

На правах рукописи

Папкова Мария Владимировна

**Сорбционное извлечение
редкоземельных металлов из
экстракционной фосфорной кислоты**

15.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Конькова Татьяна Владимировна,
доцент кафедры технологии неорганических веществ
и электрохимических процессов Российского химико-
технологического университета имени
Д.И.Менделеева

**Официальные
оппоненты:** Доктор технических наук, профессор
Ксенофонтов Борис Семенович
профессор кафедры «Экология и промышленная
безопасность» Московского государственного
технического университета имени Н.Э. Баумана

Доктор технических наук, доцент
Черемисина Ольга Владимировна
заведующий кафедрой общей и физической химии
Санкт-Петербургского горного университета

Ведущая организация: Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Защита состоится «22» марта 2017 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева. <http://diss.muctr.ru/author/165/>

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05

Яровая О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Редкоземельные металлы (РЗМ), благодаря своим уникальным свойствам, являются основными необходимыми материалами для развития высокотехнологичных отраслей, таких как космонавтика, атомная промышленность, радиоэлектроника. Спрос на редкоземельную продукцию растет с каждым годом, на сегодняшний день имеется дефицит РЗМ.

Одним из доступных и разрабатываемых источников РЗМ являются апатиты, при переработке которых РЗМ распределяются между фосфорной кислотой и фосфогипсом. Содержание РЗМ в апатитовом концентрате составляет 0.9 – 1.0 %. Эта цифра сравнительно мала при сопоставлении апатита с собственно редкоземельными рудами, но с учетом объемов переработки апатита при производстве минеральных удобрений (8-9 млн тонн в год) становится понятным, что апатит действительно является потенциально важным источником сырья для получения РЗМ.

Переработка апатитового концентрата только с целью получения РЗМ нерентабельна. Наиболее рациональное решение состоит в комплексной переработке сырья с попутным сорбционным извлечением РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), получаемой при сернокислотной переработке апатита. Разработка соответствующей технологии является актуальной задачей.

Цель работы: Изучение научных основ сорбции-десорбции РЗМ и примесных компонентов, содержащихся в ЭФК, с помощью ионообменных смол.

Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки ЭФК с целью извлечения концентрата РЗМ.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи: Исследование закономерностей сорбционного извлечения РЗМ и других элементов из промышленных образцов ЭФК и растворов фосфорной кислоты сложного состава сульфокатионитом КУ-2.

Поиск ионообменной смолы для селективной сорбции кальция из фосфорной кислоты.

Определение рациональных условий сорбционного извлечения РЗМ.

Исследование десорбции РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2.

Научная новизна работы. Получены новые данные по распределению РЗМ, алюминия и железа в системах КУ-2 – LnPO_4 – ЭФК и КУ-2 – LnPO_4 – H_3PO_4 . Определено, что тетрадный эффект для ряда РЗМ в данных системах выражен слабо.

Впервые выявлена селективная сорбция кальция из растворов фосфорной кислоты макропористой иминодиуксусной смолой марки Hydrolite ZG D850.

Получены новые данные по десорбции РЗМ и примесных элементов из фазы сульфокатионита КУ-2 растворами ЭДТА, сульфата аммония, минеральных кислоты и нитрата аммония.

Практическая значимость: Разработаны технологические решения по сорбционному извлечению РЗМ из ЭФК, включающие три основные стадии: очистки ЭФК от кальция с помощью ионита марки Hydrolite ZG D850, сорбции РЗМ с помощью катионита КУ-2, десорбции РЗМ раствором нитрата аммония.

Показано, что потери наиболее ценных тяжелых РЗМ будут минимальны при извлечении концентрата редкоземельных металлов, так как полученные коэффициенты разделения крайних элементов ряда (La и Lu) $\beta < 15$.

Показано, что наиболее рациональным является использование раствора нитрата аммония концентрацией 300 г/л, при этом основные макропримесные компоненты (Al, Fe) не десорбируются из фазы сульфокатионита КУ-2, получаемый РЗМ концентрат содержит минимальное количество примесей.

Приведены технологические решения и принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗМ из промышленной ЭФК с получением концентрата содержащего 91,4 % оксидов редкоземельных металлов.

Апробация работы: Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XXVII-XXIX Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013-2015», Москва, 2013-2015; Научно-практическая конференция «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ», Москва, 2014; X региональная студенческая научная конференция с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового времени», Иваново, 2014; V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16.

Публикации: По результатам исследований, обобщенных в диссертации, опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций.

Объем и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждением, главы с принципиальной технологической схемой процесса, выводов, списка литературы, включающего 132 наименование. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 39 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность выбранной темы исследований, сформулированы цели и задачи, раскрыты новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре показана высокая значимость редкоземельных металлов для развития современной промышленности. Проанализирован мировой рынок РЗМ, а также перспективы производства РЗМ в России. Представлена динамика цен на редкоземельные металлы за последние 5 лет. Наиболее перспективным сырьем для производства РЗМ в России являются лопарит и апатит. Рассмотрены основные методы извлечения редкоземельных металлов из лопаритовых руд, из апатита и продуктов его переработки. Показано, что наиболее рациональным является сорбционное извлечение РЗМ из ЭФК, получаемой сернокислотной переработкой апатита. Проанализированы способы десорбции РЗМ из фазы катионита. На основании литературных данных определены цель исследования и задачи работы.

Во второй главе представлены методы и объекты исследования, а также их основные свойства. Сорбционное извлечение La, Yb, Y и других металлов проводилось из промышленных образцов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), а также модельного раствора фосфорной кислоты (ФК) концентрацией 32 мас.% по P₂O₅, приготавливаемого из кислоты реактивной квалификации. Содержание компонентов в растворах ФК коррелировалось с составом дигидратной неупаренной ЭФК производства ОАО «Аммофос», состав представлен в табл.1. Характеристики образцов ЭФК представлены в табл.2.

Табл. 1. Содержание ионов металлов в модельном растворе ФК сложного состава и в ЭФК производства ОАО «Аммофос»

Компонент	La (легкие РЗМ)	Yb (тяжелые РЗМ)	Y	ΣРЗМ	Fe	Al	Ca
ФК, мг/л	675	55,9	138	869	622	1688	985
ЭФК, мг/л	~670	~49	~148	~867	~710	~1747	~1126

В качестве сорбентов использовались следующие ионообменные смолы фирмы Hydrolite: макропористая аминофосфорнокислотная смола марки ZG D860, макропористая иминодиуксусная смола ZG D850, макропористая тиомочевинная смола ZG D840, и сильнокислотные катиониты КУ-2, Purolite C100E, Lewatit S1567.

Характеристики ионообменных смол представлены в табл.3. Подготовку ионообменных смол к исследованиям проводили по стандартным методикам, изложенным в ГОСТ 10896-78. Исследование сорбции и десорбции проводили в статическом и динамическом режимах.

Эффективность сорбции и десорбции оценивали по коэффициентам распределения ($D = \frac{C_{т.ф.}(Me)}{C_{ж.ф.}(Me)}$) и степени извлечения металлов (φ), где $C_{т.ф.}(Me)$, $C_{ж.ф.}(Me)$ – равновесные концентрации редкоземельных элементов в твердой и жидкой фазах (г/мл). Относительная ошибка коэффициента распределения составила 1,2 %, а степени извлечения - 0,5 %.

Табл. 2. Характеристики использованных в работе промышленных ЭФК

Производитель	Плотность, г/л	Содержание P ₂ O ₅ , мас.%	Дигидрат / Полуидрат	Упаренная / Неупаренная
ОАО «Аммофос»	1,223	26	Дигидрат	Неупаренная
ОАО «Аммофос»	1,545	52	Дигидрат	Упаренная
ОАО «БМУ»	1,435	44	Дигидрат	Частично упаренная
ОАО «БМУ»	1,385	40	Полуидрат	Неупаренная

Табл. 3. Характеристики ионообменных смол

№	Марка смолы	Функциональная группа	Структура	СОЕ, ммоль/г(сухого катионита), определенная по ГОСТ
1	ZG D860	макропористая аминофосфорнокислотная смола		7.90
2	ZG D850	макропористая иминодиуксусная смола		3.51
3	ZG D840	макропористая тиомочевинная смола		5.11
4	KY-2, Purolite C100E, Lewatit S1567	Сильнокислотный сульфокатионит		4.48

Отработана методика определения содержания металлов: РЗМ, Al, Fe, Ca и др. в растворах минеральных кислот сложного состава и растворах ЭФК на приборе ICP-MS XSERIES 2 производства Thermo Scientific в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

В третьей главе приводятся результаты и основные выводы по сорбции РЗМ, кальция, алюминия и железа из растворов фосфорной кислоты.

Сравнение полученных результатов по сорбции РЗМ на сульфокатионитах различных фирм производителей, показали, что коэффициенты распределения РЗМ одинаковы на всех трех ионитах. Поэтому для дальнейших исследований мы выбрали отечественный катионит марки КУ-2, который является еще и более дешевым.

Результаты исследования сорбции РЗМ, Al, Fe, Ca в динамическом и статическом режимах из ЭФК согласуются между собой. При этом, максимальный коэффициент концентрирования РЗМ в фазе ионита составил 10,1 и превышает коэффициент концентрирования Ca – в 2 раза, Fe, Al, Ti – в 4-6 раз. Также Fe, Al, Ti первыми появляются в элюатах. В свою очередь присутствие кальция в растворе вызывает ряд трудностей, связанных со взаимодействием сульфата кальция, присутствующего в растворе ЭФК, с ионитом КУ-2 и образованием нерастворимого осадка – гипса на внешней поверхности зерна ионита.

В настоящей работе установлено, что увеличение температуры не существенно влияет на изменении коэффициентов распределения (D) и степени извлечения РЗМ (φ) как из раствора ЭФК, так и из модельных растворов La, Yb, Y в фосфорной кислоте.

Сернокислотная технология вскрытия апатита позволяет получать ЭФК с содержанием P_2O_5 от 28 до 32 мас.% в связи с этим была выполнена серия экспериментов по сорбции РЗМ из растворов фосфорной кислоты различной концентрации и определению коэффициентов распределения индивидуальных элементов в системах КУ-2 – Ln – H_2O – H_3PO_4 и в КУ-2 – $LnPO_4$ – ЭФК при соотношении Ж:Т=50:1, времени контакта 120 минут, исходное содержание индивидуальных РЗМ в растворе ФК составляло 0,01 г/л в пересчете на их оксиды

Вид кривых $lgD - Z_{Ln}$ для промышленных образцов ЭФК (рис.1) отличается от вида кривых для модельных растворов H_3PO_4 (рис.2), что обусловлено, по-видимому, сложным катионным и анионным составом ЭФК, а также различием в исходном содержании РЗМ в ЭФК и модельных растворах H_3PO_4 . Для всех систем характерна более высокая сорбируемость легких лантаноидов. Необходимо отметить, что для неупаренной и частично упаренной кислот D индивидуальных лантаноидов уменьшается от La к Gd, затем возрастает, достигая максимума в области Tm и вновь снижается при переходе к Lu.

Для упаренной кислоты в области тяжелых РЗМ наблюдается максимум на гадолинии. Величина коэффициента разделения D_{La}/D_{Lu} , составляет 2,4, 14,4 и 4,5 для 1,00, 5,79 и 10,0 М кислот, соответственно. Местоположение иттрия на кривой $lgD - Z_{Ln}$ в системе КУ-2 – Ln - H_2O – H_3PO_4 соответствует Ho-Er, что согласуется с его ионным радиусом.

Некоторое повышение селективности для умеренно концентрированного модельного раствора фосфорной кислоты по сравнению с разбавленным и 10 М раствором может быть связано со значительным изменением радиуса ионов лантаноидов (от 1,061 - La до 0,848 Lu) и, как следствие, неравномерным изменением констант устойчивости фосфатных комплексов лантаноидов или изменением их состава и структуры.

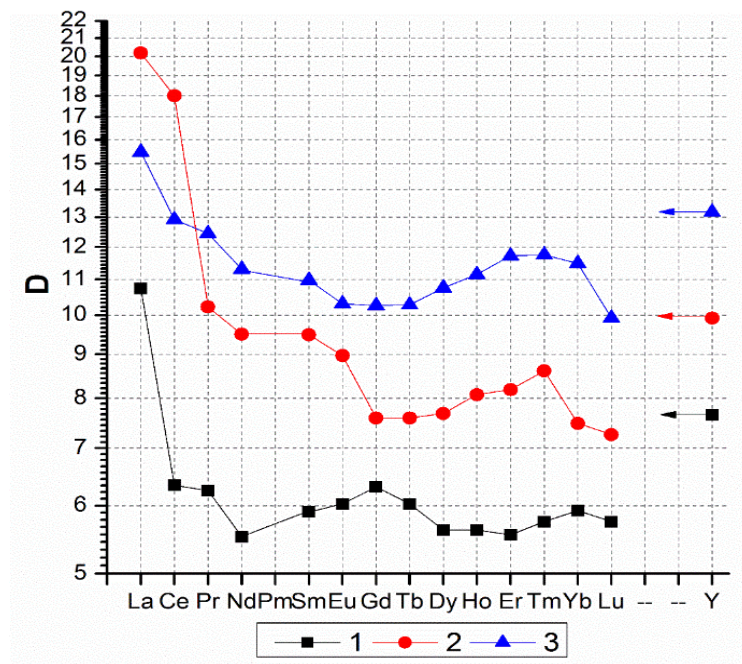


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения от атомного номера лантаноидов в системе КУ-2 – LnPO_4 – дигидратная ЭФК. 1 - упаренная, 52 масс% P_2O_5 , ОАО «Аммофос»; 2 – частично упаренная, 44 масс% P_2O_5 , ОАО «Балаковские минеральные удобрения»; 3 - неупаренная, 26 масс% P_2O_5 , ОАО «Аммофос»

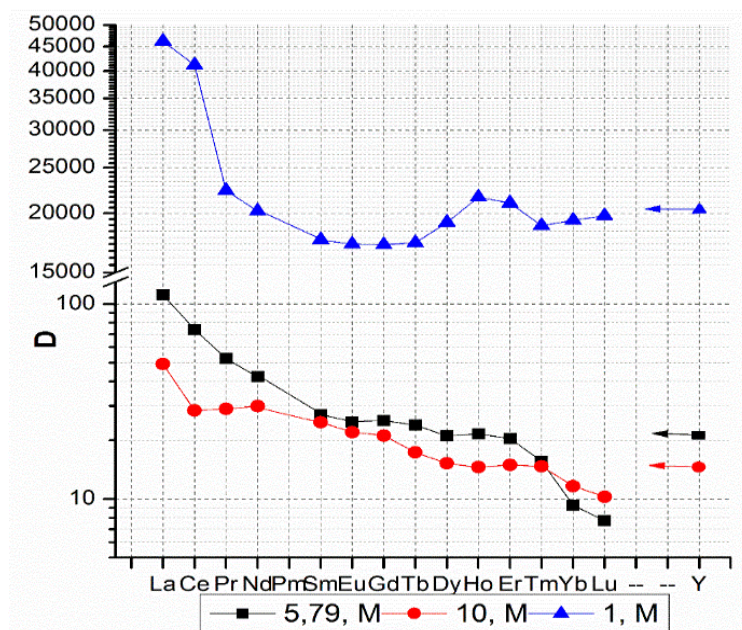


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения лантаноидов от их атомного номера в системе КУ-2 – LnPO_4 – H_2O - H_3PO_4

В табл. 4 представлена зависимость сорбции лантана из раствора фосфорной кислоты от ее концентрации.

Из рисунков 1, 2 и таблицы 4 можно сделать вывод, что целесообразнее извлекать РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты более низкой концентрации – не упаренной ЭФК дигидратного режима.

Табл. 4. Влияние концентрации фосфорной кислоты на сорбционное извлечение лантана из его раствора в фосфорной кислоте

$C(H_3PO_4)$, М	$C(P_2O_5)$, мас.%	$D(La)$	СОЕ (La), мг/г
2,0	13,1	846	34,0
3,0	18,6	387	24,4
4,1	23,9	163	20,5
4,8	27,3	110	17,4
5,0	28,6	94	12,8
5,7	30,2	49	10,4

Полученные коэффициенты распределения РЗМ недостаточны для того, чтобы рассматривать данные системы с точки зрения разделения природной смеси РЗМ на индивидуальные элементы, при этом основываясь на полученных значениях коэффициентов разделения крайних элементов ряда РЗМ $\beta = D_{La}/D_{Lu}$, можно сделать вывод, что потери наиболее ценных тяжелых лантаноидов будут минимальны при извлечении концентрата РЗМ.

В работе исследовалась сорбция РЗМ, Al, Fe, Ca из модельного раствора фосфорной кислоты на ионитах, представленных в табл.3. Результаты, представленные в табл.5 показывают, что максимальный коэффициент разделения ($D_{Ca}/D_{РЗМ}$) составил 425 и был достигнут при использовании макропористой иминодиуксусной смолы марки ZG D850. Несмотря на то, что константы устойчивости Ca с низкомолекулярным аналогом смолы – иминодиуксусной кислотой выше, чем для La (2,6 и 5,88 для Ca и La соответственно), константа устойчивости с фосфат ионом ниже, чем для ряда лантаноидов (13,4 и ~19-20). Следовательно, вступить во взаимодействие со смолой для кальция проще, чем для редких земель.

Как видно из рис.3, при пропуске первых 10 колоночных объемов, наблюдается проскок кальция, что объясняется высокой концентрацией протонов, активным акцептором которых являются функциональные группы слабокислотной иминодиуксусной смолы.

При этом, предварительное контактирование ионита с чистым раствором фосфорной кислоты и дальнейшее пропускание раствора кальция снизу-вверх, позволило избежать данного явления (рис.4).

Проскок кальция в элюате наблюдается при пропуске снизу вверх 365 колоночных объемов раствора кальция в фосфорной кислоте концентрацией 32 мас.% по P_2O_5 . РДОЕ кальция

при сорбции из раствора фосфорной кислоты на иминодиуксусной смоле марки ZG D850 составила 420 мг/см³, ДООЕ – 315 мг/см³.

Табл. 5. Распределение РЗМ и сопутствующих металлов при сорбции различными смолами из раствора фосфорной кислоты

Металл	Содержание металлов в исходном растворе, мг/л	Содержание металлов в равновесной водной фазе после сорбции, мг/л	Содержание металлов в равновесной твердой фазе после сорбции, мг/кг	Коэффициенты распределения металлов (D)	Коэффициенты концентрирования металлов $C(A)_{т.ф.}/C(A)_{исх. ж.ф.}$ (мг/кг)/(мг/л)
ZG D850					
Al	1688	1549	3487	2,3	2,07
Ca	985	121	21608	178,3	21,93
Fe	622	503	2975	5,9	4,78
РЗМ	869	855	355	0,4	0,41
ZG D860					
Al	1688	1449	5975	4,1	3,54
Ca	985	347	15961	45,9	16,20
Fe	622	412	5243	12,7	8,42
РЗМ	869	773	2402	3,1	2,76
ZG D840					
Al	1688	1564	3112	1,9	1,84
Ca	985	903	2051	2,3	2,08
Fe	622	542	2000	3,7	3,21
РЗМ	869	807	1541	1,9	1,77
KY-2					
Al	1688	1496	4812	3,2	2,85
Ca	985	837	3714	4,4	3,77
Fe	622	560	1550	2,8	2,49
РЗМ	869	415	11356	27,4	13,06

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в табл.5, а также свидетельствуют о высокой емкости и селективности данной смолы по отношению к кальцию.

Другие ионообменные смолы не проявили селективного действия по отношению к компонентам раствора. Однако, относительно более высокие коэффициенты распределения РЗМ были получены при использовании сульфокатионита КУ-2 (коэффициент распределения суммы РЗМ – 27,35).

Результаты экспериментов по определению РДООЕ смолы КУ-2 (с ДООЕ 1,63 ммоль/см³) по сумме РЗМ, Al и Fe в динамическом режиме, при пропускании 200 колоночных объемов раствора через ионообменную колонку, заполненную сульфокатионитом КУ-2, представлены в табл.6 и на рис. 5.

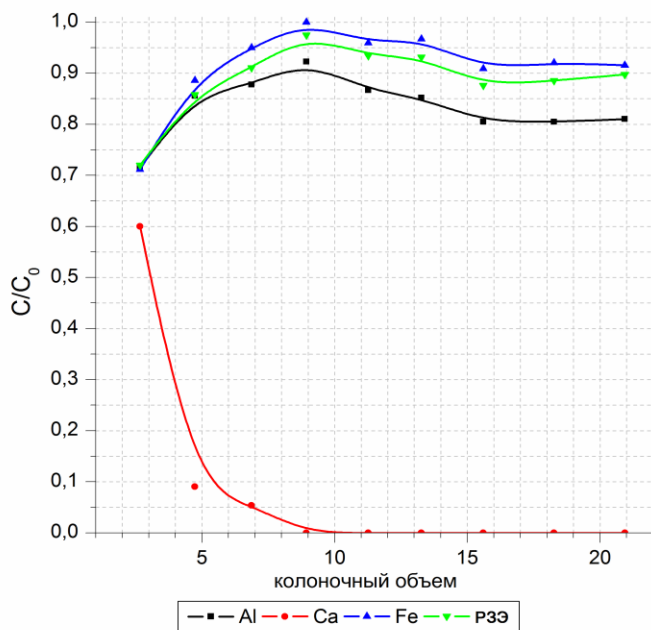


Рис.3. Выходные кривые сорбции РЗМ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe на иминодиуксусной смоле марки ZG D850

Модельный раствор предварительно пропускали через колонку, заполненную ионитом марки ZG D850 для очистки от кальция. Равновесие при сорбции РЗМ наступает при пропускании 120 колоночных объемов. Из табл.6 при пропускании 200 кратного колоночного объема (3000 мл) равновесная динамическая обменная емкость по сумме РЗМ составила 0,072 мг-экв/см³ (28,2 мг/см³), при степени извлечения РЗМ – 16,2 %.

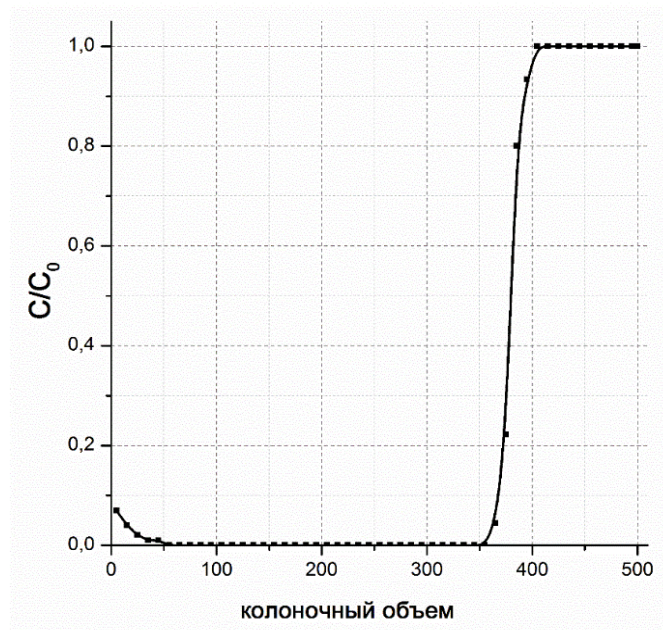


Рис.4. Выходная кривая сорбции кальция на иминодиуксусной смоле марки ZG D850

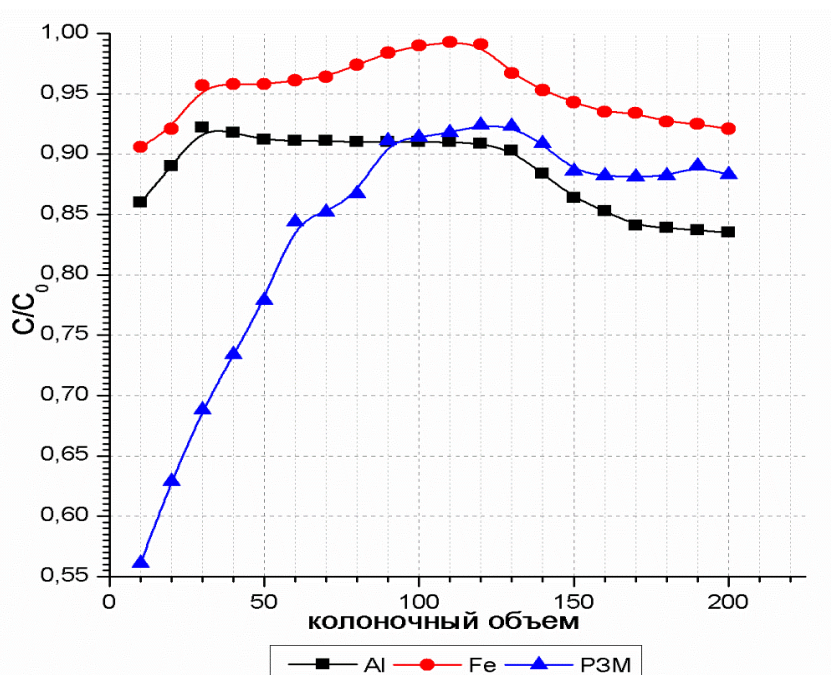


Рис. 5. Выходные кривые сорбции РЗМ, Al, Fe из раствора фосфорной кислоты концентрацией 32 мас.% в пересчете на P₂O₅ ионитом КУ-2

Наряду с этим из данных представленных в таблице 6 видно, что наибольшая степень заполнения смолы приходится на алюминий, РДОЕ алюминия составила 0,465 мг-экв/см³, что может вызывать определенные трудности в получении чистого концентрата РЗМ.

Табл. 6. Содержание компонентов в исходном растворе и растворе объемом 3 л, полученном на выходе из ионообменной колонки

Параметр	Al	Fe	La	Yb	Y	РЗМ
Исходный р-р, мг/л	1689	623	675	55,9	139	870
Конечный р-р, мг/л	1507	593	549	53,3	124	729
Степень заполнения КУ-2, %	28,6	2,1	3,7	0,1	0,7	4,4
Степень извлечения, %	10,8	4,7	18,7	4,7	10,6	16,2
РДОЕ, мг-экв/см ³	0,465	0,035	0,060	0,001	0,011	0,072

Исследована десорбция РЗМ и примесных компонентов из фазы сульфокатионита КУ-2 при помощи растворов ЭДТА, минеральных кислот (азотной и соляной), сульфата и нитрата аммония. Результаты показали, что элюирование при помощи ЭДТА нецелесообразно, так как требует серьезной подготовки, узких пределов pH, поддержание необходимой температуры, что существенно усложняет метод, особенно для производственных процессов.

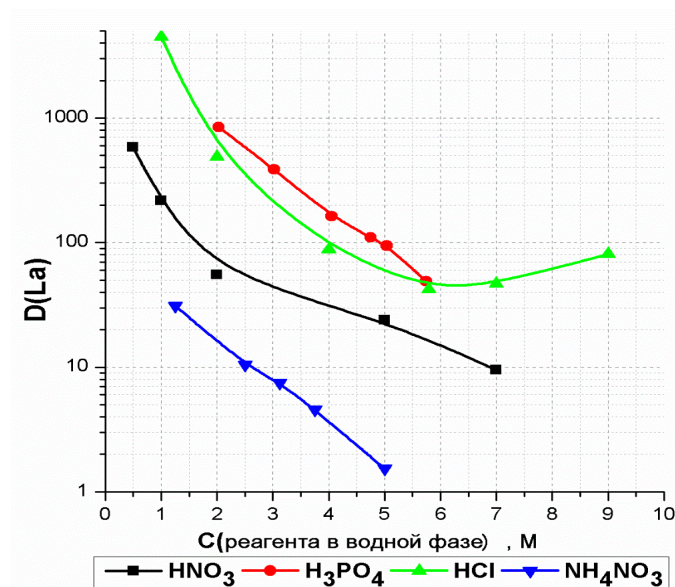


Рис. 6. Коэффициенты распределения лантана при сорбции сульфокатионитом КУ-2 при сорбции из водных растворов минеральных кислот и нитрата аммония

Из данных представленных на рис.6, видно, что наименьшие $D(La)$ были получены при сорбции из растворов нитрата аммония, также можно сделать вывод, что высокие $D(La)$ при невысоких концентрациях минеральных кислот вызовут трудности регенерации сорбента КУ-2 при десорбции РЗМ с помощью HNO₃ и HCl. Использование в качестве азотной и соляной кислот высоких концентраций осложнено коррозией конструкционных материалов. Применение специальных устойчивый материалов невыгодно с экономической точки зрения.

При десорбции растворами сульфата аммония различной концентрации (100 - 400 г/л) наблюдалось образование мелкокристаллических осадков нерастворимых двойных сульфатов РЗМ, переработка которых с целью получения оксидов, как смеси, так и индивидуальных РЗМ затруднительна. При этом в случае укрупнения масштаба процесса и проведении эксперимента

в динамическом режиме кристаллизация начинается уже в слое катионита, что приводит смолу в нерабочее состояние. Исследование десорбции растворами нитрата аммония показали, что наиболее рациональным является использование раствора с концентрацией 300 г/л.

В табл. 7 представлены данные, полученные при десорбции элементов из сульфокатионита КУ-2, через который предварительно пропустили модельный раствор фосфорной кислоты объемом 3 л, с помощью 25 колоночных объемов раствора NH_4NO_3 .

Табл. 7. Характеристики десорбции РЗМ и других металлов из фазы сульфокатионита раствором нитрата аммония

	C_0 в т.ф., мг-экв/см ³	C_0 в т.ф., мг /см ³	Содержание к-тов после десорбции в т.ф., мг-экв/см ³	Содержание к-тов после десорбции в т.ф., мг /см ³
Al	0,465	36,3	0,444	34,6
Fe	0,035	5,84	0,038	6,32
Y	0,060	2,93	0,001	0,391
La	0,001	25,2	0,008	3,37
Yb	0,011	0,530	0,0002	0,079
РЗМ	0,072	28,6	0,010	3,84

Железо не десорбируется из фазы сульфокатионита, а степень десорбции алюминия незначительна по сравнению с РЗМ. Однако при высоком содержании алюминия в смоле КУ-2 и при низкой степени десорбции, его содержание в элюате относительно велико. Основываясь на полученных результатах можно сделать вывод, что основным примесным компонентом в получаемом концентрате РЗМ будет алюминий.

Результаты, полученные при проведении процесса сорбции-десорбции в цикле, показали, что после 4 цикла необходимо вводить стадию регенерации, так как емкость смолы заполнена на 87,9 % от ДОЕ, содержание металлов в смоле составляет 1,44 мг-экв/см³. При этом большая часть емкости смолы занята такими металлами, как алюминий и железо – 1,42 мг-экв/см³ (87 %). Регенерацию смолы в соответствии с паспортом и рекомендованными условиями проводили с помощью 10 колоночных объемов 10 % раствора хлорида натрия при рабочей скорости потока – 0,7 см³/(см²*мин). При таких условиях регенерировать обменные свойства смолы удалось на 99,1 %, ДОЕ смолы составила 1,61 мг-экв/см³. Редкоземельные металлы не вымываются из фазы сульфокатионита во время регенерации, их содержание составило – 0,02 мг-экс/см³.

В четвертой главе на основании полученных результатов и рекомендаций приведены технологические решения и принципиальная технологическая схема извлечения РЗМ из

экстракционной фосфорной кислоты (рис.7). Очистка производной ЭФК от кальция осуществляется с помощью ионита ZGD 850, регенерация сорбционных свойств которого осуществляется в соответствии с паспортом и рекомендованными условиями 10 %-ным раствором хлорида натрия. Сорбционное извлечение РЗМ из ЭФК осуществляется сульфокатионитом КУ-2. Десорбцию сорбированных РЗМ рекомендуется проводить нитратом аммония концентрацией 300 г/л, а осаждение десорбированных РЗМ – гидрокарбонатом аммония. После разделения электрофлотационным методом суспензии карбонаты РЗМ, с целью получения товарного продукта, подвергаются прокалки с получением оксидов РЗМ.

Однако при осаждении карбонатов РЗМ из раствора нитрата аммония могут возникнуть трудности, связанные с низким содержанием РЗМ в получаемых десорбатах, в этом случае рекомендуется вводить дополнительную стадию концентрирования РЗМ экстракцией или с применением специальных мембран.

Полная регенерация смол осуществляется 10% раствором хлорида натрия. При этом из фазы смолы КУ-2 удаляются только примесные компоненты, РЗМ остаются в фазе смолы. Экологический ущерб от сброса регенерата ионообменных смол нейтрализуется его очисткой и последующем использованием в качестве регенерирующего раствора. Очистку осуществляют пропусканием загрязненного регенерата через электролизер, увеличивая рН выше 11, при отстаивании полученного раствора образуются карбонаты металлов, которые удаляются фильтрацией.

Далее раствор нейтрализуют хлороводородом, образующимся при электролизе и пропускают через натриевый фильтр, на выходе получая 8 % раствор хлорида натрия. Получаемые осадки карбонатов металлов (кальция, магния и др.) не требуют утилизации, так как находят широкое применение в строительстве и народном хозяйстве.

Из представленных расчетных данных в табл.8 по извлечению концентрата редкоземельных металлов из ЭФК объемом 1 м³ с содержанием РЗМ 1 г/л по предложенной схеме (рис.7) видно, что увеличение числа колон с 13 до 25 приводит к возрастанию степени извлечения РЗМ с 80 до 88 %, при этом также увеличивается и объем необходимого нитрата аммония для десорбции РЗМ, что приводит к разбавлению десорбата в 1,75 раз и необходимости введения дополнительной стадии концентрирования РЗМ в полученном элюате. Также при пропускании 0,35 колонных объемов ЭФК потребуется значительно большее количество ионита, а, следовательно, и растворов для десорбции и регенерации смолы что увеличит капиталовложения.

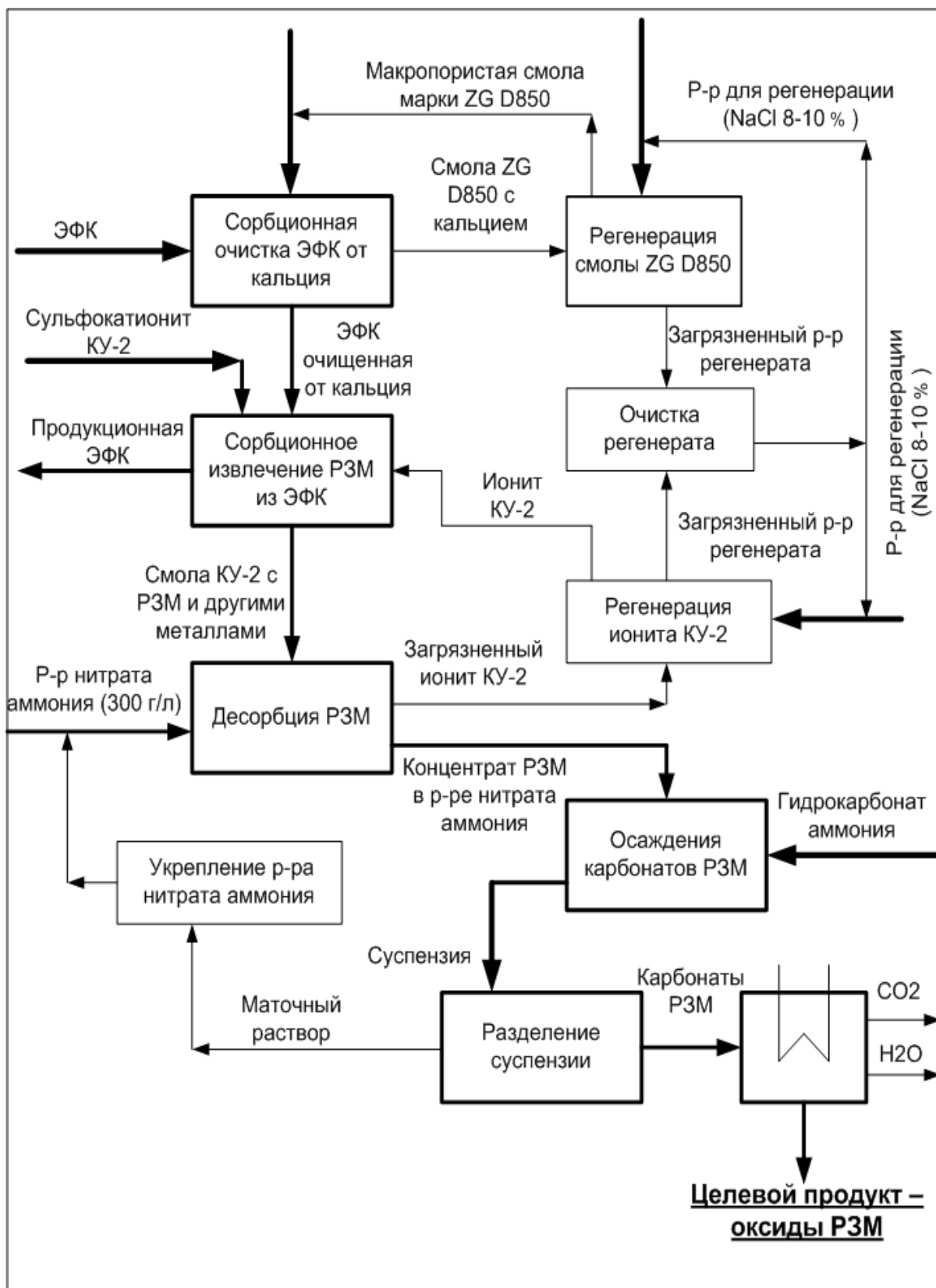


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты

Табл.8. Расчетные данные сорбционного извлечения концентрата РЗМ из ЭФК

№ варианта	1	2	3	4
$V(\text{ЭФК}):V(\text{КУ-2})$	200 колоночных объемов ЭФК			0,35 колоночных объемов ЭФК
$V(\text{ЭФК}):\Sigma V(\text{КУ-2})$	200	15,4	8	0,4
Число колон	1	13	25	1
$V(\text{ЭФК}), \text{ л}$	1000	1000	1000	1000
$V(\text{КУ-2}), \text{ л}$	5	65	125	2800
$m(\text{КУ-2}), \text{ кг}$	1,8	23,2	44,6	1000
$V(\text{NH}_4\text{NO}_3), \text{ л}$	125	1625	3125	70000
$\varphi(\text{РЗМ}), \%$	14	80	88	98
$C(\text{РЗМ})_{\text{в элюате}}, \text{ г/л}$	1,12	0,49	0,28	0,01
$m(\text{РЗМ}), \text{ г}$	140	800	880	980

Рассмотрение всей совокупности данных позволяет сделать вывод, что согласно предложенной технологической схеме сорбционного извлечения концентрата РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты при одинаковом объеме ЭФК целесообразнее осуществлять сорбцию в нескольких последовательно установленных колоннах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучено сорбционное извлечение РЗМ из раствора фосфорной кислоты сложного состава.
2. Повышение температуры несущественно влияет на сорбционное извлечение РЗМ из растворов фосфорной кислоты.
3. Увеличение концентрации фосфорной кислоты приводит к уменьшению коэффициентов распределения редкоземельных металлов при сорбции на сульфокатионите КУ-2, что связано с образованием комплексных соединений РЗМ с фосфат ионами. В связи с этим более перспективным источником получения редкоземельных металлов является экстракционная фосфорная кислота дигидратного режима.
4. Установлено, что коэффициенты распределения РЗМ в системах КУ-2 – LnPO_4 – ЭФК и КУ-2 – LnPO_4 – H_3PO_4 изменяются незначительно, для всех систем характерна более высокая сорбируемость легких лантаноидов. При полученных коэффициентах разделения $D_{\text{La}}/D_{\text{Lu}} < 15$ возможно извлечение концентрата РЗМ без потерь наиболее ценных тяжелых лантаноидов.

5. Использование иминодиуксусной смолы марки ZG D850 позволяет очищать раствор фосфорной кислоты от примеси кальция. РДОЕ по кальцию составила 420 мг/см³, ДОЕ – 315 мг/см³.

6. Предложено для десорбции РЗМ из катионита КУ-2 использовать раствор нитрата аммония концентрации 300 г/л. После четвертого цикла сорбции – десорбции необходимо вводить стадию регенерации смолы с помощью 10 колоночных объемов 10% раствора хлорида натрия.

7. Представлена принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения концентрата РЗМ (содержание оксидов РЗМ – 91,4 %) из экстракционной фосфорной кислоты, представлены теоретические расчеты и сделаны основные рекомендации по реализации данной схемы в промышленности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. **Папкина М.В.**, Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Туманов В.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 // Сорбционные и хроматографические процессы, 2015, №4, с.280-288.
2. Михайличенко А.И., **Папкина М.В.**, Конькова Т.В. Особенности распределения редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом из растворов фосфорной кислоты // Химпром. сегодня. 2015, №5, с.16-22.
3. **Папкина М.В.**, Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты // Сорбц. и хроматограф. процессы, 2016, №2, с.163-172.
4. **Папкина М.В.**, Михайличенко А.И., Конькова Т.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цветные металлы, 2016, №8, с.57-62.
5. **Папкина М.В.**, Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Извлечение редкоземельных металлов из фосфорной кислоты // Успехи в химии и хим. Технологии. Сборник научных трудов. Том XXVII №7. М.: РХТУ, 2013, с.96-102.
6. **Папкина М.В.**, Туманов В.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Сорбция РЗМ из фосфорнокислых растворов // X рег-ная студ. научная конф. с международным уч. «Фундаментальные науки - специалисту нового времени», Иваново. Т. 203, 2014.

7. Михайличенко А.И., **Папкива М.В.**, Конькова Т.В., Туманов В.В. Особенности распределения РЗМ при сорбции их сульфокатионитом из растворов минеральных кислот // Сб. научных трудов ОАО «НИУИФ», пос. 95-летию образования института, 2014, с.462-466.
8. **Папкива М.В.**, Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Определение редкоземельных элементов в растворах фосфорной кислоты // Успехи в химии и хим. Технол. Сб. Научн. Тр., Том XXVIII №6, М.: РХТУ, 2014, с.25-27
9. Туманов В.В., **Папкива М.В.**, Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Распределение редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты // Успехи в химии и хим. Технол. Сб. Научн. Тр., Том XXVIII №6, М.: РХТУ, 2014, с.31-33.
10. Михайличенко А.И., **Папкива М.В.**, Конькова Т.В., Туманов В.В. Сорбционное извлечение РЗМ из растворов фосфорной кислоты // Актуальн. Вопросы получения и применения РЗМ: Сб. мат. Межд. Научно-практ. конф. Москва, ГИНЦВЕТМЕТ. 2014. С. 51-55.
11. **Папкива М.В.**, Сайкина О.Ю., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Десорбция РЗЭ из сульфокатионита ку-2 с помощью соляной кислоты и нитрата аммония // Усп. в хим. и хим. технол. Сб. Научн. Тр., Том XXIX №3. М.: РХТУ. 2015. с.83-85.
12. **Папкива М.В.**, Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты // V Межд. Конф.-шк. по хим.технологии ХТ'16, Волгоград, 2016, Том 3, с.318-320.