группы из нитратных низкокислотных растворов;
- области синергетной экстракции и составы синергетных смесей зависят от мольных соотношений $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$:ТОМАН, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$:ТБФ, ТОМАН:ТБФ;

- химия синергетной экстракции ЛРЗЭ смесями ТОМАН-ТБФ обусловлена образованием смешанных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} * mTБФ]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ;
- основным мотивом изменения состава экстрагируемого смешанного комплекса лантаноида смесями ТОМАН-ТБФ является вытеснение фосфорильных лигандов ТБФ из координационной сферы Ln нитратными лигандами при увеличении доли ТОМАН в смеси с образованием более высокозарядных нитратных комплексов в органической фазе, и, наоборот, вытеснение нитратных лигандов ТОМАН фосфорильными лигандами при увеличении доли ТБФ в смеси.

Таблица 1 – Составы комплексов La, Ce (III), Pr, Nd в области синергетной экстракции

РЗЭ	Область ТОМАН, М	Состав синергетного комплекса
La	0,15 – 0,3	$R_4N[La(NO_3)_4 * (4-3)TБФ]$
	0,3 – 0,5	$R_4N[La(NO_3)_4 * (3-2)TБФ]; (R_4N)_2[La(NO_3)_5 * (2-3)TБФ]$
	0,5 – 0,75	$(R_4N)_2[La(NO_3)_5 * (2-3)TБФ]$
	0,75 – 1,0	$(R_4N)_3[La(NO_3)_6 * TБФ]; (R_4N)_3[La(NO_3)_6]$
Ce	0,2 – 0,5	$R_4N[Ce(NO_3)_4 * 4TБФ]; (R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 * 3TБФ]; (R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 * 2TБФ]$
	0,5 – 0,75	$(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 * 2TБФ]; (R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 * TБФ]$
	0,75 – 1,0	$(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 * TБФ]; (R_4N)_3[Ce(NO_3)_6]$
Pr	0,2 – 0,35	$R_4N[Pr(NO_3)_4 * (5-4)TБФ]; (R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 * (4-3)TБФ]$
	0,35 – 0,65	$(R_4N)_2[Pr(NO_3)_5 * (3-2)TБФ]; (R_4N)_3[Pr(NO_3)_6 * 2TБФ]$
Nd	0,05 – 0,2	$R_4N[Nd(NO_3)_4 * (5-4)TБФ]; (R_4N)_2[Nd(NO_3)_4 * 4TБФ]$ (1-й максимум)
	0,2 – 0,4	$(R_4N)_2[Nd(NO_3)_4 * 4TБФ]; (R_4N)_2[Nd(NO_3)_5 * 3TБФ]$ (2-й максимум)
	0,4 – 0,65	$(R_4N)_2[Nd(NO_3)_5 * 3TБФ]; (R_4N)_3[Nd(NO_3)_6 * 2TБФ]$ (3-й максимум)
	0,65 – 0,95	$(R_4N)_3[Nd(NO_3)_6 * 2TБФ]; (R_4N)_3[Nd(NO_3)_6 * TБФ]; (R_4N)_3[Nd(NO_3)_6 * TБФ] * R_4NNO_3$
Общая формула		$(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} * m TБФ]$, где $n=1-4$, $m=1-6$

Четвертая глава посвящена математическому моделированию изотерм экстракции La, Pr и Nd смесями ТОМАН–ТБФ с использованием программного комплекса EXTREQ-2. Для этого экспериментально были получены изотермы экстракции $La(NO_3)_3$ и $Pr(NO_3)_3$ синергетной смесью 0,3М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле при $25 \pm 0,1^\circ C$. Изотерма экстракции $Nd(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ была получена ранее и рассчитана с использованием ПК EXTREQ-2 Славинским К.А¹ в его кандидатской диссертации.

На рисунке 2 представлены изотермы экстракции La и Pr синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле из нитратных растворов, содержащих 0,01 М HNO_3 и не содержащих высаливателя. Изотермы имеют традиционный вид с участком насыщения, которое выше для Pr по сравнению с La. При расчетах по программе EXTREQ-2 рассматривали модели образования стехиометрических синергетных комплексов $Ln(NO_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ, стехиометрических комплексов или сольватов с индивидуальными экстрагентами, а также нестехиометрических комплексов как с двумя экстрагентами, так и с каждым индивидуальным экстрагентом.

¹ Автор выражает благодарность к.х.н. К.А. Славинскому за помощь в проведении расчетов по моделированию изотерм экстракции.

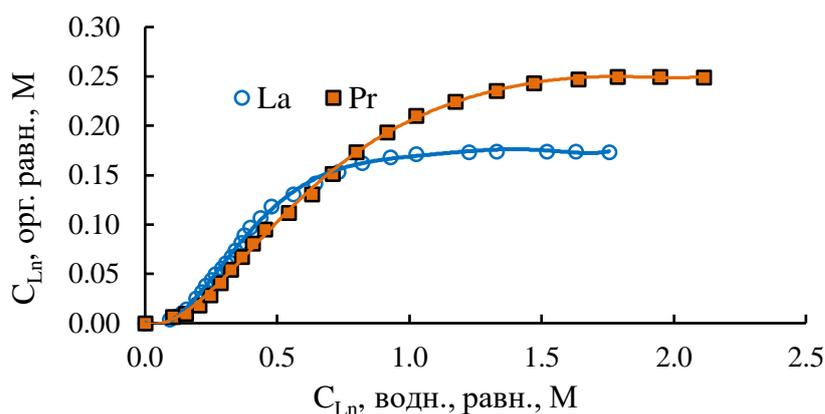


Рисунок 2 - Изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ из 0,01 М HNO_3 синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле при 25°C

Под нестехиометрическим комплексом понимают гипотетическую частицу, обладающую свойствами, усредненными по ансамблю стехиометрических комплексов, включающих различное число молекул экстрагентов, находящихся в различной концентрации в растворе.

В таблице 2 представлены параметры лучших моделей, описывающих изотермы экстракции нитратов La, Pr смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.

Таблица 2 - Математическое моделирование изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ раствором 0,3М ТОМАН-0,7М ТБФ в толуоле из 0,01 М HNO_3 при 25°C

№ модели	Complex $p\ q_1\ q_2\ v$	$\ln(K_T)$	H_1	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (S a_i^{calc} - S a_i^{exp})^2$	Остаточная дисперсия δ_R^2
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$-0,01 М HNO_3-H_2O-0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ						
1	14(12)1	-0,70300	-0,66780	1,99	1,06E-04	4,81E-06
	1301	-10,07084	22,50187			
	1301	-10,07084	22,50187			
	1011	-17,03086	4,90358			
2	14(14)1	-0,02577	-0,11238	1,88	1,02E-04	4,65E-06
	1361	-5,97732	99,80702			
	1301	-10,33006	18,01953			
	1011	-17,04232	5,66473			
3	14(15)1	-0,03585	-0,10822	2,87	1,13E-04	5,15E-06
	1361	-5,31693	97,31629			
	1301	-10,67491	17,78852			
	1011	-17,01120	5,86882			
4	1(7,00)(7,00)1	0,63909	-88,26840	3,21	1,67E-04	8,34E-06
	1(6,77)01	-7,66064	19,97625			
	10(4,30)1	-14,80558	-149,5064			
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$-0,01 М HNO_3-H_2O-0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ						
5	1231	0,99292	-2,20046	4,12	1,54E-04	1,10E-05
	1131	5,94287	9,12995			
	1201	5,00733	1,62095			
	1031	5,93806	33,50809			

Продолжение таблицы 2						
6	1441	12,42292	199,97878	3,36	5,14E-04	3,67E-05
	1131	6,36212	-52,55596			
	1231	1,54019	33,19093			
	1211	4,15331	-32,37671			
7	1(4,16)(3,72)1	8,07554	1,46096	4,36	1,82E-04	1,82E-05
	1(1,39)(3,02)1	7,58175	1,73983			
	1(1,12)(0,69)1	4,86631	1,27794			
8	1(1,16)(1,99)1	6,93697	1,43581	4,95	3,97E-04	2,84E-05
	1(2,02)(3,26)1	2,06268	-4,21029			

В таблице 2 величины p q_1 q_2 v имеют следующие значения: p – число молекул соли лантаноида, входящих в состав экстрагируемого комплекса; q_1 – число молекул первого экстрагента (ТОМАН), входящих в состав экстрагируемого комплекса; q_2 – число молекул второго экстрагента (ТБФ), входящих в состав экстрагируемого комплекса; v – параметр, отражающий характер диссоциации экстрагируемого комплекса в органической фазе; при $v=1$ комплекс в органической фазе не диссоциирован, при $v=2$ комплекс диссоциирован по первой ступени, при $v=3$ комплекс диссоциирован по второй ступени и т.д. LnK_T – натуральный логарифм термодинамической константы экстракции комплекса, H_i – параметр гидратации, отражающий неидеальность органической фазы, обусловленную гидратацией ее компонентов.

Лучшей моделью, описывающей изотерму экстракции $La(NO_3)_3$ в рамках образования **стехиометрических соединений с целочисленными значениями сольватных чисел**, является модель №2. На рисунке 3 для этой модели представлены зависимости распределения экстрагируемых комплексов от равновесной концентрации $La(NO_3)_3$ в водной фазе.

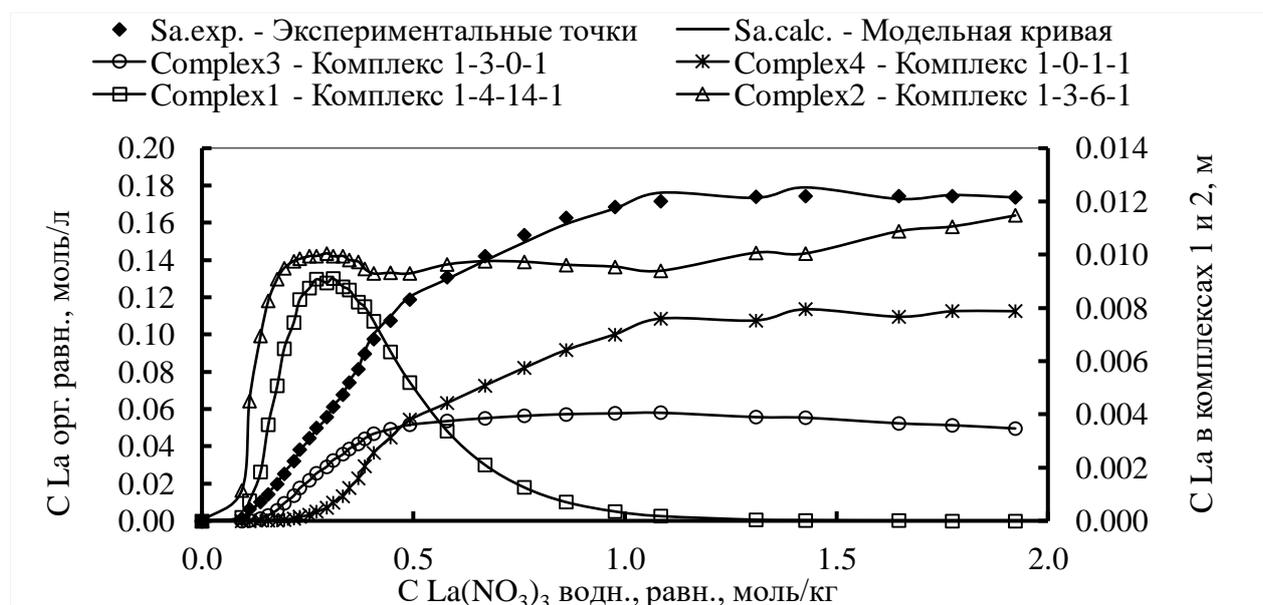
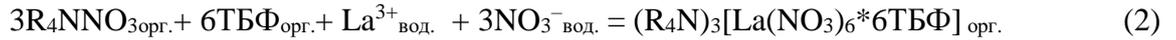
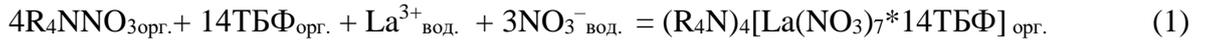


Рисунок 3 – Зависимости распределения экстрагируемых стехиометрических комплексов $La(NO_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ и результирующая модельная кривая для модели № 2

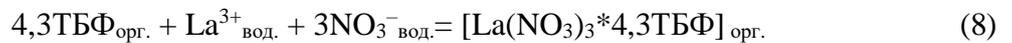
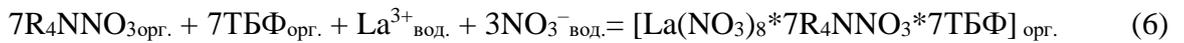
Для модели №2 на основании полученных расчетных данных изотерма экстракция $La(NO_3)_3$ смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле может быть описана следующими уравнениями экстракции:



Уравнение изотермы экстракции может быть записано следующим образом:

$$C_{La} = e^{-0,026} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^4 \cdot (C_{ТБФ})^{14} \cdot e^{[-0,112 \cdot (aw - 1)]} + e^{-5,98} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^3 \cdot (C_{ТБФ})^6 \cdot e^{[99,81 \cdot (aw - 1)]} + e^{-10,33} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^3 \cdot e^{[18,02 \cdot (aw - 1)]} + e^{-17,04} \cdot a_{La} \cdot C_{ТБФ} \cdot e^{[5,66 \cdot (aw - 1)]} \quad (5)$$

Для *нестехиометрических моделей* лучшей является модель № 4, которая описывает изотерму экстракции с ошибкой 3,21 %, но с меньшим числом оптимизируемых параметров: шесть, вместо восьми для лучшей стехиометрической модели. На рисунке 4 представлены кривые распределения комплексов по модели №4. Уравнения экстракции для модели №4 могут быть записаны следующим образом:



Уравнение изотермы экстракции может быть записано следующим образом:

$$C_{La} = e^{0,639} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^7 \cdot (C_{ТБФ})^7 \cdot e^{[-88,27 \cdot (aw - 1)]} + e^{-7,66} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТОМАН})^{6,77} \cdot e^{[19,98 \cdot (aw - 1)]} + e^{-14,81} \cdot a_{La} \cdot (C_{ТБФ})^{4,3} \cdot e^{[-149,51 \cdot (aw - 1)]} \quad (9)$$

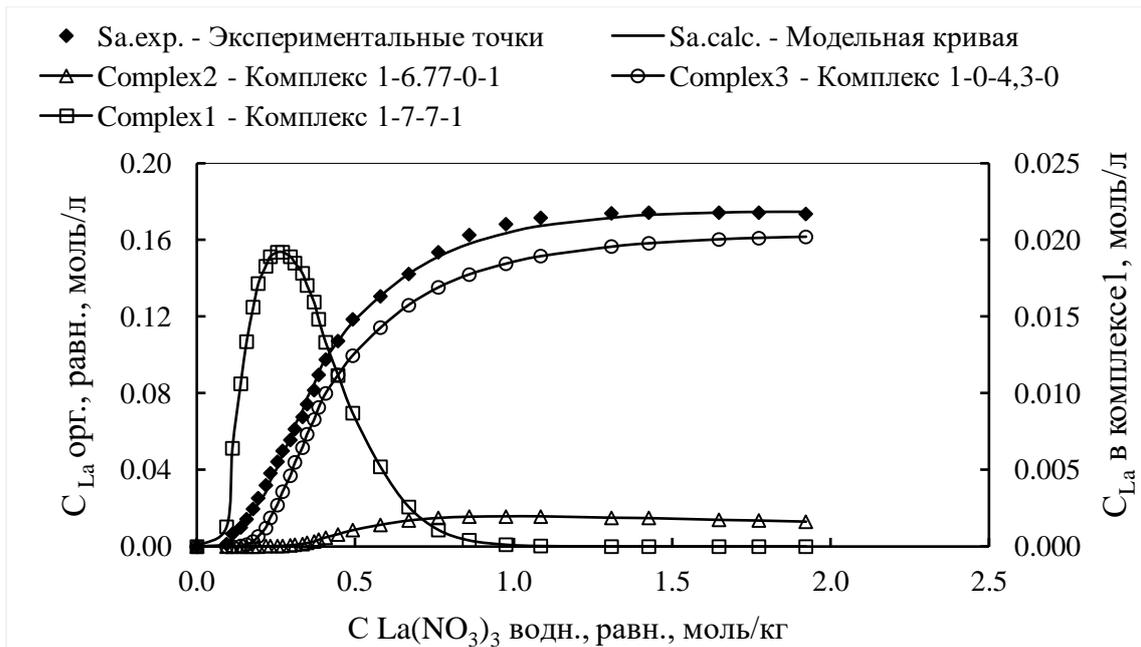


Рисунок 4 – Зависимости распределения нестехиометрических комплексов $La(NO_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ и результирующая модельная кривая для модели №4

Аналогичные результаты были получены при моделировании изотермы экстракции $Pt(NO_3)_3$ синергетной смесью 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле, таблице 2. Для лучшей *стехиометрической* модели № 6 кривые распределения экстрагируемых комплексов представлены на рисунке 5, а для лучшей *нестехиометрической* модели № 7 – на рисунке 6.

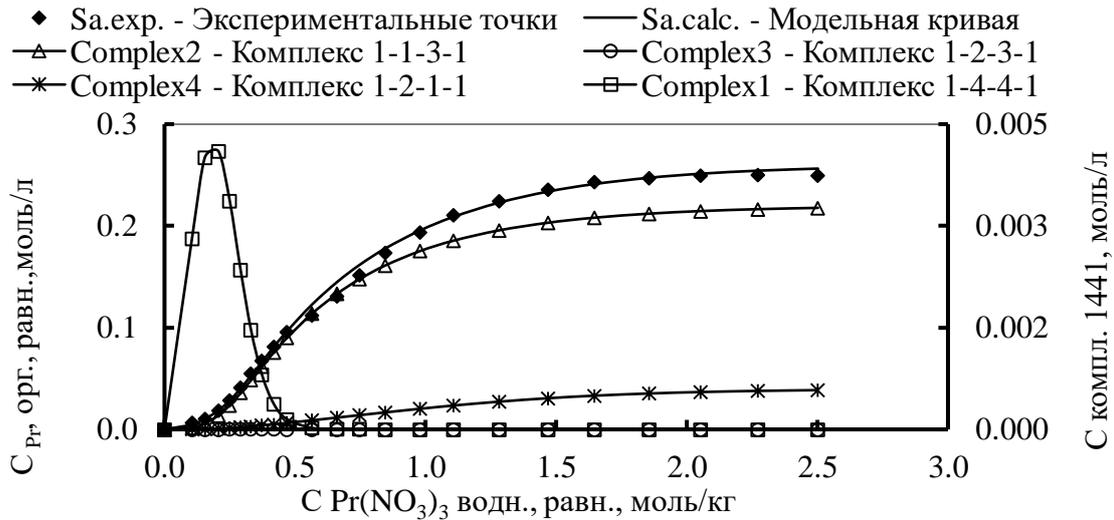
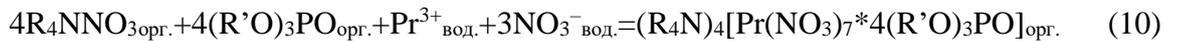


Рисунок 5 – Зависимости распределения экстрагируемых стехиометрических комплексов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и модельная кривая, описывающая экспериментальные точки, для модели №5

Уравнения экстракции для модели №6 могут быть записаны следующим образом:



а уравнение изотермы экстракции имеет следующий вид:

$$C_{\text{La}} = e^{12,42} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^4 \cdot (C_{\text{ТБФ}})^4 \cdot e^{[199,98 \cdot (a_w - 1)]} + e^{6,36} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot C_{\text{ТОМАН}} \cdot (C_{\text{ТБФ}})^3 \cdot e^{[-52,56 \cdot (a_w - 1)]} + e^{1,54} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^2 \cdot (C_{\text{ТБФ}})^3 \cdot e^{[33,19 \cdot (a_w - 1)]} + e^{4,15} \cdot a_{\text{Pr}} \cdot (C_{\text{ТОМАН}})^2 \cdot C_{\text{ТБФ}} \cdot e^{[-32,38 \cdot (a_w - 1)]} \quad (14)$$

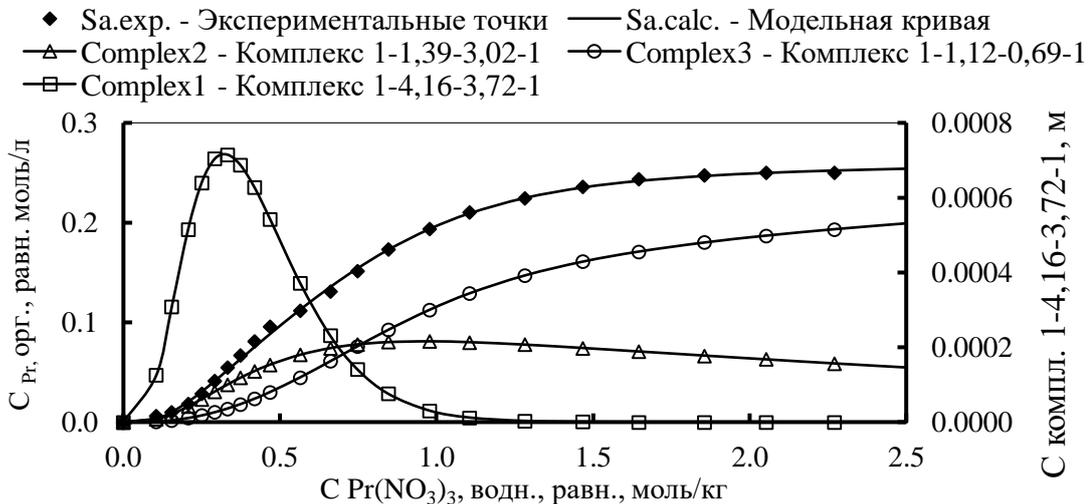
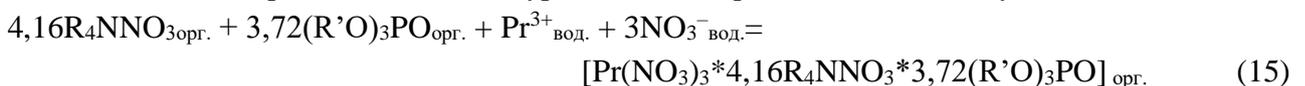
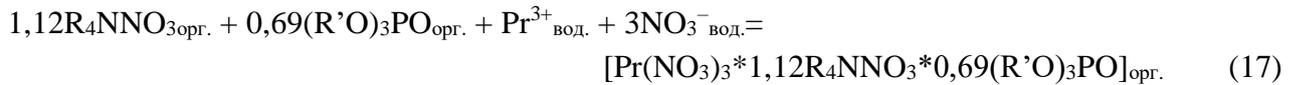
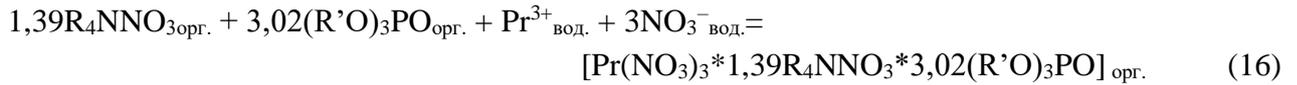


Рисунок 6 – Распределение нестехиометрических комплексов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и модельная кривая, описывающая экспериментальные точки, для модели № 7

Как и для изотермы экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ описание изотермы экстракции $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле нестехиометрическими соединениями осуществляется меньшим числом оптимизируемых параметров.

Для нестехиометрических моделей уравнения экстракции имеют следующий вид:





а уравнение изотермы экстракции может быть записано следующим образом:

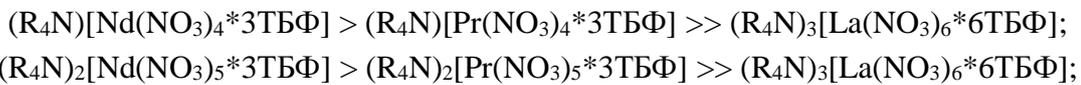
$$C_{Pr} = e^{8,08} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{4,16} \cdot (C_{ТБФ})^{3,72} \cdot e^{[1,46 \cdot (aw - 1)]} + e^{7,58} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{1,39} \cdot (C_{ТБФ})^{3,02} \cdot e^{[1,74 \cdot (aw - 1)]} + e^{4,87} \cdot a_{Pr} \cdot (C_{ТОМАН})^{1,12} \cdot (C_{ТБФ})^{0,69} \cdot e^{[1,28 \cdot (aw - 1)]} \quad (18)$$

Для сравнения экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ (в случае Nd(NO₃)₃ смесь 0,3 М ТАМАН-0,7 М ТБФ) в толуоле рассмотрены термодинамические параметры экстракции комплексов ЛРЗЭ с близкими составами, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамические параметры экстракции смешанных комплексов нитратов La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ, ТАМАН-ТБФ в толуоле

Состав комплекса	LnK_T	H_i
(R ₄ N)[Nd(NO ₃) ₄ *3ТБФ]	6,46817	-10,28266
(R ₄ N)[Pr(NO ₃) ₄ *3ТБФ]	6,36212	-52,55596
(R ₄ N) ₃ [La(NO ₃) ₆ *6ТБФ]	-5,97732	99,80702
(R ₄ N) ₂ [Nd(NO ₃) ₅ *3ТБФ]	8,53247	-7,10825
(R ₄ N) ₂ [Pr(NO ₃) ₅ *3ТБФ]	0,99292	-2,20046

Порядок увеличения LnK_T и, соответственно, констант экстракции, смешанных комплексов близкого состава следующий:



На основании этих рядов можно полагать, что порядок экстракции ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ будет следующий: Nd(NO₃)₃ > Pr(NO₃)₃ >> La(NO₃)₃, т.е. в органическую фазу экстрагируются нитраты Nd и Pr, а нитрат La останется в водной фазе.

Математическое моделирование изотерм экстракции показало, что изменение мольных отношений Ln(NO₃)₃:ТОМАН:ТБФ приводит к изменению составов смешанных экстрагируемых соединений. Расчеты составов согласуются с составами, определенными методом изолярных серий и подтверждают высказанное положение о взаимном замещении нитратных лигандов ТОМАН и фосфорильных лигандов ТБФ при увеличении доли каждого экстрагента в смеси. Моделирование изотерм экстракции показало, что во многих случаях не происходит распад синергетного комплекса на индивидуальные комплексы с ТОМАН и ТБФ при насыщении смеси экстрагентов нитратом ЛРЗЭ, а в ряде случаев в органическую фазу экстрагируются только смешанные комплексы.

В пятой главе представлены результаты по разделению ЛРЗЭ на индивидуальные элементы из нитратных низкокислотных растворов смесями ТОМАН-ТБФ. Для определения оптимального состава смесей ТОМАН-ТБФ были получены зависимости D_{Ln} от состава 1,0 М изолярных смесей в толуоле при экстракции ЛРЗЭ из смешанного раствора, содержащего все четыре трехвалентных элемента на фоне 0,1 М HNO₃, рисунок 7.

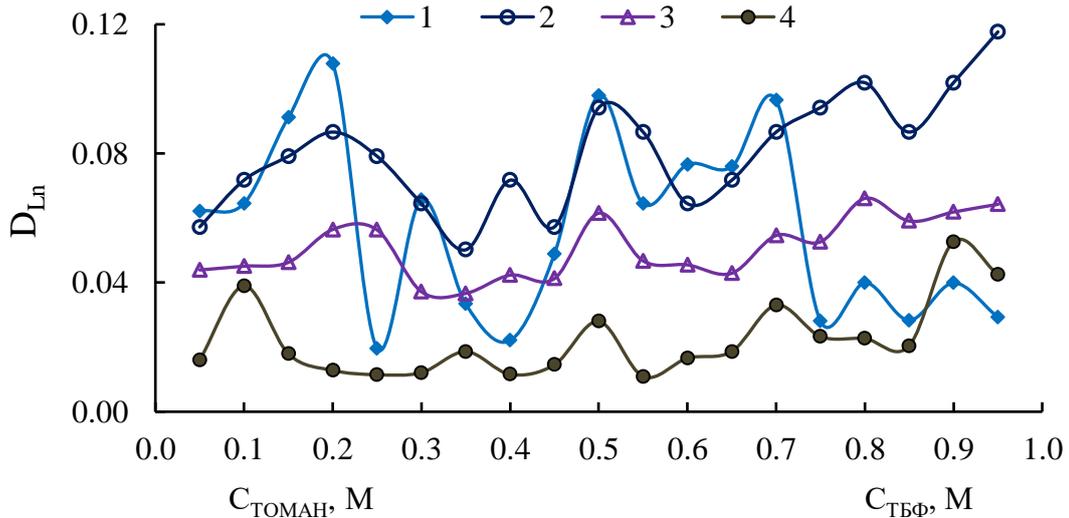


Рисунок 7 – Зависимости D_{La} (1), $D_{Ce(III)}$ (2), D_{Pr} (3) и D_{Nd} (4) от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ в толуоле при экстракции из раствора, содержащего, в г/л: La – 106; Ce(III) – 219; Pr – 20; Nd – 55 г/л; HNO_3 – 0,1 М.

По данным рис. 7 были рассчитаны величины $\beta_{Ln1/Ln2}$ для различных пар ЛРЗЭ. Для исследований по разделению РЗЭ легкой группы выбирали составы смесей с наиболее высокими значениями $\beta_{Ln1/Ln2}$, таблице 4. Также при выборе экстракционной смеси учитывали образование третьей фазы при экстракции. Более устойчивыми растворами смесей ТОМАН-ТБФ являются смеси с высоким содержанием ТБФ.

Таблица 4 – Зависимость $\beta_{Ln1/Ln2}$ от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ

ТОМАН, М	ТБФ, М	$\beta_{La/Ce(III)}$	$\beta_{Ce(III)/Pr}$	$\beta_{Pr/Nd}$	$\beta_{La/Pr}$	$\beta_{La/Nd}$	$\beta_{Ce(III)/Nd}$
0,05	0,95	1,09	1,30	2,74	1,42	3,87	3,57
0,10	0,90	0,90	1,59	1,16	1,43	1,66	1,84
0,15	0,85	1,15	1,71	2,58	1,97	5,09	4,42
0,20	0,80	1,25	1,53	4,41	1,91	8,43	6,77
0,25	0,75	0,25	1,41	4,91	0,35	1,71	6,90
0,30	0,70	1,02	1,73	3,07	1,77	5,42	5,32
0,35	0,65	0,67	1,37	1,97	0,91	1,79	2,70
0,40	0,60	0,31	1,70	3,66	0,52	1,91	6,20
0,45	0,55	0,85	1,39	2,83	1,18	3,35	3,93
0,50	0,50	1,04	1,53	2,20	1,59	3,50	3,37
0,55	0,45	0,74	1,85	4,28	1,38	5,91	7,94
0,60	0,40	1,19	1,42	2,74	1,68	4,62	3,89
0,65	0,35	1,06	1,67	2,30	1,77	4,06	3,84
0,70	0,30	1,11	1,59	1,65	1,77	2,92	2,62
0,75	0,25	0,30	1,79	2,26	0,53	1,20	4,04
0,80	0,20	0,39	1,54	2,92	0,61	1,76	4,50
0,85	0,15	0,33	1,47	2,89	0,48	1,39	4,24
0,90	0,10	0,39	1,65	1,17	0,64	0,76	1,94
0,95	0,05	0,25	1,83	1,51	0,46	0,69	2,77

На первом этапе проводили разделение трехкомпонентной смеси, содержащей нитраты La, Pr и Nd, по линиям La/Pr и Pr/Nd. Для этого были выбраны два состава: 0,1 М ТОМАН-0,9 М ТБФ и 0,2 М ТОМАН-0,8 М ТБФ в додекане.

В таблице 5 представлены значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции нитратов La, Pr и Nd из модельного трехкомпонентного (по РЗЭ) раствора, для трех различных концентраций экстрагента при однократном контактировании водной и органической фаз.

Таблица 5 – Значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции из раствора, содержащего в г/л: 240 – La, 49 – Pr, 145 – Nd, 0,2 М HNO_3 смесями ТОМАН – ТБФ в додекане, 1 контакт, О:В=1:1

ТОМАН:ТБФ	$C_{ТОМАН}$, М	$C_{ТБФ}$, М	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/La}$	$\beta_{Nd/Pr}$	$\beta_{Nd/La}$
1:4	0,2	0,8	0,09	0,11	0,16	1,25	1,41	1,78
	0,4	1,6	0,12	0,24	0,32	2,07	1,32	2,67
	0,6	2,4	0,17	0,36	0,45	2,12	1,25	2,65
	0,66	2,64	0,14	0,44	0,61	3,09	1,39	4,36
1:9	0,1	0,9	0,12	0,10	0,16	0,83	1,58	1,33
	0,2	1,8	0,17	0,18	0,32	1,06	1,76	1,88
	0,3	2,7	0,14	0,31	0,59	2,15	1,99	4,21
	0,33	2,97	0,20	0,34	0,71	1,71	2,06	3,55

Экспериментальные данные, полученные при однократном контактировании водной и органической фаз показывают, что $D_{Nd} > D_{Pr} > D_{La}$. Этот порядок величин D_{Ln} находится в противоречии с данными, представленными в таблице 4, для этой же области составов экстрагента. Для более корректного определения $\beta_{La/Pr}$ было проведено трехкратное контактирование органических фаз с исходным раствором, содержащим все три элемента, и рассчитаны новые значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$, представленные в табл. 6. Используя эти значения, проводили расчет параметров противоточного экстракционного каскада с подачей исходного раствора разделяемых компонентов в среднюю часть для разделения La, Pr и Nd по линии La/Pr с использованием компьютерной программы «КАСКАД».

Таблица 6 – Значения D_{Ln} и $\beta_{Ln1/Ln2}$ при экстракции из раствора, содержащего в г/л: 258–La, 58–Pr, 141–Nd и 0,1М HNO_3 смесями ТОМАН – ТБФ в додекане, 3 контакта, О:В=1:1

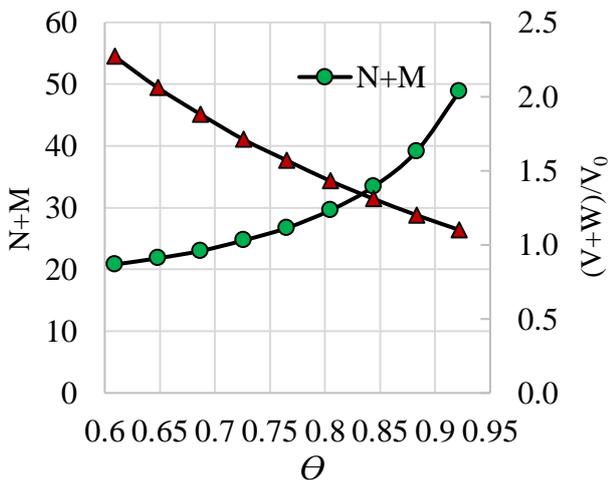
№ контакта	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{La/Pr}$	$\beta_{La/Nd}$	$\beta_{Pr/Nd}$
0,4 М ТОМАН+1,6 М ТБФ в додекане (2М)						
1	0,497	0,631	0,359	0,79	1,38	1,76
2	0,830	0,659	0,361	1,26	2,30	1,83
3	0,977	0,650	0,367	1,50	2,66	1,77
0,6 М ТОМАН+2,4 М ТБФ в додекане (3М)						
1	0,830	0,629	0,548	1,32	1,51	1,15
2	1,151	0,708	0,497	1,62	2,32	1,42
3	1,688	0,695	0,504	2,43	3,35	1,38

Методология расчета многоступенчатых противоточных экстракционных каскадов была разработана Г.В. Корпусовым². Исходные данные для расчета представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Исходные данные для расчета по программе «КАСКАД»

Параметр	Значение
D хуже экстрагирующегося компонента (D_{Pr})	0,695
D лучше экстрагирующегося компонента (D_{La})	1,688
Коэффициент разделения компонентов ($\beta_{La/Pr}$)	2,43
Минимальный относительный отбор θ_{min}	0,609
Степень обогащения Q	99,9
Количество точек	10
Точность решения задачи (ϵ)	0,01
Относительный расход разделяемой смеси компонентов V_0 (л/час)	1,0
Мольное отношение 3М ТОМАН–ТБФ в додекане (0,6 М:2,4 М)	1:4

На рисунке 8 представлены результаты расчетов в виде зависимостей суммарного числа ступеней экстракционного каскада $N+M$ и параметра $(W+V)/V_0$ от относительного отбора θ . В



точке пересечения этих кривых величина $\theta = 0,833$, $N+M = 31,79$, а $(V+W)/V_0 = 1,34$. На основании расчетных величин были выбраны параметры рабочего экстракционного каскада: для экстракционной части $N = 18$ при $O:B = 2:1$; для промывной части каскада $M=14$ при $O:B = 2,8:1$. Суммарное число ступеней – 32.

Рисунок 8 – Зависимости $(N+M)$ и $((V+W)/V_0)$ от величины θ при экстракции смесью 0,6 М ТОМАН–2,4 М ТБФ в додекане

Разделение по линии La/Pr проводили на лабораторном 60-ти ступенчатом каскаде на основе делительных воронок с использованием в качестве экстрагента синергетной смеси 0,6 М ТОМАН–2,4 М ТБФ в додекане; исходный раствор содержал в г/л: La –258, Pr –58, Nd –141; промывной раствор содержал в г/л: 202,6 г/л (1,458 М) $La(NO_3)_3$ в 0,1 М HNO_3 ; число ступеней на реэкстракции 0,4 М раствором $HNO_3 = 6$ при $O:B = 1:1$; время контакта фаз 5 мин, расслаивания – 15мин.

Проведенные испытания показали, что практически на всех ступенях экстракционной части каскада D_{Pr} и D_{Nd} были выше, чем D_{La} . Рассчитанный каскад не учитывал инверсию в D_{La} D_{Pr} и D_{Nd} . Исходя из полученных данных по разделению La , Pr и Nd на 18 ступенях экстракционной части каскада были внесены изменения в расчеты по программе «КАСКАД». В качестве усредненного $\beta_{Pr/La}$ на первых 4 ступенях каскада был выбран $\beta_{Pr/La} = 2,92$. Параметры нового рассчитанного каскада были следующие: для экстракционной части $N=15$ при $O:B=2,7:1$; для промывной части каскада $M=10$ при $O:B= 8:1$. Общее число ступеней каскада

² Синицын Н.М., Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. и др. Редкоземельные элементы / В сб.: Химия долгоживущих осколочных элементов. / Под ред. академика А.Н. Николаева. М., Атомиздат, 1970. – С. 111–179.

$N+M = 25$. Состав исходного раствора остался прежним, состав промывного раствора: 60,6 г/л $Pr(NO_3)_3$ и 124,4 г/л $Nd(NO_3)_3$ в 0,1 М HNO_3

При выводе каскада на стационарный режим было проведено только два итерационных прохода. На рисунке 9 представлены данные по распределению La, Pr и Nd по ступеням противоточного каскада. Концентрация лантана в водной фазе проходит через максимум в районе 20 ступени, празеодима – в районе 17 ступени, неодима в районе 11 ступени, что обуславливает разделение этих элементов по ступеням каскада.

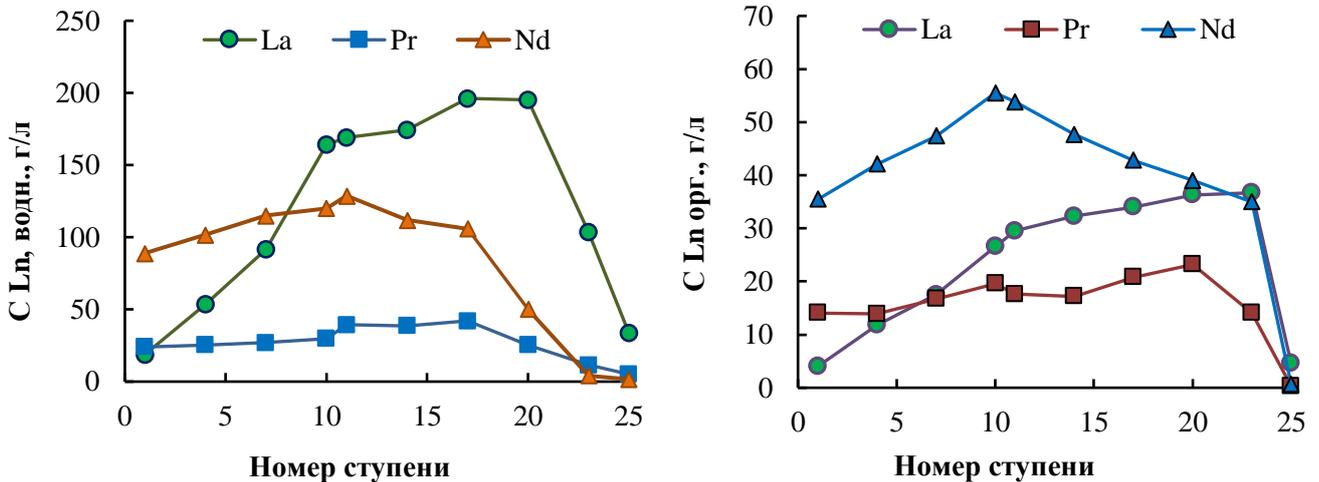


Рисунок 9 – Распределение La, Pr и Nd в водной (а) и органической (б) фазах по ступеням промывной части (1-10 ступени) и экстракционной части (11-25 ступени) каскада

Выходящие из 25 ступени рафинат экстракции и из 6 ступени реэкстракционной части каскада реэкстракт были проанализированы на содержание La, Pr и Nd, и рассчитаны составы концентратов, которые могли быть получены после выделения из растворов всех трех элементов в виде оксидов, таблица 8.

Таблица 8 – Состав рафината и реэкстракта после прохождения двух итераций приближения разделительного каскада к равновесному режиму

Продукт экстракции	Концентрация компонента, г/л		
	La	Pr	Nd
Рафинат	33,6	1,6	5,1
Реэкстракт	8,0	22,9	55,0
Вид концентрата	Состав концентрата в пересчете на оксиды, %		
Концентрат лантана	83,44	3,96	12,60
Концентрат дидима	9,35	26,71	63,94

Проведенные экспериментальные исследования по разделению нитратов La, Pr и Nd из раствора, содержащего 457 г/л суммы Ln в 0,1 М HNO_3 смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане показали высокую эффективность синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы.

Аналогичные исследования и расчеты каскадов были проведены при разделении четырёх компонентной смеси, содержащей нитраты La, Ce(III), Pr и Nd из 0,1 М раствора HNO_3 смесями

ТОМАН-ТБФ по линии Ce(III)/Pr. Максимальный $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ равен 1,85 для состава 0,55 М ТОМАН-0,45 М ТБФ (по данным таблицы 4). С учетом перехода от ароматического УВР к алифатическому, растворимость ТОМАН и экстракта ЛРЗЭ при таком мольном соотношении может оказаться недостаточной. Поэтому в качестве экстракционной смеси была выбрана смесь состава 0,15 М ТОМАН-0,85 М ТБФ, для которой $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ составил 1,71. Для корректного определения $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ было установлено влияния концентрации смеси ТОМАН:ТБФ=0,15:0,85 в додекане на $D_{Lн}$ при экстракции из смешанного раствора ЛРЗЭ, таблица 9.

Таблица 9 – Зависимость $D_{Lн}$ и $\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$ от $C_{\text{смеси}}$ ТОМАН:ТБФ=0,15:0,85 в додекане при экстракции из раствора, содержащего, в г/л: La–106, Ce(III)–21, Pr –20, Nd–55, 0,1М HNO₃

$C_{\text{смеси}}, \text{M}$	D_{La}	$D_{\text{Ce(III)}}$	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$
2,0	0,275	0,449	0,358	0,277	1,25
3,0	0,281	0,505	0,309	0,484	1,63
3,3	0,269	0,534	0,324	0,510	1,65

Для смеси 0,495 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане был проведен расчет параметров противоточного каскада с промывкой. Результатами расчета является значение $\theta_{\text{опт.}}=0,788$, $N+M=54,42$ и $(V+W)/V_0=5$. На основании этих значений было принято: число ступеней экстракционной части каскада $N=28$ и $O:B=2:1$, промывной части $M=27$ при $O:B = 4:1$. Общее число ступеней – 55. Снижение $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ с 1,71 до 1,65 привело к повышению числа ступеней каскада с 17 до 55 и к снижению $O:B$ в экстракционной части каскада с 18:1 до 2:1.

Для повышения $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ в выбранной системе может быть использовано введение в водную фазу высаливателя, например, NH₄NO₃. В табл. 10 представлены данные по экстракции ЛРЗЭ из растворов 0,1 М HNO₃ в присутствии NH₄NO₃ различной концентрации. Как и следовало ожидать, $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ повысился до 2,42 для 1,0 М NH₄NO₃ и до 3,31 для 2,0 М NH₄NO₃. Параметры противоточных каскадов для значений $\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$ =2,42 и 3,31, рассчитанные по программе «КАСКАД», представлены в таблице 11.

Таблица 10 – Зависимость $D_{Lн}$ и $\beta_{\text{Ce(III)/Pr}}$ от C NH₄NO₃ при экстракции ЛРЗЭ смесью 0,485 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане из раствора, содержащего, в г/л: La –106, Ce(III) – 219, Pr–20, Nd – 55, 0,1М HNO₃

$C \text{ NH}_4\text{NO}_3, \text{M}$	D_{La}	$D_{\text{Ce(III)}}$	D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$
1,0	0,13	0,863	0,357	0,457	2,42
2,0	0,094	1,114	0,337	0,48	3,31

Таблица 11 – Параметры противоточных каскадов при экстракции ЛРЗЭ из растворов с высаливателем смесью 0,485 М ТОМАН-2,805 М ТБФ в додекане

Параметр каскада	1,0 М NH ₄ NO ₃	2,0 М NH ₄ NO ₃
$\beta_{\text{Ce(III)/Pr(III)}}$	2,42	3,31
Число ступеней N+M	34	24
Число ступеней экстракционной части N и O:B	20 и 1:1	14 и 2,4:1
Число ступеней промывной части M и O:B	14 и 5:1	10 и 6:1

Таким образом, полученные экспериментальные и расчетные данные подтвердили эффективность разделения ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ на каскадах с приемлемыми для практики числом ступеней и соотношениями О:В в экстракционной и промывной частях каскадов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований разработаны физико-химические и технические основы разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты синергетными смесями ТОМАН-ТБФ в УВР. По работе могут быть сделаны следующие выводы.

1. Методом изомолярных серий изучена химия экстракции нитратов La, Ce(III), Pr, Nd, из низкокислотных нитратных растворов 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ. Установлено, что экстракция всех перечисленных элементов сопровождается проявлением синергетного эффекта, обусловленного образованием смешанных синергетных комплексов общей формулы $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$. Состав каждого экстрагируемого смешанного комплекса зависит от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ. Показано, что основным мотивом изменения состава смешанных комплексов является замещение фосфорильного лиганда ТБФ нитратным при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратного лиганда ТОМАН фосфорильным при увеличении доли ТБФ в смеси. Для каждого РЗЭ определены области проявления синергетной экстракции 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ и составы всех установленных синергетных комплексов.
2. Методом математического моделирования экспериментально полученных изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями 0,3 М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле в широком диапазоне изменения концентрации лантаноида в водной фазе определены составы экстрагируемых соединений. Показано, что адекватное описание изотерм экстракции достигается моделями, включающими образование одного или нескольких смешанных синергетных комплексов и по одному индивидуальному комплексу $Ln(NO_3)_3$ с ТОМАН и ТБФ.
3. Для термодинамического описания изотерм экстракции, характеризующихся образованием множества близких по составу и термодинамическим параметрам экстрагируемых комплексов, использована концепция нестехиометрического комплексообразования. Для всех экспериментально полученных изотерм проведены расчеты моделей, включающих как комплексы со стехиометрическими, так и нестехиометрическими сольватными числами. Показано, что модели с нестехиометрическими числами адекватно описывают изотермы экстракции с меньшими ошибками описания при меньшем наборе оптимизируемых параметров, чем модели со стехиометрическими числами. По результатам моделирования изотерм экстракции определены составы каждого экстрагируемого комплекса, рассчитаны и табулированы их термодинамические константы экстракции и гидратные параметры, представлены диаграммы их распределения в органической фазе, а также диаграммы насыщения экстрагируемым лантаноидом ТОМАН и ТБФ.
4. Установлены условия для эффективного разделения РЗЭ легкой группы синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов, содержащих La, Ce(III), Pr и Nd по линиям Ce(III)/Pr, и La/Ce(III), и из растворов, содержащих La, Pr и Nd по линиям La/Pr и Pr/Nd на индивидуальные элементы. Проведены расчеты параметров разделительных

экстракционных противоточных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям Ce(III)/Pr и La/Pr. Показано, что эффективное разделение может быть осуществлено на каскадах, содержащих в сумме от 24 до 54 ступеней в экстракционной и промывной частях каскада при соотношениях О:В от 1:1 до 6:1, приемлемых для осуществления практической экстракции.

5. На основании проведенных теоретических расчетов проведены лабораторные испытания на 60 ступенчатом лабораторном каскаде из стеклянных делительных воронок по разделению La, Pr и Nd по линии La/Pr синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане из низкокислотного нитратного модельного раствора, имитирующего раствор, полученный из концентрата РЗЭ, образующегося при переработке лопаритового сырья. При не полном выводе каскада на стационарный режим получены 83% лантановый и 91% празеодим-неодимовый (дидимовый) концентраты. Показана эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы из низкокислотных нитратных растворов, позволяющих на порядок сократить расход азотной кислоты в экстракционном переделе.

Полученные практические результаты могут быть использованы для разработки опытной установки для разделения РЗЭ легкой группы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты и последующего внедрения в промышленное производство.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Stepanov S.I., **Nguyen Thi Yen Hoa**, Boyarintseva E.V., Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Tsivadze A.Y Separation of rare-earth elements from nitrate solutions by solvent extraction using mixtures of Methyltri-n-octylammonium nitrate and Tri-n-butyl phosphate. // *Molecules*. 2022. V. 52, № 2. P.557. DOI: [10.3390/molecules27020557](https://doi.org/10.3390/molecules27020557). (WoS, Scopus)
2. Степанов С.И., **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ из нитратных растворов смесями ТОМАН–ТБФ в толуоле // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496, № 1. С. 37-43. (БАК). (Stepanov S.I., **Nguyen Thi Yen Hoa**, Chekmarev A.M., Tsivadze A.Y. Chemistry of solvent extraction of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ from nitrate solutions with TOMAN–TBP mixtures in toluene // *Doklady Chemistry*. 2021. V. 496. P. 32-37. DOI: [10.1134/S0012500821020051](https://doi.org/10.1134/S0012500821020051)). (WoS, Scopus).
3. Степанов С.И., **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ из нитратных растворов смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата в толуоле // Теоретические основы химической технологии. 2021. Том 55, № 2. С. 204–209. (БАК) (Stepanov S.I., **Nguyen Thi Yen Hoa**, Chekmarev A.M., Tsivadze A.Y. Chemistry of the extraction of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ from nitrate solutions with mixtures of Tri-n-octylmethylammonium nitrate and Tri-n-butyl phosphate in toluene // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. P. 270-275. DOI: [10.1134/S0040579521020111](https://doi.org/10.1134/S0040579521020111)). (WoS, Scopus)
4. Степанов С.И., **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Бояринцева Е.В. Разделение легкой группы РЗЭ по линии Ce(III)/Pr из нитратных растворов смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 1. С. 60-65. (БАК, WoS, CA)

5. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Разделение редкоземельных элементов по линии Gd/Tb из нитратных растворов смесями ТОМАН-аммонийная соль Д2ЭГФК // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 9. С. 42-46.
6. **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Бояринцева Е.В., Долгорукова Л.А., Степанов С.И. Синергетная экстракция $Gd(NO_3)_3$ из нитратных растворов смесями аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и нитрата метилтри-н-октиламмония // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, № 9. С. 94-96.
7. **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Бояринцева Е.В., Долгорукова Л.А., Степанов С.И. Синергетная экстракция $Tb(NO_3)_3$ из нитратных растворов смесями аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и нитрата метилтри-н-октиламмония // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9. С. 97-100.
8. **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Степанов С.И. Синергетная экстракция La(III) из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 9. С. 40-42.
9. **Нгуен Тхи Иен Хоа**. Синергетная экстракция Pr(III) из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ / Нгуен Тхи Иен Хоа, Степанов С.И. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 9. С. 43–45.
10. **Нгуен Тхи Иен Хоа**. Синергетная экстракция Ce(III) из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ / Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н. В., Степанов С. И. // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 9. С. 43–45.
11. **Нгуен Тхи Иен Хоа**, Горячева А. А., Степанов С. И.. Синергетная экстракция Y(III) из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 9. С. 19–21.
12. **Nguyen Thi Yen Hoa**, Stepanov S.I. The chemistry extraction of rare earth elements by synergistic mixtures of TOMAN and TBP from nitrate solution // Collection of Scientific Works «Vietnam conference on nuclear science and technology». - Quangninh-Vietnam, 2019. P. 230–231.