

О ВЫДЕЛЕНИИ ТОРИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

© В.Г.Майоров, А.И.Николаев, Б.Я.Зильберман

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты
Радиевый институт им. В.Г.Хлопина, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 29 мая 2006 г.

Изучены экстракция, промывка, реэкстракция и осаждение тория(IV) из реэкстракта в соляно-кислотной технологии перовскита. Рекомендованы условия, обеспечивающие получение концентрата с содержанием ThO_2 около 85 мас%.

В Институте химии КНЦ РАН разрабатываются комплексные солянокислотные технологии редкометалльного сырья [1–5]. Редкоземельные титанониобаты (лопарит, перовскит) содержат радиоактивные примеси, преимущественно Th(IV), U(VI), Ra(II), в связи с чем возникает проблема очистки хлоридных растворов от этих радионуклидов. При переработке перовскита, содержащего до 40 мас% CaO, решение указанной задачи осложняется присутствием в технологических растворах значительных количеств CaCl_2 , существенно влияющего как на выделение ценных компонентов, так и на очистку сбросных растворов. Вместе с тем в настоящее время возрастает интерес к использованию тория(IV) в качестве компонента топлива для будущей атомной энергетики [6]. Авторы работы [6] рекомендуют выделять торий(IV) как попутный продукт, тем более что очистка от радионуклидов является необходимым и обязательным условием любой схемы по переработке сырья, содержащего радиоактивные примеси.

В данном сообщении рассмотрено получение концентрата тория(IV) из перовскита, содержащего 0.07–0.14 мас% ThO_2 . После разложения концентрата (состав приведен в работе [4]) хлороводородной кислотой, осаждения гидролизом титана(IV), ниобия(V), тантала(V) и упаривания перерабатываемые растворы имели следующий состав (г·л⁻¹): 70–90 HCl, 430–470 CaCl_2 , 0.54–1.38 ThO_2 , 25–30 Ln_2O_3 (здесь и далее Ln_2O_3 – сумма оксидов редкоземельных элементов), 27–32 Fe_2O_3 [Fe(II)+Fe(III) в пересчете на Fe_2O_3], 1–5 TiO_2 , 0.5–1.5 ZnO, 2–6 Al_2O_3 , 0.1–0.4 V_2O_5 . Ранее были изучены и найдены условия извлечения железа(III) экстракцией октанолом-1 (ОКЛ); для извлечения тория(IV) опробованы различные

органические растворители, хорошие результаты получены с использованием трибутилфосфата (ТБФ) [4, 7].

В табл.1 приведены результаты опытов по выделению концентрата тория(IV) экстракцией ТБФ из растворов указанного выше состава. Из раствора объемом 100–300 см³ извлекали Fe(III) с помощью ОКЛ при отношении объемов органической и водной фаз $V_o:V_b=1:1$, затем проводили однократную экстракцию Th(IV) ТБФ (марки «чистый») при $V_o:V_b=1:1$, извлечение Th(IV) на этой операции составляло 92–94%. Экстракт промывали водой, и реэкстрагировали Th(IV) из промытой органической фазы водой или раствором 10 г·л⁻¹ HCl. Нейтрализацию реэкстракта до заданного значения pH проводили раствором NaOH. Другие особенности методики экспериментов и аналитического контроля приведены в работе [4].

Преимущественно варьировали значения параметров тех операций, которые в основном используются при отделении Th(IV) от Ln(III) и других сопутствующих компонентов (табл. 1). Найдены условия (опыт № 4), при реализации которых получен концентрат с содержанием ThO_2 до 60 мас%. В опыте № 3 извлечение Th(IV) на стадиях экстракции, промывки, реэкстракции и осаждения составило соответственно 93.2, 95.0, 93.2 и 75.5%; общее извлечение из исходного раствора в концентрат – 62.3%.

Однако при проведении дальнейших экспериментов не удалось повысить содержание ThO_2 в выделяемом концентрате до значений более 60 мас%. Причиной явилась нестабильность получаемых результатов как по извлечению Th(IV) в концентрат, так и по составу

Таблица 1

Влияние условий на выделение ториевого концентрата

| № опыта | $V_o:V_B$ при промывке | Содержание в водной фазе после промывки, г·л ⁻¹ | | Степень отмывки, % | | $V_o:V_B$ при реэкстракции | рН осаждения | Содержание в концентрате, мас% | |
|---------|------------------------|--|--------------------------------|--------------------|---------|----------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | ThO ₂ | Ln ₂ O ₃ | Th(IV) | Ln(III) | | | ThO ₂ | Ln ₂ O ₃ |
| 1 | 50:1 | 0.022 | 22 | <1 | 25 | 1:0.2 | ~6.5 | 2.7 | 72.1 |
| 2 | 15:1 | 0.056 | 23 | 1.1 | — | 1:3 | 6.2 | 11.2 | 45.4 |
| 3 | 10:1 | 0.25 | 19 | ~5 | ~70 | 1:3 | 6.9 | 19.6 | 18.7 |
| 4 | 10:1 | — | — | — | — | 1:1.5 | 5.9 | 60.0 | 23.1 |

концентрата, обусловленная спецификой изучаемой системы – высокой концентрацией CaCl₂ в перерабатываемых растворах. Реэкстракцию и промывку фактически проводили не водой, а растворами CaCl₂ вследствие перехода Ca(II) из экстракта в соответствующие водные фазы. Так, содержание CaCl₂ в водной фазе после промывки составляет 311–362 г·л⁻¹ и выше. Между тем изменение содержания CaCl₂ в системе сильно отражается на распределении компонентов между фазами. Характерно, что влияние CaCl₂ специфично: начинается лишь при достаточно высокой его концентрации, после чего наблюдается интенсивный рост извлечения компонентов. В результате небольшое изменение [CaCl₂] в указанной области резко влияет на переход экстрагирующихся соединений в органическую фазу. Следствием этого и являются, вероятно, колебания в составе как промежуточных растворов, так и концентрата.

По нашим и литературным [8] данным до содержания CaCl₂ в исходном растворе 200–250 г·л⁻¹ извлечение Ca(II) в ТБФ незначительно – менее 2%, однако в дальнейшем имеет место достаточно быстрый рост степени экстракции Ca(II) до 12% и выше при [CaCl₂] ≥ 500 г·л⁻¹. Аналогичными являются и зависимости, характеризующие влияние концентрации хлорида кальция на распределение других компонентов, присутствующих в системе. По нашим данным извлечение Th(IV) незначительно при [CaCl₂] < 300 г·л⁻¹, однако с ростом [CaCl₂] степень экстракции Th(IV) быстро возрастает до 80% и выше при концентрации CaCl₂ 450 г·л⁻¹. По данным работы [8] коэффициенты распределения Mn(II) и Co(II) для растворов [CaCl₂] ≤ 220–330 г·л⁻¹ незначительны и быстро растут до 20 и 140 соответственно при [CaCl₂] = 540–610 г·л⁻¹. Легко заметить, что минимальная концентрация, начиная с которой CaCl₂ интенсивно влияет на извлечение компонентов системы, примерно одна и та же – 200–300 г·л⁻¹. Поскольку при промывке и реэкстракции водой Ca(II)

Таблица 2

Влияние $V_o:V_B$ на экстракцию Th(IV) и основных примесей*

| $V_o:V_B$ | Извлечено, % | | |
|-----------|--------------|---------|--------|
| | Th(IV) | Ln(III) | Ca(II) |
| 1:1** | 92–94 | 9–13 | 10–14 |
| 0.5:1 | 78 | 2.6 | ~5 |

* Состав исходного раствора приведен в тексте.

** Приведено извлечение в опытах, представленных в табл. 1.

легко переходит в водную фазу, и на этих стадиях (особенно при промывке) также имеет место достаточно сильное влияние Ca(II) на экстракционное поведение компонентов системы. Интересным является более подробное и углубленное изучение причин столь резкого изменения характера влияния CaCl₂ (с ростом его содержания) на экстракционные свойства системы, особенно в сопоставлении с хлоридами металлов другой степени окисления.

При проведении экспериментов отмечено также существенное влияние [CaCl₂] на рН осаждения Th(IV) и Ln(III). Так, рН начала осаждения Th(IV) и Ln(III) из раствора, содержащего около 35 г·л⁻¹ CaCl₂, составляет приблизительно 3.9 и 6.1 и снижается до 2 и 5 соответственно для раствора 442 г·л⁻¹ CaCl₂.

Были проведены дополнительные исследования с целью повышения содержания ThO₂ в его концентрате. Установлено (табл. 2), что уменьшение $V_o:V_B$ вдвое в несколько раз снижает извлечение основных сопутствующих примесей – Ln(III) и Ca(II).

Степень экстракции Th(IV) при этом также уменьшается до 78%, однако этого значения достаточно, чтобы на каскаде из 5–6 ступеней в непрерывном

противоточном режиме практически полностью перевести Th(IV) в органическую фазу. Низкое извлечение Ln(III) и Ca(II) позволяет исключить стадию промывки (основная операция, ухудшающая стабильность показателей схемы). Резэкстракцией при $V_0:V_B = 1:1$ с последующей нейтрализацией резэкстракта до pH ~5 выделен концентрат, содержащий, по данным рентгеноспектрального анализа (мас%): 84.8 ThO₂, 6.2 CuO, 0.2 CaO, 3.6 Al₂O₃, 1.1 CeO₂, 0.7 SiO₂, 0.4 TiO₂, 0.6 Nb₂O₅, 0.9 MnO₂, 1.4 Fe₂O₃ [примесь меди(II) объясняется случайным загрязнением перовскита медноникелевым концентратом]. Извлечение Th(IV) из исходного раствора в концентрат составило около 76% (из резэкстракта в осадок – ~97%).

Кислотной обработкой, например разбавленной хлороводородной кислотой, концентрат легко может быть очищен от Cu(II), Ca(II), Al(III), Fe(III) с соответствующим увеличением содержания ThO₂ в продукте до $c \geq 95$ мас%. Дополнительная очистка Th(IV) от примесей возможна за счет осаждения из резэкстракта при pH 2–3 [т.е. до выделения тория(IV)] Al(III), Ce(IV), Ti(IV), Nb(V) и других элементов, значения pH осаждения которых ниже, чем у Th(IV). В этом случае реальным является повышение содержания ThO₂ в концентрате до $c \geq 98$ мас%.

Помимо рассмотренного выше опробовано добавление додекана (аналога керосина) к ТБФ. Установлено, что введение додекана в состав экстрагента до 25 об% значительно улучшает расслаивание фаз, а извлечение Th(IV) при этом снижается всего на несколько процентов. В качестве добавок можно использовать также ОКЛ и бензол, однако по соображениям техники безопасности применение додекана предпочтительно.

Выводы

1. Для получения богатого по Th(IV) концентрата необходимым является снижение $V_0:V_B$ при экстракции до значений (0.5–0.6):1. В этом режиме резко уменьшается соэкстракция Ln(III) и Ca(II), что создает условия для выделения продукта с содержанием ThO₂ около 85 мас%.
2. Резэкстракцию Th(IV) из органической фазы рекомендуется проводить при $V_0:V_B = 1:(1-1.5)$, а его осаждение из резэкстракта – при pH ~5.

Список литературы

- [1] Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНИЦ РАН, 1991. 118 с.
- [2] Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд-во КНИЦ РАН, 1999. 225 с.
- [3] Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Майоров В.Г. и др. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 21–26 сент. 2003 г.: Тез. докл. Т. 3. Материалы и нанотехнологии. Казань, 2003. С. 313.
- [4] Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 5. С. 715–719.
- [5] Скиба Г.С., Воскобойников Н.Б., Соловьев А.В. и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 10. С. 1738–1739.
- [6] Косынкин В.Д., Котова В.М., Шаталов В.В. // Хим. технология. 2004. № 3. С. 30–35.
- [7] Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К., Сафонова Л.А. // Цв. металлургия. 2004. № 2. С. 15–20.
- [8] Ежовска-Тшебятковска Б., Копач С. // Радиохимия. 1966. Т. 8. № 2. С. 145–153.