



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60521 (13) A

(51) 7 C07F5/04,C22B59/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕКСТРАГЕНТ ДЛЯ ВИДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 2002119056

(22) 14 11 2002

(24) 15 10 2003

(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р.

(72) Семеній Валерій Якович, Коряков Володимир Борисович, Філіппова Марина Вікторівна, Пінчук Олександр Михайлович, Перьков Петро Георгійович, Курашов Олександр Іванович

(73) Семеній Валерій Якович

(57) 1 Екстрагент для видобування металів, що містить ди-(2-етилгексил)фосфору кислоту, який відрізняється тим, що додатково містить трис-(2-етилгексил)фосфат при співвідношенні вказаних компонентів (0,5-1,25) 1

2 Екстрагент за п. 1, який відрізняється тим, що його застосовують для екстракції кольорових, рідкісних, рідкісноземельних, уранових металів

3 Спосіб одержання екстрагенту для вилучення металів, який відрізняється тим, що до 2-етилгексанолу додають хлорокис фосфору при їх співвідношенні (4,5-5,1) 2, причому такі параметри процесу як величина вакууму, температура та час

2

реакції визначають, виходячи з досягнення повноти реакції, після чого реакційну суміш витримують при вказаних умовах до повного видалення хлористого водню, що утворився в ході реакції, потім до одержаної суміші додають 1 моль води, суміш витримують до досягнення повного гідролізу, потім суміш промивають, водний шар відділяють

4 Спосіб одержання екстрагенту за п. 3, який відрізняється тим, що до 2-етилгексанолу додають хлорокис фосфору при тиску 50-70 мм рт.ст., температурі $(10 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 1-1,5 годин5 Спосіб одержання екстрагенту за п. 4, який відрізняється тим, що одержану реакційну суміш витримують при тиску 50-70 мм рт.ст. і температурі $(10 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 2-3 годин6 Спосіб одержання екстрагенту за п. 4 або п. 5, який відрізняється тим, що реакційну суміш витримують при температурі $45-55^\circ\text{C}$ протягом 2-3 годин

7 Спосіб одержання екстрагенту за будь-яким з пунктів 3-5, який відрізняється тим, що промивку реакційної суміші здійснюють сольовим реагентом

Винахід відноситься до галузі хімії фосфорорганічних сполук, а саме до екстрагентів для видобування металів, і може бути використаний в хімічній промисловості при виробництві екстрагентів, в гідрометалургії кольорових, рідкісних, рідкісноземельних, уранових металів і при переробці ядерного палива

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, є екстрагент, наприклад для видобування U (VI) з розчину, що представляє собою суміш трибутилфосфату (ТБФ) та ди-(2-етилгексил) фосфору кислоти (Д-2) (Вдовенко В.М., Атомиздат, М., 1969, с. 116). Вказані компоненти змішують у співвідношенні 1:1. Відомий екстрагент відносно екстракції, наприклад U (VI), має коефіцієнт розподілу 470.

Суттєвим недоліком екстрагенту - прототипу є низький коефіцієнт розподілу і низька ємкість по металу, що видобувається.

Крім того, недоліком відомого екстрагенту є технологічна складність його одержання, що обу-

мовлена необхідністю попереднього синтезу складових екстрагенту ТБФ і Д-2 в окремих хімічних процесах.

Задачею цього винаходу є створення екстрагенту для вилучення металів шляхом такого підбору компонентів, що мають в своїй сукупності синергетичну дію, який дозволяє досягти високий коефіцієнт розподілу і високої ємкості по металу, що видобувається.

Поставлена задача досягається тим, що екстрагент для видобування металу, що містить ди-(2-етилгексил)фосфору кислоту, згідно з винаходом додатково містить трис-(2-етилгексил)фосфат при наступному співвідношенні компонентів (0,5-1,25) 1.

За думкою авторів винаходу родинність в будові замісників у фосфору компонентів екстрагентів дозволяє суттєво підвищити синергетичний ефект, що полягає у збільшенні коефіцієнту розподілу і ємкості по металу, що вилучається, в середньому на 20-25 %.

(13) A

(11) 60521

(19) UA

Співвідношення компонентів Д-2 та Т-2 екстрагенту, що заявляється, залежить від природи металу, що вилучається

Для оцінки екстрагенту, що пропонується, проводили порівняльні його дослідження з Д-2 і екстрагентом-прототипом (ТБФ+Д-2)

Розчини екстрагентів готували на освітленому газі "КО-30", одержували органічну фазу (ОФ)

Як метал, що досліджується, був вибраний уран, для всіх інших кольорових, рідкісних, рідкісноземельних і уранових металів одержані закономірності носили аналогічний характер

Для екстракції урану були використані розчини наступного складу H_2SO_4 - 0,1 - 300 г/л, HNO_3 - 0 - 30 г/л, Fe^{3+} - 0 - 10 г/л, UO_2^{2+} - 0,8 - 30 г/л, що являли собою водну фазу (ВФ). Протягом досліджень визначали видобування урану і розподілення уран/залізо (III)

Екстракцію проводили в протиточному режимі в шести камерному змішувачі-відстійнику (об'єм

змішувальної камери 0,5 л, відстійної камери 2,5 л, продуктивність за сумою фаз у всіх випадках складала 10,5 л/год. У всіх випадках співвідношення фаз В О = 4 : 3

Ізотерми, що представлені на фіг. 1, були зняті методом перехресного току. Швидкість розшарування фаз визначали по швидкості виділення ВФ після зупинки мішалки

На фіг. 1 ізотерма 1 відноситься до Д-2 (0,14 г-м), ізотерма 2 - до екстрагенту-прототипу Д-2 (0,14 г-м) + ТБФ (0,14 г-м), ізотерма 3 - до екстрагенту Д-2 (0,14 г-м) + Т-2 (0,07 г-м), що відповідає співвідношенню 2 : 1, ізотерма 4 - до екстрагенту, що заявляється, та відповідає їх співвідношенню 1 : 1

В таблиці 1 представлені дослідження складів екстрагентів, що вказані вище і використані для побудови ізотерм

Таблиця 1. Деякі технологічні показники екстракції урану

	Екстрагент	Вміст U в насиченій ОФ, г/л	Вміст Fe(III) в насиченій ОФ, г/л	Коефіцієнт Розподілу U/Fe	Швидкість розшарування мм/хв	Третя фаза
1	Д-2(0,14г/м)	8,6	39	2,0 · 10 ⁻⁴	39	Відс
2	Д-2 (0,14 г-м) + ТБФ (0,14 г-м)	15,5	0,02	7,1 · 10 ⁻⁴	32	Відс
3	Д-2 (0,14 г-м) + Т-2 (0,07 г-м) (2 : 1)	15,2	3,9	3,6 · 10 ⁻⁴	35	Відс
4	Д-2 (0,14 г-м) і Т-2 (0,14 г-м) (1 : 1)	20,3	0,02	9,4 · 10 ⁻⁴	32	Відс

Як видно з порівняльних для різних екстрагентів даних фіг. 1 і табл. 1 найкращі технологічні характеристики одержані для подвійної суміші Д-2 + Т-2 при їх співвідношенні 1 : 1, що відповідає об'єкту, що заявляється. Зокрема, ємкість ОФ по урану підраховує на 20-30 %, а коефіцієнт розподілення U/Fe підраховує на 20-35 %, при цьому одночасно покращається і показник розшарування

При визначенні співвідношення компонентів в екстрагенті, що заявляється, автори керувались досягненням його найбільш придатних технологічних характеристик. Такий вимозі задовольняє співвідношення Д-2 : Т-2 = (0,5 - 1,25) : 1

Крім того, вибране авторами винаходу співвідношення компонентів в екстрагенті забезпечує можливість його застосування для видобування або розділення багатьох металів, що задіяні в процесах гідрометалургії

Для підтвердження можливості перетворення екстрагованого урану в U_2O_3 потрібної чистоти були проведені наступні випробування

Уран з насичених проб екстрагенту реекстрагували сумішшю 10 % розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та 3 % розчину NH_4NO_3 (за умов ОФ : ВФ = 3 : 1, $t = 35^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ год). Після реекстрагування фази розділяли в ділительній воронці, кристали амонійуранілтрикарбонату (АУТК) відділяли від маточного розчину і промивали реекстрагуючим розчином, що попередньо був насичений нітратом уранілу до рівноважної концентрації

Ступінь реекстракції розраховували по остаточній концентрації урану в ОФ для всіх екстрагентів, що заявляються. Величина ступеню реекстракції знаходилась в інтервалі 99,2 - 99,6 %

Проби промитого АУТК прожарювали при $t = 700^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ год), одержаний окис-закис урану

аналізували на вміст фосфору і заліза, оскільки ці елементи є основними лімітуючими домішками U_3O_8

В таблиці 2 представлені результати аналізів зразків окис-закис урану

Таблиця 2. Вміст основних домішок в окис-закис урану

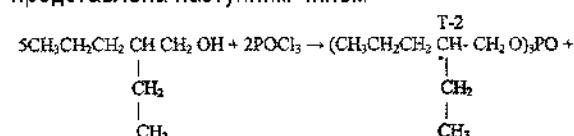
Компонент	Вимоги ТУ	Вміст в зразках
Фосфор, %	<0,08	<0,001
Залізо, %	<0,03	<0,001

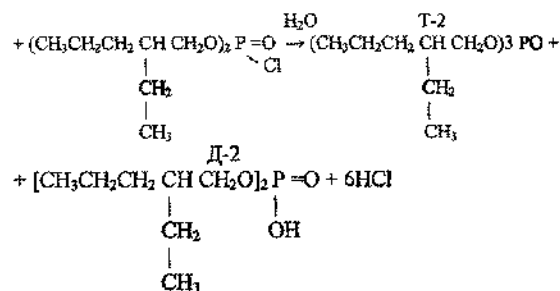
Таким чином дані таблиці 2 свідчать ще про одну корисну властивість екстрагентів, що заявляються - забезпечувати одержання U_3O_8 потрібного ступеню чистоти

Ще одною задачею цього винаходу є створення способу одержання екстрагенту для видобування металу шляхом використання такої сукупності реагентів та умов їх взаємодії, яка дозволяє підвищити технологічні характеристики екстрагента, що заявляється, і при цьому забезпечити максимальну простоту його виготовлення

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання екстрагенту для вилучення металу, згідно з винаходом, до 2-етилгексанолу додають хлорокис фосфору при тиску 50-70 мм рт.ст., температурі $(10 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 1-1,5 годин

Вказана в способі, що заявляється, взаємодія представлена наступним чином





Авторами передбачені такі умови реакції вихідних продуктів, зокрема величини вакууму, температури і часу взаємодії, які забезпечують найбільш повний вихід компоненту Т-2 і проміжної сполуки. Співвідношення вказаних умов може бути різним і впливати тільки на швидкість реакції. Що стосується запропонованого співвідношення вихідних компонентів, то воно відповідає умовам найбільш повного виходу продуктів реакції.

По закінченні додавання хлорокису фосфору реакційну суміш витримують певний час при вибраних раніше умовах з тим, щоб одержати найбільш високий вихід продуктів реакції і уникнути утворення побічних продуктів.

Охолоджену реакційну масу, що одержали, нагрівають до температури, що забезпечує умови для проведення гідролізу і витримують деякий час, після чого додають 1 моль води. Додавання такої кількості води повністю відповідає повноті реакції гідролізу. Не знижуючи температури реакційну суміш витримують протягом часу, що необхідний для повного видалення хлористого водню.

Після промивки реакційної суміші, наприклад, 10-20 % - ним розчином повареної солі відділяють водний шар, одержують в органічному залишку екстрагент (Т-2 + Д-2) в мольному співвідношенні (0,5 - 1,25) : 1,0. Вихід екстрагенту складає до 95 %. Готовий продукт має достатньо високу ступінь чистоти і містить 1-5 % моно-(2-етилгексил) фосфорної кислоти (моно-2 ЕГФК).

Оптимальними умовами проведення реакції одержання екстрагенту для видобування металів є наступні, тиск 50-70 мм рт.ст., температура (10±5)°С, час 1-1,5 год., витримка реакційної маси при вказаних умовах 2-3 години, наступна витримка 2-3 години при температурі 45-55°С. І нарешті, після додавання 1 моля води до реакційної маси час витримки складає 1 годину при температурі 45-55°С.

Винахід пояснюється прикладами конкретного виконання.

Приклад 1 Синтез екстрагенту
(Співвідношення Т-2 : Д-2 = 1 : 1)

До 4-горлого 0,5 л скляного реактора з мішалкою, термометром, крапельною лійкою, барботером повітря, що пропущений через трубку з фосфорним ангідридом, і штуцером для підключення вакууму завантажують 150 г 2-етилгексанола. Реактор охолоджують до температури +5°С і при перемішуванні і піддуві сухого повітря через барботер під вакуумом 50-70 мм рт.ст. протягом години додають 36,6 мл хлорокису фосфору. По закінченні додавання реакційну суміш витримують в тих же умовах 2 години, потім температуру маси підвищують до 45-55°С і витримують в цих умовах

ще 2 години.

Після цього до реактору при температурі 45-55°С додають 10 мл води і витримують 1 годину. Реакційну суміш охолоджують до температури 20-25°С, додають 100 мл 10 % водного розчину NaCl, перемішують і після відшарування розділяють. Органічний залишок промивають 100 мл води і відділяють.

В органічному залишку знаходиться 145 г Д-2 + Т-2. Вихід 95,75 %.

Аналіз Д-2 - 37,5 %, моно-2ЕГФК - 2,8 %, 2-етилгексаол - 5,2 %, трис-(2-етилгексил)фосфат - 54,5 %.

Співвідношення (Т-2 : Д-2) = (0,11 : 0,10) г/моль.

Хімічне зрушення по ЯМР Т-2 - δ³¹P - 1 200 м.д., Д-2 - δ³¹P - 0,7 м.д., моно-2ЕГФК δ³¹P - (-10 79 м.д.).

Приклад 2 Синтез екстрагенту
(Співвідношення Т-2 : Д-2 = 0,5 : 1)

Синтез проводили на установці, як описано в прикладі 1. Співвідношення реагентів в молях використовували 2-етилгексанол : хлорокис фосфору = 4,66 : 2. В реактор завантажують 150 г 3-етилгексанола. Реактор охолоджують до температури +5°С і при перемішуванні і піддуві сухого повітря через барботер під вакуумом 50 - 70 мм рт.ст. протягом години додають 45 мл хлорокису фосфору. Після закінчення додавання реакційну суміш витримують в тих же умовах 3 години, потім температуру підвищують до 45 - 55°С і витримують ще 3 години в тих же умовах.

Після цього в реактор при температурі 45 - 55°С поступово додають 10 мл води і витримують 1 годину.

Після охолодження до 20 - 25°С реакційну суміш промивають двічі 50 мл 10 % розчином NaCl, двічі 50 мл 5 % розчином бікарбонату амонію і водою.

Після витримки органічного залишку в вакуумі при температурі 60 - 80°С протягом 1,5-2 годин одержують синергетичну суміш складу Т-2 : Д-2 = 0,5 : 1 (в молях). Вага 162 г (91,0 %).

Аналіз Д-2-58,1 %, Т-2-34,0 %, 2-етилгексанол - 3,2 %, моно-2 ЕГФК - 4,7 %.

Хімічне зрушення ³¹P відповідають прикладу 1.

В наступних прикладах будуть показані процеси видобування металів з рідин, що досліджуються. Як приклади будуть розглянуті метали уран, кобальт, нікель та ванадій. Таким же чином проходить екстракція і інших металів, що задіяні в металургії.

Приклад 3 Екстракція урану

Екстракцію проводили в 6-ти камерному екстракторі як описано вище. Розчини готували на освітленому газі марки "КО-30" (ОФ).

Уран екстрагували з промислового розчину наступного складу: U - 15,8 г/л, Fe³⁺ - 1,45 г/л, H₂SO₄ - 125 г/л, HNO₃ - 12 г/л (водна фаза).

Під час дослідження визначали видобування урану і розділення уран/залізо III.

Екстрагент 0,14 М Д2 + 0,14 М ТЕФ (прототип).

Насичений екстрагент - 15,6 г/л Ме, 0,04 мг/л Fe³⁺, рафінат - 4,11 г/л Ме. Видобування Ме в ОФ - 74 %, коефіцієнт розділення Ме/Fe = 35 800.

Екстрагент 0,14 М Д-2 + 0,14 М Т-2 (предмет

винаходу)

Насичений екстрагент - 20,6 г/л Me, 0,02 мг/л Fe^{3+} рафінат - 0,34 г/л Me Видобування Me в ОФ - 97,8 %, коефіцієнт розділення Me/Fe = 94 800

Приклад 4

Екстракційне розділення кобальту і нікелю з сірчаноокислотних розчинів проводилось синергетною сумішшю Д-2 ТБФ = (10-30) % 4 % в гасі (прототип)

Вихідні сірчаноокислі розчини мали рН 5-6 Співвідношення Co/Ni у водній фазі 1:1 Екстракція проводилась при температурі 60°C Одержано 97,7 % видобування кобальту при співвідношенні в ОФ Co/Ni = 17,4

Використання синергетної суміші Т-2 Д-2 = 0,5 : 1, в молях (або 4 %- ний розчин Т-2 та 10 %- ний розчин Д-2) в гасі дозволило досягти розділення Co/Ni = 20,6 при видобуванні кобальту в органічну фазу 96 %

Таким чином рішення, що заявляється, має ряд переваг По-перше, екстрагент забезпечує високу ступінь видобування металу в ОФ і високий коефіцієнт розділення металів, що представляє велику економічну вигоду

Крім того, спосіб одержання екстрагенту є одностадійним, що спрощує його технологію і що, в свою чергу, має значні економічні переваги

