

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Папкова Мария Владимировна

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

15.17.01 – технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н., доцент Конькова Т.В.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЗМ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	7
1.2. МИРОВОЙ РЫНОК РЗМ. МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА РЗМ В РОССИИ.....	9
1.3. МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	12
1.4. ДЕСОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	22
1.5. ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА.....	23
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	25
2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ РЕАКТИВЫ.....	25
2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	37
3.1. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.....	37
3.2. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ.....	45
3.3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РАСТВОРА.....	60
3.4. СОРБЦИЯ РЗМ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ	62
3.5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА.....	68

3.6. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ.....	72
3.7. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ФОРМЫ КАТИОНИТА НА СОРБЦИЮ РЗМ.....	87
3.8. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИЯ – ДЕСОРБЦИЯ В ЦИКЛЕ	88
3.9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	90
4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС И ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ	92
4.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ.....	92
4.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭФК	92
4.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭФК С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА РЗМ.....	95
5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

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: Исследование 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, минеральной 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 % 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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЗМ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Редкоземельные металлы – это 16 химических элементов, образующих в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева подгруппу лантаноидов – побочная подгруппа III группы, а также иттрий. В ряду РЗМ физические и химические свойства меняются не существенно, что связано с одинаковым внешним строением электронной оболочки атома. Однако основываясь на том, что в ряду лантаноидов (от лантана к лютецию) средний атомный радиус ядра уменьшается, а само ядро становится плотнее (чем выше положительный заряд ядра, тем сильнее наблюдается притяжение электронов к ядру, и, следовательно, тем меньше радиус атома), РЗМ подразделяют на подгруппу легких (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и подгруппу тяжелых (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) редких земель [1-4].

Благодаря уникальным физическим и химическим свойствам, связанным со специфичным электронным строением атома, редкоземельные металлы, а также их соединения, находят широкое применение во многих отраслях современного производства и народного хозяйства (Табл. 1.1), при этом проявляется большой технико-экономический эффект. Который заключается в возможности создания новых материалов на основе РЗМ, обладающих повышенным комплексом физико-химических свойств [5].

Например, широко используются при изготовлении электронно-лучевых трубок и жидкокристаллических дисплеев такие редкоземельные элементы как: европий, иттрий, церий, гадолиний [6-10]. Оптоволоконные телекоммуникационные кабели, обладающие намного большей пропускной способностью, чем медные провода и кабели, широко востребованы в современных технологиях. Они могут передавать сигналы на огромные расстояния из-за внедрения периодически расположенных волокон, содержащих эрбий, которые

функционируют как лазерные усилители [11-12]. Церий и его оксиды применяются в качестве полирующего порошка для различного стекла: от зеркал до линз фотокамер [13]. Сплавы, содержащие неодим, самарий, гадолиний, диспрозий и празеодим входят в состав постоянных магнитов. Маленькие, легкие, высокопрочные РЗМ магниты позволили миниатюризировать многочисленные электрические и электронные компоненты, используемые в бытовой технике, аудио и видеотехнике, компьютерах, автомобилях, системах связи и в воинском снаряжении, и во многих других областях [14-15]. За последние три десятилетия существенно выросло значение РЗМ в защите окружающей среды. Широкое распространение получили новые энергосберегающие люминесцентные лампы, в состав которых входят: иттрий, лантан, церий, европий, гадолиний, тербий. Некоторые РЗМ являются неотъемлемыми составляющими катализаторов крекинга нефти и автомобильного каталитического конвертера-нейтрализатора [16]. Благодаря низкой токсичности РЗМ используются в изготовлении перезаряжаемых La-Ni-H батареек, которые в конце концов смогут вытеснить свинцово-кислотные батарейки в автомобилях и никель-кадмиевые в компьютерах [17]. Следующей высокотехнологичной областью применения РЗМ является магнитное охлаждение. На основе недавно разработанного сплава $Gd_5(Si_2Ge_2)$, обладающего гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ) при комнатной температуре, магнитный холодильник станет конкурентоспособным обычным газовым холодильникам [18].

Табл. 1.1 Основные области применения РЗМ и их соединений.

Область применения	Доля по объему, %	Доля по стоимости, %	Скорость прироста в год, %
Катализ	22	5	4 – 7
Магниты	22	37	10 – 16
Сплавы металлов	20	14	15 – 20
Полировальные порошки	9	4	6 – 8
стекло	9	2	Незначительна
Люминофоры	5	31	7 – 10
другие	13	7	5 - 9

1.2. МИРОВОЙ РЫНОК РЗМ. МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА РЗМ В РОССИИ.

В связи с ростом внедрения РЗМ и их соединений в свертехнологичные области промышленности спрос, а также цена на них растет ежегодно. Согласно ИАЦ «Минерал» по данным Metal-Prices и Industrial Minerals [19-21] динамика среднегодовых цен на редкоземельные оксиды продуцентов Китая на азиатском рынке представлены в Табл. 1.2.

Табл. 1.2. Среднегодовые цены на РЗО (FOB порты Китая) на азиатском рынке, долл./кг.

РЗО (чистота)	2007	2008	2009	2010	2011	(июнь- октябрь) 2012	(июнь- ноябрь) 2013
Оксид иттрия (99,99%)	8,7	7,14	13,55	25,78	-	93	20,6
Оксид церия (99%)	3,15	4,58	4,2	21,2	104	21	7,3
Оксид лантана (99%)	3,61	8,08	5,9	22,43	105,8	20	7
Оксид европия (99%)	326,5	512,25	466	552	2901	2100	1098
Оксид неодима (99%)	29,99	28,47	15,33	47,3	241	106,7	86,7
Оксид празеодима (99%)	28,46	25,13	16,32	45,8	200	-	65,9

Как видно из таблицы, в 2012-2013 годах произошло снижение цен на редкоземельные оксиды, что связано с увеличением контроля над импортом Китая и его ограничением Всемирной Торговой Организацией.

Россия занимает второе место в мире (после Китая) по запасам редкоземельных металлов, которые в пересчете на сумму оксидов РЗМ составляют примерно 27,6 млн т. При этом сырьевая база РФ используется незначительно из-за плохого качества исходного сырья, расположения месторождений на территориях с неразвитой инфраструктурой, а также из-за отсутствия

технологических решений при попутном извлечении редкоземельных элементов на разрабатываемых объектах [21].

В среднем в России из недр добывается 83,2 тыс.т $\Sigma(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ в год, а производство концентрата редкоземельных элементов составляет 6,3 тыс.т $\Sigma(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ в год.

Минералы редкоземельных металлов подразделяются на две группы: минералы, в которых РЗМ присутствуют как попутный компонент (апатит, лопарит, минералы циркония, урана и др.), а также собственно минералы РЗМ (монацит, ксенотим, бастнезит и др.). В состав большинства из них преимущественно входят элементы легкой цериевой подгруппы, в свою очередь наиболее ценными и дорогими являются элементы тяжелой иттриевой подгруппы [2, 22].

На сегодняшний день наиболее перспективным является попутное извлечение РЗМ при переработке лопарита и апатита, поскольку другие месторождения либо не разрабатываются, либо выкуплены иностранными предприятиями [23].

Основные разрабатываемые месторождения, в которые РЗМ входит как попутный компонент представлены в Табл. 1.3. На территории РФ только из Ловозерского месторождения извлекается РЗМ-концентрат. После первичной переработки лопаритовых руд на Карнасуртской обогатительной фабрике Ловозерского ГОКа, на Соликамском магниевом заводе компании ОАО «СМЗ» проводят химико-металлургическую переработку с получением карбонатов и оксидов суммы РЗМ.

Во многих работах отмечалось, что апатит месторождений Хибинской группы является перспективным источником для производства редкоземельных металлов (РЗМ) в нашей стране [23-26]. Однако до сих пор ни одна из предложенных разработок не получила практического воплощения. 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 в нашей стране.

Табл. 1.3. Основные месторождения редкоземельных металлов [21].

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы, млн.т $\Sigma(\text{Ln}_2\text{O}_3)$	Содержание $\Sigma(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ в рудах, %	Добыча в 2012 г., тыс.т. $\Sigma(\text{Ln}_2\text{O}_3)$
ООО «Ловозерский ГОК»				
Ловозерское (Мурманская область)	Нефелиновые сиениты с лопаритом	2,7	1,12	2,5
ОАО «Апатит»				
Юкспорское (Мурманская область)	Апатит-нефелиновый	2,1	0,39	22,8
Коашвинское (Мурманская область)		2,6	0,41	12,5

Табл. 1.4 приведено распределение РЗМ в лопаритовом концентрате Ловозерского месторождения и в апатите месторождений Хибинской группы [27].

Табл. 1.4. Распределение РЗМ в лопарите и апатите.

РЗМ	Лопарит	Апатит
Y	1,3	1,5
La	25,0	24
Ce	50,5	52
Pr	5,0	5,5
Nd	15,0	14
Sm	0,7	2,5
Eu	0,09	0,5
Gd	0,6	1,4
Tb	-	0,15
Dy	0,6	0,25
Ho	0,7	0,05
Er	0,8	0,15
Tm	0,1	0,05
Yb	0,2	0,05
Lu	0,15	0,05
Сумма РЗМ	100,5	102,2

Из таблицы видно, что распределение РЗМ в лопарите и апатите примерно одинаково.

1.3. МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.

1.3.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ЛОПАРИТОВЫХ РУД

Обогащение лопаритовых руд осуществляется по нескольким стадиям: первичное гравитационное обогащение руды с получением низкосортного чернового концентрата, получение кондиционного концентрата с помощью флотогравитации, электромагнитной и электростатической сепарации. При этом стадия обогащения не изменяет химического состава и агрегатного состояния руды, а приводит к ее разделению на пустую породу (хвост) и концентрат с содержанием лопарита 93 – 96 %.

Вскрытие руды осуществляется несколькими способами [29-35], основные из которых сернокислотный и хлорный.

1.3.1.1. СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВСКРЫТИЕ ЛОПАРИТОВЫХ РУД

Разделение ценных компонентов основано на использовании различий в растворимости их простых и двойных сульфатов.

На Рис. 1.1 представлена технологическая схема процесса сернокислотного вскрытия лопаритового концентрата. Вскрытие проводят 85 % H_2SO_4 с небольшой добавкой сульфата аммония. Затем растворенный продукт промывают водой и отфильтровывают двойные сульфаты РЗМ и тория, которые переводят в карбонаты, а затем в нитраты с использованием карбоната натрия и азотной кислоты соответственно. С увеличением основности среды (добавление гидроксида аммония) торий выпадает в осадок, торий также может быть удален из раствора с помощью экстракции трибутилфосфатом.

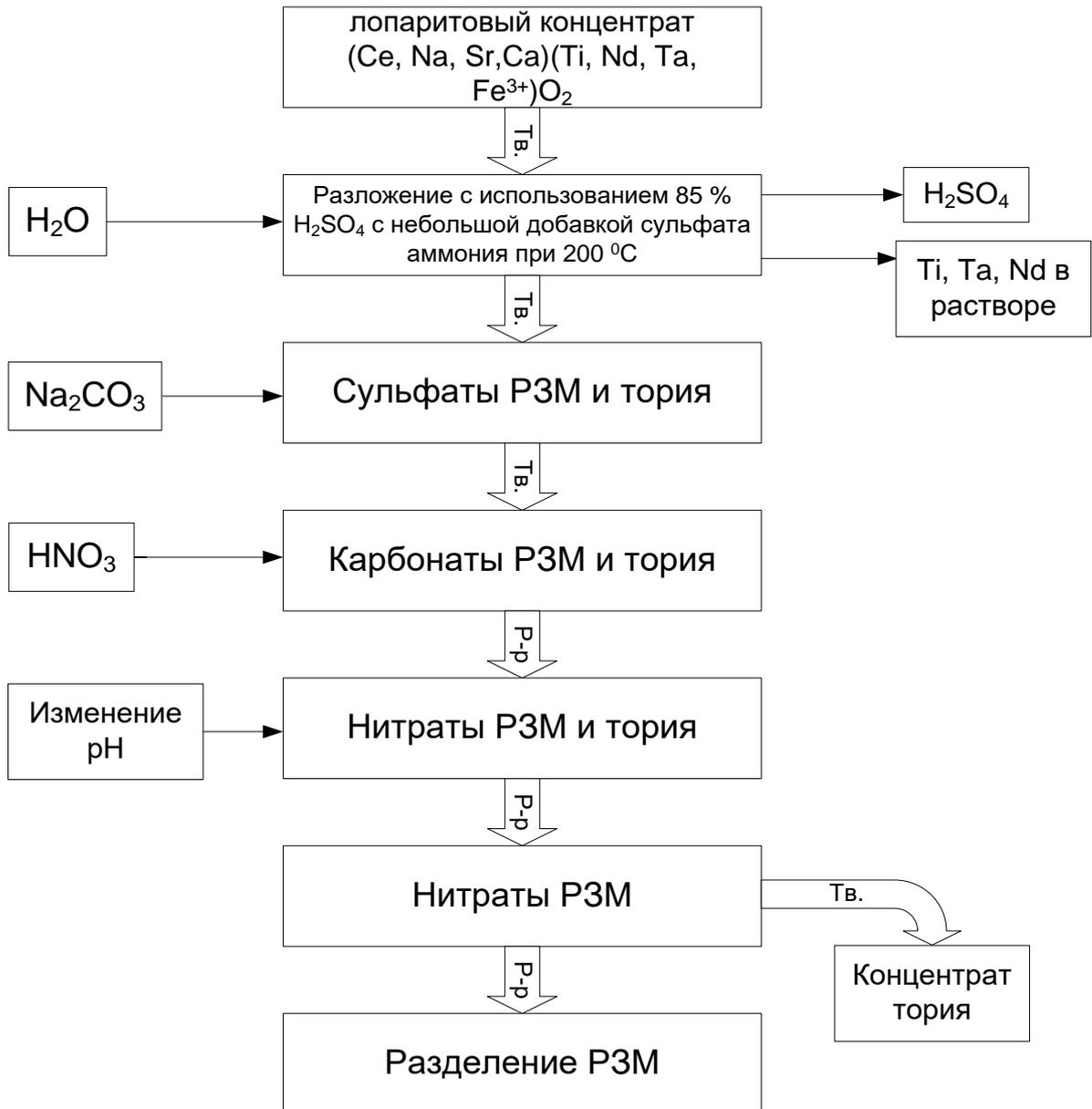


Рис. 1.1. Технологическая схема сернокислотного вскрытия лопаритового концентрата

Последующие разделение и очистка РЗМ осуществляется жидкостной экстракцией, сорбцией, осаждением и др [2, 22, 27].

1.3.1.2. ХЛОРНОЕ ВСКРЫТИЕ ЛОПАРИТОВЫХ РУД

В России на ОАО «Соликамском Магниево заводе» организовано хлорное вскрытие лопаритовых руд. Принципиальная схема переработки лопарита

представлена на Рис. 1.2. При температуре примерно 1000 °С в течение 10-15 сек лопарит полностью взаимодействует с хлором, непрерывно пропускаемым через расплав лопарита с содержанием кокса 1-3 %.

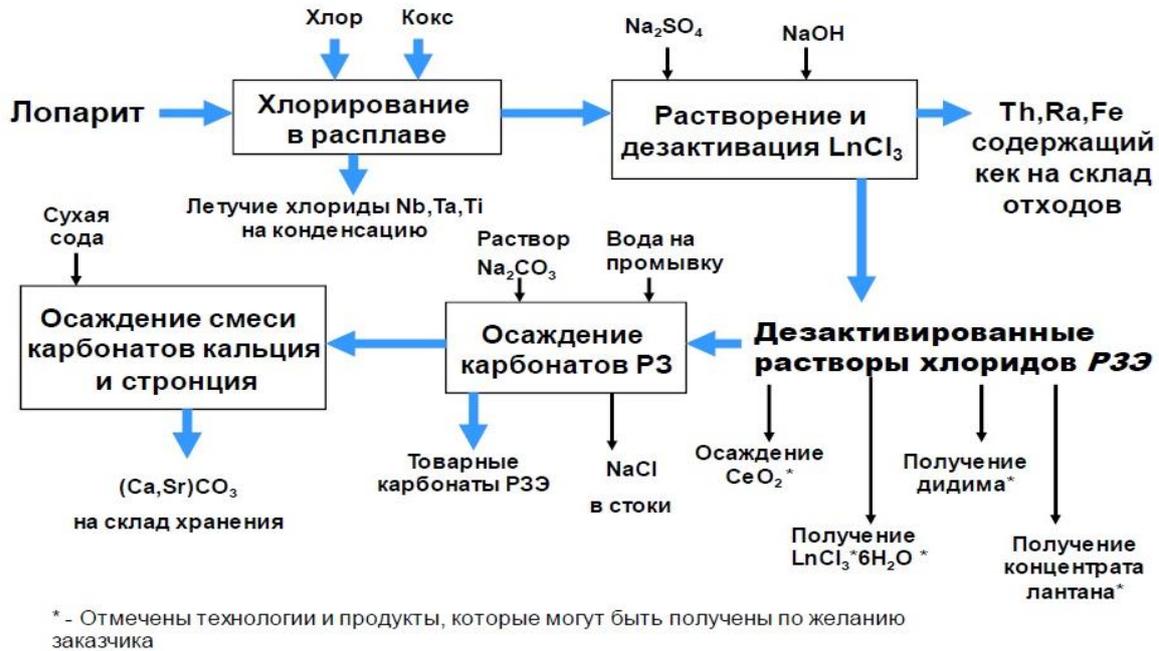


Рис. 1.2. Принципиальная схема переработки лопарита.

Далее проводят дезактивацию хлоридов РЗМ и получают карбонаты РЗМ, которые отправляют на последующую переработку на Иртышский ХЗМ или на экспорт [37, 38].

1.3.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ АППАТИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Переработка апатитового концентрата только с целью получения РЗЭ нерентабельна. Наиболее рациональное решение состоит в комплексной переработке сырья с попутным извлечением РЗЭ. Принципы комплексного подхода сформулированы в работах [26,39]. В нашей стране исторически сложились два способа переработки: азотнокислотный (~20 % исходного сырья) и сернокислотный (~80 %). Если для азотнокислотного способа конкретная технологическая схема в значительной мере определена, то для сернокислотного способа возможные пути в динамическом развитии.

В сернокислотном способе переработки апатита наиболее четко обозначились следующие возможные промпродукты для выделения РЗЭ: фосфогипс (ФГ) полугидратный и дигидратный, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) как полугидратного, так и дигидратного режима, обратная фосфорная кислота, а в последний период – осадок после получения упаренной фосфорной кислоты [40-42].

В зависимости от режима получения (дигидратный или полугидратный) ЭФК степень распределения РЗМ между фосфогипсом и фосфорной кислотой различна и зависит от количества и концентрации серной кислоты, температуры процесса, его продолжительности, вида фосфатного сырья [43]. Как видно из Табл. 1.5, в полугидратном процессе основная часть РЗМ переходит в ЭФК, в то время как в дигидратном – лишь ~ 25 %.

Табл. 1.5. Характеристики дигидратного и полугидратного режима получения ЭФК.

Тип процесса	Конц. ЭФК, мас.% P ₂ O ₅	Распределение РЗМ между ЭФК и ФГ, % Σ(РЗО)	
		ЭФК	ФГ
Дигидратный	28 – 32	20 – 30	80 – 70
Полугидратный	>36	90 – 95	10 – 5

1.3.2.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ФОСФОГИПСА

При разложении апатита серной кислотой (уравнение 1.1) образуются фосфорная кислота и практически нерастворимый отвальный сульфат кальция – фосфогипс [44,45].



По некоторым данным, в зависимости от режима получения ЭФК, вхождение РЗМ в фосфогипс носит различный характер [46]. В фосфогипсе дигидратного

процесса (ФДГ) РЗМ изоморфно замещают сульфат кальция [47], а в фосфогипсе полугидратного процесса (ФПГ) РЗМ присутствует в виде отдельной фазы на основе гидратированных фосфатов РЗМ [48].

Извлечение РЗМ из ФГ возможно провести несколькими способами: выщелачиванием с использованием минеральных кислот с последующим выделением РЗМ из растворов выщелачивания, а также обработкой ФГ растворами карбоната аммония или натрия.

Применение серной кислоты для выщелачивания РЗМ из ФГ описано во многих работах [46-58], однако полученные данные противоречивы и не поддаются корреляции. В Табл. 1.6 приведены некоторые характеристики процесса выщелачивания РЗМ из ФГ при различных параметрах процесса [50].

Табл. 1.6. Выщелачивание ФПГ АО «Аммофос» растворами серной кислоты, время – 30 мин [50].

Условия выщелачивания			С(РЗО)ж.ф., г/л	Степень выщелачивания, %
С(H ₂ SO ₄), мас.%	Т:Ж	t, °С		
0,5	1:5	20	0,25	21,9
1	1:3	20	0,4	21
1	1:5	70	0,38	33,3
1	1:5	20	0,37	32,4
1	1:10	20	0,25	43,0
5	1:5	20	0,38	33,3
25	1:5	20	0,34	30,0

Как видно из таблицы, увеличение соотношения Ж:Т влияет на степень выщелачивания РЗМ в большей степени, чем повышение концентрации серной кислоты и температуры. В этой же работе [50] проводили исследования по влиянию времени контакта фаз на степень выщелачивания РЗМ, данные показывают, что переход РЗМ в раствор не зависит от данного параметра.

При использовании для выщелачивания РЗМ из ФГ растворов серной кислоты получают растворы, сильно загрязненные примесными компонентами, которые наряду с РЗМ переходят в раствор из ФГ. При этом растворы имеют низкое

содержание РЗМ, а также возникают проблемы с дальнейшей переработкой получаемых продуктов [55].

Использование азотной кислоты для выщелачивания РЗМ из фосфогипса [59] эффективно при концентрациях кислоты в диапазоне 10 – 20 мас.% и соотношении Ж:Т = 10:1, степень извлечения РЗМ при таких условиях составила 86,7 – 93,1 % соответственно. Но дальнейшая переработка получаемых растворов затруднена ввиду высокой концентрации азотной кислоты, большого содержания примесных металлов (кальция). Кроме того, отвальный фосфогипс после выщелачивания требует отмывки от избыточного содержания нитрат ионов, в свою очередь необходимая степень отмывки трудно достижима.

Конверсионная обработка ФГ карбонатом аммония или натрия является относительно энергозатратной, требует больших объемов растворов карбонатов, а также возникают проблемы с утилизацией растворов сульфатов аммония и натрия [60, 61].

Использование в качестве источника РЗМ отвальный фосфогипс нерентабельно ввиду сложности последующей переработки получаемого РЗМ-концентрата.

1.3.2.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Хотя в фосфорной кислоте концентрируется существенно меньшее количество РЗМ (~30-20 %) по сравнению с фосфогипсом (~80-70 %), РЗМ находятся в ЭФК в растворенном состоянии и по этой причине процесс их извлечения оказался наиболее легко осуществим. По мнению авторов работы [24] сорбционный процесс извлечения РЗЭ из ЭФК наиболее перспективен [41-42].

Извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты не должно существенно изменять ее состав и свойства. Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией апатита, содержит до 15 мас.% различных примесей [62], катионного типа (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Na^+ , K^+ и др.), анионного типа

(SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , SiF_6^{2-} , и др.) [63, 64], а также органические вещества [65]. Это необходимо учитывать при выборе способа получения РЗМ, так как возможно конкурентное извлечение данных примесей и загрязнение получаемого РЗМ-концентрата.

На сегодняшний день существует несколько основных методов извлечения РЗМ из ЭФК: кристаллизационный, экстракционный, сорбционный, а также метод «удержания кислоты».

Кристаллизационный метод заключается в осаждении некоторых компонентов из ЭФК при введении в раствор специальных реагентов. В свою очередь, кристаллизационный метод можно подразделить на два:

- 1) частичная нейтрализация ЭФК: в качестве осаждающего реагента используется аммиак и его соединения, карбонаты и гидроксиды натрия и калия [66-76];
- 2) спонтанная кристаллизация РЗМ на затравку.

Аммонизация ЭФК возможна с помощью как газообразного аммиака, так и его соединений (NH_4OH , NH_4HCO_3). Это метод прост и широко используется в процессе получения аммофоса – сложного удобрения. В зависимости от количества аммиака и соответственно рН в осадок выпадают соли различного состава. Так, при $\text{pH}=1-1,6$ выпадает соль $(\text{Fe,Al,PЗМ})\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при дальнейшем увеличении рН до 2,2–2,5 соль переходит в аморфное соединение $(\text{Fe,Al,PЗМ})\text{NH}_4(\text{HPO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [73-76]. Получаемые осадки содержат большое количество примесей незначительное - РЗМ, плохо фильтруются [68-76].

Кристаллизационный метод с использованием спонтанной кристаллизации РЗМ на затравку, основанный на утверждении, что ЭФК пересыщена по РЗЭ (в основном по церию), предложен СПГГИ (ТУ) им. Г.В. Плеханова [77-80]. Данный метод заключается в том, что затравки помещаются в поток нагретой ЭФК, при этом состав кристаллизующихся соединений РЗЭ зависит от материала затравок. В Табл. 1.7 представлены некоторые результаты, полученные с использованием ЭФК Балаковского ПО «Минудобрения».

Табл. 1.7. Данные кристаллизационного метода осаждения РЗМ из ЭФК.

Тип затравки		Фосфатная	Фторидная
Состав полученного продукта, мас. %	Tr_2O_3	50,667	66,7
	P_2O_5	27,7	4,4
	SO_3	5,13	0,37
	F	<0,1	24,8
	CaO	2,59	2,59
	MgO	1,24	-
	Al_2O_3	2,14	-
	Fe_2O_3	0,1	-
	SiO_2	0,15	-
	SrO	-	0,56
Потери при прокаливании (700 °С)		5,91	3,38
Нерастворимый осадок в кислоте		3,25	-

Дальнейшее исследование данного метода, а также попытка испытания в промышленных условиях показало, что затравки быстро пассивируются, необходимость нагрева ЭФК до высоких температур требует больших энергетических затрат, а также дальнейшая переработка получаемых осадков осложняется необходимостью создания высокопроизводительной автоклавной аппаратуры [81,82].

Жидкостная экстракция РЗМ из ЭФК с использованием различных органических экстрагентов исследовалась в ряде работ [83-86], но до сих пор не было предложено приемлемое технологическое решение. Данный метод имеет множество недостатков, связанных с относительно невысоким содержанием РЗМ в ЭФК, высокой соэкстракцией кальция и других примесных компонентов, большой потерей фосфат-иона при экстракции, а также загрязнением продукционной ЭФК органическими продуктами. Экстракцию РЗМ целесообразно проводить на стадии их разделения или же очистки РЗМ-концентрата из солянокислых и азотнокислых растворов [87-89].

Среди неклассических методов извлечения РЗМ из ЭФК можно выделить метод удержания кислоты (Acid Retardation). Данный метод в общем представлении заключается в том, что при пропускании концентрированной смеси растворов электролитов через сорбционные и ионообменные материалы, при

условиях отсутствия ионного обмена или других химических процессов, происходит разделение этих электролитов в результате различной физической сорбции (так называемой «задержки») молекул, ионов и гидратированных ионных пар. То есть при пропускании концентрированной смеси солей и кислот с общим анионом через колонку анионита (в той же анионной форме, что и электролиты), на первом этапе на выходе из колонки наблюдается появление суммы солей, далее появляется кислота. Отмывка анионита в данном методе осуществляется водой.

На Рис. 1.3 представлена принципиальная схема данного технического процесса. Пропускание ЭФК осуществляется до прорыва соответствующих компонентов. При апробировании данной схемы, содержание основных примесных компонентов в товарном продукте – оксидах РЗМ было ниже предельных регламентированных величин для сырья первого сорта некоторых производителей [90-91]. Содержание РЗМ в ЭФК относительно мало, следовательно, количество суспензии на выходе в разы меньше, чем количество пропущенной кислоты. Поэтому промышленное применение данного метода потребует больших объемов ионита или же увеличение количества фильтроциклов, что осложнено необходимостью создания высокопроизводительного оборудования и увеличением времени процесса. Кроме того, возможно осаждение солей сложного состава с примесью мешающих катионов и анионов, плохо растворимых в различных средах, что может увеличивать потери при дальнейшей переработке материала [92].

Сорбционный метод извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты с использованием различных сорбентов является одним из перспективных и мало исследованных, несмотря на его относительную архаичность [2,22,47,93]. Ранее проводились исследования, в которых осуществляли предварительную нейтрализацию ЭФК или же проводили ионный обмен в присутствии ионов-замедлителей [2].

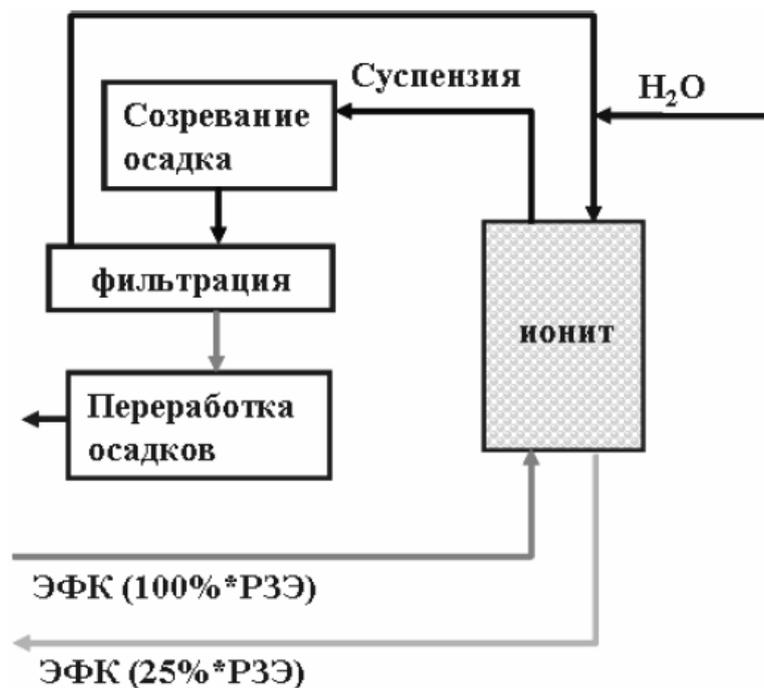


Рис. 1.3. Схема потоков при переработке экстракционной фосфорной кислоты методом «удержания кислот».

Сорбционные методы весьма эффективны и широко используются в процессе очистки ЭФК от примесей ионов различных металлов (кальция, магния, железа, алюминия, P3М и др.) [62,94-96]. В свою очередь, использование селективного сорбента, может позволить извлекать P3М-концентрат с минимальным содержанием примесных компонентов. Так получен значительный прогресс по очистке ЭФК от примесей железа и магния на сульфоугле [97]. Многообещающим является использование модифицированных природных алюмосиликатов (цеолитов и их смесью с бентонитом) для удаления ионов железа (II), меди (II), свинца (II), а также алюминия (III) из растворов фосфорной кислоты [98]. Но применение данных материалов ограничено ввиду их невысокой химической стойкости и механической прочности. Из синтетических ионообменных смол для извлечения P3М из ЭФК хорошие результаты показали отечественные сильнокислотный сульфокатионит КУ-2 и фосфорнокислый катионит КФ-11 [99,100], авторы работы [101] также использовали фосфорнокислые катиониты индийского производства марок СН-96 (полистирол-дивинил-бензоловая матрица) и Т-РАР (полиакриловая матрица) для извлечения P3М из растворов фосфорной

кислоты реактивной квалификации. Относительно более низкие цены на сульфокатиониты, физико-химические характеристики, а также их повсеместное использование в различных областях промышленности, послужили главными факторами при выборе их в качестве выгодных и практичных материалов в процессе извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты. Но многочисленные исследования в данной области до сих пор не получили практического воплощения в промышленности [102-104].

1.4. ДЕСОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Еще в середине прошлого столетия ионный обмен, а в частности ионообменную хроматографию, стали применять для разделения редких земель с целью изучения их свойств. Разделение РЗМ проводили на стадии элюирования (десорбции). Для этих целей применяли как органические, так и неорганические элюанты. В исследованиях данного процесса выделялись два направления: разделение индикаторных количеств РЗМ (аналитическое направление) и разделение макроколичеств (промышленное направление). В каждом направлении преследовались свои цели. Для аналитических целей необходимо было обеспечить полное разложение смеси с количественным выделением каждого компонента в форме соединения высокой степени чистоты. В то время, как для применения в промышленности – расходы на разделение должны быть минимальны [93].

При разделении индикаторных количеств РЗМ хорошие результаты были получены с использованием органических элюантов с относительно высокой концентрацией: цитрата, малата, гликолята, лактата, нитролотриацетата (НТА), этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) и др. В промышленных масштабах органические реагенты не представляют интереса, так как их использование весьма затратно. При извлечении РЗМ в процессе комплексной переработки соответствующего сырья, целесообразно рассматривать в качестве элюантов вещества, обращающиеся на том же производстве [93].

В последние годы был исследован механизм десорбции РЗМ с ионообменных глин водными растворами сульфатов и хлоридов одновалентных катионов (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , NH_4^+). Результаты этих экспериментов показали, что при комнатной температуре сульфатные системы извлекают РЗМ из твердой фазы в раствор на 10% эффективнее хлоридных [105].

Был предложен метод получения редкоземельного концентрата с использованием сульфата аммония концентрацией 30 % для элюирования РЗМ из фазы катионита КУ-2-8 [106]. При такой концентрации лантаноиды присутствуют в элюате в виде двойных сульфатов и их растворимость максимальна (5 г/л в пересчете на оксиды). В ходе лабораторного эксперимента выяснилось, что получаемый в процессе десорбции раствор неустойчив, и наблюдается образование осадка. При укрупненных испытаниях, осадок образовывался непосредственно в колонке, что приводило к забивке пор катионита и невозможности его регенерации.

Так же была исследована возможность применения раствора нитрата аммония [106]. Было установлено, что раствор NH_4NO_3 эффективно извлекает РЗМ из сульфокатионита. После осаждения лантаноидов из десорбата, раствор можно вернуть в процесс без дополнительной очистки от ионов кальция, что с экономической точки зрения выгодно.

В имеющихся литературных данных нет подробного изучения закономерностей десорбции, и не указаны причины выбора определенных концентраций, отсутствуют коэффициенты распределения РЗМ в данных условиях.

1.5. ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА

Анализ литературных данных позволил сделать следующие выводы:

1. Несмотря на большие запасы РЗМ в России, наиболее перспективным является попутное извлечение РЗМ при переработке лопарита и апатита. Поскольку вскрытие лопарита довольно трудоемкий процесс, требующий большого расхода агрессивных реагентов (серной и азотной кислот, газообразного хлора и др.), наиболее целесообразным является попутное извлечение РЗМ при

комплексной переработке апатита. Хотя 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 РЗЭ в нашей стране.

4. В отличие от азотнокислотного способа переработки апатита, в сернокислотном возможны пути динамического развития и внедрения дополнительных стадий на последних этапах процесса. Из всех промпродуктов переработки апатита, получающихся при сернокислотном вскрытии, наиболее легко осуществимым представляется процесс извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты.

5. Среди многочисленных методов очистки и извлечения ионов металлов из ЭФК, сорбционные методы при малых капитальных расходах и рациональном выборе сорбентов или ионообменных смол позволяют с высокой степенью извлекать необходимые компоненты, в том числе и РЗМ-концентрат.

6. Важным вопросом в процессе сорбционного извлечения РЗМ является выбор десорбента, который должен удовлетворять ряду требований: образовывать с РЗМ соединения, легко поддающиеся дальнейшей переработке, обладать низкой коррозионной активностью, и др.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ РЕАКТИВЫ

2.1.1. ОКСИДЫ РЗМ

В работе для приготовления растворов использовались оксиды РЗМ, характеристики которых представлены в Табл. 2.1.

Табл. 2.1. Характеристики оксидов РЗМ.

Оксид	Формула	ГОСТ (ТУ), квалификация
Оксид иттрия	Y_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид лантана	La_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид церия	Ce_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид празеодима	Pr_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид неодима	Nd_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид самария	Sm_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид европия	Eu_2O_3	ТУ 48-4-523-90, хч
Оксид гадолиния	Gd_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид тербия	Tb_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид диспрозия	Dy_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид гольмия	Ho_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид эрбия	Er_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид тулия	Tm_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид иттербия	Yb_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч
Оксид лютеция	Lu_2O_3	ТУ 48-4-524-90, хч

2.1.2. РАСТВОРЫ КИСЛОТ

Для исследования были взяты кислоты реактивной квалификации (Табл.2.2), из которых готовились растворы металлов, и промышленные образцы экстракционной фосфорной кислоты производства ОАО «Аммофос» и ОАО «Балаковские минеральные удобрения». Характеристики, заявленные производителем, представлены в Табл. 2.3

Табл. 2.2. Характеристики использованных кислот реактивной квалификации.

Название кислоты	Формула	ГОСТ (ТУ), квалификация
Азотная кислота	HNO_3	ГОСТ 11125-84, осч
Соляная кислота	HCl	ГОСТ 14261-77, осч
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	ГОСТ 10678-76, осч
Уксусная кислота	CH_3COOH	ГОСТ 61-75, хч ледяная

Табл. 2.3. Характеристики использованных в работе промышленных образцов экстракционной фосфорной кислоты.

Производитель	Плотность, г/л	Содержание P_2O_5 , мас.%	Дигидрат / Полугидрат	Упаренная / Неупаренная
ОАО «Аммофос»	1,223	26	Дигидрат	Неупаренная
ОАО «Аммофос»	1,545	52	Дигидрат	Упаренная
ОАО «Балаковские минеральные удобрения»	1,435	44	Дигидрат	Частично упаренная
ОАО «Балаковские минеральные удобрения»	1,385	40	Полугидрат	Неупаренная

2.1.3. СОЛИ И ОСНОВАНИЯ

Для приготовления растворов использовались следующие соли и основания:

Табл. 2.4. Характеристики солей и оснований.

Название реактива	Формула	ГОСТ (ТУ), квалификация
Натрия гидроксид	NaOH	ГОСТ 4328-77, хч
Аммоний азотнокислый	NH_4NO_3	ГОСТ 22867-77, чда
Аммоний сернокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ГОСТ 3769-78, ч

2.1.4. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ

В работе в качестве сорбентов использовались ионообменные смолы как российского, так и зарубежного производства. Значения показателей, представленные в таблицах, заявлены производителями.

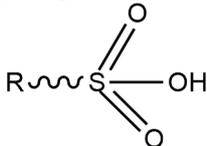
Ионообменная смола марки КУ-2, производство Россия. Сильнокислотный гелевый сульфокатионит сополимер стирола и дивинилбензола.

Ионообменная смола марки Purolite C100E, производство Великобритания. Сильнокислотный гелевый сульфокатионит сополимер стирола и дивинилбензола.

Ионообменная смола марки Lewatit S1567, производство Германия. Сильнокислотный гелевый сульфокатионит сополимер стирола и дивинилбензола.

Характеристики смол представлены в Табл. 2.5.

Табл. 2.5. Характеристики ионообменной сульфокатионитов различных марок.

Наименование показателя		Значение
Основа		Сополимер стирола и дивинилбензола
Функциональная группа		Сульфокатионит 
Ионная форма при поставке		Na ⁺
Общая обменная емкость, ммоль/мл		≥2,0
Влагосодержание, %		40 – 58
Товарный вес, г/л		840
Удельный вес, см ³ /г		≥2,8
Размер частиц	Гранулометрический состав, размер зерен, мм	0,315-1,25
	Коэффициент однородности	≤1,9
Химическая стойкость	Рабочая область pH	0 - 14
	Рабочий диапазон температур, °C	120

Ионообменная смола марки Hydrolite ZG D860, производитель Ningbo Zhengguang Resin Co, Ltd, Китай. Слабокислотный хилатирующий катионит - сополимер стирола и дивинилбензола. Некоторые характеристики представлены в Табл. 2.6.

Ионообменная смола марки Hydrolite ZG D840, производитель Ningbo Zhengguang Resin Co, Ltd, Китай. Слабокислотный хилатирующий ионит -

сополимер стирола и дивинилбензола. Некоторые характеристики представлены в Табл. 2.7.

Табл. 2.6. Характеристики ионообменной смолы марки Hydrolite ZG D860.

Наименование показателя		Значение
Основа		Сополимер стирола и дивинилбензола
Функциональная группа		Аминофосфорнокислотная смола $\text{R} \sim \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{C}(\text{H}_2) - \text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Ионная форма при поставке		Na^+
Общая обменная емкость, ммоль/мл		$\geq 1,2$
Влагосодержание, %		58 – 64
Товарный вес, г/л		700 – 770
Удельный вес, г/мл		1,08 – 1,16
Размер частиц	Гранулометрический состав, размер зерен, мм	0,450-1,00
	Коэффициент однородности, %	$\geq 95,0$
Химическая стойкость	Рабочая область pH	0 - 14
	Рабочий диапазон температур, °C	90

Табл. 2.7. Характеристики ионообменной смолы марки Hydrolite ZG D840.

Наименование показателя		Значение
Основа		Сополимер стирола и дивинилбензола
Функциональная группа		Тиомочевинная смола $\text{R} \sim \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{S} - \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$
Ионная форма при поставке		Na^+
Общая обменная емкость, ммоль/мл		$\geq 1,2$
Влагосодержание, %		48 – 58
Товарный вес, г/л		700 – 740
Удельный вес, г/мл		1,10 – 1,16
Размер частиц	Гранулометрический состав, размер зерен, мм	0,450-0,850
	Коэффициент однородности, %	$\geq 95,0$
Химическая стойкость	Рабочая область pH	0 - 14
	Рабочий диапазон температур, °C	90

Ионообменная смола марки Hydrolite ZG D850, производитель Ningbo Zhengguang Resin Co, Ltd, Китай. Слабокислотный хилатирующий ионит - сополимер стирола и дивинилбензола. Некоторые характеристики представлены в Табл. 2.8.

Табл. 2.8. Характеристики ионообменной смолы марки Hydrolite ZG D850.

Наименование показателя		Значение
Основа		Сополимер стирола и дивинилбензола
Функциональная группа		Иминодиуксусная смола $\text{R} \sim \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$
Ионная форма при поставке		Na^+
Общая обменная емкость, ммоль/мл		$\geq 1,8$
Влагосодержание, %		48 – 58
Товарный вес, г/л		720 – 760
Удельный вес, г/мл		1,10 – 1,16
Размер частиц	Гранулометрический состав, размер зерен, мм	0,450-1,000
	Коэффициент однородности, %	$\geq 95,0$
Химическая стойкость	Рабочая область pH	0 - 14
	Рабочий диапазон температур, °C	90

Табл. 2.9. Определенные и заявленные производителями характеристики ионообменных смол.

Марка смолы	Определенные по ГОСТам		Заявленные производителем	
	Массовая доля влаги, мас. %	Полная статическая обменная емкость, ммоль/г _{сухой смолы}	Массовая доля влаги, мас. %	Полная статическая обменная емкость, ммоль/г _{сухой смолы}
КУ-2	42	2,58	40 – 58	$\geq 2,0$
Hydrolite ZG D850	58	1,38	48 – 58	$\geq 1,8$
Hydrolite ZG D860	60	3,15	58 – 64	$\geq 1,2$
Hydrolite ZG D840	56	2,00	48 – 58	$\geq 1,2$
Purolite C100E	47	2,58	40 – 58	$\geq 2,0$
Lewatit S1567	46	2,58	40 – 58	$\geq 2,0$

Перед использованием все ионообменные смолы подготавливались к экспериментам по стандартным методикам, изложенным в соответствующем ГОСТе [107]. Так же по стандартным методикам [108-110] были определены некоторые основные характеристики смол, которые согласуются с заявленными производителями (табл.2.9).

2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЗМ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-МС)

На первый план при получении РЗМ выходит проблема анализа как исходного сырья, так и получаемого продукта. В 60 - 70-е года XX века были сформулированы методология и комплекс методик анализа РЗМ, при этом диапазон определяемых компонентов для некоторых методов составлял от $5 \cdot 10^{-8}$ до 1,0 мас. % [111-113]. К доступным методам можно отнести: спектрофотометрию, комплексонометрическое титрование, атомно-абсорбционный и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Но для таких методов как: спектрофотометрия, комплексонометрическое титрование фосфат-ионы мешают прямому определению РЗМ, так как образуют устойчивые комплексные соединения или создают спектральные помехи [114], поэтому при использовании данных методов необходима предварительная сложная пробоподготовка. В свою очередь, применение метода ICP-MS позволяет снизить предел обнаружения РЗМ на 6 порядков по сравнению с атомно-абсорбционным, и он составляет 0,001 мкг/л. Кроме того, возможно определение нескольких компонентов раствора при единичном вводе пробы.

Отработана методика определения содержания металлов в растворах минеральных кислот сложного состава и растворах ЭФК на приборе ICP-MS XSERIES 2 фирмы Thermo Scientific в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Прибор ICP-MS XSERIES 2 является масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой, предназначенным для элементного анализа жидких образцов. Плазма – это полностью или частично ионизированный газ из нейтральных атомов и заряженных частиц. Источником плазмы является инертный газ аргон, при этом максимальная температура плазмы достигает 10000 К, что обеспечивает полное и последовательное разрушение образца, которое происходит в несколько стадий: испарение растворителя, испарение твердых частиц, распад молекул на конкретные атомы, ионизация атомов.

Разделение ионизированных атомов по массам происходит с помощью квадрупольного масс-спектрометра, который сепарирует ионы с единичным зарядом по массе. Квадруполь состоит из 4 стержней длиной в 20 см диаметром 1 см. Квадрупольный масс-спектрометр работает таким образом, что только одна определенная масса может пройти через него в детектор в любой заданный момент времени. Для этого в квадруполе устанавливается соответствующая комбинация электрических напряжений и радиочастот, которая позволяет ионам с избранным соотношением масса/заряд (заряд = 1) проходить между четырьмя стержнями квадруполя. Ионы с соотношением масса/заряд не совпадающим с избранным, выходят из квадруполя через пространство между стержнями и не попадают в детектор. В масс-спектрометре можно устанавливать любое соотношение масса/заряд, необходимое для измерения элементов, присутствующих в образце.

Ионы, выходящие из масс-спектрометра, сталкиваются с активной поверхностью детектора и генерируют измеримый электронный сигнал. Активная поверхность детектора, динод, испускает электрон. С этого момента начинается процесс усиления сигнала, который продолжается до тех пор, пока не возникнет измеримый импульс. Подсчитывая импульсы, генерируемые детектором, система считает ионы, которые попали в первый динод детектора. Подсчет осуществляется с помощью встроенного процессора и ПЭВМ.

Согласно паспортным данным чувствительность прибора составляет 0,001 ppb, при этом погрешность не превышает 10 %.

На определение редкоземельных элементов методом ИСП-МС также большое влияние оказывает присутствие в растворе фосфат ионов. Атом фосфора, комбинируясь в плазме (при максимальной температуре 10000 К) с другими атомами, образует соединения, масса которых находится в пределах масс, определяемых РЗМ: 89, 139 – 175. Кроме того, значительная вязкость фосфорнокислых растворов затрудняет процесс распыления пробы. На основании экспериментальных данных при отработке методики анализа, был сделан вывод о том, что присутствие фосфорной кислоты в концентрации превышающей 0,15 % оказывает помехи при определении Sm, Eu, Gd и Tb, увеличивая аналитический сигнал в 1,5 раза. В ходе работы было определено содержание фосфат ионов в анализируемой пробе, которое не мешает определению РЗМ, оно не превышало 0,1%.

2.2.2. МЕТОДИКА СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Исследование сорбции РЗМ и других металлов из растворов минеральных кислот и растворов экстракционной фосфорной кислоты проводили как в динамическом, так и в статическом режиме. Ионный обмен является обратимым процессом при сильной конкуренции между ионами РЗМ и другими примесными ионами различных типов. Поэтому сорбция ионов зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов и pH среды. Также на сорбцию влияют скорость фильтрования раствора, размеры зерен ионита, отношение высоты слоя ионита к его ширине и другие факторы. Достаточно трудно установить влияние каждого из этих параметров на процесс сорбции РЗМ, а также установить значения коэффициентов распределения и максимального насыщения смолы РЗМ в динамических условиях из реальных растворов. Поэтому изучение процесса сорбции РЗМ из ЭФК (с наличием большого количества анионных и катионных примесей) в динамических условиях на промышленных образцах сорбентов (с достаточно большим различием в гранулометрическом составе на колоннах различного размера) не представляет особого интереса с научной точки зрения и

возможно лишь на последнем этапе исследований, когда уже известны основные закономерности сорбции РЗМ и других примесных компонентов из модельных растворов на сульфокатионите КУ-2. Наиболее простым и удобным для массовых испытаний с широким дифференцированием параметров является статический режим [92].

Статический режим осуществлялся в стеклянном стакане (колбе Эрленмейера), который помещали в термостат, перемешивание фаз проводили с помощью магнитной мешалки. Пробы раствора для анализа отбирались через определенный момент времени с помощью автоматического пипет дозатора без прерывания эксперимента.

Изучение сорбции в динамическом режиме осуществляли пропусканьем раствора определенного состава при заданной скорости, установленной с помощью перистальтического насоса через слой катионита, помещенного в стеклянную колонку радиусом 8,5 мм, объем ионообменных смол составлял 15 см³.

2.2.3. МЕТОДИКА ДЕСОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФАЗЫ КАТИОНИТА

Десорбцию РЗМ и других металлов проводили с использованием предварительно насыщенного сульфокатионита КУ-2. Было выбрано несколько реагентов для десорбции. По имеющимся литературным данным, мы остановили свой выбор на таких реагентах, как ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль), минеральные кислоты (соляная, азотная), нитрат и сульфат аммония.

Десорбцию проводили в статическом и динамическом режимах. Статический режим осуществлялся в стеклянном цилиндрическом стакане (колбе Эрленмейера), который помещали в термостат, перемешивание фаз проводили с помощью магнитной мешалки. Пробы раствора для анализа отбирались через определенный момент времени с помощью автоматического пипет дозатора без прерывания эксперимента. Десорбцию в динамическом режиме осуществляли пропусканьем раствора определенного состава при заданной скорости, установленной с помощью

перистальтического насоса через слой катионита, помещенного в стеклянную колонку радиусом 8,5 мм, объем ионообменных смол составлял 15 см³.

2.2.4. РАССЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В качестве основных характеристик сорбционного извлечения РЗМ и других металлов из жидких сред, наиболее полно описывающих процесс и позволяющих судить об эффективности процесса, были выбраны: коэффициент распределения, степень извлечения, степень заполнения смолы, ошибки экспериментов и определения концентрации, и др.

Коэффициент распределения – это основная характеристика процесса сорбционного извлечения металлов, показывающая распределение вещества между твердой и жидкой фазой. Коэффициент распределения (D) вычисляли по формуле 2.1. При этом доверительный интервал значений коэффициентов распределения составил $\pm 1,2$, а относительная ошибка 2,5 %.

$$D(\text{Me}) = \frac{C(\text{Me})_{\text{т.ф.}}}{C(\text{Me})_{\text{ж.ф.}}} \quad (2.1)$$

где $C(\text{Me})_{\text{т.ф.}}$, $C(\text{Me})_{\text{ж.ф.}}$ – равновесные концентрации редкоземельных элементов в твердой и жидкой фазах (г/мл).

Содержание металла в смоле вычисляли по разнице между начальной и конечной (равновесной) концентрацией в жидкой фазе.

$$C(\text{Me})_{\text{т.ф.}} = (C_0(\text{Me}) - C(\text{Me})_{\text{ж.ф.}}) * \frac{V_{\text{ж.ф.}}}{m_{\text{т.ф.}}} \quad (2.2)$$

Коэффициент разделения (β) характеризует селективность в системе, который вычислялся как отношение коэффициентов распределения двух компонентов в системе.

$$\beta = \frac{D(\text{Me}_1)}{D(\text{Me}_2)} \quad (2.3)$$

Степень извлечения металлов (φ) рассчитывали по формуле 2.4. При этом доверительный интервал значений степени извлечения составил $\pm 0,5$, а относительная ошибка 1,3 %.

$$\varphi(\text{Me}) = \frac{(C_0(\text{Me}) - C_k(\text{Me}))}{C_0(\text{Me})} * 100, \% \quad (2.4)$$

Степень заполнения смолы (ω) показывает процент занятой обменной емкости, рассчитывается как отношение количества сорбированного металла и полной обменной емкости (статической или динамической). Рассчитывали по формуле 2.5.

$$\omega = \frac{C(\text{Me})_{\text{т.ф.}}}{\text{ОЕ}} * 100, \% \quad (2.5)$$

2.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОШИБКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки экспериментальной ошибки в определении степени сорбционного извлечения РЗМ из растворов минеральных кислот с помощью сульфокатионита марки КУ-2, а также коэффициента распределения РЗМ было проведено 3 параллельных опыта. Условия опытов были следующими: раствор лантана 1 г/л в фосфорной кислоте концентрацией 32 масс.% в пересчете на P_2O_5 контактировали с 1,2 г КУ-2 (с учетом 1,5 избытка от обменной емкости КУ-2) в течение 120 минут при 25 °С.

Обозначим количество опытов – n , а результаты опытов (степень извлечения лантана, % или коэффициент распределения лантана - D) – y_i . Результаты расчетов приведены в табл. 2.10 – 2.11

Табл. 2.10. Расчет ошибки эксперимента при определении степени извлечения РЗМ.

n	1	2	3
y_i	38,07	38,24	37,24
\bar{y}	37,88		
$(y_i - \bar{y})^2$	0,03	0,13	0,29
$SB = (\sum (y_i - \bar{y})^2 / (n - 1))^{0,5}$	0,27		
$\Delta y = SB * t / n^{0,5}$, где t - 4,303 при доверительной вероятности P=0,95	0,5		
Доверительный интервал значений степени превращения $y = \bar{y} \pm \Delta y$	37,8 ± 0,5		
Относительная ошибка $\delta = \Delta y / y * 100\%$	1,32 %		

Табл. 2.11. Расчет ошибки эксперимента при определении коэффициента распределения РЗМ.

n	1	2	3
y_i	48,02	48,37	46,35
\bar{y}	47,59		
$(y_i - \bar{y})^2$	0,19	0,62	0,62
$SB = (\sum (y_i - \bar{y})^2 / (n - 1))^{0,5}$	0,31		
$\Delta y = SB * t / n^{0,5}$, где t - 4,303 при доверительной вероятности P=0,95	0,62		
Доверительный интервал значений степени превращения $y = \bar{y} \pm \Delta y$	47,6 ± 1,2		
Относительная ошибка $\delta = \Delta y / y * 100\%$	2,52 %		

Таким образом, относительная ошибка эксперимента в определении значения степени сорбционного извлечения редкоземельных элементов составила ~ 1,3 %, и 2,5 % при определении коэффициента распределения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения потенциальной возможно сорбции РЗМ из растворов экстракционной фосфорной кислоты были проведены эксперименты, в которых извлечение РЗМ и катионных примесей проводили из промышленных образцов ЭФК, как в статическом, так и в динамическом режимах. Дальнейшее исследование процесса проводили с использованием модельного раствора металлов, приготовленного из фосфорной кислоты реактивной квалификации, катионный состав которого коррелировался с катионным составом ЭФК.

3.1. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Был проведен сравнительный анализ литературных данных по содержанию РЗМ в ЭФК и данных, полученных из промышленных образцов экстракционной фосфорной кислоты в нашей лаборатории методом ИСП-МС. Результаты представлены в Табл. 3.1 и на Рис. 3.1. Исходя из данных, представленных в таблице и на рисунке, прослеживается закономерность в содержании РЗМ в ЭФК различного производства.

Несмотря на то, что при сернокислотной переработке апатита с получение полугидратного фосфогипса, в ЭФК переходит основная часть РЗМ (90 – 95 %), содержание их в ней меньше, чем в дигидратной ЭФК. Что связано с образованием кубового осадка и переходом в него фосфатов РЗМ.

Табл. 3.1. Содержание РЗМ в промышленных образцах экстракционной фосфорной кислоты

Оксид элемента, мг/л	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ОАО «Аммофос», Череповец, ГЕОХИ РАН [23]															
ЭФК неупаренная (дигидрат)		152,45	364,31	149,79	184,33	32,48	18,54	48,42	4,61	31,00	3,21	9,49	0,87	7,97	0,55
ЭФК обратная (дигидрат)		34,01	303,40	23,40	121,33	12,76	5,91	21,90	2,88	6,43	2,29	3,20	0,62	4,10	0,38
ОАО «Аммофос», Череповец, по данным АСИЦ ВИМС (данные предоставлены ОАО «НИУИФ»)															
ЭФК (полугидрат)	55,87	31,66	50,37	6,09	21,00	3,71	1,27	5,19	0,88	6,20	1,49	5,03	0,79	5,24	0,76
ЗАО «Метакхим» [26]															
ЭФК (дигидрат)	173	132	416	84	311	59,5	16,1	47,7							
ОАО «Аммофос», результаты, полученные в нашей лаборатории методом ИСП-МС															
ЭФК (дигидрат)	160,2	172,7	577,5	71,95	275,4	47,0	12,12	51,5	4,4	23,36	3,61	9,31	0,96	5,39	0,48
УЭФК (дигидрат)	40,61	14,74	62,88	14,43	31,53	17,75	1,89	9,58	0,72	8,01	0,83	5,61	0,20	3,58	0,12
ОАО «Балаковские минеральные удобрения», результаты, полученные в нашей лаборатории методом ИСП-МС															
УЭФК (дигидрат)	42,17	2,77	6,72	0,72	2,71	0,61	0,24	1,37	0,33	2,44	0,68	2,65	0,54	3,23	0,46

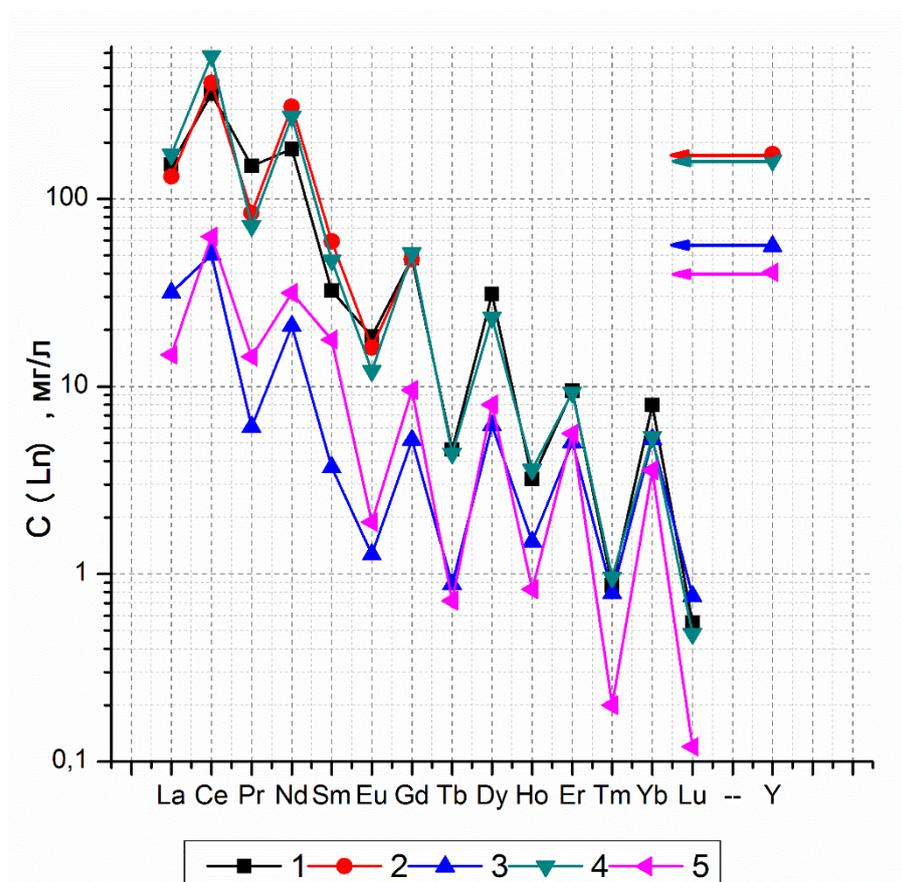


Рис. 3.1. Содержание РЗМ (в пересчете на оксиды) в некоторых промышленных образцах ЭФК: 1 – н/у д/г ОАО «Аммофос», Череповец, ГЕОХИ РАН; 2 – н/у д/г ЗАО «Метакхим»; 3 – н/у п/г ОАО «Аммофос», Череповец, по данным АСИЦ ВИМС; 4 – н/у д/г ОАО «Аммофос»; 5 – уд/г ОАО «Аммофос».

3.1.1. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭФК В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

На Рис. 3.2 показана зависимость $D - Z_{Ln}$ для трех промышленных ЭФК, полученных на ОАО «Балаковские минеральные удобрения» и ОАО «Аммофос» при соотношении Ж:Т=50:1, времени контакта 120 минут. Все три кривые характеризуют распределение индивидуальных лантаноидов между сорбентом КУ-2 и ЭФК дигидратного режима – неупаренной, частично упаренной и полностью

упаренной (28 %, 44 %, 53 % по P_2O_5 соответственно). Необходимо отметить, что для неупаренной и частично упаренной кислот D индивидуальных лантаноидов уменьшается от лантана к гадолинию, затем возрастает, достигая максимума в области тулия и вновь снижается при переходе к лютецию. Для упаренной кислоты в области тяжелых РЗМ наблюдается максимум на гадолинии.

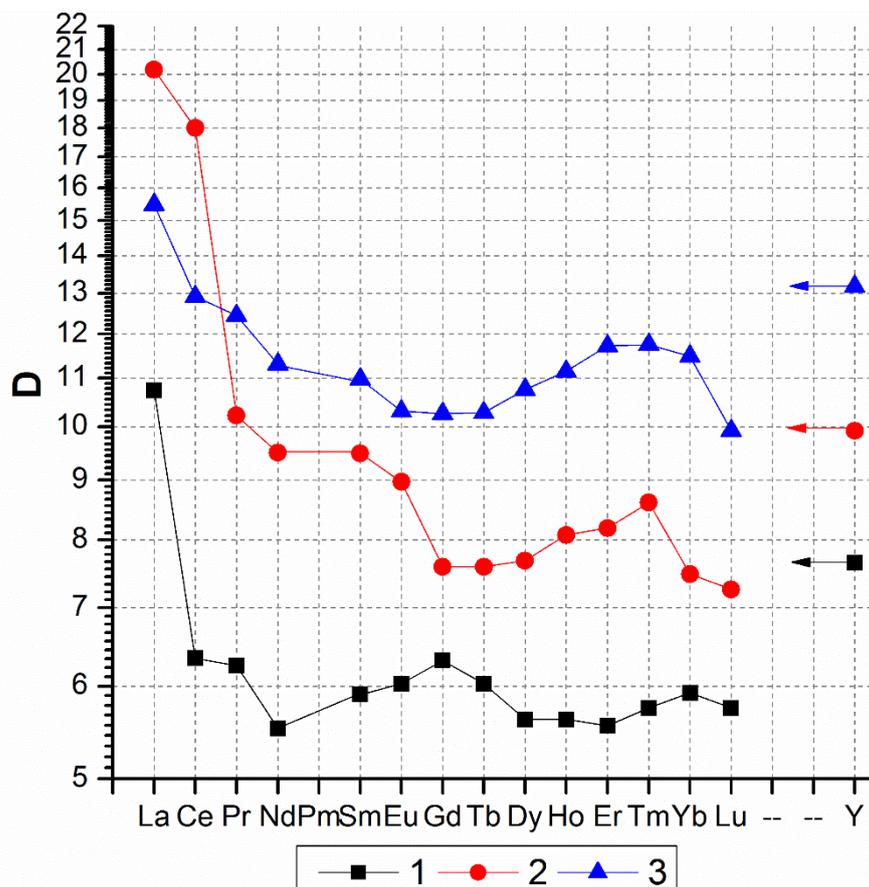


Рис. 3.2. Зависимость коэффициентов распределения от атомного номера лантаноидов в системе КУ-2 – $LnPO_4$ – ЭФК. 1 - упаренная, 53 масс% P_2O_5 , ОАО «Аммофос»; 2 – дигидратная ЭФК, частично упаренная, 44 масс% P_2O_5 , ОАО «Балаковские минеральные удобрения»; 3 - дигидратная ЭФК, неупаренная, 26 масс% P_2O_5 , ОАО «Аммофос» дигидратная ЭФК.

В работе [82]отмечается, что основная часть церия образует комплексные соединения с анионами ортофосфорной кислоты, ее гидратными формами и присутствует в ЭФК в виде $[Ln(H_2PO_4)]^{2+}$. Однако известно [115], что ион $(PO_4)^{3-}$ образует с лантаноидами электронейтральные молекулы состава $LnPO_4$ и

отрицательно заряженные комплексные ионы предполагаемого состава $[\text{Ln}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. По имеющимся данным [115] прочность таких комплексов возрастает от лантана к самарию, а затем снижается. Образование протоносодержащих комплексов не характерно для лантаноидов начала ряда (La – Gd), а выпадающие осадки $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ рассматриваются как твердые растворы. При высоких концентрациях фосфорной кислоты (избыток) растворимость ортофосфатов церия (III) и лантана возрастает, что приводит к образованию комплексных ионов состава $[\text{Ln}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Литературные данные противоречивы, к тому же экстракционная фосфорная кислота имеет сложный анионный и катионный состав, поэтому предположить состав образующихся соединений, который находится в постоянном динамическом изменении, возможно лишь теоретически.

В Табл. 3.2 представлены данные по извлечению РЗМ смолой марки КУ-2 из 40,5 мас.% по P_2O_5 полугидратной не упаренной ЭФК производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения». Как видно из таблицы, уменьшение соотношения Ж:Т с 50:1 до 25:1 приводит к незначительному увеличению статической обменной емкости РЗМ и примесных макрокомпонентов в фазе смолы, при этом изменение температуры от 20 до 80 °С не влияет на процесс сорбции.

Коэффициенты разделения тяжёлых и легких лантаноидов не достаточны, чтобы рассматривать данную систему с точки зрения разделения природной смеси РЗМ на индивидуальные элементы, при этом основываясь на полученных значениях β , можно сделать вывод, что потери наиболее ценных тяжелых РЗМ будут минимальны при извлечении концентрата РЗМ.

Коэффициенты концентрирования РЗМ составляют 9,4 и 10,1 при Ж:Т=50:1 и 25:1 соответственно, а также превышают коэффициенты концентрирования сопутствующих металлов: Са - в 2 раза, Fe, Al и Ti - в 4–6 раз. В свою очередь присутствие кальция в растворе вызывает ряд трудностей, связанных с взаимодействием сульфата кальция, присутствующего в промышленной ЭФК, с катионитом КУ-2, приводящее к потере его сорбционных свойств, в результате взаимодействия гипса, присутствующего в растворе, с сульфогруппами ионита и образования нерастворимого осадка на внешней поверхности зерна ионита.

Табл. 3.2. Распределение РЗМ и сопутствующих металлов при сорбции смолой марки КУ-2 из ЭФК производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения».

Параметр	Элементы	1	2	3
Ж:Т		50:1	25:1	25:1
t, °С		25	25	80
содержание компонента в исходной ЭФК, мг/л	РЗМ	189		
	Al	2022		
	Ti	1814		
	Fe	828		
	Ca	1248		
Равновесное содержание компонента в ЭФК после сорбции, мг/л	РЗМ	153	112	112
	Al	1889	1760	1761
	Ti	1731	1650	1650
	Fe	786	755	755
	Ca	1096	946	946
Статическая обменная емкость (СОЕ), мг/кг	Суммарное содержание	22255	21932,5	21932,5
	Al	14150	14040	14040
	Ti	14125	14100	14100
	Fe	4100	4075	4075
	Ca	13100	13050	13050
	РЗМ	1780	1917,5	1917,5
Коэффициенты концентрирования компонентов C(A)т.ф./C(A)исх.ж.ф., (мг/кг)/(мг/л)	РЗМ	9,4	10,1	10,1
	Al	3,3	3,2	3,2
	Ti	2,3	2,3	2,3
	Fe	2,5	2,2	2,2
	Ca	6,1	6,1	6,1
Степень извлечения РЗМ, %		18,8	40,5	40,5
Свободная емкость смолы, %		11,9	11,3	11,3
D(La)/D(Lu)		2,78	3,17	5,37

Фосфорная кислота, получаемая при сернокислотном вскрытии апатита, содержит не только катионные примеси (Ca, Fe, Al, Ti и др.), но и анионные примеси, основными из которых являются: SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} и др [62]. С целью определения влияния примесей на сорбцию РЗМ и примесных компонентов были проведены эксперименты по извлечению La, Fe, Ti, Al из модельного раствора в фосфорной кислоте, а также из ЭФК. В табл. 3.3 приведено сравнение между

коэффициентами распределения для La, Fe, Ti, Al полученными для систем - КУ-2 – H_3PO_4 и КУ-2 – ЭФК.

Табл. 3.3. Коэффициенты распределения РЗМ и некоторых сопутствующих металлов при сорбции смолой марки КУ-2 из модельного растворов фосфорной кислоты и ЭФК производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения»

элемент	D	
	Фосфорная кислота марки «ч»	ЭФК
La	36,6	21,0
Al	3,2	3,7
Ti	2,3	2,5
Fe	2,7	2,4
Ca	4,4	8,0

Как видно из таблицы, коэффициенты распределения Al, Fe, Ti, Ca несущественно больше при сорбции из промышленного образца экстракционной фосфорной кислоты, поэтому для последующих экспериментов возможно использовался модельный раствор РЗМ, Al, Fe, Ca, приготовленный из фосфорной кислоты реактивной квалификации.

3.1.2. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭФК В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Чтобы предложить технологическое решение по реализации извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты необходимы данные по сорбции РЗМ в динамическом режиме.

Для этого были проведены поисковые эксперименты заключающиеся в пропускании промышленного образца полугидратной не упаренной экстракционной фосфорной кислоты концентрацией 40,5 мас.% в пересчете на P_2O_5 производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения» через колонку, заполненную сульфокатионитом КУ-2, при скорости пропускания 20 мл/ч ($0,15 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$). На Рис. 3.3 представлены выходные кривые сорбции РЗМ и

макропримесей из образца промышленной ЭФК производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения» в динамическом режиме.

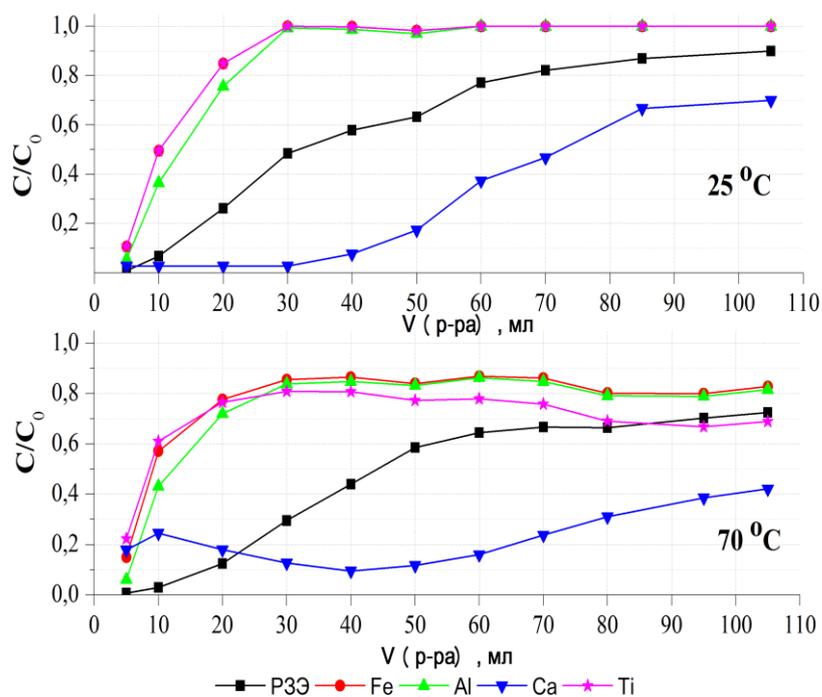


Рис. 3.3. Выходные кривые сорбции РЗМ, Fe, Al, Ca, Ti сульфокатионитом КУ-2 из ЭФК концентрацией 40,5 мас.% в пересчете на P_2O_5 производства ОАО «БМУ».

Как видно из рисунка, железо, алюминий и титан слабо удерживаются сорбентом и первыми появляются в элюатах, поведение металлов при сорбции в динамическом режиме согласуется с величинами коэффициентов концентрирования, приведенными в Табл. 3.2.

3.2. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Изучение сорбционного извлечения РЗМ, а также примесных макрокомпонентов, присутствующих в экстракционной фосфорной кислоте, проводили в статическом реакторе, в определенном диапазоне температур, заданном соотношении Ж:Т. Концентрация фосфорной кислоты в растворе составляла 5,79 М или 32 мас.% в пересчете на P_2O_5 .

3.2.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ КОНТАКТА ФАЗ НА СОРЕБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ (La, Yb, Y) ИЗ ИХ РАСТВОРОВ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

В опытах по определению влияния температуры на сорбционное извлечение РЗМ (La, Yb, Y) из их растворов катионит КУ-2 вводили в 1,5-кратном избытке от обменной емкости (Ж:Т=100:1,26). Температуру поддерживали с помощью термостатирования реактора. Лантан и иттербий были выбраны, как типичные представители подгрупп легких и тяжелых РЗМ, а иттрий, как специфический представитель редкоземельных металлов, не имеющий f-орбитали. Начальная концентрация РЗМ (La, Yb, Y) в их растворах составляла 1 г/л, что коррелируется с суммарным содержанием РЗМ в промышленной ЭФК.

На Рис. 3.4 – 3.6 представлены зависимости коэффициентов распределения La, Yb и Y от времени при температуре от 25°C до 80°C.

Из рисунков можно сделать вывод, что равновесие достигается за 60 минут контакта ионита с раствором РЗМ в фосфорной кислоте.

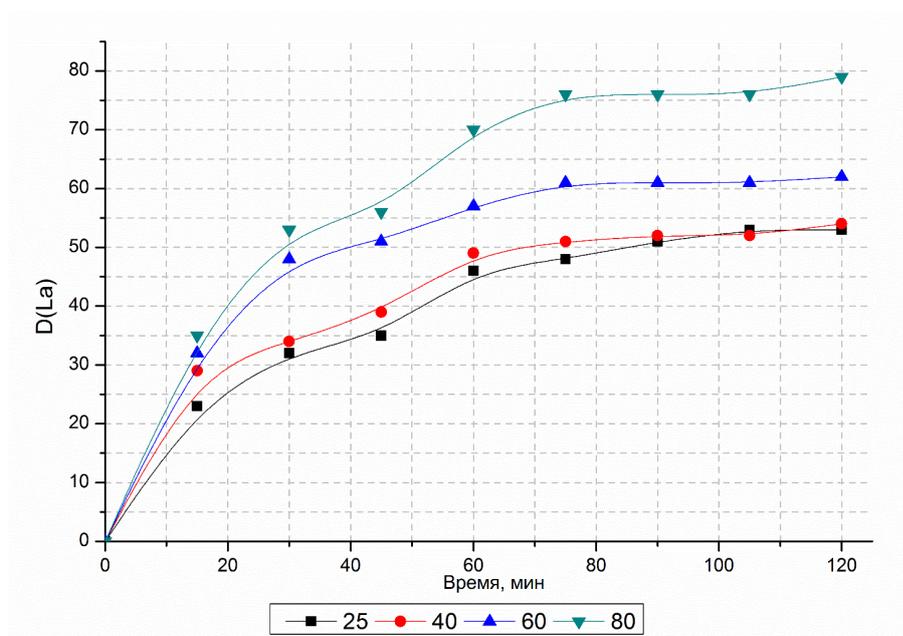


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента распределения La от времени при температуре 25, 40, 60 и 80 °С.

Как видно из Рис. 3.4, коэффициенты распределения лантана от температуры изменяются не существенно и составляют 54 при 25°С, 54 при 40°С, 62 при 60°С и 63 при 80°С.

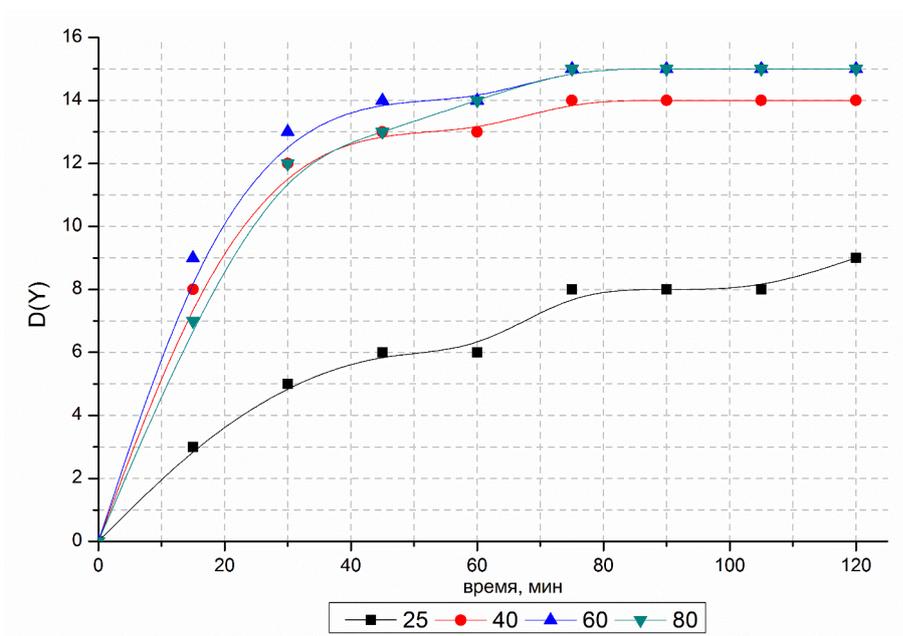


Рис. 3.5. Зависимость коэффициента распределения Y от времени при температуре 25, 40, 60 и 80 °С

Для Y (Рис. 3.5) коэффициент распределения при 25°C ниже, чем при температурах 40 – 80°C, и составляет 8, в то время как при других температурах – 14.

Коэффициенты распределения для Yb (Рис. 3.6) также не существенно изменяются с повышением температуры и составляют 11, 12, 14 для температур 25, 40 и 80°C, соответственно.

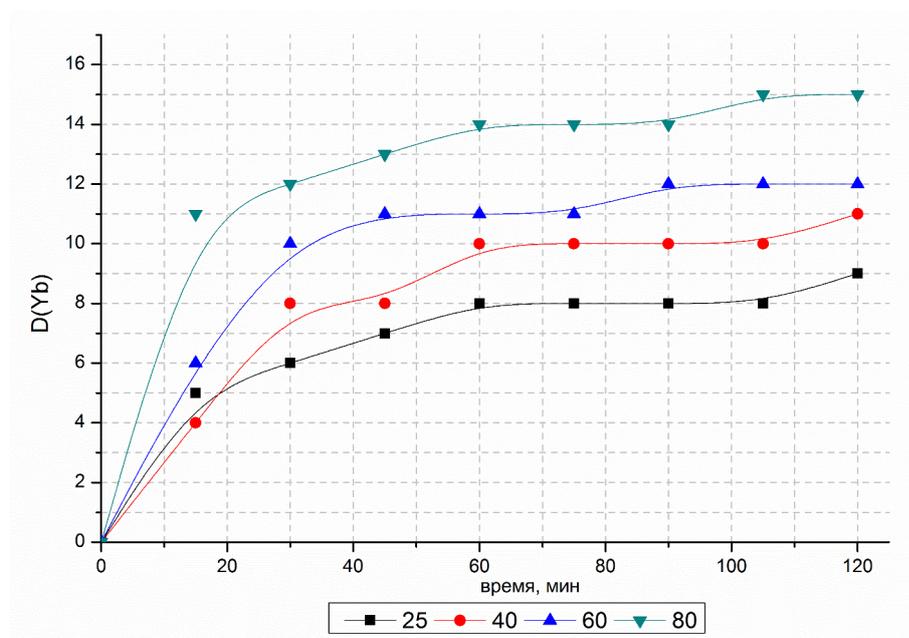


Рис. 3.6. Зависимость коэффициента распределения Yb от времени при температуре 25, 40, 60 и 80 °C.

Более низкие коэффициенты распределения для иттербия и иттрия по сравнению с лантаном можно объяснить их меньшими ионными радиусами: 1,22, 1,06 и 1,00 Å для La, Y и Yb соответственно (по Гольдшмидту). Иттербий и иттрий относятся к иттриевому подсемейству, а лантан – к цериевому.

На рис.3.7 представлены зависимости статических обменных емкостей для лантана, иттербия и иттрия. СОЕ данных элементов также, как и коэффициенты распределения уменьшаются в зависимости от ионного радиуса элемента.

Согласно полученным данным, степень заполнения смолы, вычисленная, как

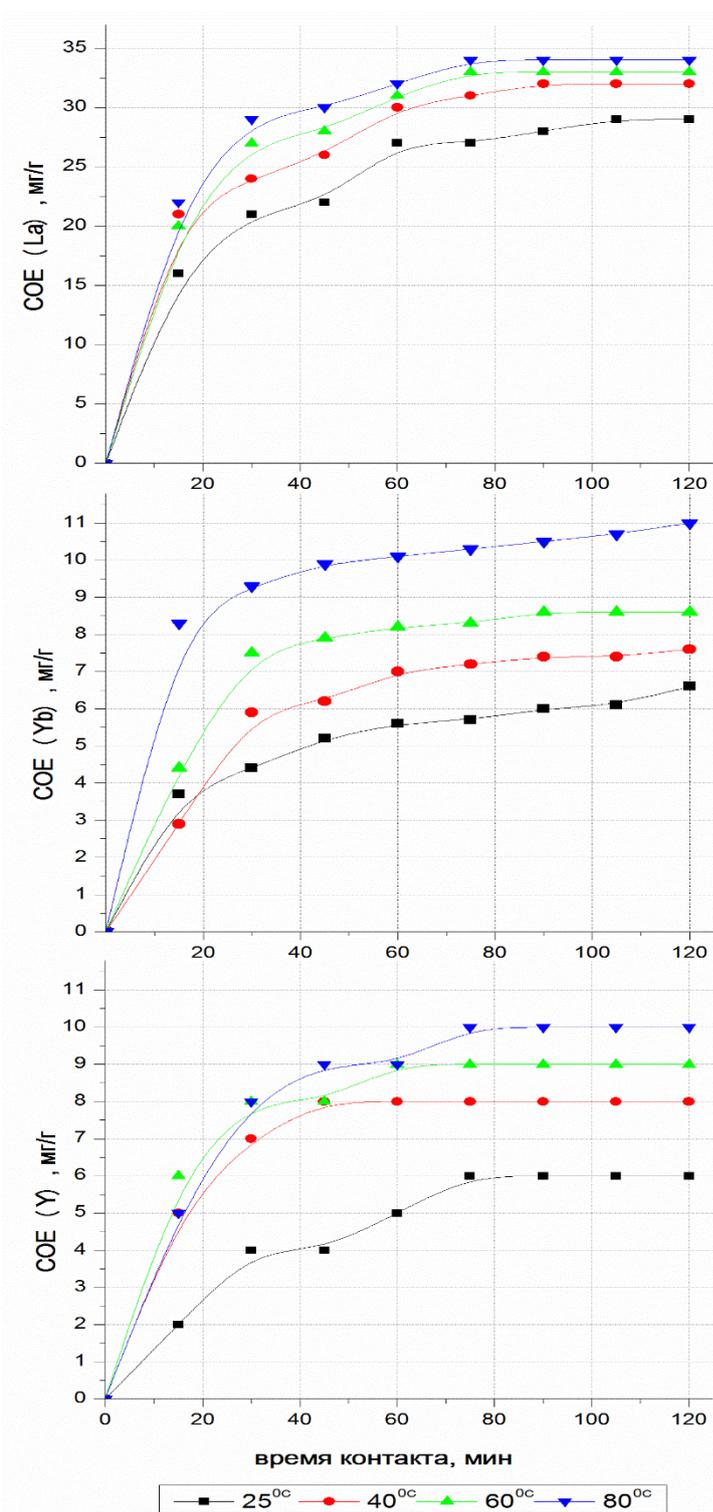


Рис. 3.7. Зависимость статической обменной емкости лантана, иттербия, иттрия от температуры.

отношение разницы между содержанием РЗМ в начальном и конечном растворе к полной статической обменной емкости смолы КУ-2 с учетом фактора эквивалентности (равного 1/3), составила: 25,1 %, 4,6 % и 8,2 % для лантана, иттербия и иттрия соответственно. COE лантана, иттербия и иттрия: 29 мг/г, 6,6 мг/г, 6 мг/г. При этом мы полагаем, что низкие коэффициенты распределения РЗМ при не высоких степенях заполнения смолы связано с тем, что редкоземельные металлы образуют устойчивые комплексные соединения с фосфат ионами, устойчивость которых увеличивается в ряду лантаноидов от La к Lu [115].

Несущественное изменение статической обменной емкости (коэффициентов распределения и других величин) с увеличением температуры можно объяснить небольшим тепловым эффектом диффузионных ионообменных

процессов (4 – 8 кДж/моль). Дальнейшие эксперименты проводили при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНИТА МАРКИ КУ-2 С РАСТВОРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для определения взаимодействия фосфорной кислоты с сульфокатионитом марки КУ-2, были проведены эксперименты, в которых осуществлялся контакт раствора фосфорной кислоты различной концентрации в статическом реакторе в течение 60 минут с катионитом КУ-2, при соотношении Ж:Т=50:1. После смесь разделяли с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Жидкую фазу сливали, а твердую промывали в статическом реакторе в течение 30 минут дистиллированной водой, при соотношении Ж:Т=50:1. От жидкой фазы отбирали аликвоту и определяли содержание в ней фосфорной кислоты по стандартной методике титрования с NaOH в присутствии фенолфталеина и метилоранжа. На Рис. 3.8 представлена зависимость статической обменной емкости фосфорной кислоты на катионите КУ-2 от ее равновесной концентрации в растворе.

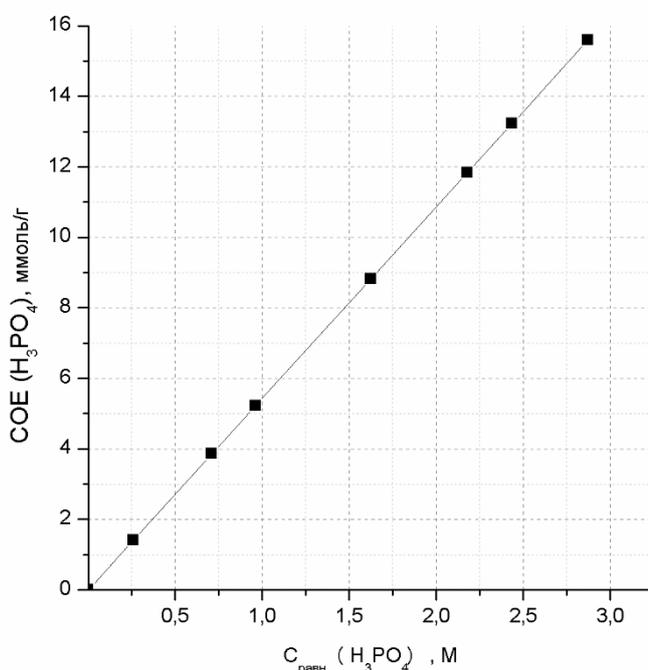


Рис. 3.8. Зависимость статической обменной емкости фосфорной кислоты от ее равновесной концентрации.

Из графика видно, что кислота достаточно хорошо сорбируется катионитом. И ее содержание в смоле выше полной статической обменной емкости смолы (2,48 ммоль/г). Это может быть объяснено тем, что фосфат-ионы могут образовывать циклические и цепные молекулы, состоящие из нескольких связанных фосфат-ионов и присоединяться к катиониту а также занимать пористую структуру поверхностного слоя.

3.2.3. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ФАЗ Ж:Т НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ (La, Yb, Y). ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ, ИТТЕРБИЯ.

Было проведено два эксперимента. В первом - извлечение РЗМ проводили из растворов лантана, иттербия и иттрия с их концентрацией 1 г/л ($\leq 0,01$ моль/л, с тем чтобы емкость смолы была заполнена не более, чем на 1 % от ее максимально возможной). Соотношение фаз варьировали от 25 до 200. Результаты представлены на Рис. 3.9. Во втором - в качестве объекта исследования был взят модельный раствор - раствор РЗМ (La, Yb, Y) в фосфорной кислоте, в котором содержание РЗМ коррелировалось с содержанием группы легких РЗМ, тяжелых РЗМ и иттрия в промышленной экстракционной фосфорной кислоте (Табл. 3.4).

Табл. 3.4. Содержание РЗМ в модельном растворе и в технической ЭФК производства ОАО «Аммофос»

№	элемент	Модельный раствор, мг/л	ЭФК, мг/л
1	La (легкие РЗМ)	681	670
2	Yb (тяжелые РЗМ)	54	49
3	Y	136	148

Лантан и иттербий выбраны как представители легкой и тяжелой подгрупп РЗМ, поведение которых, достаточно точно описывает свойства каждой из подгрупп. Иттрий – как специфический редкоземельный металл, не имеющий f-

орбитали. Соотношение фаз варьировали от 100 до 1. Результаты представлены на Рис. 3.10.

При сравнении сорбционного извлечения РЗМ из растворов, содержащих индивидуальные РЗМ и из их смеси, прослеживается, что степень извлечения лантана при сорбции из его раствора концентрацией 1 г/л слабо меняется при варьировании соотношения Ж:Т. А при сорбции его из раствора смеси РЗМ резко увеличивается с уменьшением соотношения Ж:Т. В то время, как степени извлечения иттербия и иттрия незначительно отличаются друг от друга при тех же соотношениях Ж:Т в обоих случаях, и их значения ниже, чем для лантана.

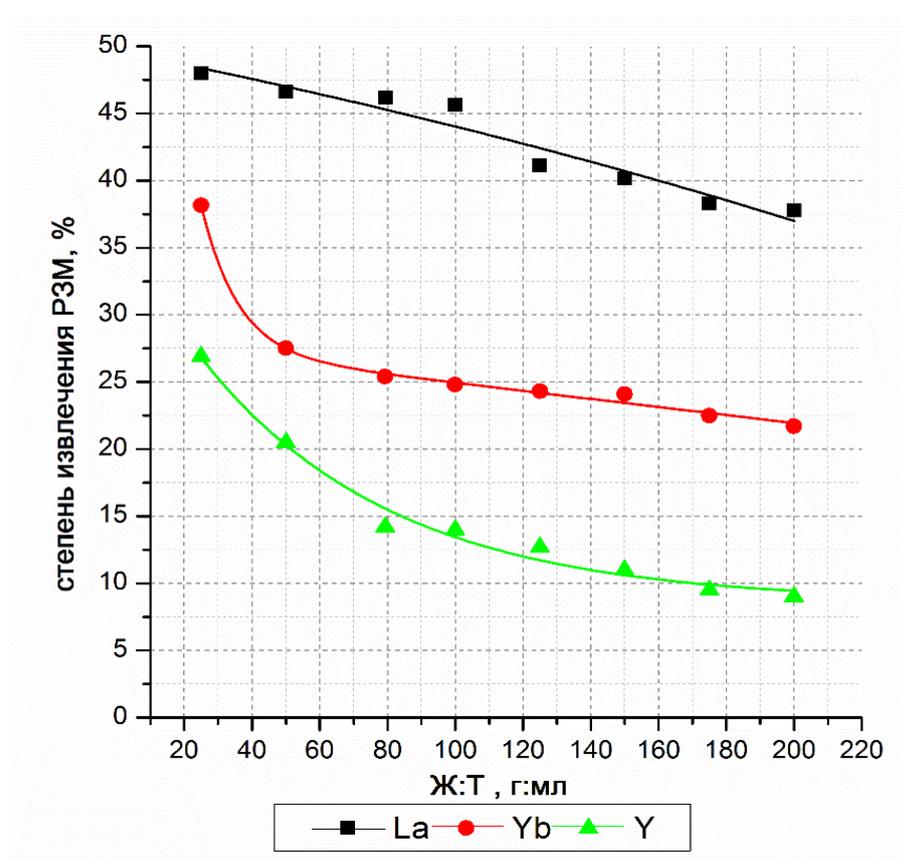


Рис. 3.9. Зависимость степени извлечения лантана, иттербия и иттрия от соотношения Ж:Т (мл/г)

Мы предполагаем, что это связано с тем, что комплексные соединения лантана менее устойчивы, чем у иттербия и иттрия [115]. Также фосфорная кислота, сорбируется на катионите легче, чем иттербий и иттрий, который находится в

устойчивом комплексном соединении и, следовательно, занимает большую часть ее обменной емкости, поэтому при уменьшении количества смолы марки КУ-2 не остается вакантных катионов водорода для обмена на РЗМ.

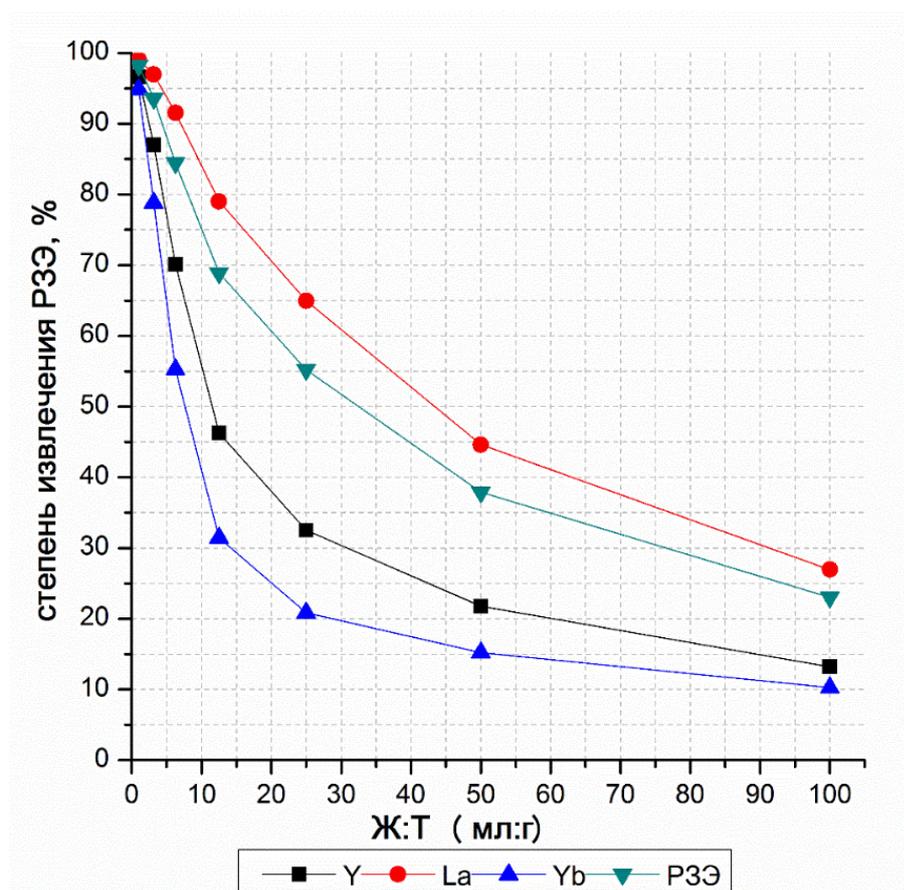


Рис. 3.10 Зависимость степени извлечения РЗМ от соотношения Ж:Т (мл/г)

В некоторых последующих экспериментах мы выбрали соотношение Ж:Т=50:1, так как при данном соотношении степени извлечения лантана из его индивидуального раствора и из раствора смеси РЗМ имеют примерно одинаковое значение ~ 45 %. Так же необходимо учитывать, что с увеличением количества сульфокатионита марки КУ-2 в системе возникают проблемы пробоотбора, а также катионит в процессе перемешивания измельчается, что не допустимо в данном процессе.

На рисунках 3.11 – 3.13 представлены изотермы сорбции РЗМ на катионите КУ-2, полученные методом переменных объемов.

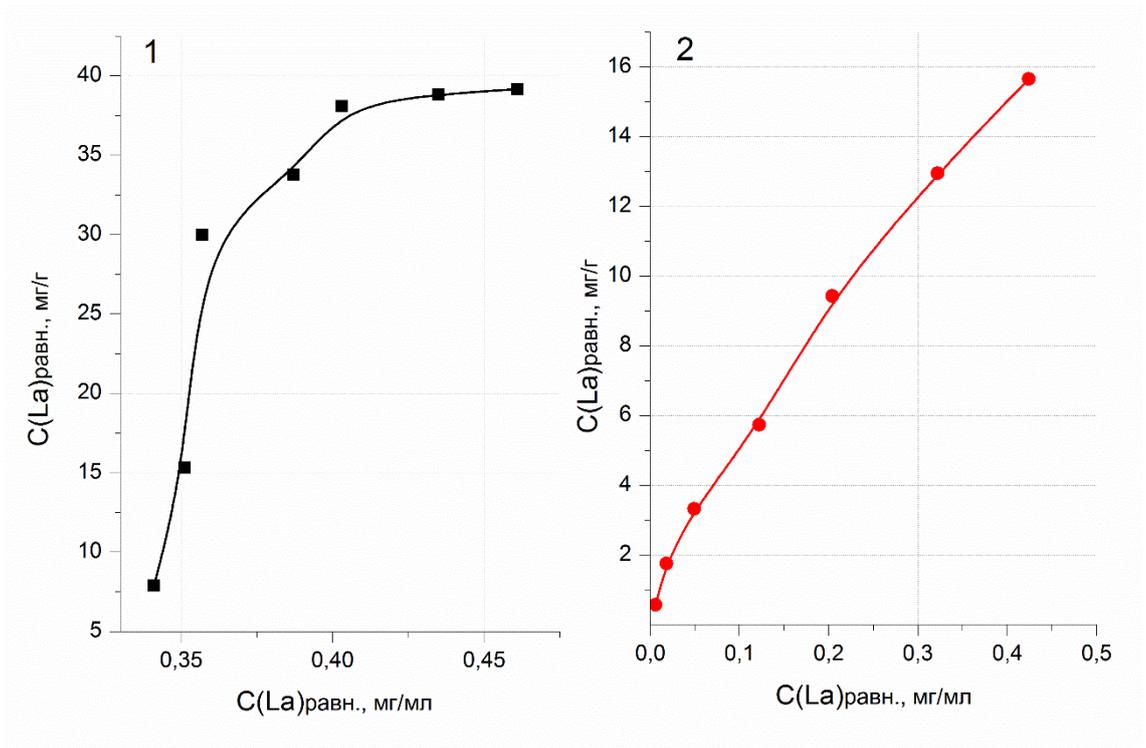


Рис. 3.11. Изотерма сорбции лантана на сульфокатионите КУ-2: 1 – при сорбции из раствора La концентрацией 1г/л, 2 – при сорбции из смеси РЗМ (La, Yb, Y)

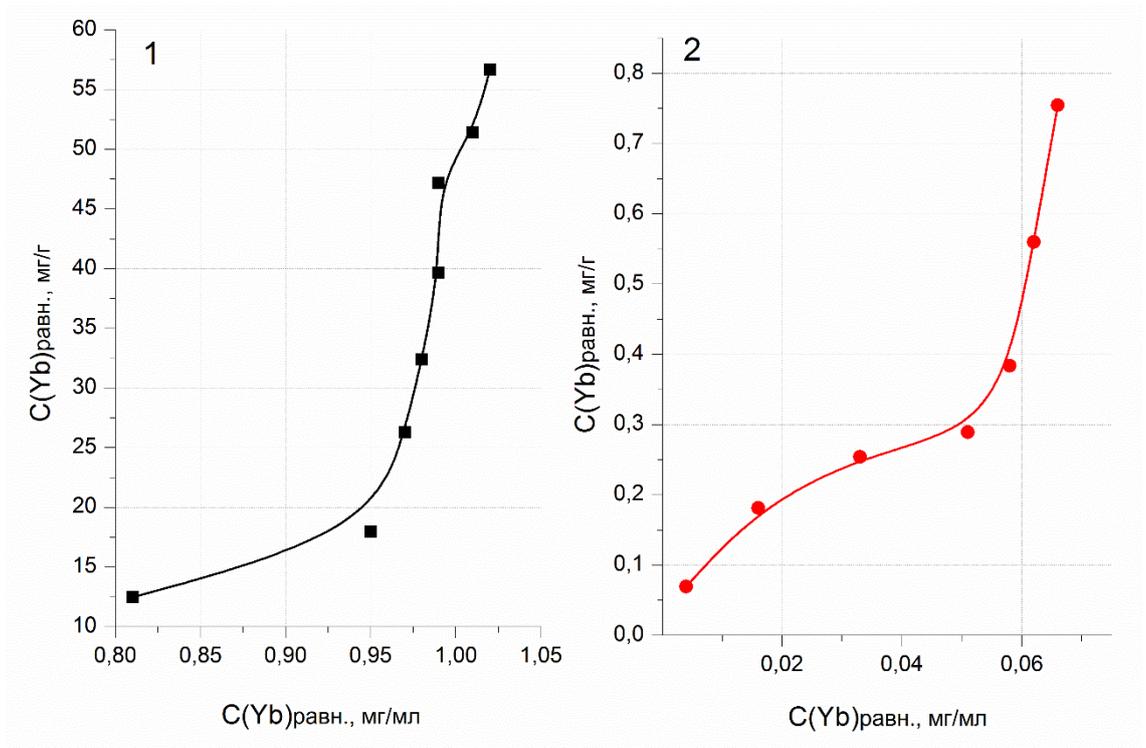


Рис. 3.12. Изотерма сорбции иттербия на сульфокатионите КУ-2: 1 – при сорбции из раствора Yb концентрацией 1г/л, 2 – при сорбции из смеси РЗМ (La, Yb, Y)

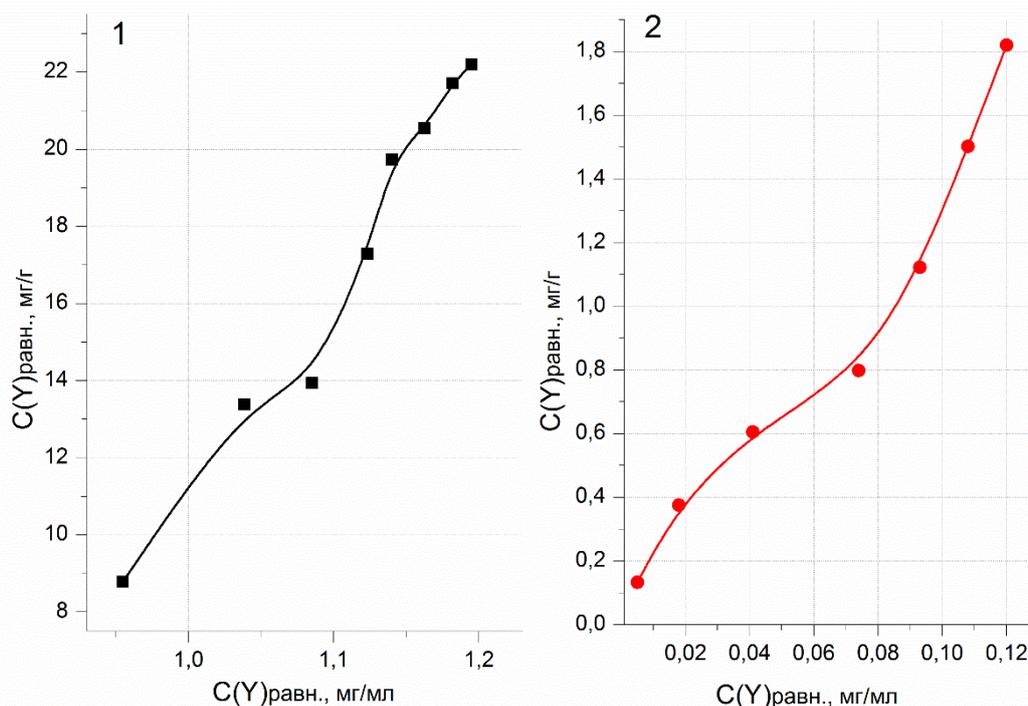


Рис. 3.13. Изотерма сорбции иттрия на сульфокатионите КУ-2: 1 – при сорбции из раствора Y концентрацией 1 г/л, 2 – при сорбции из смеси РЗМ (La, Yb, Y)

3.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОГО НАСЫЩЕНИЯ КАТИОНИТА (СОЕ) ПО ЛАНТАНУ, ИТТЕРБИЮ И ИТТРИЮ

Определение максимальной степени насыщения смолы марки КУ-2 (СОЕ), то есть определение количества РЗМ, которое способен сорбировать катионит, определяли в циклических испытаниях при условиях: время контакта – 120 минут, Ж:Т=50:1, температура 25°C, концентрация фосфорной кислоты 5,79 М (32 масс.% в пересчете на P_2O_5), содержание РЗМ (La, Yb, Y) в их растворах составляло 1 г/л ($\leq 0,01$ моль/л, с тем чтобы емкость смолы была заполнена не более, чем на 1 % от ее максимально возможной), а в растворе их смеси содержание представлено в

Табл. 3.4.

После каждого цикла жидкую фазу декантировали, а катионит заливали свежей порцией раствора редкоземельных металлов. Результаты экспериментов представлены на Рис. 3.14.

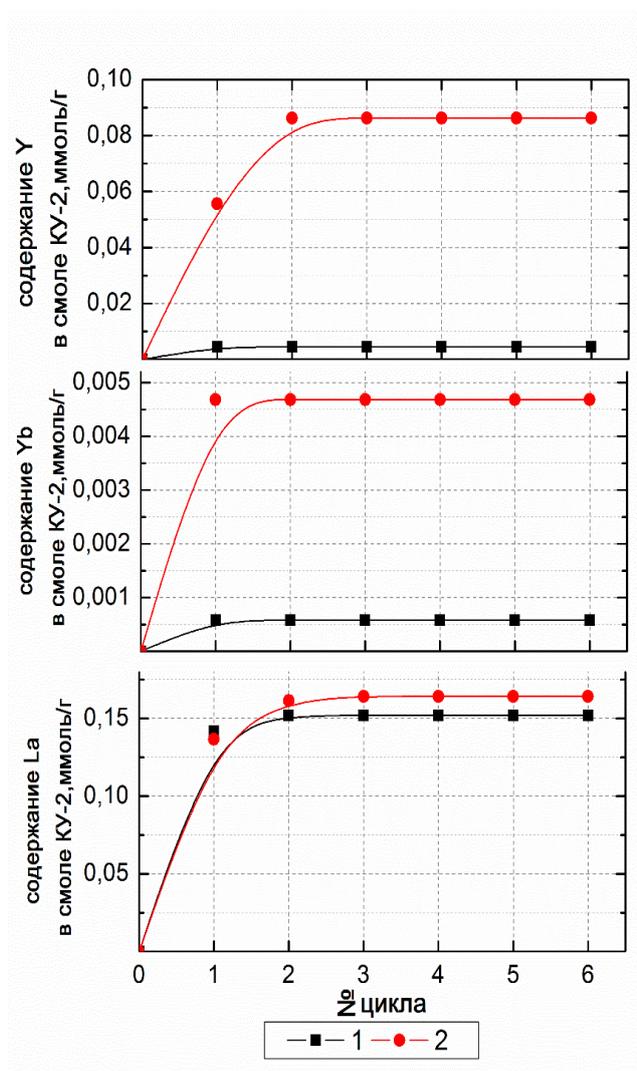


Рис. 3.14. Зависимость содержания РЗМ в смоле КУ-2 (СОЕ) от числа контактов (номера цикла) сульфокатионита с растворами РЗМ (1 – сорбция РЗМ из их индивидуальных растворов, 2 – сорбция РЗМ из раствора их смеси)

Для всех РЗМ СОЕ в случае извлечения РЗМ из раствора их смеси больше, чем при сорбции из их растворов с концентрацией 1 г/л. Для лантана ~ в 1,1 раз, для иттербия ~ в 8 раз, для иттрия ~ в 18 раз. Несмотря на то, что СОЕ иттербия и иттрия в смоле КУ-2 при их сорбции из раствора смеси РЗМ увеличивается сильнее, чем для лантана, оно все-равно ниже в 1,8 и 32 раза соответственно.

Увеличение степени извлечения РЗМ из раствора их смеси, можно объяснить тем, что общая концентрация редкоземельных металлов в растворе была ниже, и они практически полностью сорбировались катионитом. Что наиболее четко

прослеживается для иттербия и иттрия. Для лантана присутствие в растворе других РЗМ не существенно сказывается на его извлечении, что подтверждается выводом и выбором соотношения Ж:Т, сделанными ранее в разделе 3.2.3.

Максимальное насыщение смолы КУ-2 по РЗМ достигается к 3-му циклу. В результате СОВ РЗМ на смоле КУ-2 при их сорбции из их индивидуальных растворов и раствора их смеси составило соответственно для лантана: 0,164 ммоль/г и 0,152 ммоль/г, для иттербия 0,005 ммоль/г и 0,001 ммоль/г, для иттрия 0,086 ммоль/г и 0,004 ммоль/г.

3.2.5. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ

Редкоземельные элементы образуют устойчивые комплексные соединения с фосфорной кислотой [115], а также фосфорная кислота взаимодействует с катионитом, что может оказывать существенное влияние на степень сорбционного извлечения РЗМ из растворов фосфорной кислоты сульфокатионитом марки КУ-2. Поэтому нами были проведены эксперименты по определению степени извлечения лантана из растворов фосфорной кислоты различной концентрации.

На Рис. 3.15 и в Табл.3.5, представлены результаты сорбционного извлечения лантана из растворов фосфорной кислоты, которые готовились из кислоты реактивной квалификации, полученные при 25 °С, времени контакта 120 минут, соотношении Ж:Т=50:1, исходной концентрации 1 г/л ($\leq 0,01$ моль/л, с тем чтобы емкость смолы была заполнена не более, чем на 1 % от ее максимально возможной).

Как видно из рисунка, степень извлечения лантана уменьшается по экспоненте с увеличением концентрации фосфорной кислоты, что может быть связано с образованием комплексных соединений лантана с фосфорной кислотой, число и прочность которых возрастает в более концентрированных растворах фосфорной кислоты. При этом возможны различные варианты комплексных соединений (раздел 3.1.1).

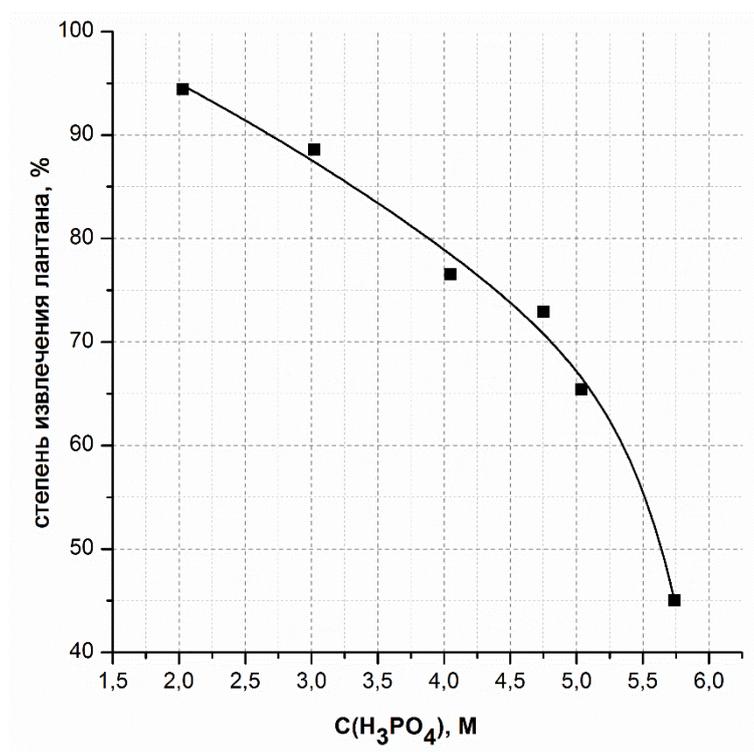


Рис. 3.15. Зависимость степени извлечения лантана от концентрации фосфорной кислоты.

Табл. 3.5. Некоторые характеристики сорбционного извлечения лантана из растворов фосфорной кислоты

$C(H_3PO_4), M$	$C(P_2O_5), \text{мас.}\%$	$D(La)$	Степень заполнения смолы, %	СОЕ (La), мг/г
2,03	13,1	846	29,7	34,0
3,02	18,6	387	21,3	24,4
4,05	23,9	163	17,9	20,5
4,75	27,3	110	15,2	17,4
5,04	28,6	94	11,2	12,8
5,74	30,2	49	9,1	10,4

По полученным данным, представленным в таблице, коэффициенты распределения, степень заполнения смолы по лантану и СОЕ лантана также уменьшаются с увеличением концентрации фосфорной кислоты. При этом мы предполагаем, что не только образование комплексов в более концентрированных растворах приводит к снижению характеристик сорбционного извлечения лантана сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты, а также сорбция H_3PO_4

сульфокатионитом КУ-2, которая увеличивается с концентрацией фосфорной кислоты (раздел 3.2.2).

Особый интерес представляют данные по сорбции и распределению лантаноидов из их смеси.

Известно, что в ряду лантаноидов по мере возрастания атомного номера элемента Z_{Ln} растворимость, а также константы устойчивости комплексов могут значительно изменяться, что связано с постепенным заполнением 4f-орбиталей, этим обусловлено появление изломов на графиках: свойство системы (соединения) – порядковый номер элемента. В случае экстракционных систем в работе [122] говорится, что при рассмотрении кривых $D=f(Z_{Ln})$ для диалкилфосфорных кислот отклонения от линейной зависимости обусловлены природными свойствами РЗМ, так же во многих работах это объясняется как экспериментальный разброс данных. В свою очередь изучение систем, в которых в качестве экстрагентов использовались фосфорорганические кислоты и ТБФ [123-128] отмечалось деление группы лантаноидов на 4 подгруппы (тетрады), данное явление названо тетрадным эффектом. В последующих работах распределение лантаноидов было изучено для более широкого круга экстракционных систем [129-130]. Рассмотрение всей совокупности данных дает основание считать, что во всех системах (как экстракционных, так и сорбционных), где разделение смеси РЗМ обусловлено различием их термодинамических свойств, будет наблюдаться тетрадный эффект. Применительно к природным объектам, тетрадный эффект проявляется в четырех тетрадах: 1) La-Nd, 2) Pm-Gd, 3) Gd- Ho, 4) Er-Lu. Изломы на кривых распределения наиболее часто наблюдаются в области Nd-Sm, Gd, Ho-Er [131].

В настоящей работе выполнена серия экспериментов по сорбции смеси РЗМ и определению коэффициентов распределения индивидуальных элементов в системе КУ-2 – Ln - H₂O – H₃PO₄ для 1,00 М, 5,79 М и 10 М фосфорной кислоты (Рис. 3.16) при соотношении Ж:Т=50:1, времени контакта 120 минут, исходное содержание индивидуальных РЗМ составляло 0,01 г/л в пересчете на их оксиды.

В исследуемых системах КУ-2 – LnPO₄ – ЭФК (п.3.1) и КУ-2 – LnPO₄ – H₃PO₄ тетрадный эффект выражен не значительно. Вид кривых для промышленных

образцов ЭФК (рис. 3.2) отличается от вида кривых для H_3PO_4 реактивной чистоты. Главное различие состоит в ходе кривых $lgD - Z_{Ln}$, что обусловлено, по-видимому, присутствием фторидов, сульфатов, а также кальция, железа, алюминия, кремния и других примесных компонентов. Для всех систем характерна более высокая сорбируемость легких лантаноидов.

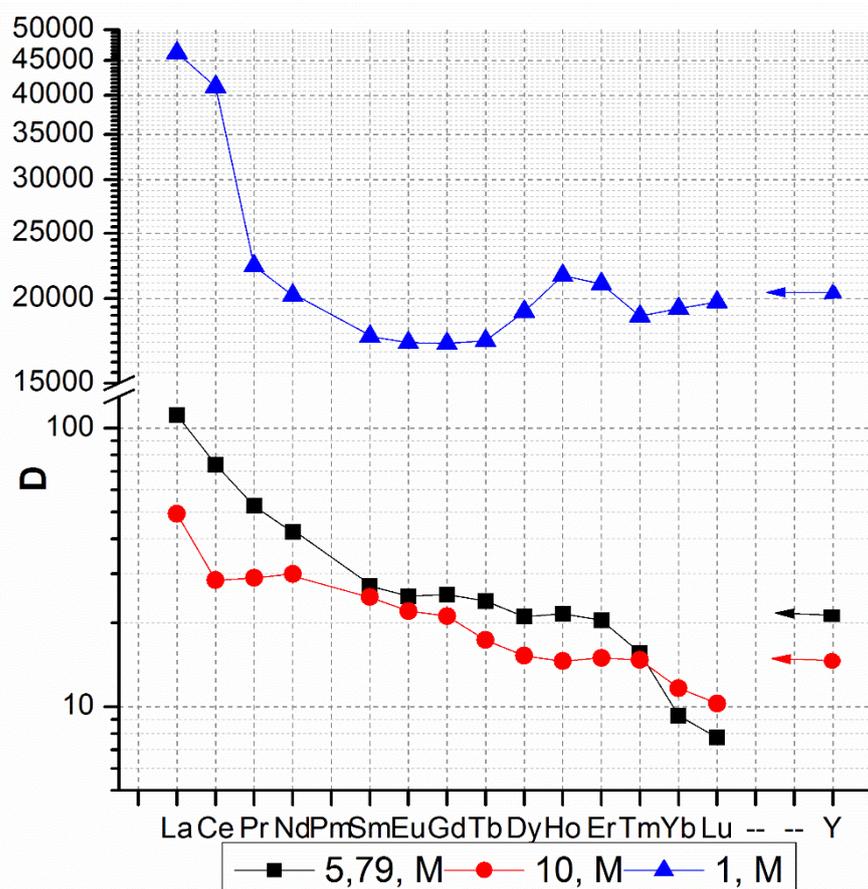


Рис. 3.16. Зависимость коэффициентов распределения лантаноидов от их атомного номера в системе $KU-2 - LnPO_4 - H_2O - H_3PO_4$.

Величина коэффициента разделения D_{La}/D_{Lu} , которая характеризует селективность в системе, составляет 2,4, 14,4 и 4,5 для 1,00, 5,79 и 10,0 М кислот, соответственно. Некоторое повышение селективности для умеренно концентрированной фосфорной кислоты по сравнению с разбавленной и высококонцентрированной фосфорной кислотой может быть связано с достаточно значительным изменением радиуса ионов лантаноидов (от 1,061 для лантана до 0,848 лютеция) и, как следствие, неравномерным изменением констант

устойчивости фосфатных комплексов лантаноидов или изменением их состава и структуры [115]. Местоположение иттрия на кривой $\lg D - Z_{Ln}$ соответствует Ho-Er, что согласуется с его ионным радиусом. Полученные результаты свидетельствуют, что изученные системы не представляют интереса с точки зрения разделения природной смеси РЗМ на индивидуальные элементы [42], при этом в процессе извлечения концентрата РЗМ не происходит потери наиболее ценных тяжелых элементов, что согласуется с результатами и выводами в п.3.1.1.

Можно сделать вывод, что целесообразнее извлекать РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты более низкой концентрацией – не упаренной ЭФК дигидратного режима, также содержание РЗМ в дигидратной ЭФК больше, чем в ЭФК полугидратного режима Табл. 3.1.

3.3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РАСТВОРА

На степень извлечения ионов при их сорбции в динамическом режиме существенно влияет скорость протекания жидкости. Рекомендуется выбирать скорость таким образом, чтобы рабочие условия были близки к равновесному состоянию [117]. Скорость протекания раствора в свою очередь зависит от температуры и от размера зерна. Ранее было установлено, что изменение температуры несущественно влияет на сорбционное извлечение РЗМ, поэтому эксперименты проводились при комнатной температуре. В качестве сорбентов использовались промышленные образцы ионообменных смол, поэтому размер зерен согласуется с данными представленными в таблицах 2.4 – 2.7, что соответствует относительно широкому диапазону, поэтому исследование влияния скорости протекания раствора через ионообменную колонку проводили при 0,094, 0,27 и 0,70 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Эксперименты проводили в динамическом режиме в ионообменной колонке с радиусом 0,857 см, при этом высота слоя катионитов во всех случаях составляла 6,5 см, объем катионита 15 см³, состав исследуемого модельного раствора коррелировался с составом образца промышленной ЭФК (Табл. 3.6).

На Рис. 3.17 приведены выходные кривые сорбции РЗМ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом КУ-2 в зависимости от скорости его пропускания.

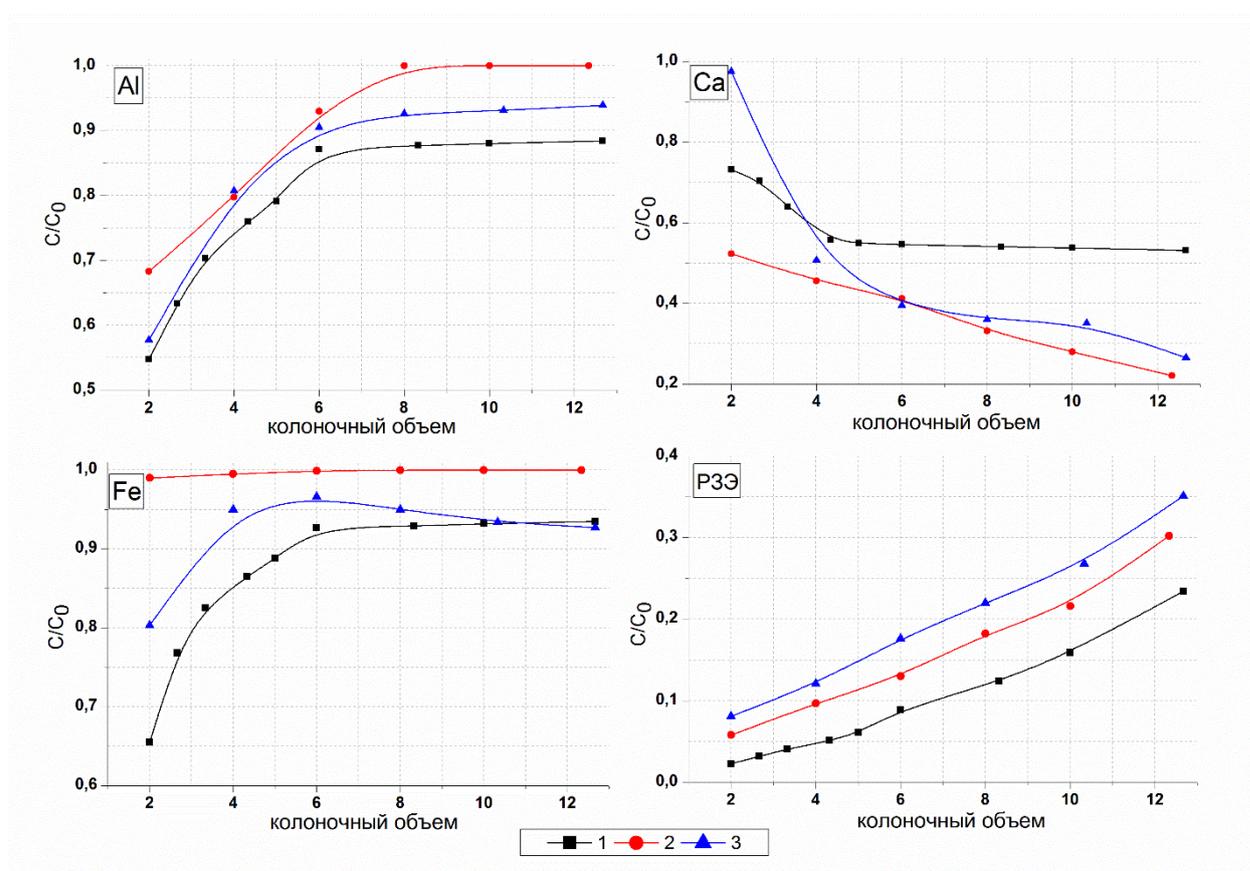


Рис. 3.17. Выходные кривые сорбции РЗМ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe из раствора фосфорной кислоты концентрацией 32 мас.% в пересчете на P₂O₅ сульфокатионитом КУ-2. Скорость пропускания раствора см³/(см²*мин): 1 – 0,094, 2 – 0,27, 3 – 0,70. C/C₀ - отношение концентрации компонента или их суммы в выходящем и в исходном растворах.

Равновесная динамическая обменная емкость (РДОЕ) РЗМ из 190 мл раствора на 1 см³ смолы составило 0,026, 0,022 и 0,022 мг-экв/см³, степень извлечения РЗМ – 92,9, 82,9 и 80,9 % при скоростях пропускания раствора 0,094,

0,27 и 0,70 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ соответственно. Хотя с увеличением скорости пропускания раствора через колонку катионита КУ-2, возрастает сорбируемость примесных компонентов и уменьшается для РЗМ, с целью интенсификации процесса и основываясь на рекомендуемой скорости пропускания раствора (не более 1 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$) в динамических условиях [118], дальнейшие эксперименты проводились при скорости - 0,70 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Как видно из выходных кривых сорбции РДОЕ таких примесных компонентов как алюминий, железо достигается при пропускании 8 колоночных объемов, при дальнейшем пропускании раствора сорбируются только РЗМ и кальция.

3.4. СОРБЦИЯ РЗМ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

На сегодняшний день рынок ионообменных смол достаточно большой и разнообразный, и несмотря на то, что сульфокатионит является широко распространённым и относительно дешевым сорбентом, изучение сорбционного извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты другими ионообменными смолами представляет интерес с точки зрения выявления селективных сорбентов, а также для решения проблемы, связанных с взаимодействием сульфата кальция, присутствующего в раствора ЭФК, с катионитом КУ-2 (п.3.1.1).

Эксперименты проводились в статических условиях при соотношении Ж:Т = 25:1, комнатной температуре и в динамических в ионообменной колонке с радиусом 0,857 см, при этом высота слоя катионитов во всех случаях составлял 6,5 см, объем катионитов 15 см^3 , состав исследуемого раствора коррелировался с составом образца промышленной ЭФК (Табл. 3.6). В качестве сорбентов использовались следующие ионообменные смолы фирмы Hydrolite, макропористой иминодиуксусной смолы марки ZG D851, макропористой аминофосфорнокислотной смолы марки ZG D860, макропористой иминодиуксусной смолы ZG D850, макропористой тиомочевинной смолы ZG

D840, и сильнокислотный катионит КУ-2. Некоторые характеристики ионообменных смол представлены в Табл. 2.5– Табл. 2.8.

Табл. 3.6. Содержание ионов металлов в исходном растворе фосфорной кислоты.

Компонент	La (легкие РЗМ)	Yb (тяжелые РЗМ)	Y	ΣРЗМ	Fe	Al	Ca
мг/л	675	55,9	139	870	623	1689	986

В Табл. 3.7 приведено распределение РЗМ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe при сорбции различными смолами из раствора фосфорной кислоты. Результаты показывают, что максимальный коэффициент разделения ($D(\text{Ca})/D(\text{РЗМ})$) 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 [119]), 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.

Ионообменная смола марки ZG D850 – амфолит, аналогом которого является смола Dowex A-1, поэтому в данном случае возможна сорбция как по анионному, так и по катионному механизму. Так же сорбция проводится из очень концентрированного раствора фосфорной кислоты, поэтому можно лишь предположить, что полученные результаты коррелируются с типом соединения, в форме которого металл присутствует в растворе. Значения полученных коэффициентов распределения уменьшаются в следующей последовательности: $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Y} > \text{Yb} > \text{La}$.

Таким образом, она была выбрана в качестве сорбента, используемого для очистки исходного раствора от кальция на первых стадиях получения концентрата РЗМ из промышленной ЭФК.

Табл. 3.7. 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 $C(A)_{т.ф.}/C(A)_{сх.ж.ф.}$, (мг/кг)/(мг/л)
ZG D850					
Al	1689	1549	3488	2,3	2,1
Ca	986	121	21608	178,3	21,9
Fe	623	504	2975	5,9	4,8
Y	139	129	228	1,8	1,6
La	675	671	100	0,2	0,2
Yb	55,9	54,8	27,5	0,5	0,5
РЗМ	870	855	355	0,4	0,4
ZG D860					
Al	1689	1450	5975	4,1	3,5
Ca	986	347	15961	45,9	16,2
Fe	623	413	5244	12,7	8,4
Y	139	117	534	4,6	3,9
La	675	612	1575	2,6	2,3
Yb	55,9	44,2	294	6,7	5,3
РЗМ	870	773	2403	3,1	2,8
ZG D840					
Al	1689	1564	3113	1,9	1,8
Ca	986	904	2051	2,3	2,1
Fe	623	543	2000	3,7	3,2
Y	139	127	284	2,2	2,1
La	675	628	1175	1,9	1,7
Yb	55,9	52,7	82,5	1,6	1,5
РЗМ	870	808	1541	1,9	1,8
KY-2					
Al	1689	1496	4812	3,2	2,9
Ca	986	837	3714	4,4	3,8
Fe	623	561	1550	2,8	2,5
Y	139	97,1	1038	10,7	7,5
La	675	274	10032	36,7	14,9
Yb	55,9	44,5	286	6,4	5,1
РЗМ	870	415	11356	27,4	13,1

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). Несмотря на то, что железо и алюминий трехвалентны, их коэффициенты распределения меньше в 9,9 и 8,5 раза чем коэффициент распределения суммы РЗМ.

Различия в коэффициентах распределения лантана, иттрия и иттербия может быть связано с различием радиуса ионов лантаноидов (1,061, 0,88 и 0,858 для лантана, иттрия и иттербия соответственно (по Гольдшмидту)) и, как следствие, неравномерным изменением констант устойчивости фосфатных комплексов лантаноидов или изменением их состава и структуры.

На рис. 3.18 представлены выходные кривые сорбции металлов из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом КУ-2 и иминодиуксусной смолой марки ZG D850.

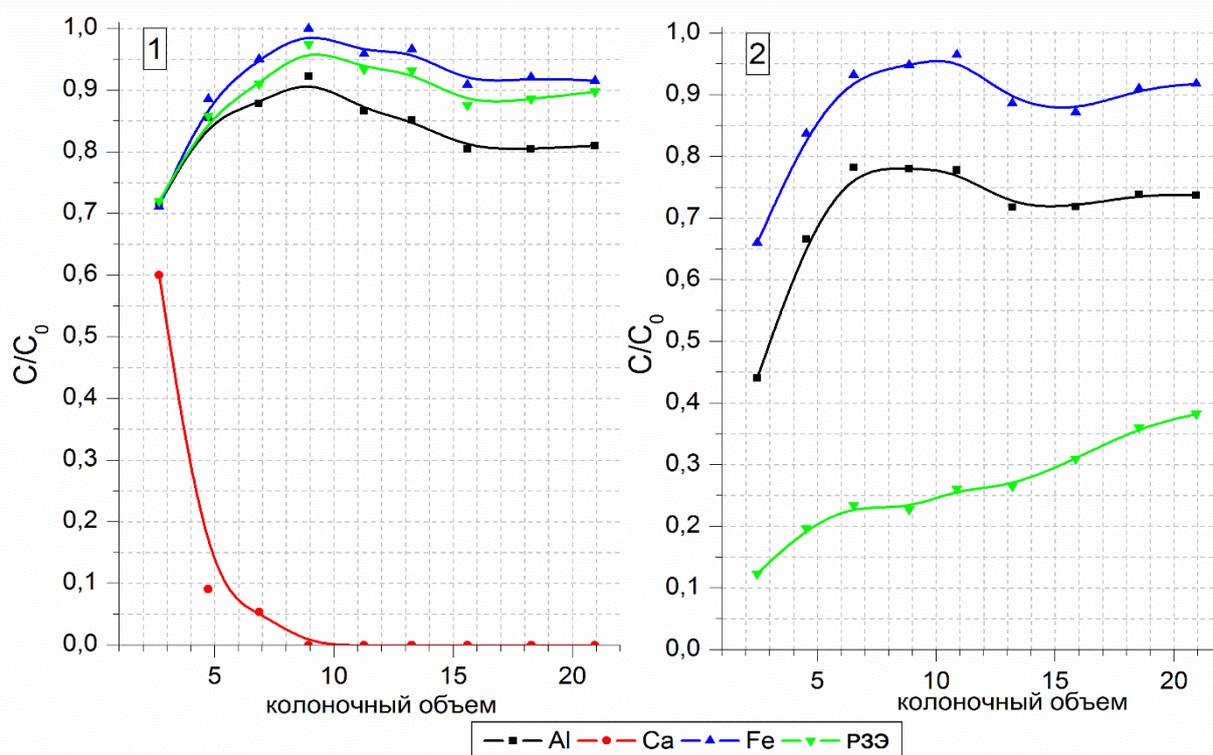


Рис. 3.18. Выходные кривые сорбции РЗМ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe из раствора фосфорной кислоты концентрацией 32 мас.% в пересчете на P_2O_5 : 1 - иминодиуксусной смолой марки ZG D850, 2 - сульфокатионитом КУ-2. Скорость пропускания растворов $0,70 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Как видно из Рис. 3.18 (1), при пропускании раствора объемом 300 мл (20 кратного объема сорбционной колонки) с исходным содержанием кальция 985,5 мг/л через 15 см³ иминодиуксусной смолы марки ZG D850, удалось относительно полно удалить кальций из раствора.

Выходные кривые сорбции РЗМ, алюминия и железа близки между собой, а степень извлечения РЗМ, Al, Fe составила 6,8, 11,4 и 2,1 % соответственно, это свидетельствует о том, что иминодиуксусной смолой марки ZG D850 индифферентна к данным компонентам раствора и они слабо удерживаются данной смолой. Полученные данные согласуются с коэффициентами концентрирования, представленными в табл. 3.7.

При пропускании первых 10 колоночных объемов, наблюдается проскок кальция, что объясняется высокой концентрацией протонов, активным акцептором которых являются функциональные группы слабокислотной иминодиуксусной смолы. В то же время проскока кальция не наблюдается при истечении 20 колоночных объемов. Проведение эксперимента с предварительным пропусканием чистого раствора фосфорной кислоты той же концентрацией через колонку со смолой ZG D850, позволило избежать появления кальция в первых порциях элюата.

При дальнейшем пропускании раствора через сульфокатионит марки КУ-2 (Рис. 3.18(2)) РДОЕ катионов РЗМ из 300 мл раствора на 1 см³ смолы составила 0,013 мг-экв/см³, степень извлечения РЗМ – 81,8 %, общее количество всех сорбированных катионов – 0,124 мг-экв/см³.

Для подтверждения селективности иминодиуксусной смолы марки ZG D850 по кальцию и для определения ДОЕ и РДОЕ кальция был проведен эксперимент, в котором через колонку, содержащую 5 см³ смолы ZG D850, предварительно снизу вверх пропустили раствор фосфорной кислоты с концентрацией 32 мас.% по P₂O₅, затем также снизу вверх пропустили раствор фосфорной кислоты той же концентрацией с содержанием кальция 1 г/л до появления ионов кальция в элюате. На Рис. 3.19 представлена выходная кривая сорбции кальция иминодиуксусной смолой марки ZG D850 при пропускании раствора снизу-вверх.

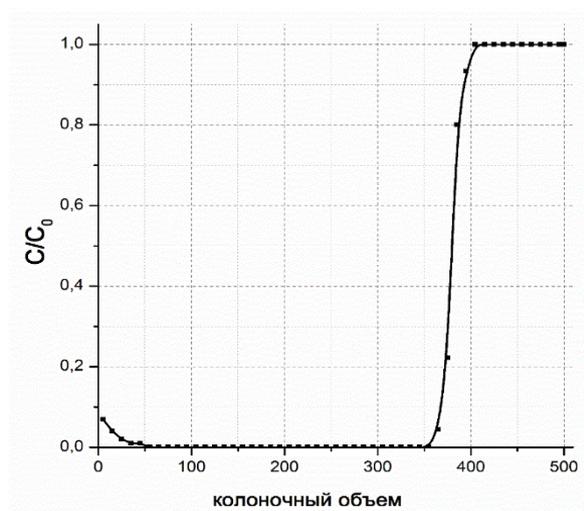


Рис. 3.19. Выходная кривая сорбции кальция на иминодиуксусной смоле марки ZG D850

Как видно из рисунка пропуск кальция наблюдается при пропускании 365 колоночных объемов. Полученные данные подтверждают предыдущие результаты, а также свидетельствуют о селективности данной смолы по отношению к кальцию. РДОЕ кальция при сорбции из раствора фосфорной кислоты на иминодиуксусной смоле марки ZG D850 составила 420 мг/см³, ДОЕ – 315 мг/см³.

3.4.1. СРАВНЕНИЕ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сульфокатиониты – наиболее распространенные ионообменные смолы. Широко применяемые для различных целей. На рынке ионообменных смол представлены различные производители сульфокатионитов. Основными конкурентами отечественной смолы КУ-2 являются Purolite C100E (Великобритания), Lewatit S1567 (Германия).

Сравнение сорбции РЗМ из их смеси в растворе фосфорной кислоты сульфокатионитами различных фирм производителей проводили в статическом режиме в течении 120 минут при температуре 25 °С, при соотношении Ж:Т=25:1. Исходное содержание лантана, иттербия и иттрия коррелировалось с содержанием в технической ЭФК группы легких РЗМ, тяжелых РЗМ и иттрия соответственно

(Табл. 3.6), при концентрации фосфорной кислоты 5,79 М (32 масс.% в пересчете на P_2O_5). Результаты представлены в Табл. 3.8.

Табл. 3.8. Данные по сорбции РЗМ из их смеси в растворе фосфорной кислоты сульфокатионитами различных фирм производителей.

Эл-т	КУ-2		Purolite C100E		Lewatit S1567	
	Степ.извл.,%	D	Степ.извл.,%	D	Степ.извл.,%	D
La	59,5	36,6	57,7	35,4	57,7	35,4
Yb	20,5	6,4	20,3	6,3	20,5	6,4
Y	29,9	10,7	29,9	10,7	29,7	10,6
РЗМ	52,2	27,3	50,8	25,8	50,8	25,8

Как видно из таблицы, сорбция РЗМ одинакова на всех трех сульфокатионитах. Поэтому для дальнейших исследований мы выбрали отечественный катионит марки КУ-2, который является еще и более дешевым, чем другие катиониты [120].

3.5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

Были проведены эксперименты, в которых определяли максимальное насыщение смолы КУ-2 в динамическом режиме. Также исследовался процесс сорбции при пропускании модельного раствора последовательно через две ионообменные колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2.

Эксперименты проводили в динамических условиях при комнатной температуре в ионообменной колонке с радиусом 0,857 см, при этом высота слоя катионитов во всех случаях составлял 6,5 см, объем катионитов 15 см³, состав модельного раствора коррелировался с составом образца промышленной ЭФК (Табл. 3.6), скорость пропускания раствора составляла 0,70 см³/(см²*мин). Предварительно раствор пропускали через ионообменную смолу марки ZG D850 для очистки раствора от кальция. Контроль содержания Са в растворе на выходе из

колонки, заполненной смолой ZG D850 проводили с периодичностью равной 20 колоночным объемам.

Как видно из Рис. 3.20, при пропускании модельного раствора фосфорной кислоты сложного состава через ионообменную колонку с сульфокатионитом КУ-2 алюминий и железо слабо сорбируются ионитом КУ-2 и первыми появляются в элюатах. Равновесие при сорбции РЗМ наступает при пропускании 120 колоночных объемов.

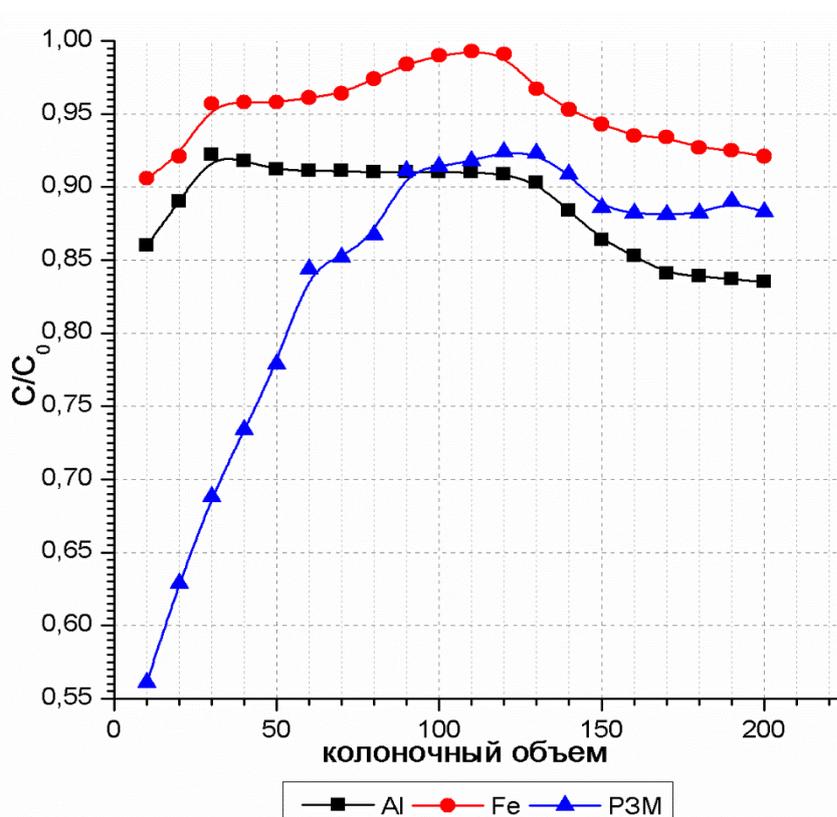


Рис. 3.20. Выходные кривые сорбции РЗМ (La, Yb, Y), Al, Fe из раствора фосфорной кислоты концентрацией 32 мас.% в пересчете на P₂O₅ сульфокатионитом КУ-2.

В Табл. 3.9 представлены входные и выходные данные, полученные при пропускании 3 л раствора фосфорной кислоты, содержащей алюминий, железо, РЗМ (лантан, иттрий, иттербий), через ионообменную колонку, заполненную сульфокатионитом КУ-2 с динамической обменной емкостью 1,63 ммоль/см³.

При пропускании 200 кратного колоночного объема (3000 мл) полная динамическая обменная емкость по сумме РЗМ составила 0,072 мг-экв/см³ (28,2

мг/см³), при степени извлечения РЗМ – 16,2 %. Наряду с этим из данных представленных в таблице 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. 3.9. 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

На Рис. 3.21 представлены выходные кривые сорбции РЗМ, алюминия и железа на сульфокатионите КУ-2 при пропускании раствора объемом 300 мл через две последовательно установленные ионообменные колонки.

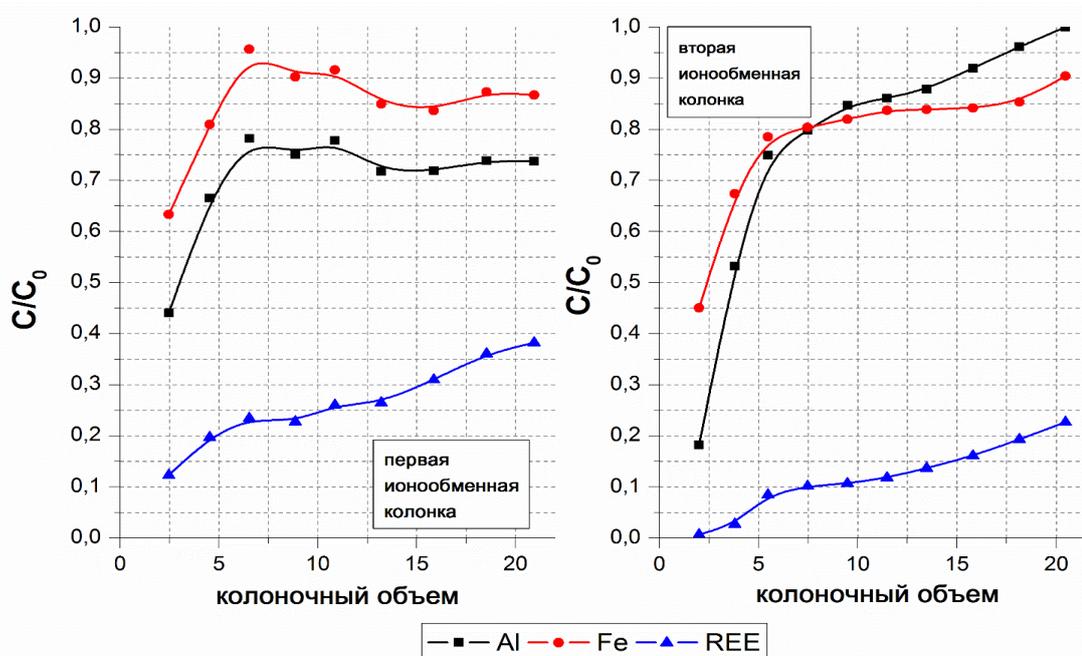


Рис. 3.21. Выходные кривые сорбции РЗМ, Al, Fe на сульфокатионитах КУ-2 при пропускании раствора фосфорной кислоты через две последовательно установленные ионообменные колонки.

Анализ, полученных данных, представленных в Табл. 3.10 показал, что последовательное пропускание раствора через две колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2 позволяет извлечь РЗМ на 89,3 %, при этом их суммарное содержание в смоле двух колонок составило 0,043 мг-экв/см³. Также применение второй ионообменной колонки несущественно увеличивает степень извлечения РЗМ.

Полученные данные (рис.3.20 – 3.21) логичны и согласуются между собой. Чем меньше объем пропущенного модельного раствора фосфорной кислоты сложного состава, тем выше степень извлечения РЗМ. Также степень извлечения РЗМ на второй колонке значительно ниже, чем на первой. Следовательно, степени извлечения РЗМ на последующих колонках будут уменьшаться относительно друг друга.

Табл. 3.10. Данные по извлечению РЗМ, алюминия и железа из раствора фосфорной кислоты при сорбции их на последовательно расположенных двух ионообменных колонках, заполненных катионитом КУ-2.

параметр	На выходе из первой ионообменной колонки			На выходе из второй ионообменной колонки (суммарное содержание в первой и второй колонках)		
	РЗМ	Al	Fe	РЗМ	Al	Fe
Конечный р-р, мг/л	228	1187	553	93,1	977	502
РДОЕ, мг-экв/см ³	0,035	0,135	0,009	0,043	0,191	0,015
Степень извлечения, %	73,8	29,7	11,2	89,3	42,1	19,4
Степень заполнения КУ-2, %	2,17	8,26	0,54	2,62	11,71	0,92

Так количество сорбированных РЗМ из модельного раствора фосфорной кислоты объемом 1,8 дм³ составило: 0,795 мг-экв, из 3 дм³ – 1,08 мг-экв; а количество сорбированных РЗМ при использовании двух колонок из 0,3 дм³ раствора на первой составило 0,525 мг-экв, а на второй – 0,12 мг-экв, суммарно на двух колонках сорбировалось 0,645 мг-экв.

3.6. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ

Весьма важным и спорным вопросом на сегодняшний день остается десорбция лантаноидов из смолы КУ-2. Всесторонне изучить процесс десорбции необходимо, так как это один из главных процессов в извлечении и непосредственном получении смеси концентрата редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты.

Десорбцию проводили с использованием образцов сульфокатионитов КУ-2 предварительно насыщенных РЗМ, алюминием и железом. В Табл. 3.11 приведен состав растворов для предварительного насыщения образцов сульфокатионитов КУ-2.

Табл. 3.11. Состав растворов для предварительного насыщения

	La, мг/л	Yb, мг/л	Y, мг/л	Fe, мг/л	Al, мг/л	матрица
Раствор №1	1000	-	-	-	-	Раствор подкисленный азотной кислотой
Раствор №2	-	1000	-	-	-	
Раствор №3	-	-	1000	-	-	
Раствор №4	681	54	136	-	-	32 мас.% P ₂ O ₅
Раствор №5	681	54	136	-	-	300 г/л NH ₄ NO ₃
Раствор №6	681	54	136	623	1689	32 мас.% P ₂ O ₅

3.6.1. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ РАСТВОРОМ ЭДТА

Катионит, насыщенный La из раствора №1 (Табл.3.11), промывали дистиллированной водой с целью удаления остатков фосфорной кислоты.

Во всех экспериментах после добавления раствора ЭДТА к катиониту наблюдалось резкое помутнение раствора и выпадение осадка, представляющего собой свободную ЭДТА и ее средние соли с лантаном. При добавлении буферных растворов (формиатный, аммиачный), происходило растворение лишь

незначительного количество осадка, уменьшение концентрации ЭДТА и увеличение температуры так же не привело к положительным результатам.

Данное явление можно объяснить тем, что при высокой кислотности избыток протонов приводит к образованию несвязанной ЭТДА, которая выпадает в виде осадка. Щелочная среда способствует образованию малорастворимых солей лантаноидов с ЭДТА. Образующиеся осадки не только забивают поры катионита, что существенно ухудшает его качество и делает невозможность его дальнейшего использования, но и приводят к потере целевых компонентов – редкоземельных металлов.

Из этого можно сделать вывод, что элюирование при помощи ЭДТА требует серьезной подготовки, узких пределов pH, создания необходимой среды и температуры, что существенно усложняет метод, особенно для производственных процессов и заставляет искать более приемлемые методы десорбции.

3.6.2. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ РАСТВОРАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

При определении необходимой концентрации минеральных кислот для эффективной десорбции РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2, предварительно проводились эксперименты по сорбции РЗМ из растворов кислот определенной концентрации. Эффективность десорбции оценивалась по коэффициенту распределения соответствующего элемента. Чем ниже коэффициент распределения при сорбции, тем эффективней и полнее будет проходить процесс десорбции. Эксперименты проводились в статическом режиме, при соотношении Ж:Т = 50:1, комнатной температуре и времени контакта 120 минут. Концентрация РЗМ в их растворах составляла $\leq 0,01$ моль/л, с тем чтобы емкость смолы была заполнена не более, чем на 1 % от ее максимально возможной.

В Табл. 3.12 представлены данные по сорбции лантана, иттрия, иттербия из их растворов азотной кислоты различной концентрации сульфокатионитом КУ-2.

Табл. 3.12. Данные по сорбции РЗМ (лантана, иттрия, иттербия) сульфокатионитом КУ-2 из их растворов азотной кислоты различной концентрации.

C(HNO ₃), моль/л	D(La)	D(Yb)	D(Y)
0,001	< 770	-	-
0,01	< 771	-	-
0,1	< 772	-	-
0,5	581,5	< 880	<900
1	216,4	<1592	<1610
2	55,2	15,0	15,7
5	24,0	6,6	7,1

Извлечение иттербия и иттрия при их сорбции из растворов азотной кислоты концентрацией 0,001 – 0,1 моль/л осуществлялось полностью уже на первых минутах контакта раствора с сульфокатионитом КУ-2, что затруднило определение коэффициентов распределения данных металлов.

На Рис. 3.22 приведена зависимость коэффициентов распределения лантана при сорбции катионитом КУ-2 в водородной форме от концентрации минеральной кислоты в равновесной водной фазе – для фосфорной, азотной и соляной кислот, растворы готовились с использованием данных кислот реактивной квалификации.

Как видно из Рис. 3.22, лантан эффективно сорбируется всеми тремя кислотами практически во всем возможном концентрационном диапазоне кислот. А при относительно малых кислотностях (≤ 1 моль/л) коэффициенты распределения превышают 10^3 , что согласуется с данными работы [121], полученных для индикаторных количеств лантана радиоизотопным методом.

На графике видно, что при извлечении редкоземельных элементов из растворов минеральных кислот, просматривается общая закономерность: при увеличении концентрации кислоты, степень извлечения (значение которого коррелируется со значением коэффициента распределения) падает.

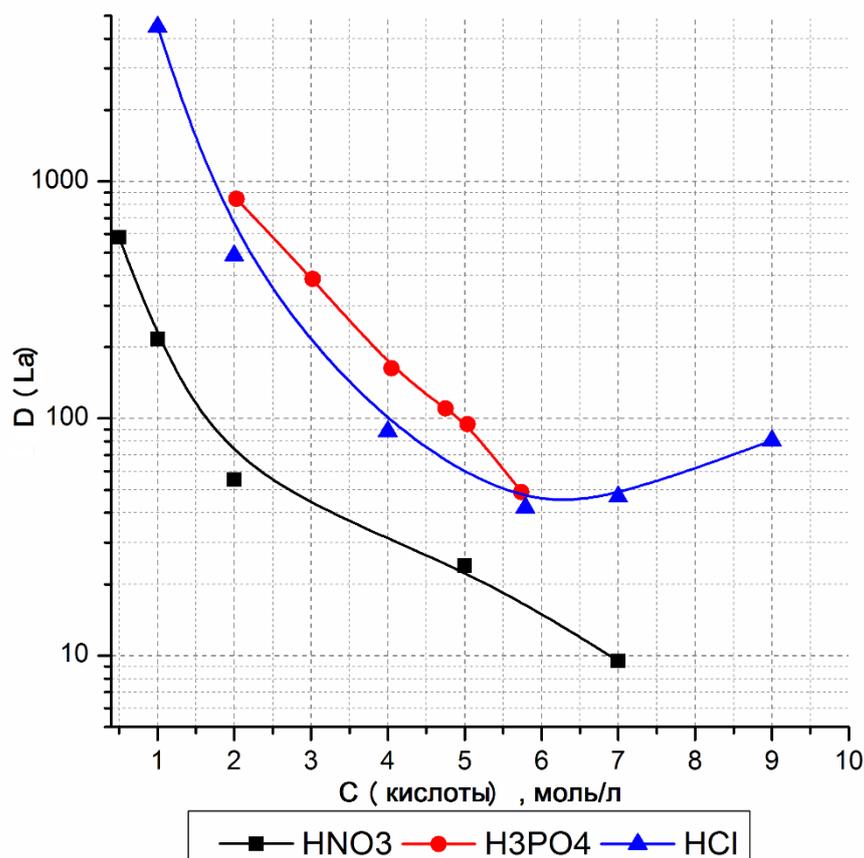


Рис. 3.22. Коэффициенты распределения лантана при сорбции сульфокатионитом КУ-2 из водных растворов минеральных кислот.

Азотная кислота при увеличении концентрации проявляет активный анионный эффект, что выражается в образовании анионных комплексов состава $Ln(NO_3)_n^{3-n}$, где n может принимать значения от 1 до 6. По работам, проделанным ранее [115], видно, что комплексы образуются преимущественно при концентрации кислоты более 6 М.

Схожая картина наблюдается и с соляной кислотой, степень извлечения из ее растворов выше, нежели из азотной, однако, когда концентрация кислоты достигает 6М, наблюдается некоторое увеличение сорбции редкоземельных элементов, относительно более низких концентраций. Это связано с тем, что анионный эффект соляной кислоты ослабевает с ростом концентрации, повышая сорбцию редкоземельных элементов.

С фосфорной кислотой наблюдается иная картина. Степень извлечения монотонно падает с увеличением концентрации. Это еще раз подтверждает, что наиболее устойчивые комплексы образуются лантаноидами непосредственно в фосфорной кислоте с увеличением ее концентрации и средние соли недиссоциирующие в растворе фосфорной кислоты высокой концентрации.

Основываясь на данных представленных в Табл. 3.12 и на Рис. 3.22, можно сделать вывод, что столь значительные коэффициенты распределения при невысоких концентрациях минеральных кислот, вызовут трудности регенерации сорбента КУ-2 в процессе десорбции РЗМ с помощью азотной и соляной кислот. А использование в качестве десорбирующего раствора азотную и соляную кислоты высоких концентраций осложнено тем, что они вызывают коррозию конструкционных материалов аппаратов и трубопроводов, применение специальных устойчивых материалов относительно дорого, следовательно, невыгодно с экономической точки зрения. Так же при использовании минеральных кислот высокой концентрации будет происходить десорбция примесных компонентов, таких как алюминий, железо и др., поскольку константы их устойчивости с азотной и соляной кислотами выше, чем для РЗМ.

3.6.3. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Ранее проводились работы по исследованию возможности применения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для десорбции лантаноидов [106]. Было установлено, что извлечение РЗМ из катионита КУ-2 раствором, содержащим 30 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в динамических условиях проходит весьма эффективно. Степень десорбции суммы РЗМ в описанных экспериментах достигает 87,1%. Из полученных элюатов удалось осадить элементы с высокой степенью избирательности. Но все же получение РЗМ при десорбции $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ затруднительно. Сложности обусловлены характерной способностью сульфатов РЗМ образовывать метастабильные пересыщенные растворы. Равновесие в таких системах может наступать в течение длительного времени и описывается следующим уравнением:



На смещение равновесия, безусловно, оказывает влияние концентрация других ионов, находящихся в растворе. Известно, что присутствие ионов NH_4^+ понижает растворимость образующихся сульфатов РЗМ [22]. Локшин Э. П. в своей работе [106] отмечал, что в полученных элюатах наблюдалось образование осадков состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Нами был проведен ряд экспериментов по десорбции РЗМ растворами сульфата аммония различной концентрации (100 г/л, 200 г/л, 250 г/л, 300 г/л, 400 г/л). Полученные растворы после десорбции (десорбаты) оказались весьма неустойчивыми. Наблюдалось образование мелкокристаллических осадков нерастворимых двойных сульфатов РЗМ, переработка которых с целью получения оксидов как смеси, так и индивидуальных РЗМ затруднительна. При укрупнении масштаба процесса и проведении эксперимента в динамическом режиме кристаллизация начиналась уже в слое катионита, что приводило смолу в нерабочее состояние.

3.6.4. ДЕСОРБЦИЯ РЗМ РАСТВОРАМИ НИТРАТА АММОНИЯ

При определении необходимой концентрации раствора нитрата аммония для эффективной десорбции РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2, предварительно проводились эксперименты по сорбции РЗМ из растворов нитрата аммония определенной концентрации. Эффективность десорбции оценивалась по коэффициенту распределения соответствующего элемента. Чем ниже коэффициент распределения при сорбции, тем эффективней и полнее будет проходить процесс десорбции. Эксперименты проводились в статическом режиме, при соотношении Ж:Т = 50:1, комнатной температуре и времени контакта 120 минут. Концентрация нитрата аммония в растворах составляла 100 г/л, 200 г/л, 250 г/л, 300 г/л и 400 г/л. В качестве растворов для насыщения использовались растворы №1, №2, №3 (Табл.3.11)

На Рис. 3.23 представлена зависимость коэффициентов распределения лантана, иттрия, иттербия от концентрации нитрата аммония при сорбции их сульфокатионитом КУ-2 из растворов нитрата аммония различной концентрации в логарифмической шкале, а на Рис. 3.24 в линейной.

Как видно из Рис.3.23, коэффициенты распределения уменьшаются линейно при увеличении концентрации NH_4NO_3 . Тангенсы углов наклона прямых для лантана, иттербия и иттрия, соответственно равны 0,08, 0,06 и 0,07. Мы предполагаем, что такие малые значения тангенсов углов наклона связаны с тем, что сорбция лантаноидов сульфокатионитом затруднена ввиду образования нитратных комплексов редкоземельных элементов. Также коэффициенты распределения снижаются за счет конкурентной сорбции NH_4^+ . Значения коэффициентов распределения уменьшаются в порядке $\text{La} > \text{Y} > \text{Yb}$, что, как мы полагаем, связано с уменьшением ионного радиуса РЗМ в том же порядке.

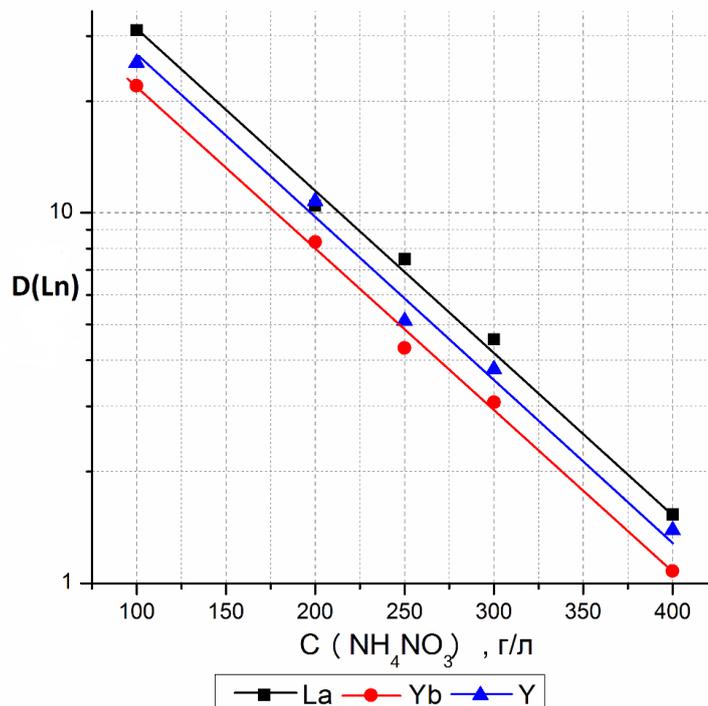


Рис. 3.23. Зависимость коэффициентов распределения лантана, иттрия, иттербия от концентрации нитрата аммония при сорбции РЗМ сульфокатионитом КУ-2 в логарифмической шкале.

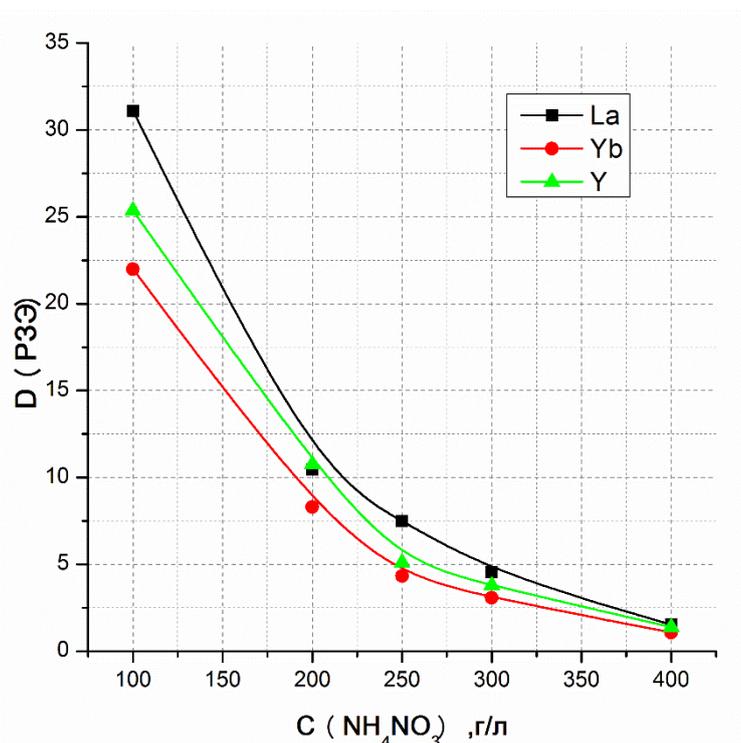


Рис. 3.24. Зависимость коэффициентов распределения лантана, иттрия, иттербия от концентрации нитрата аммония при сорбции РЗМ сульфокатионитом КУ-2.

Для дальнейших экспериментов, основываясь на Рис. 3.24 был выбран раствор, содержащий 300 г/л NH₄NO₃, так как изменение коэффициентов распределения (степени извлечения) лантана, иттербия и иттрия при больших концентрациях нитрата аммония несущественно.

3.6.4.1. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ КОНТАКТА ФАЗ НА ДЕСОРБЦИЮ РЗМ ИЗ ФАЗЫ СУЛЬФОКАТИОНИТА ПРИ РАЗЛИЧНОМ СПОСОБЕ НАСЫЩЕНИЯ ИОНИТА

Был проведен ряд экспериментов, в которых предварительно насыщенные с помощью растворов 1 – 5 образцы сульфокатионита КУ-2 контактировали с раствором 300 г/л NH₄NO₃ в течение 120 – 140 минут, при комнатной температуре и соотношении Ж:Т=50:1. Содержание РЗМ в образцах сульфокатионита КУ-2 приведено в Табл. 3.13. Где № образца соответствует раствору (состав приведен в Табл. 3.11), использованного для предварительного насыщения ионита РЗМ:

Табл. 3.13. Содержание РЗМ в фазах сульфокатионитов КУ-2 (ммоль/г).

№ образца	Лантан	Иттербий	Иттрий
1	2,278	-	-
2	-	1,736	-
3	-	-	2,035
4	0,164	0,005	0,086
5	0,210	0,003	0,025

Как видно из таблицы степень насыщения катионитов при сорбции РЗМ из разных сред отличается. Насыщение трех образцов катионитов индивидуальными РЗМ выше, чем из раствора их смеси, что согласуется с данными, полученными в п.3.2.4.

На Рис. 3.25 представлена зависимость степени извлечения РЗМ из фаз трех сульфокатионитов КУ-2 (образцы №1, №2, №3), предварительно насыщенных индивидуальными РЗМ (лантаном, иттрием и иттербием соответственно), от времени контакта катионита с раствором нитрата аммония концентрацией 300 г/л.

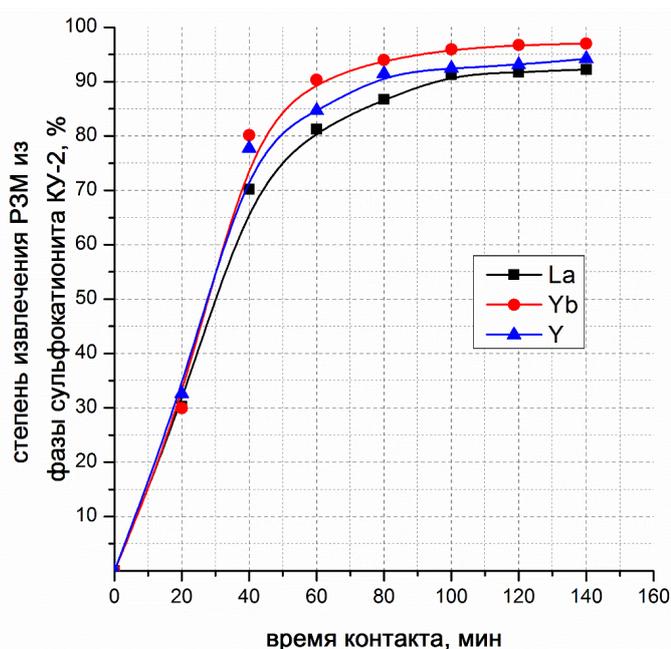


Рис. 3.25. Зависимость степени извлечения РЗМ из фаз сульфокатионитов КУ-2 (образцы №1, №2, №3) от времени контакта фаз.

Как видно из данных, представленных на Рис. 3.25, равновесие достигается за 100 мин контакта фаз. При этом степени извлечения лантана, иттрия и иттербия из фазы сульфокатионитов КУ-2 с помощью раствора, содержащего 300 г/л нитрата аммония составили 92,3 %, 97,0 %, 94,2 % соответственно.

На Рис. 3.26 представлена зависимость степени извлечения РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2 (образец №4), предварительно насыщенного РЗМ из фосфорнокислого раствора их смеси, от времени контакта катионита с раствором нитрата аммония концентрацией 300 г/л.

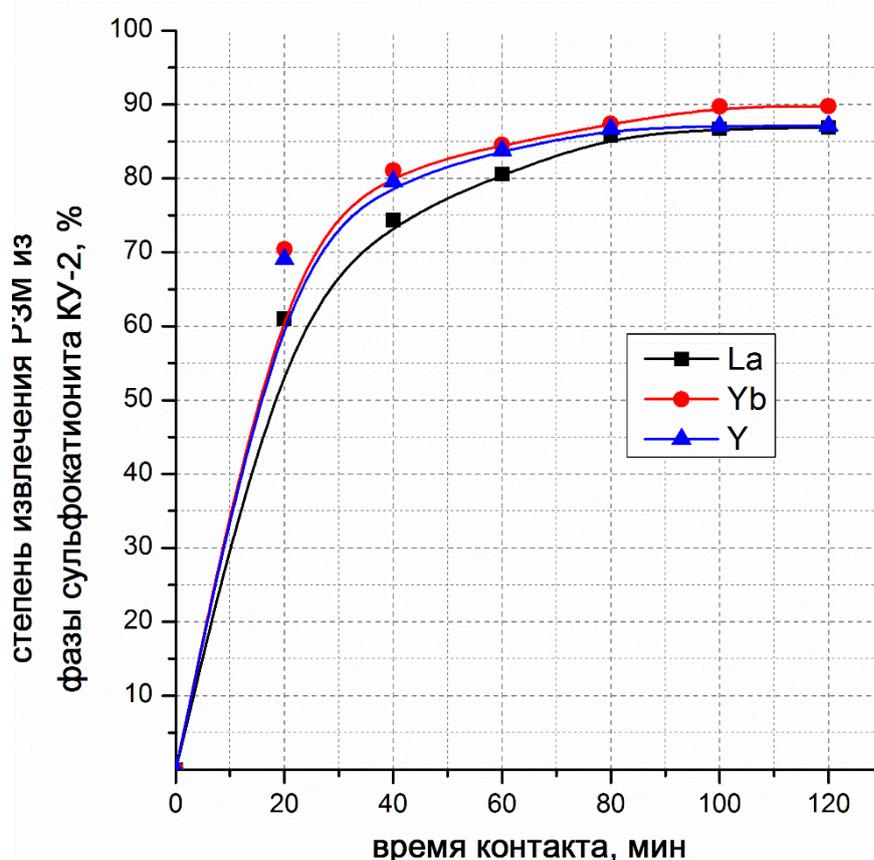


Рис. 3.26. Зависимость степени извлечения РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2 (образец №2) от времени контакта

Как видно из данных, представленных на Рис. 3.26, равновесие достигается за 100 мин контакта фаз. При этом степени извлечения лантана, иттрия и иттербия

из фазы сульфокатионитов КУ-2 с помощью раствора, содержащего 300 г/л нитрата аммония составили 86,9 %, 87,1 %, 89,8 % соответственно.

На Рис. 3.27 представлена зависимость степени извлечения РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2 (образец №5), предварительно насыщенного РЗМ из их смеси в растворе нитрата аммония, от времени контакта катионита с раствором нитрата аммония концентрацией 300 г/л.

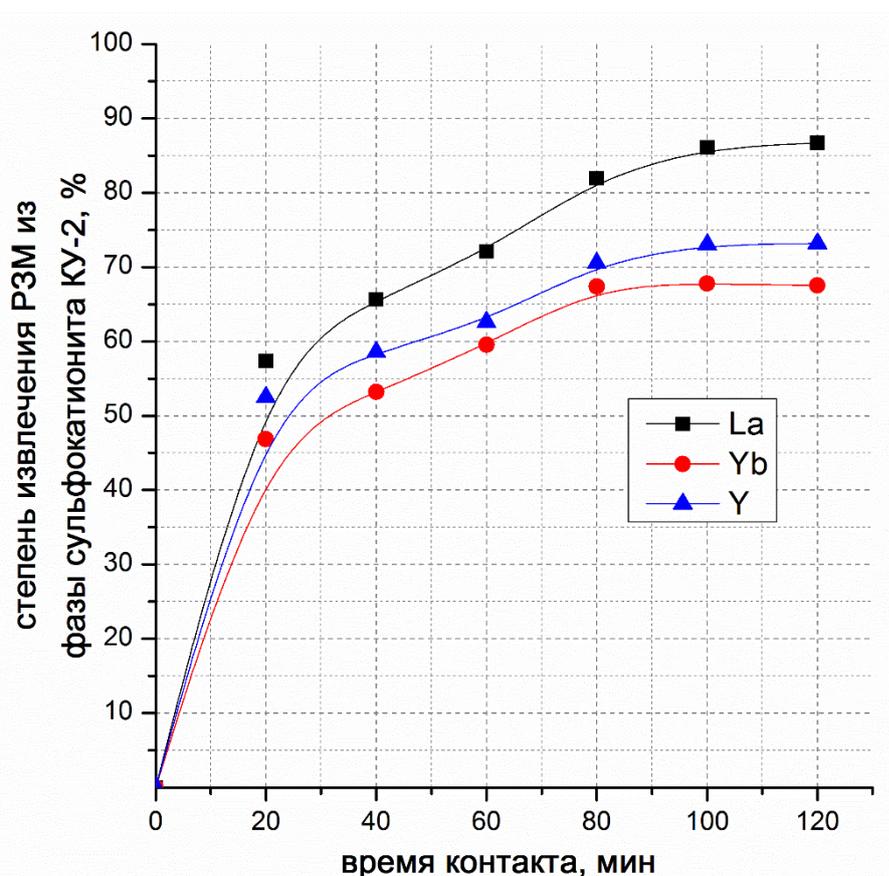


Рис. 3.27. Зависимость степени извлечения РЗМ из фазы сульфокатионита КУ-2 (образец №3) от времени контакта

Как видно из данных, представленных на Рис. 3.27, равновесие достигается за 100 мин контакта фаз. При этом степени извлечения лантана, иттрия и иттербия из фазы сульфокатионитов КУ-2 с помощью раствора, содержащего 300 г/л нитрата аммония составили 86,7 %, 73,2 %, 67,5 % соответственно.

При сравнении полученных данных, можно сделать вывод, что степень извлечения РЗМ из фазы сульфокатионита с помощью раствора, содержащего 300 г/л нитрата аммония, достаточно высока. Прослеживается закономерность в уменьшении степени десорбции РЗМ из катионитов КУ-2, предварительно насыщенных по способу №1 и №2, в ряду $Yb > Y > La$, что согласуется с увеличением ионного радиуса в той же последовательности. В случае извлечения РЗМ из фазы катионита, предварительно насыщенного лантаном, иттрием, иттербием из их смеси в растворе 300 г/л нитрата аммония, степень десорбции уменьшается в обратной последовательности: $La > Y > Yb$, что коррелируется с уменьшением ионного радиуса в той же последовательности.

3.6.4.2. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ФАЗ НА ДЕСОРБЦИЮ РЗМ, Al, Fe ИЗ ФАЗЫ СУЛЬФОКАТИОНИТА

Были проведены эксперименты, в которых предварительно насыщенные редкоземельными металлами из фосфорнокислого раствора №6 (состав раствора приведен в Табл. 3.11) сульфокатиониты КУ-2 контактировали с раствором 300 г/л NH_4NO_3 в течение 120 минут, при комнатной температуре и различном соотношении Ж:Т. Содержание РЗМ и некоторых других металлов в образцах сульфокатионита КУ-2 приведено в Табл. 3.14.

Табл. 3.14. Содержание РЗМ и некоторых других металлов в образце сульфокатионита КУ-2

Элемент	La	Yb	Y	Fe	Al	РЗМ
Содержание, ммоль/г	0,072	0,002	0,012	0,028	0,178	0,086

На Рис. 3.28 представлена зависимость степени извлечения РЗМ, Al и Fe от соотношения фаз (Ж:Т). Очевидна возрастающая зависимость степени извлечения элементов при увеличении соотношения Ж:Т. Использование большого объема раствора для десорбции обуславливает большую разность концентраций ионов

редкоземельных металлов в твердой и жидкой фазах, что положительно сказывается на процессах массопередачи. Так как в промышленных масштабах использование больших соотношений Ж:Т затруднительно, а при малых значениях Ж:Т требуется осуществление многократного контактирования для достижения приемлемых степеней извлечения, мы приняли решение, что для дальнейших экспериментальных исследований оптимально использовать соотношение Ж:Т равное 50:1.

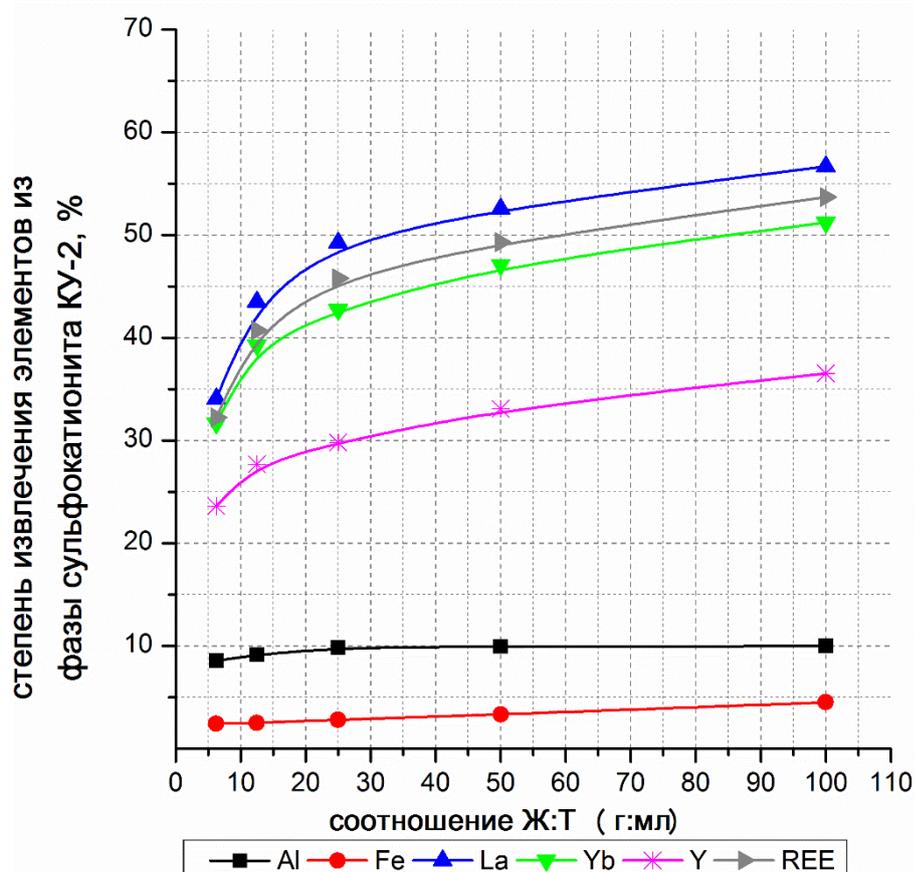


Рис. 3.28. Зависимость степени извлечения РЗМ, Al и Fe от соотношения фаз

При соотношении Ж:Т = 50:1 степени извлечения алюминия, железа, лантана, иттербия, иттрия и суммы РЗМ равны 9,9 %, 3,3 %, 52,6 %, 50,1 %, 33,1 % и 49,3 % соответственно.

3.6.5. СРАВНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРОВ

Был проведен сравнительный анализ полученных коэффициентов распределения лантана при его сорбции сульфокатионитом КУ-2 из растворов минеральных кислот и растворов нитрата аммония различной концентрации (рис.3.29). Эксперименты проводились при одинаковых условиях в статическом режиме.

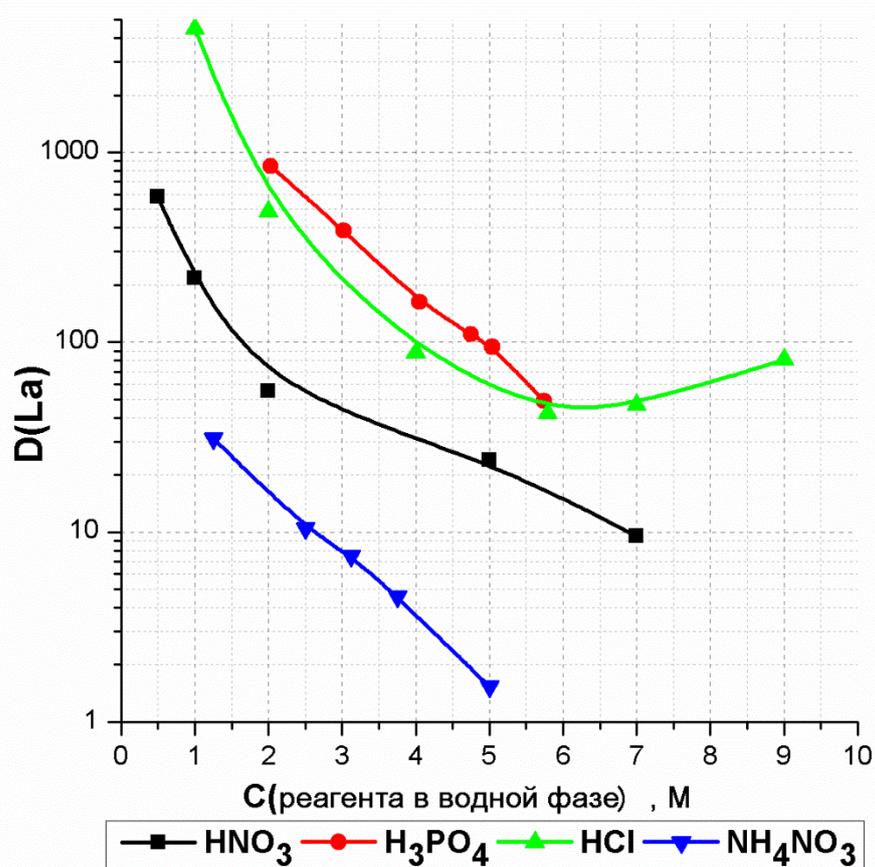


Рис. 3.29. Коэффициенты распределения лантана при сорбции сульфокатионитом КУ-2 при сорбции из водных растворов минеральных кислот и нитрата аммония.

Рассмотрение всей совокупности данных позволяет сделать вывод, что для десорбции действительно рационально использовать раствор нитрата аммония концентрацией 300 г/л (3,75 М).

3.6.6. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

После сорбции РЗМ, алюминия и железа из модельного раствора фосфорной кислоты (раздел 3.3), катионит, находящейся в колонке, промыли дистиллированной водой и со скоростью $0,70 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ пропустили раствор нитрата аммония концентрацией 300 г/л объемом 375 мл (25 колоночных объемов). Выходные кривые десорбции представлены на Рис. 3.30.

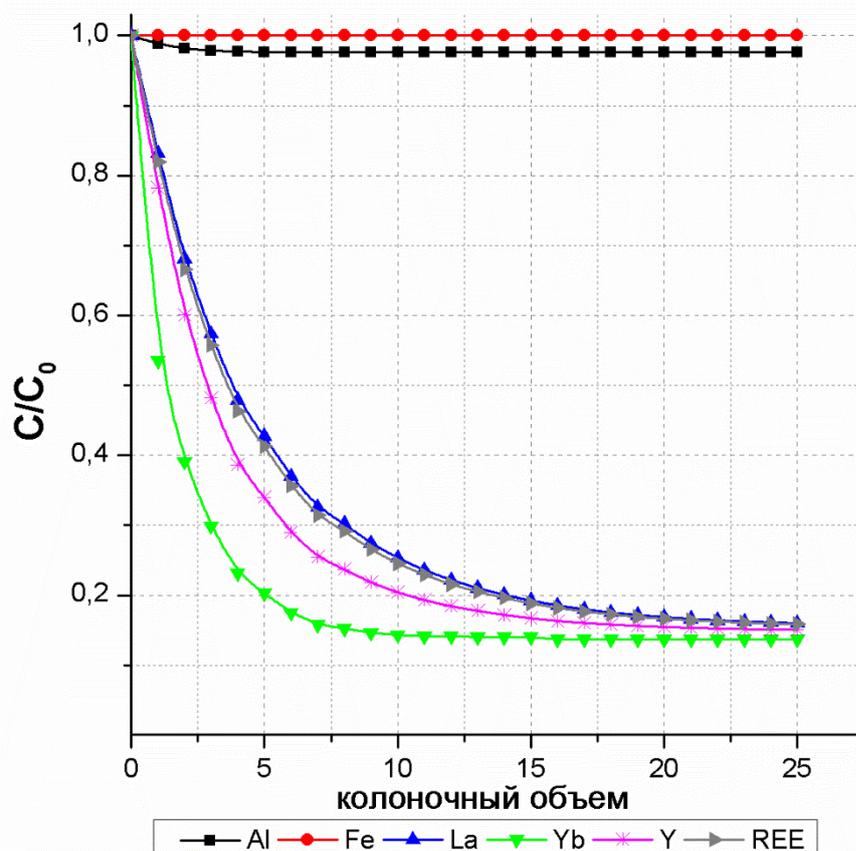


Рис. 3.30. Выходные кривые десорбции РЗМ, алюминия и железа (десорбент: раствора нитрата аммония концентрацией 300 г/л).

Из выходных кривых десорбции можно сделать вывод, что алюминий и железо почти не десорбируются из фазы катионита, что подтверждается низкими степенями извлечения данных элементов в статических условиях (Рис. 3.28). Десорбция тяжелых РЗМ проходит лучше, чем легких. Следовательно, потери при

десорбции наиболее ценных компонентов – группы тяжелых РЗМ будут относительно минимальны.

В Табл. 3.15 представлены основные данные по десорбции РЗМ и других металлов их фазы сульфокатионита КУ-2.

Табл. 3.15. 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	Φ десорбции, %	Содержание к-тов в растворе после десорбции, мг/л
Al	0,465	36,3	0,444	34,6	4,7	67,7
Fe	0,035	5,84	0,038	6,32	0	0
Y	0,060	2,93	0,001	0,391	86,7	101,9
La	0,001	25,2	0,008	3,37	86,6	873,5
Yb	0,011	0,530	0,0002	0,079	85,2	18,1
РЗМ	0,072	28,6	0,010	3,84	86,6	993,4

По данным представленным в таблице видно, что 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. Также десорбция компонентов из фазы катионита проходит не полностью, поэтому необходимо вводить дополнительную стадию его регенерации.

3.7. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ФОРМЫ КАТИОНИТА НА СОРБЦИЮ РЗМ

Как было показано в предыдущей главе процесс десорбции успешно осуществляется с помощью раствора нитрата аммония. Однако если использовать

в качестве элюента раствор нитрата аммония концентрацией 300 г/л, то катионит будет находиться в аммонийной форме. Поэтому важно выяснить влияние ионной формы катионита на сорбцию РЗМ и примесных компонентов.

Эксперименты проводили в статическом режиме при соотношении Ж:Т=50:1 при комнатной температуре, состав исходного раствора представлен Табл. 3.6. Образцы катионита предварительно переводились в необходимую ионную форму с помощью контакта с соответствующим раствором. Результаты представлены в Табл. 3.16.

Табл. 3.16. Влияние ионной формы катионита на сорбцию РЗМ, алюминия и железа.

	Натриевая форма		Водородная форма		Аммонийная форма	
	Степень извлечения, %	D	Степень извлечения, %	D	Степень извлечения, %	D
Al	13,9	8,0	15,7	9,3	16,1	9,6
Fe	6,4	3,4	6,1	3,3	7,5	4,1
La	17,0	10,2	21,5	13,7	23,7	15,5
Yb	4,4	2,3	14,6	8,6	7,6	4,1
Y	13,5	7,8	17,1	10,3	18,5	11,4
РЗМ	15,5	9,2	20,1	12,6	21,7	13,9

Основываясь на данных представленных в таблице можно сделать вывод, что после стадии десорбции нет необходимости вводить дополнительную стадию отмывки катионита и перевода его из аммонийной формы в другую.

3.8. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИЯ – ДЕСОРБЦИЯ В ЦИКЛЕ

В процессе исследования важно было установить какое количество циклов сорбция – десорбция катионит КУ-2 сохраняет свои сорбционные свойства без его полной регенерации. Полученные данные представлены в табл. 3.17. Сорбция осуществлялась пропусканием модельного раствора фосфорной кислоты сложного состава объемом 3 л через ионообменную колонку, заполненную

сульфокатионитом КУ-2 объемом 15 см³. Затем ионит промывали дистиллированной водой.

Табл. 3.17. Материальный баланс процесса сорбции – десорбции в цикле.

Сорбция						Десорбция		
	Исходный р-р, мг/л	Конечный р-р, мг/л	Степень заполнения КУ- 2, %	Степень извлечения, %	РДОЕ, мг- экв/см ³	Содержание компонентов после десорбции в т.ф., мг-экв/см ³	Степень десорбции, %	Содержание компонентов в растворе после десорбции, мг/л
Цикл №1								
Al	1688	1506	28,6	10,8	0,465	0,444	4,7	67,7
Fe	622	593	2,1	4,7	0,035	0,038	0	0
La	675	549	3,7	18,7	0,06	0,0008	86,6	873
Yb	55,9	53,3	0,1	4,7	0,001	0,0002	85,2	18,1
Y	138	123	0,7	10,6	0,011	0,001	86,7	102
РЗМ	869	728	4,4	16,2	0,072	0,01	86,6	993
Цикл №2								
Al	1688	1524	53,0	9,7	0,864	0,820	5,1	128
Fe	622	613	3,0	1,4	0,048	0,048	0	0
La	675	557	3,5	17,5	0,057	0,007	87,4	785
Yb	55,9	53,6	0,1	4,2	0,001	0,000	87	18,7
Y	138	124	0,7	9,8	0,011	0,002	86,3	96,5
РЗМ	869	735	4,3	15,4	0,070	0,009	87,2	901
Цикл №3								
Al	1688	1529	75,3	9,4	1,227	1,157	5,7	204
Fe	622	615	3,5	1,2	0,057	0,057	0	0
La	675	558	3,9	17,3	0,063	0,007	89,2	882
Yb	55,9	53,9	0,1	3,6	0,001	0,000	88,1	15,8
Y	138	125	0,7	9,1	0,011	0,001	88,6	97,3
РЗМ	869	738	4,6	15,1	0,075	0,008	89,1	995
Цикл №4								
Al	1688	1572	89,3	6,9	1,456	1,357	6,8	289
Fe	622	618	3,8	0,7	0,062	0,062	0	0
La	675	568	3,6	15,8	0,058	0,006	89,5	812
Yb	55,9	54,2	0,0	3,1	0,001	0,000	89	13,5
Y	138	127	0,6	8,1	0,010	0,001	89,2	86,2
РЗМ	869	750	4,2	13,8	0,068	0,007	89,5	911

Десорбцию проводили раствором нитрата аммония концентрацией 300 г/л объемом 375 мл. После стадии десорбции через катионит без промывки дистиллированной водой пропускали свежий раствор фосфорной кислоты сложного состава.

Основываясь на полученных результатах, представленных в Табл. 3.17, после 4 цикла сорбции – десорбции 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 емкость 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) [110]. 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.

3.9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что сильнокислотный сульфокатионит марки КУ-2, является перспективным сорбентом для извлечения РЗМ из ЭФК.

Определено, что повышение температуры не существенно влияет на сорбционное извлечение РЗМ из растворов фосфорной кислоты.

Получены коэффициенты распределения РЗМ при их сорбции сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты и промышленных образцов ЭФК. Показано, что тетрадный эффект в системах КУ-2 – Н₃РО₄ – LnРО₄ и КУ-2 – ЭФК – LnРО₄ выражен незначительно. Коэффициенты разделения тяжёлых и легких лантаноидов не достаточны, чтобы рассматривать данную систему с точки зрения разделения природной смеси РЗМ на индивидуальные элементы, при этом основываясь на полученных значениях β , можно сделать

вывод, что потери наиболее ценных тяжелых РЗМ будут минимальны при извлечении концентрата РЗМ.

Показано, что повышение концентрации фосфорной кислоты приводит к уменьшению коэффициентов распределения редкоземельных металлов при сорбции на сульфокатионите КУ-2. В связи с этим более перспективным источником получения редкоземельных металлов признана экстракционная фосфорная кислота дигидратного режима, концентрация фосфорной кислоты в которой ниже по сравнению полугидратной экстракционной фосфорной кислотой.

При использовании иминодиуксусной смолы марки ZG D850 удается очищать раствор фосфорной кислоты от примеси кальция. Что при последующей десорбции позволит получить РЗМ-концентрат без примеси кальция, а также избежать трудностей, связанных с взаимодействием сульфата кальция, присутствующего в растворе ЭФК с сульфокатионитом КУ-2, приводящим к образованию нерастворимого осадка сульфата кальция на внешней поверхности зерна ионита, что вызывает потерю его сорбционных свойств.

При извлечении РЗМ в динамических условиях необходимо учитывать, что при насыщении сульфокатионита марки КУ-2 РЗМ, происходит также сорбирование примесных макрокомпонентов Fe и Al.

Исследована сорбция РЗМ, алюминия и железа в динамическом режиме. Определены полные динамические емкости данных металлов. РДОЕ суммы РЗМ при пропускании 200 колоночных объемов модельного раствора фосфорной кислоты сложного состава составила 0,072 мг-экв/см³ (28,2 мг/см³), при степени извлечения РЗМ – 16,2 %. Показано, 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.

Предложено для десорбции РЗМ из катионита КУ-2 использовать раствор нитрата аммония концентрации 300 г/л.

Установлено, что полную регенерацию смолы необходимо вводить после 4 цикла сорбции – десорбции.

4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС И ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Полученные данные позволяют предложить технологическую схему процесса извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты.

4.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Обобщенные результаты исследования процесса извлечения РЗМ с помощью сульфокатионита КУ-2 из модельного раствора РЗМ в фосфорной кислоте, концентрацией 32 мас.% по P_2O_5 , представлены в табл.4.1.

4.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭФК

В табл.4.2 представлены результаты полученные при переработке 1,5 дм³ промышленной дигидратной не упаренной экстракционной фосфорной кислоты концентрацией 26 мас.% в пересчете на P_2O_5 производства ОАО «Аммофос». Для десорбции использовали 0,4 дм³ раствор нитрата аммония с концентрацией 300 г/л. Осаждение карбонатов РЗМ проводили с помощью гидрокарбоната аммония при мольном соотношении $(CO_3)^{2-} : Ln = 1,5 - 1,9$. Полученный осадок отделяли от маточного раствора электрофлотационным методом, затем прокачивали.

Предварительно ЭФК пропускали через ионит марки ZG D850 для очистки от примеси кальция.

В результате получен осадок массой 0,1928 г с содержанием оксидов РЗМ 0,1762 г (91,4 мас.%). В состав полученного осадка помимо компонентов, представленных в табл.4.2 входят другие примесные элементы, присутствующие в промышленной ЭФК.

Табл. 4.1. Материальный баланс извлечения РЗМ из модельного раствора фосфорной кислоты.

	Стадия	Наименование продукта	К-во, л (г)	Включая компоненты, мг			
				Ca	Al	Fe	РЗМ
Очистка раствора от кальция	Сорбция (исходные продукты) на ZG D850	Ионит ZG D850	0,015 г	0	0	0	0
		Фосфорная кислота	3 л	2956	5065	1867	2609
	Сорбция (продукты после сорбции) на ZG D850	Ионит ZG D850	0,015 г	2956	0	0	0
		Фосфорная кислота	3 л	0	5065	1867	2609
Сорбция компонентов раствора на катионите КУ-2	Сорбция (исходные продукты) на КУ-2	Ионит КУ-2	0,015 г	0	0	0	0
		Фосфорная кислота	3 л	0	5065	1867	2609
	Сорбция (продукты после сорбции) на КУ-2	Ионит КУ-2	0,015 г	0	545	87,6	423
		Фосфорная кислота	3 л	0	4520	1779	2185
Десорбция РЗМ из катионита КУ-2	Приготовление раствора NH ₄ NO ₃	Вода	0,375 л	0	0	0	0
		NH ₄ NO ₃	112,5 г	0	0	0	0
	Десорбция (продукты после десорбции)	Ионит КУ-2	0,015 г	0	519	87,6	175
		Р-р NH ₄ NO ₃	0,375 л	0	25,5	0	248
Получение оксидов РЗМ	Осаждение карбонатов РЗМ	NH ₄ HCO ₃	0,22 г	0	0	0	0
		Маточный раствор	0,375 л	0	20,5	0	12,9
		Осадок Me	-	0	5,4	0	235
	Получение оксидов РЗМ	Me ₂ O ₃	0,313 г	0	5,4	0	235

Табл. 4.2. Материальный баланс извлечения РЗМ из промышленного образца ЭФК.

К-т	C_0 в ФК, мг/л	$C_{в\ элюате},$ мг/л	Коэф.конц., $C(A)_{г.ф.}/C(A)_{исх.ж.ф},$ (мг/кг)/(мг/л)	Содержание в полученном оксиде РЗМ, мг	$\omega(Me_2O_3)$ в полученном оксиде, %
Fe	783	0	10,8	0	0
Al	1768	28,2	25,3	3,55	3,48
Ca	824	0	-	0	0
РЗМ	1099	395	34,3	150	91,41
Y	133	18,1	55,7	6,87	4,53
La	172	80,8	52,3	30,7	18,68
Ce	418	191	45,7	72,6	44,10
Pr	55,2	15,7	49,3	5,97	3,62
Nd	195	67,5	48,1	25,7	15,52
Sm	29,7	9,63	41,4	3,66	2,20
Eu	9,0	2,80	42,4	1,06	0,64
Gd	32,2	3,91	40,6	1,49	0,89
Tb	4,1	0,52	38,8	0,198	0,12
Dy	20,4	2,09	38,3	0,794	0,47
Ho	3,7	0,35	32,4	0,133	0,08
Er	12,5	1,09	33,4	0,414	0,25
Tm	1,1	0,08	31,6	0,032	0,02
Yb	11,7	1,27	29,8	0,483	0,29
Lu	0,7	0,06	48,5	0,023	0,01

Расход материалов (один цикл сорбция-десорбция) при переработке 1 т ЭФК концентрацией 26,1 мас.% в пересчете на P_2O_5 представлен в табл. 4.3.

Табл.4.3. Расход материалов при переработке 1 т ЭФК с ее предварительной очисткой от кальция.

№	Статья расходов	Цена, руб/кг	Количество, кг	Стоимость, руб
1	Ионит марки ZGD 850	300	2	600
2	Ионит КУ-2	125	2,5	305
3	NH_4NO_3	12	54,5	654
4	NH_4HCO_3	25	0,1	2,5
5	NaCl	2,25	1	2,25
Итого				1564

В год АО «ФосАгро Череповец» производится около 1100 тыс.т P_2O_5 , при переработки получаемой ЭФК по предложенной технологии возможно получить до 3280 т РЗМ в год. Годовые затраты составят: ~ 5375 млн. руб. С учетом представленных данных, капиталовложения на используемые реактивы при производстве 1 кг концентрата оксидом РЗМ составят ~ 1600 руб.

4.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭФК С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА РЗМ

Технологическая схема ионообменного извлечения РЗМ из ЭФК состоит из двух основных стадий: очистка ЭФК от кальция и извлечения РЗМ. На рисунке 4.1 представлена технологическая схема переработки экстракционной фосфорной кислоты с целью получения РЗМ.

Очистка производственной фосфорной кислоты 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, так как получаемые десорбаты являются относительно разбавленными растворами по РЗМ, в таком случае рекомендуется вводить дополнительную стадию концентрирования РЗМ экстракцией или с применением специальных мембран.

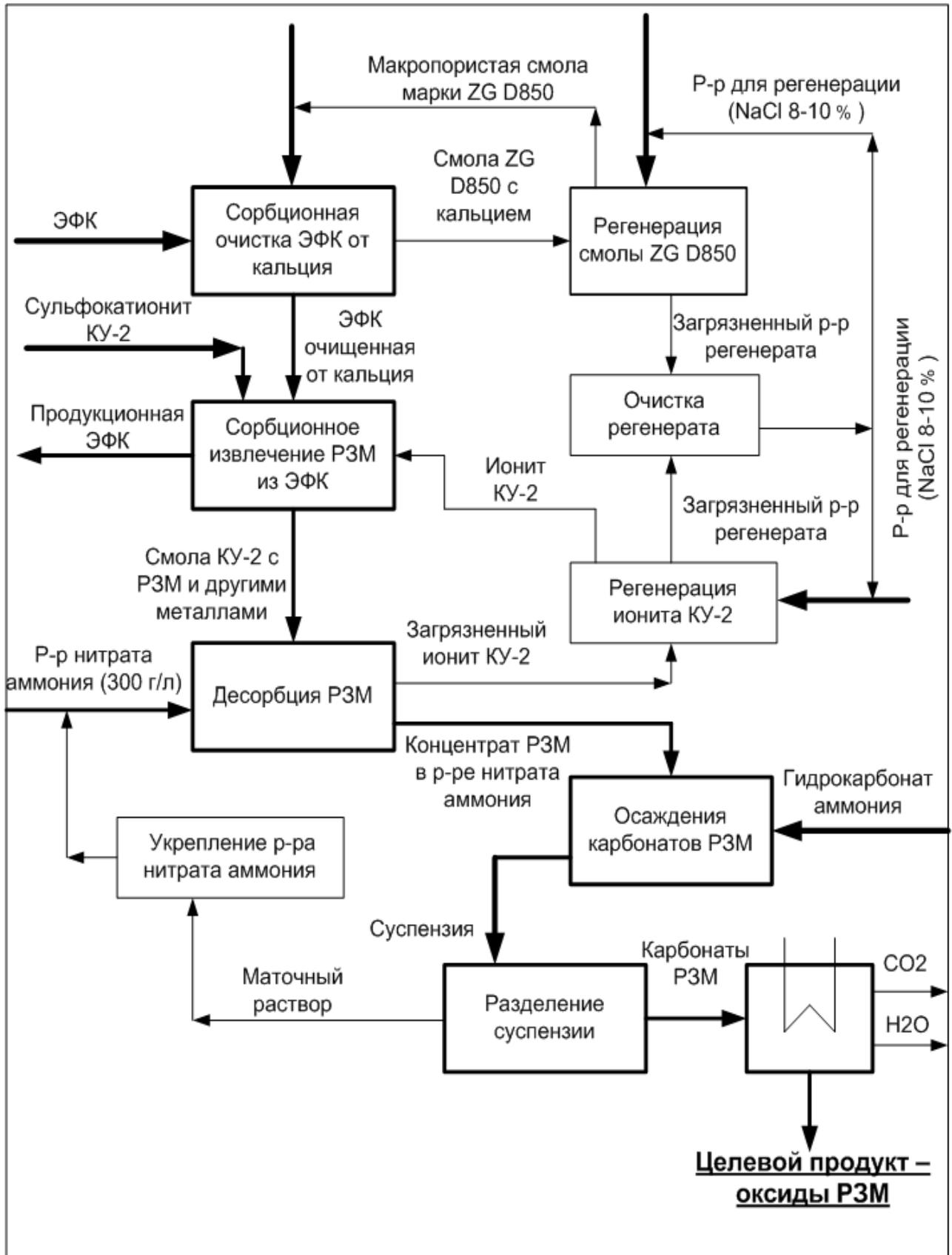


Рис. 4.1. Технологическая схема сорбционного извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты

Полная регенерация смол осуществляется 10% раствором хлорида натрия. При этом из фазы смолы КУ-2 удаляются только примесные компоненты, РЗМ остаются в фазе смолы. Согласно патенту [132] экологический ущерб от сброса регенерата ионообменных смол нейтрализуется его очисткой и последующим 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.

При реализации сорбционных процессов в промышленности для увеличения степени извлечения целевых компонентов (в данном случае концентрата РЗМ) раствор пропускают через каскад сорбционных колон, либо уменьшают объем раствора, из которого ведется извлечение.

На рисунке 4.2 представлена зависимость степени извлечения РЗМ из ЭФК при реализации процесса по предложенной схеме (рис.4.1) с пропусканием 200 колоночных объемов экстракционной фосфорной кислоты от количества ионообменных колон. В таблице 4.4 представлены расчетные данные по извлечению концентрата редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты объемом 1 м³ с содержанием РЗМ 1 г/л по предложенной схеме.

Из представленных данных видно, что увеличение числа колон с 13 до 25 приводит к возрастанию степени извлечения РЗМ с 80 до 88 %, при это также увеличивается и объем необходимого нитрата аммония для десорбции РЗМ, что приводит к разбавлению раствора в 1,75 раз и необходимости введения дополнительной стадии концентрирования РЗМ в получаемом элюте. Также при пропускании 1 колоночного объема ЭФК потребуется значительно большее количество ионита, что увеличит капиталовложения.

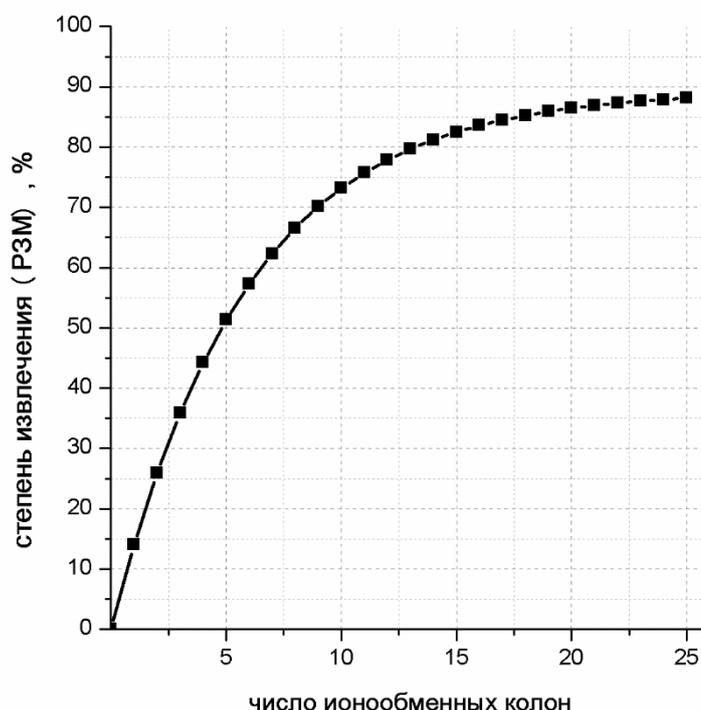


Рис. 4.2. Зависимость степени извлечения концентрата РЗМ из ЭФК от числа последовательно установленных сорбционных колон.

Табл.4.4. 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

Из таблицы 4.4 при увеличении числа сорбционных колон с 1 до 13 (при $V(\text{ЭФК}):V(\text{КУ-2}) = 200$) степень извлечения РЗМ возрастает в $\sim 5,7$ раз (с 14 до 80 %), дальнейшее увеличение числа колон до 25 приводит к увеличению $\varphi(\text{РЗМ})$ лишь в $\sim 1,1$ раза, при этом возрастает расход десорбента – раствора нитрата

аммония ~ 2 раза, что приводит к получению разбавленных растворов РЗМ и необходимости введения дополнительной стадии концентрирования РЗМ. Следовательно наиболее рациональным является осуществление процесса сорбционного извлечения РЗМ из ЭФК по варианту №3.

При уменьшении колоночного объема пропущенной ЭФК до 0,35 при Ж:Т = 1:1 (л/кг) (вариант №4) степень извлечения РЗМ составила 98 %, однако в данном случае происходит увеличение объема нитрата аммония, необходимого для десорбции РЗМ в $\sim 22,4$ раза и разбавление полученного элюата в ~ 49 раз (относительно варианта №3).

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, также необходимо учитывать, что увеличение числа колон приводит к разбавлению получаемого элюата по РЗМ.

5. 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 РЗМ – 91,4 %) из экстракционной фосфорной кислоты, приведены теоретические расчеты и сделаны основные рекомендации по реализации данной схемы в промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. М.: издательство академии наук СССР, 1962, 270 с.
2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987, 232 с.
3. Рябчиков И.Д., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966, 380 с.
4. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов (справочник). М.: Металлургия, 1964, 913 с.
5. Keith R.Long. The future of rare earth elements, 2011, Сайт: USGS, URL: <http://media.wr.usgs.gov/science/2011/may2011slides.pdf>
6. Meiyuan Wang, Xia Zhang, Zhendong Hao, Xinguang Ren, Yonguang Luo, Xiaojun Wang, Jiahua Zhang. Enhanced phosphorescence in N contained $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ for X-ray and cathode ray tubes // *Optical Materials*. 2010. V. 32. I. 9. P. 1042-1045
7. Hui Xu, Qiang Sun, Zhongfu An, Ying Wei, Xiaogang Liu. Electroluminescence from europium(III) complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2015. V.293-294. P.228-249.
8. Luciene V. Resende, Carlos A. Morais. Process development for the recovery of europium and yttrium from computer monitor screens // *Minerals Engineering*. 2015. V.70. P.217-221.
9. Simon Larach, Rose E. Shrader. Cathode-ray-excited emission spectrometry of trace rare earths in yttrium oxide via yttrium oxysulfide conversion // *Analytica Chimica Acta*. 1973. V.63. I.2. P.459-463.
10. W.B.Dai, Y.F.Lei, T.Yu, M.Y.Peng, Q.Y.Zhang. Luminescence properties a substitution defect model for self-resuction of europium ions in silicate $Ba(Eu)MgSiO_4$ phosphors // *Materials Research Bulletin*. 2015. V.67. P.176-184.

11. John L. Zyskind. Chapter 2 – Erbium-doped fiber amplifiers for optical communications // *Optical Fiber Telecommunications IIIB*. 1997. P.13-68
12. Bernard Everett. Tapping into fibre optic cables // *Network Security*. 2007. V.2007. I.5. P.13-16.
13. Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William Davenport. Chapter 12 – Polishing with Rare Earth Oxides mainly cerium oxide CeO_2 // *Rare Earth (science, technology, production and use)*. 2015. P.191-212.
14. Shengxue Yu, Ling Chen. Preparation technology and performances of Zn-Cr coating on sintered NdFeB permanent magnet // *J. of Rare Earths*. 2006. V.24. I.2. P.223-226.
15. Karen Smith Stegen. Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: an imminent crisis // *Energy Policy*. 2015. V.79. P.1-8.
16. Gordon B. Haxel, James B. Hedrick, Greta J. Orris. Rare Earth elements – critical resources for high technology // *USGS Fact Sheet 087-02*, 2002, Сайт: USGS, URL: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>
17. Patrick Bernard, Michael Lippert. Chapter-14 – Nickel-Cadmium and Nickel-Metal Hydride battery // *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*. 2015. P.223-251.
18. Andrej Kitanovski, Uros Plaznik, Urban Tomc, Alojz Poredos. Present and future caloric refrigeration and heat pump technologies // *International Journal of Refrigeration*. 2015.
19. Среднегодовые цены на важнейшие виды минерально-сырьевой продукции в 2011 г. Сайт: Информационно-аналитический центр «Минерал», URL: <http://www.mineral.ru/Facts/Prices/148/466/index.html>
20. Сырьевой комплекс России – архив – 2012. Сайт: Информационно-аналитический центр «Минерал», URL: http://www.mineral.ru/Facts/russia/156/512/3_24_tr.pdf
21. Сырьевой комплекс России – 2013. Сайт: Информационно-аналитический центр «Минерал», URL: http://www.mineral.ru/Facts/russia/161/542/3_22_tr.pdf

22. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. М.: Атомиздат, 1974, 344 с.
23. Левин Б.В. Фундаментальное долгосрочное изменение рынка редкоземельных элементов и новые возможности промышленного их получения из апатитового концентрата. В сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», М.: изд. НИУИФ, 2011, с. 94-124.
24. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Извлечение редкоземельных элементов из отходов и промпродуктов сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата. В сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», М.: изд. НИУИФ, 2011, с. 125-141.
25. Косынкин В.Д., Шаталов В.В., Селивановский А.К. и др. Попутное выделение редкоземельного концентрата при азотно- и сернокислотной переработке апатита на удобрения // Химическая технология. - 2001, № 1, с. 17-36.
26. Казак В.Г., Бризицкая Н.М., Долгов В.В., Малявин А.С., Цикин М.Н., Букколини Н.В. Выделение соединений РЗМ при переработке апатитового концентрата методами кислотного разложения. В сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», М.: изд. НИУИФ, 2011, с. 168-179.
27. James V.Hedrick, Shyama P.Sinha, Valery D.Kosynkin. Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nd, Ta, Fe⁺³)O₃ // J.of alloys and compounds. 1997. V.250. I.1-2. P.467-470.
28. Комаров С.М. LED и потерянные ресурсы // Химия и жизнь. – 2014, №11.
29. Патент РФ №2211871. Способ переработки лопаритового концентрата. Касикова Н.И., Зоц Н.В., Касиков А.Г., Лейф В.Э. Заявл. 29.11.2001; Опубл. 10.09.2003.

30. Патент РФ. №2168556. Способ переработки лопаритового концентрата. Свиридов А.Н., Косынкин В.Д., Юрова Л.И., Шестаков С.В., Морозов В.Г., Зоц Н.В. Заявл. 21.11.2000; Оpubл. 10.06.2001.
31. Патент РФ №2171303. Способ переработки лопаритового концентрата. Зоц Н.В., Шестаков С.В. Заявл. 26.12.2000; Оpubл. 27.07.2001.
32. Патент РФ № 2201987. Способ вскрытия лопаритового концентрата. Зоц Н.В., Петров В.Б., Касиков А.Г., Касикова Н.И., Калинин В.Т. Заявл. 29.11.2001; Оpubл. 10.04.2003.
33. Патент РФ № 2513327. Способ переработки лопаритового концентрата. Николаев А.А., Николаев А.В., Кирпичев Д.Е. Заявл. 09.04.2013; Оpubл. 20.04.2014.
34. Патент РФ №2211870. Способ переработки лопаритового концентрата. Петров В.Б., Николаев А.Н., Зоц Н.В., Быченя Ю.Г., Склокин Л.И. Заявл. 29.11.2001; Оpubл. 10.09.2003.
35. Патент РФ №2188242. Установка для вскрытия лопаритового и других концентратов легколетучими кислотами и соединениями. Зоц Н.В., Шестаков С.В. Заявл. 20.06.2001; Оpubл. 27.08.2002.
36. Зоц Н.В. Разработка комплексной гидрометаллургической технологии переработки лопаритового концентрата: дис...канд.тех.наук. – Санкт-Петербург, 2003. 163С.
37. Мельников Д.Л., Чуб А.В., Дробот Д.В. Соликамский магниевый завод – стартовая площадка инноваций в России // Вестник МИТХТ. – 2013, Т.8, №3, с. 49-57.
38. Петухов М.А. Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата и создание технологии совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов: дис...канд.тех.наук. – Москва, 2010. 114 С.
39. Михайличенко А.И., Казак В.Г. Комплексная переработка апатитового концентрата // Экология и промышленность России. – 2001, №3, с.12-14.

40. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. // Химическая технология. – 2014, №1, с.52-58.
41. Михайличенко А.И., Папкина М.В., Конькова Т.В., Туманов В.В. Особенности распределения редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом из растворов минеральных кислот // Сборник научных трудов ОАО «НИУИФ», посвященный 95-летию образования института. – 2014, с.462-466.
42. Михайличенко А.И., Папкина М.В., Конькова Т.В. Особенности распределения редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом из растворов фосфорной кислоты // Химическая промышленность сегодня. – 2015, №5, с.
43. Завизон П.Я. Технология извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при комплексной переработке апатитового концентрата: дис...канд.тех.наук. – Москва, 1997. 170 С.
44. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981, 224 с.
45. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрения, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Л.: Химия, 1974, 792 с.
46. Тареева О.А. Разработка сернокислотной технологии извлечения редкоземельных металлов из фосфополугидрата: дис...канд.тех.наук. – Апатиты, 2012. 157 С.
47. Патент РФ №2104938. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Вальков А.В., Вальков Д.А. Заявл.26.09.96; опубл.20.02.98.
48. Патент РФ №2109686. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. А.О. Дмитриев, Е.Ю. Яковлева, В.С. Шемякин и др. Заяв.26.09.96; Опубл.20.02.98.
49. Маликов В.А. Крылова К.О. Извлечение РЗМ из фосфогипса азотной и серной кислотами // Цветные металлы. 2003. №4. С.63-64.

50. Патент 155815 ПНР. Methodo-frecovering lanthanides from phosphogypsum wastes. Kijkowska R., Mazanek C., Mikolajczyk T., Pawlowska-Kozinska D. Заявл.16.05.88; Оpubл.20.02.89.
51. Вершакова Ю.А., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Локшин Э.П. Исследование растворимости дигидрата сульфата кальция в азотной кислоте при 20 °С // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. №1. С.162-163.
52. Акаев О.П. Сокристаллизация фосфат-ионов с гипсом в процессе его роста // Сборник тез. докладов и материалов юбилейной научно-техн. конференции Ивановской гос. арх.-строит. академии. Иваново. 1996. С.5.
53. Jarosinski A., Kijkowska R., Kowalczyk J. // Pr. Nauk AE Wroclawiu. 1990. №526. P. 129-133.
54. Локшин Э.П., Тараева О.А. Очистка фосфополуhydrата от фосфора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т.16. №5. С.553-558.
55. Андрианов А.М., Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф. Получение из фосфогипса сульфата аммония окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов // Журнал прикладной химии. 1978. Т.52. В.7. С.1441-1444.
56. Патент РФ №2293781. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Ивлев К.Г., Левин Б.В., Погребняк О.С. Заявл.04.07.2005. Оpubл.20.02.2007.
57. Патент РФ №2158317. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Лебедев В.Н., Локшин Э.П. Заявл.16.02.1999. Оpubл.27.10.2000.
58. Патент РФ №2337879. Способ переработки фосфогипса, содержащего соединения фосфора и лантаноиды. Локшин Э.П., Гришин Н.Н., Сергиенко В.С., Тареева О.А., Калинин В.Т. Заявл.06.06.2007. Оpubл.10.11.2008.
59. А.с. 1636337. СССРМКИ5 С 01 F 17/00. Способ извлечения РЗМ из апатита. Зимина Г.В., Глубокова Т.Н., Комисарова Ю.Н. Заявл.17.02.89; Оpubл.23.03.91. Бюл.№11.
60. Казак В.Г., Мельникова Н.С., Дмитриева В.С. Некоторые аспекты комплексного использования фосфатного сырья // Минеральные удобрения и серная кислота. Труды НИУФа. В.231. С.12-16.

61. Минаев Д.А. РЗМ в рудах. М.: Наука, 1974. 230с.
62. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ, 2007. 308с.
63. Хромов С.В., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П. Влияние примесей серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК // Химическая технология. 2005. № 1. С.18-21.
64. Бушуев Н.Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья и технология фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис...док.тех.наук. – М.: РХТУ, 2000.
65. Борисов В.М., Ажикина Ю.В. Исследование процесса получения прозрачной полифосфорной кислоты // Химическая промышленность. 1971. № 2. С.24-27.
66. Родин В.И. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации ЭФК // Химическая промышленность. 1983. №7. С.32-37
67. Патент РФ №2166476. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты. Зайцев Б.Н., Зильберман Б.Я., Квасницкий И.Б., Кесоян Г.А., Романовский В.Н. Заявл. 12.04.1998. Опубл. 10.05.2001.
68. Свешникова В.Л., Гинзбург В.Л. Изучение тройной системы фосфат церия фосфорная кислота – воды при 70 °С // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. №5. С.1169-1173.
69. Локшин Э.П., Тареева Т.Г., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость РЗМ в фосфорной кислоте // Журнал прикладной химии. 2008. Т.81. №1. С.3-9.
70. Захарова Б.С., Комиссарова Л.Н., Наумов С.В., Траскин В.Ю. Исследование процесса осаждения фосфатов редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов // Неорганические материалы. 1992. Т.2. №8. С.1731-1737.
71. Василенко Н.А., Чепелевецкий М.Л. Растворимость фосфата лантана в водных растворах фосфорной кислоты при 80 °С // Журнал неорганической химии. 1957. Т.2. №10. С.2486-2489.

72. Захарова Б.С., Комиссарова Л.Н., Наумов С.В., Траскин В.Ю. Свойства осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты // Неорганические материалы. 1992. Т.28. №8. С.1738-1743.
73. Долохова А.Г., Кармышев В.Ф. Производство и применение аммофоса. М.: Химия, 1986, 255 с.
74. Кульба Ф.Я., Николаева С.А. Потенциометрическое исследование комплексообразования в системах $Me(III)-HF-H_3PO_4$ // Журнал прикладной химии. 1975. Т.48. №11. С.2547-2549.
75. Малалович В.М., Агасян П.К., Николаева Е.Р. Изучение комплексообразования железа (III) с фосфорной кислотой // Журнал неорганической химии. 1966. Т.11. В.2. С.272-277.
76. Зинюк Р.Ю., Коновалова С.Л., Позин М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе $HF-Al_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ // Труды ЛТИ. 1973. В.4. С.209-217.
77. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Чаляян К.Н. Кристаллизация фосфатов и фторидов РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т.72. №2. С.179-184.
78. Бекренев А.В., Пяртман А.К. Поглощение ионов металлов сорбентами на основе гидратированного диоксида циркония (IV) из водно-солевых растворов // Журнал неорганической химии. 1995. Т.40. №6. С.938-942.
79. Чиркст Д.Э., Мелихов И.В., Сыркин Л.Н. Формы кристаллизации лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1991. Т.64. В.12. С.2576-2581.
80. Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Кинетика кристаллизации фосфатов и фторидов РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т.72. №5. С.739-744.
81. Черемисина О.В., Чиркст Д.Э. Извлечение редкоземельных элементов из нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных процессов. В сб. «Материалы международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и

извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений»», М.: изд. НИУИФ, 20011, С.198-205.

82. Черемисина О.В. Извлечение цветных металлов из отходов металлургического производства и нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных и сорбционных процессов: автореферат дис...доктора тех.наук. – С-Пб: СПГТИ (ТУ), 2010. 40 С.
83. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Олявинский Т.И. Экстракция редкоземельных элементов трибутилфосфатом из нитратно-фосфатных систем // Журнал прикладной химии. 1968. Т.41. В.12. С.2757-2759.
84. Liangshi Wang, Zhiqi Long, Xiaowei Huang, Ying Yu, Dali Cui, Guocheng Zhang. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. 2010. V.101. Issues 1-2. P.41-47.
85. S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, B. Ramachandra Reddy. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99 // Hydrometallurgy. 2011. V.110. P. 50-55.
86. S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M.Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy. Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents // Separation and purification technology. 2010. V.75. P.295-302.
87. E. Antico, A. Masanaa, M. Hidalgo, V. Salvado, M. Iglesias, M. Valiente. Solvent extraction of yttrium from chloride media by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene // Speciation studies and gel formation, Anal. Chim. Acta. 1996. V.327. P. 267–276.
88. M.I.Saleh, M.F.Bari, B.Saad. Solvent extraction of lanthanum (III) from acidic nitrate-acetate medium by Cyanex 272 in toluene // Hydrometallurgy. 2002. V.63. P.75–84.
89. W.Li, X.Wang, Z.Hui, S.Meng, D.Li. Solvent extraction of lanthanides and yttrium from nitrate medium with cyanex 925 in heptane // J.Chem.Technol. Biotechnol. 2007. V.82. P.376–381.

- 90.Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. Сорбционное концентрирование РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып.1. С.29-39.
- 91.Власовских Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Цикин М.Н., Долгов В.В. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т.13. Вып.5. С.605-617.
- 92.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. Т.15. Вып.4. С.280-288.
- 93.Спеддинг Ф.Х., Даан А.Х. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1965, 610 с.
- 94.Mariam Ben Chehida Elleuch, Mohamed Ben Amor, Gerald Pourcelly. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles // Separation and purification technology. 2006. V.51. P.285-290.
- 95.A.A.El-Bayaa, N.A.Badawy, A.M.Gamal, I.H.Zidan, A.R.Mowafy. Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand // J.of Hazardous Materials. 2011. V.190. P.324-329.
- 96.Филатова Л.Н., Шелякина М.А., Галочкина Г.В., Курдюмова Т.Н., Фетисова С.А., Малярова Л.М. Глубокая очистка ортофосфорной кислоты от примесей металлов методом ионного обмена // Химическая промышленность. 1979. №6. С.438-439.
- 97.Бугенов Е.С., Малкин Б.Я., Гафарова А.Ф. Очистка фосфорной кислоты от растворимых примесей // Химическая промышленность. 1981. №12. С.35-36.
- 98.Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кошен Г.У. Очистка фосфорных кислот от железа (II) природными алюмосиликатами // Мат.17 Менделеевского съезда по общей прикладной химии. 2003. Т.1. С.457.
- 99.Шрамбан Б.И., Кочеткова В.В. Очистка фосфорной кислоты на ионообменных смолах // Химическая промышленность. 1973. №3. С.151-152.

100. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. В сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», М.: изд. НИУИФ, 2011, с. 180-197.
101. B.Nagaphani Kumar, S.Radhika, B.Ramachandra Reddy. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins // Chemical Engineering Journal. 2010. V.160. P.138-144.
102. Патент РФ №2337881. Способ извлечения лантаноидов из фосфорной кислоты. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин Владимир Трофимович. Заявл.26.02.2007. Оpubл.10.11.2008. 6 С.
103. Патент РФ №2465207. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Локшин Э.П., Тареева О.А. Заявл.11.07.2011. Оpubл.27.10.2012.
104. Патент РФ №2381178. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Локшин Э.П., Тареева О.А. Заявл.11.07.2008. Оpubл.10.02.2010.
105. Moldoveanu G.A., Papangelakis V.G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism // Hydrometallurgy. 2012. V.117-118. P.71-78.
106. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Получение концентрата из сульфокатионитов, насыщенных редкоземельными металлами из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса // Химическая технология. 2014. №12. С.738-745.
107. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытаниям. 7С.
108. ГОСТ 10898.4-84. Иониты. Метод определения удельного объема. 3С.
109. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статистической обменной емкости. 6С.
110. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. 15С.

111. Жерноклеева К.В. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно связанной плазмой: диссертация канд.тех.наук. – М.:2011. 198 С.
112. Pei Liang, Yan Liu, Li Guo. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multi walled carbon nanotubes//Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2005. Vol.3. Issue 1, 10. – P.125-129.
113. W.R.Pedreira, J.E.S.Sarkis, C.A.daSilva Queiroz, C.Rodrigues, I.A.Tomiyoshi. Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques//Solid state chemistry. – 2002. Vol.5.№8. P.3-6.
114. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978 – 432с.
115. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
116. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
117. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях. Ч.1. Перевод с английского. М.: Мир, 1985. 264 с.
118. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222с.
119. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. Перевод с английского. М.: «Мир», 1979. 376 с.
120. ООО «НПО АКВАТЕХ» Производство оборудования водоподготовки. Установки обратного осмоса. URL: <http://sib-filtr.ru/>
121. Филатова Л.Н., Вендило А.Г., Ковалева Н.Е., Ретивов В.М., Санду Р.А. – Химическая промышленность сегодня, 2013, № 10, с. 322-329.
122. Синицын Н.М., Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. Химия долгоживущих осколочных элементов. М.: «Атомиздат», 1970. 254 с.

123. Fedelis I., Siekierski S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. Vol.29. Issue 10. – P.2629-2632.
124. Peppard D.F., Bloomquist C.A.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. Vol.32. Issue 1. – P.339-341.
125. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. Vol.31. Issue 7. – P.2271-2273.
126. Siekierski S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. Vol.32. Issue 2. – P.519-523.
127. Fidelis I., Siekierski S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. Vol.33. Issue 9. – P.3191-3194.
128. Siekierski S., Fidelis I. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. Vol.34. Issue 7. – P.2225-2228.
129. Михайличенко А.И., Абрамов Л.А., Дождева Н.М. – Радиохимия, 1975, № 17, с. 349-351.
130. Михайличенко А.И. – Радиохимия, 1975, №17, с.352-355.
131. Ясныгина Т.А., Рассказов С.В., Осипова Т.А., Ершов К.В. Тетрад-эффект в редкоземельных спектрах палеозойский редкоземельных гранитоидов окинской зоны восточного Саяна. Сайт: Granites and Earth Evolution. URL: <http://geo.stbur.ru/info/granites/st/st271.html>
132. Патент РФ. №2244593. Способ утилизации регенератов На-катионитных фильтров. Виноградова А.В., Балашов А.Н., Федоров С.А. Заявл. 24.04.2003; Опубл. 20.01.2005.