

## **Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты**

Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Груздева А. Н.

*Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, khamiz@geokhi.ru*

Болотоков А. А.

*ООО "Институт рентгеновской оптики", г. Москва, iroptic@list.ru*

Хамизов С. Х., Смирнов А. А., Жигулева Т. И.

*Общество с ограниченной ответственностью Научно-технологическая компания (ООО НТК "Новая Химия" ) Москва, newchem@mail.ru*

### **Введение**

Существуют два взаимосвязанных фактора, затрудняющих создание конкурентоспособного процесса извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), получаемой по сернокислотной технологии, по сравнению с возможными процессами их добычи из фосфогипса, представляющего собой твердый отход применения указанной технологии. Во-первых, РЗЭ, содержащиеся в исходном апатитовом концентрате, остаются, в основном, в фосфогипсе, и только около 20% переходит в фосфорную кислоту; во-вторых, в отличие от фосфогипса, с кислотой нельзя делать все, что угодно с целью обеспечения эффективного извлечения целевых редкоземельных продуктов: ЭФК является основным товарным продуктом, ее нельзя "портить" воздействием различными химическими веществами, можно только очищать одновременно с извлечением РЗЭ. Эти факторы свидетельствуют о том, что только применением чрезвычайно эффективных нестандартных методов можно попытаться обеспечить малозатратность и конкурентоспособность процесса выделения РЗЭ из ЭФК. Например, можно сразу предположить, что традиционные методы сорбции РЗЭ из концентрированной кислоты с последующей химической регенерацией сорбентов в рабочих циклах будут малоперспективными, так как на обычных неселективных ионообменных материалах нельзя обеспечить необходимую длительность фильтроциклов, а на сверхселективных материалах - эффективную десорбцию.

В ГЕОХИ РАН, где впервые в СССР были начаты работы по сорбционным и другим методам концентрирования и разделения РЗЭ, продолженные и развитые затем отраслевыми институтами и специализированными предприятиями, в свое время был накоплен значительный опыт по выбору рациональных подходов для решения соответствующих технологических и химико-аналитических задач [1-5]. В настоящее время подобные работы по созданию новых методов концентрирования и разделения веществ в растворах продолжаются в Институте и сотрудничающих с ним организациях для решения других химико-технологических проблем, но сами методы в приложении к сформулированной задаче для РЗЭ представляют интерес. Одно из научных направлений, развиваемых в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, является создание безреагентных или малореагентных методов концентрирования и разделения [6-10]. Необходимость работы с «короткими» фильтроциклами при использовании сорбционных методов для извлечения мезо-компонентов из концентрированных кислот диктует целесообразность применения именно таких методов.

В настоящей работе сделана попытка использования для извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты двух безреагентных методов, которые будут более подробно описаны ниже: двухтемпературного ионообменного метода [8,9] и сорбционного метода "Удерживания кислоты", немного видоизмененного по сравнению с известным в западной литературе методом под названием "Acid retardation"[10-17].

### Экспериментальная часть

В работе использовали экстракционную фосфорную кислоту из партии, доставленной с предприятия из г. Череповца. Макрокомпонентный состав ЭФК по данным завода - производителя показан в таблице 1.

Таблица 1

Содержание взвешенных веществ и растворенных макрокомпонентов в неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоте

ПОКАЗАТЕЛЬ	РЕЗУЛЬТАТ
Хвзв, %	1,3
<i>осветленная часть:</i>	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	26,6
SO <sub>3</sub> , %	2
F, %	1,8
CaO, %	0,1
Na <sub>2</sub> O, %	0,06
K <sub>2</sub> O, %	0,01
SiO <sub>2</sub> , %	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,26
MgO, %	0,053

Анализ на содержание РЗЭ различных типов экстракционной фосфорной кислоты, полученной с завода производителя, был проведен по заданию НИУИФ в ГЕОХИ РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Element-XF. Соответствующие данные, представлены в таблице 2.

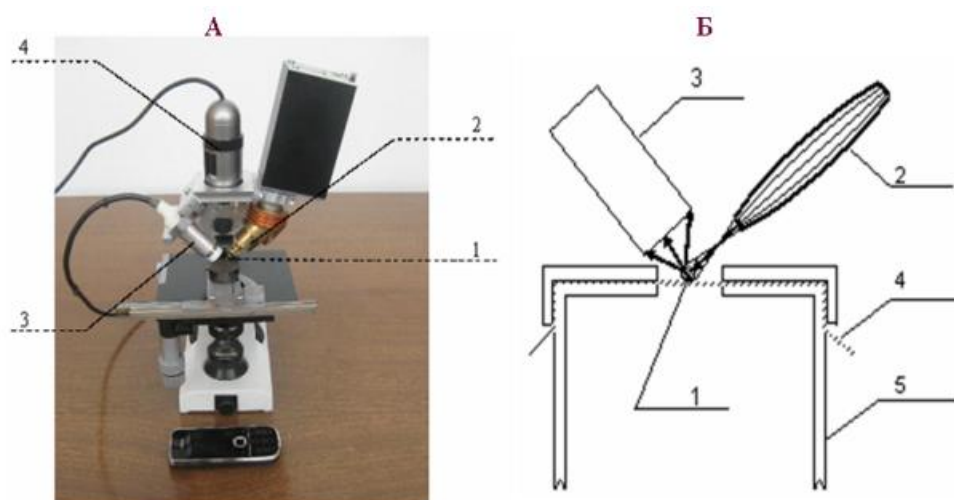
Для осуществления оперативного (массового) анализа, в частности, для получения выходных кривых ионного обмена, а также молекулярной сорбции и десорбции использовали специальный прибор для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА), созданный совместно с Институтом Рентгеновской оптики [18], показанный на рис.1. Отличительной особенностью прибора является использование фокусирующей рентгеновской линзы (т.н. линзы Кумахова) с фокусным пятном 10 мкм, в связи с чем, на нем можно проводить микроанализ как твердых микрогранул сорбента после концентрирования на них элементов из растворов, так и непосредственно самих растворов, например, единичных капель объемом в 1 мкл. Схема измерения на приборе предусматривает размещение микрогранул или микрокапель на специальной гидрофобной рентгенопрозрачной пленке, в связи с чем, анализируемый образец как - бы "подвешен" в воздухе (или вакууме), и фоновая часть получаемых спектров флуоресценции составляет менее 10 импульсов (в отличие от сотен импульсов при стандартных измерениях). Все это в совокупности позволяет существенно увеличить чувствительность метода, в частности, снизить более чем на один порядок пределы обнаружения элементов средней части

Таблица 2

Содержание РЗЭ и бария в неупаренной (производственной) и оборотной экстракционной фосфорной кислотах

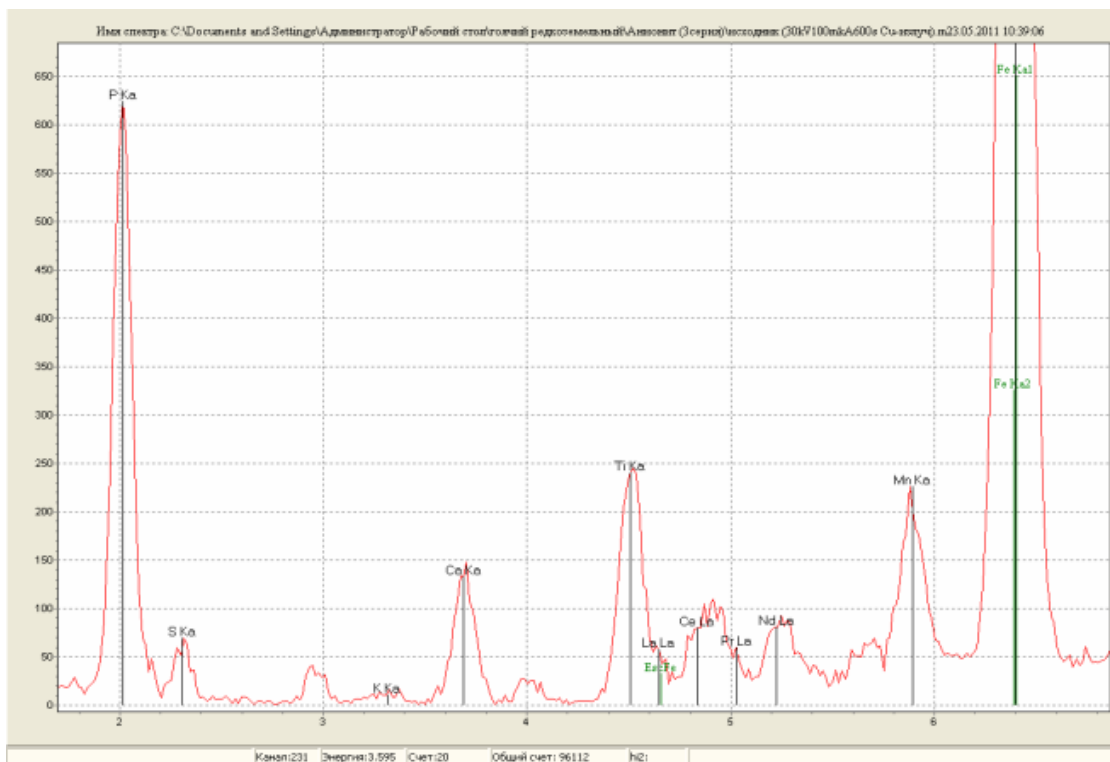
Элемент	ЭФК неупаренная	ЭФК оборотная
Ce	311	259
Nd	158	130
La	128	104
Pr	42	29
Gd	28	20
Sm	27	19
Dy	16	11
Eu	8.3	5.6
Er	7.0	5.1
Yb	4.0	2.8
Tb	3.6	2.5
Ho	2.8	2.0
Tm	0.76	0.54
Lu	0.48	0.33
Ba	178	1761

периодической системы по основным энергетическим переходам (по  $K_{\alpha}$  - линиям), доводя их до единиц ppm (мг/л). При использовании комбинированных схем анализа с предварительным концентрированием на сорбенте соответствующие пределы обнаружения могут быть снижены еще на порядок, т.е. доведены до долей ppm. Таким образом, на доступном для любой лаборатории миниатюрном энергодисперсионном приборе обеспечиваются возможности, достижимые только на лучших кристаллодифракционных установках, занимающих большие площади и доступных только для специализированных лабораторий.



**Рис. 1** А. Микрорентгенофлуоресцентный спектрометр "МХ-10". 1- поликапиллярная линза; 2 – рентгеновская трубка; 3 – полупроводниковый детектор; 4 – цифровой микроскоп. Б. Схема получения спектра флуоресценции от образца. 1– микрогранула сорбента; 2 – линза; 3 – детектор; 4 – пленка; 5 – деталь держателя образцов.

Высокая чувствительность анализа важна для определения тяжелых элементов, в частности, РЗЭ в растворах, так при использовании рентгеновских трубок с обычными анодами (из меди, молибдена и даже серебра) из энергетических соображений невозможно получать спектральные  $K_{\alpha}$ - линии спектра флуоресценции, находящиеся в более коротковолновой области, чем длина волны возбуждения. Поэтому приходится использовать малоэнергетичные внутренние переходы между электронными уровнями атомов, соответствующие, например,  $L_{\alpha}$ - резонансным линиям спектра флуоресценции, чувствительность определения по которым почти на два порядка ниже. На рис.2 показан спектр флуоресценции, полученный при прямом анализе экстракционной фосфорной кислоты, из которого видно, что хорошо различимы спектральные линии для Се и Nd и в меньшей степени для La и Pr. С учетом трудности разделения РЗЭ и группового характера их поведения в процессах концентрирования, такой информации, получаемой по реперным линиям основных компонентов в спектрах ЭДРФА, вполне достаточно для оперативного контроля сорбционных процессов по всей группе РЗЭ. В связи с этим мы использовали в экспериментах такой аналитический подход, проводя при этом выборочный контроль некоторых образцов методом ICP-MS.



**Рис. 2** Спектр рентгеновской флуоресценции исходного раствора экстракционной фосфорной кислоты.

Сорбционные и ионообменные эксперименты проводили с использованием промышленно выпускаемого сильноосновного анионита АВ-17 на основе стирол-дивинилбензольной матрицы с тетраметиламмониевыми функциональными группами, а также катионитов, выпускаемых в промышленном и опытно-промышленном масштабах: сильнокислотного катионита КУ-2 с сульфоновыми группами и фосфорнокислого катионита КФ-11 с фосфоновыми функциональными группами. Для проведения экспериментов с помощью ситового рассеивания отбирали фракции ионитов с одинаковым гранулометрическим составом: 0.5 - 1.0 мм по диаметрам единичных зерен.

Условия проведения динамических экспериментов в колонках приведены далее в подписях под рисунками.

## Результаты и их обсуждение

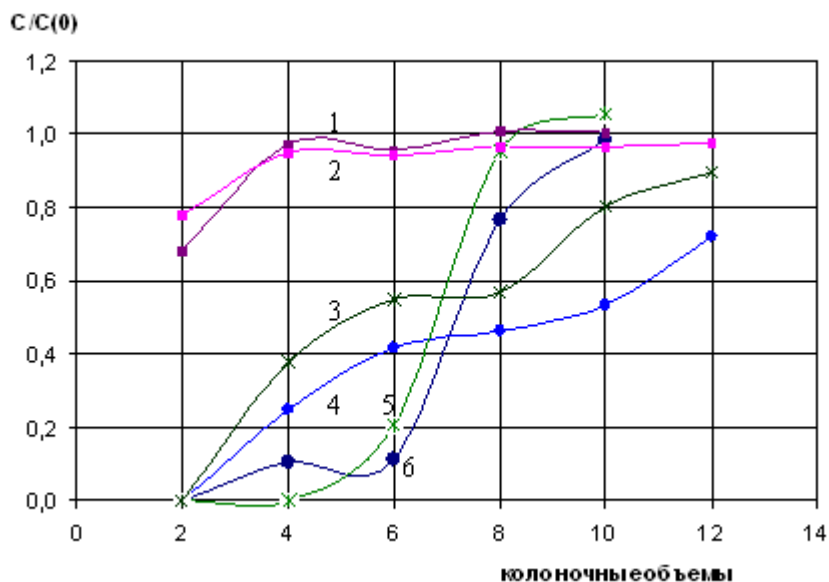
Данные, приведенные в таблице 2, позволяют сделать два предположения: 1) судя по относительно высокой концентрации основных элементов таблицы, таких, как Се, Nd и La, а также с учетом растворимости их средних и кислых фосфатов, можно полагать, что РЗЭ в растворах находятся в виде дигидрофосфатных солей или производных от них комплексных соединений; 2) следует также обратить внимание на то, что в отличие, например, от бария, не наблюдается накопления РЗЭ, в том числе, минорных компонентов, в оборотной фосфорной кислоте, из чего следует, что основные РЗЭ - компоненты находятся в насыщенном или перенасыщенном состоянии, а остальные ведут себя в соответствии с правилом группового химического поведения близких по свойствам веществ, участвуя, например, в процессах соосаждения.

Как было указано выше, были изучены возможности использования двух сорбционных безреагентных методов с целью разработки приемлемых способов выделения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. Рассмотрим полученные при этом результаты.

### Двухтемпературный безреагентный метод.

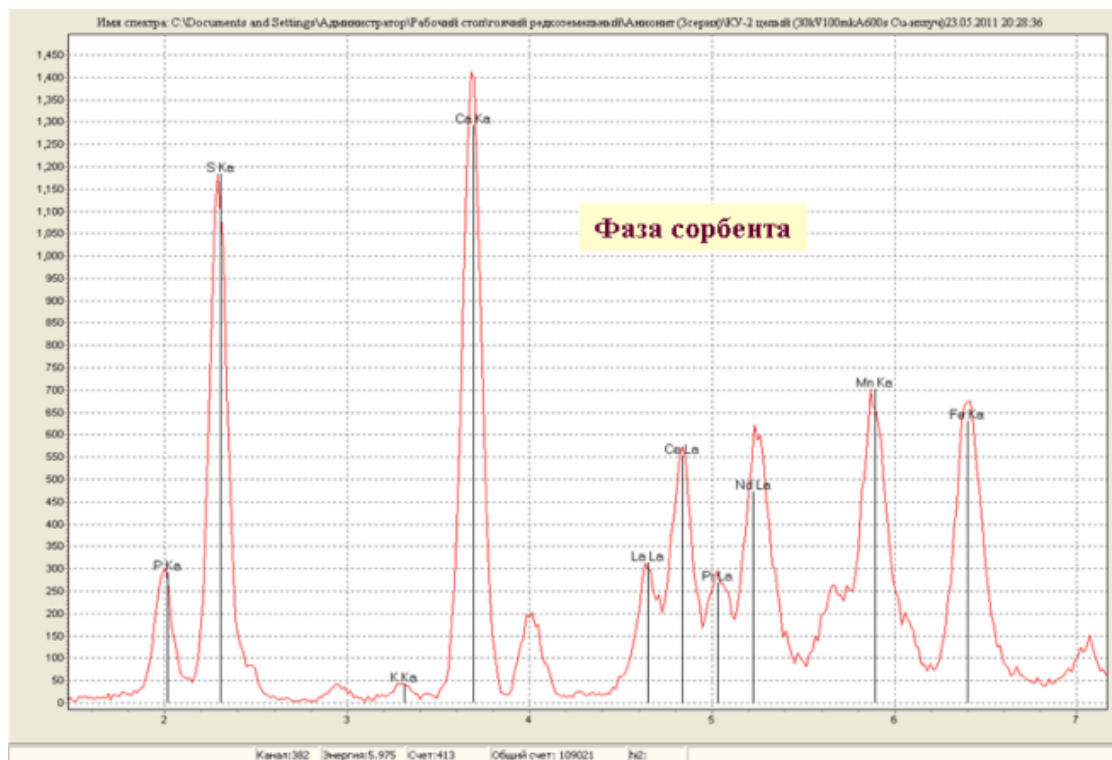
При наличии сорбента или ионообменника с терморегулируемой селективностью к извлекаемому компоненту (или компонентам) можно организовать простой циклический процесс их концентрирования с одновременной очисткой перерабатываемого раствора [8,9]. Например, если при прочих равных условиях сорбент поглощает в 5 раз больше целевого компонента при пониженной температуре  $T_1$ , чем при повышенной  $T_2$ , то непрерывное пропускание через колонку перерабатываемого раствора с чередующейся температурой  $T_1$  и  $T_2$  (с повторяющейся длительностью фильтроцикла в 5 раз большей при  $T_1$ , чем при  $T_2$ ) приведет к непрерывному получению фильтрата с чередующимся составом: "холодный фильтрат" полностью будет аналогичен исходному раствору, за исключением того, что он на 80% очищается от целевого компонента, "горячий фильтрат" также будет аналогичен исходному раствору, за исключением того, что он в 5 раз обогащается по целевому компоненту. Эффекты концентрирования и разделения могут быть умножены с использованием т.н. каскадных схем или другими методами, тепловая энергия может быть рекуперирована с помощью специальных устройств, однако принцип двухтемпературного безреагентного метода остается неизменным [8,9]. Помимо приведенных выше аргументов против стандартных сорбционных методов с химической регенерацией, основной резон в попытках использования такого метода для концентрирования и извлечения РЗЭ из ЭФК состоял также в том, что нет необходимости привлекать дополнительную тепловую энергию: на производстве имеется и горячая и холодная кислоты.

Первый цикл экспериментов был проведен с использованием сильнокислотного катионита КУ-2. Для изучения влияния температуры на сорбционные свойства катионита по отношению к РЗЭ, проводили независимые изотермические эксперименты с получением выходных кривых сорбции при разных значениях температуры. Примеры полученных результатов представлены на Рис.3. Как видно из приведенных выходных кривых, по сравнению с катионом (двухвалентного) железа, который практически не сорбируется на катионите, определенная сорбция РЗЭ на примерах церия и неодима имеет место. Количественно это легко оценить по средним точкам выходных кривых и выражается в поглощении целевых компонентов из 6-ти - 8-ми, в среднем, 7-ми колоночных объемов ЭФК, пропускаемой через одинаковые слои катионита при различных температурах. Единственный эффект, связанный с температурой, состоит в том, что выходные кривые сорбции, полученные при сорбции РЗЭ из холодной кислоты, являются более пологими, что указывает на сильное влияние температуры на кинетику



**Рис. 3.** Выходные кривые сорбции ионов железа и РЗЭ на сильнокислотном сульфокатионите из горячей ( $78^{\circ}\text{C}$ , кривые 1,5,6) и холодной ( $20^{\circ}\text{C}$ , кривые 2,3,4) фосфорной кислоты: 1,2- Fe; 3,5 - Nd; 4,6 - Ce. Слой катионита в колонке - 10 мл, скорость пропуска раствора - 20 мл/ч (2 колоночных объема в ч).

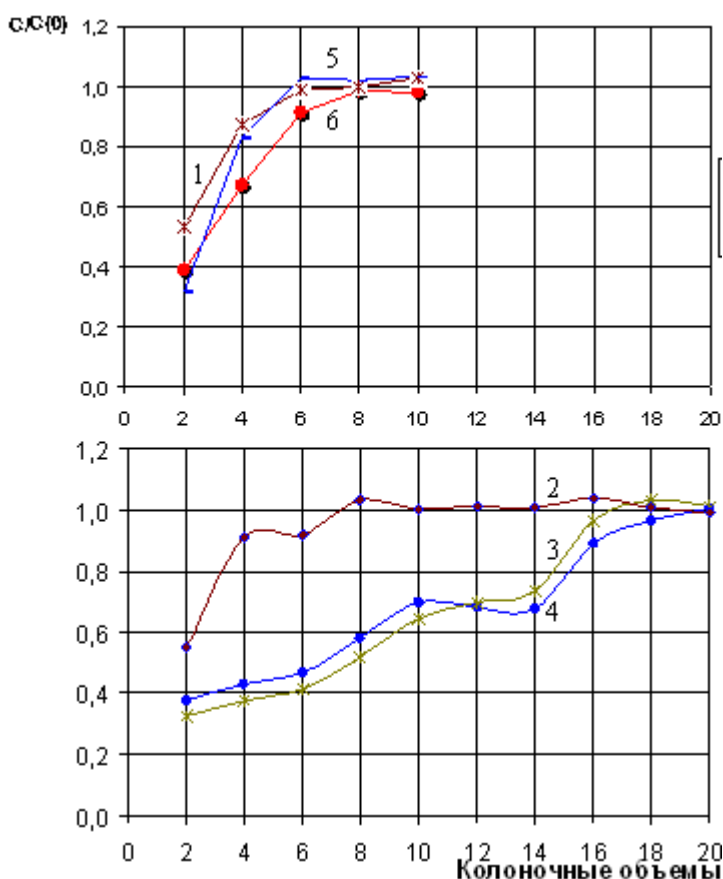
сорбционных процессов. На основании полученных данных был сделан вывод о малой перспективности использования сульфокатионитов. Тем не менее, для дополнительной проверки и уточнения полученных результатов был проведен рентгенофлуоресцентный анализ единичных гранул катионита, взятых из колонок и высушенных на фильтровальной бумаге до воздушно - сухого состояния.



**Рис. 4** Спектр рентгеновской флуоресценции микрогранулы сильнокислотного катионита после сорбции РЗЭ из ЭФК.

Сравнение полученного спектра ЭДРФА, представленного на рис.4, со спектром от исходной ЭФК показывает, что примерно 7-ми кратное накопление РЗЭ на сорбенте имеет место, при этом дополнительно сорбируются кальций и в меньшей степени железо и марганец. Наличие фосфора в катионите может свидетельствовать о возможности существования РЗЭ в виде фосфорсодержащих катионных комплексов.

При исследовании влияния температуры на выходные кривые сорбции РЗЭ (в сравнении с сорбцией железа), проведенном во втором цикле экспериментов с использованием макропористого фосфорнокислого катионита КФ-11, были получены результаты, представленные на рис.5. Как видно из приведенных выходных кривых, здесь также наблюдается кинетический эффект, связанный с влиянием температуры сорбционные процессы. В связи с одинаковыми кинетическими эффектами, наблюдаемыми как для гелевого катионита КУ-2, так и для макропористого ионита, следует полагать, что лимитирующими стадиями процессов являются химические процессы преобразования фосфатных комплексов при их сорбции на катионитах. Что касается равновесных эффектов сорбции, то при высокой температуре ионы Ce, Nd и Fe ведут себя одинаково, практически не сорбируясь на катионите, в то же время, в отличие от железа, редкоземельные элементы сорбируются из холодной фосфорной кислоты.



**Рис. 5.** Выходные кривые сорбции ионов железа и РЗЭ на фосфоновокислом катионите КФ-11 сил из горячей ( $78^{\circ}\text{C}$ , верхний рисунок) и холодной ( $20^{\circ}\text{C}$ , нижний рисунок) фосфорной кислоты: 1,2- Fe; 3,5 - Nd; 4,6 - Ce. Слой катионита в колонке - 10 мл, скорость пропускания раствора - 20 мл/ч (2 колоночных объема в ч).

Если оценивать температурный коэффициент селективности [8,9] по средним точкам выходных кривых (соответствующим значениям  $C/C(0)=0.5$ ), то легко определить, что  $k_{T_2}^{T_1} \approx 7/3 \approx 2.33$ . Таким образом, для исследуемой системы следовало бы ожидать

возможности организации двухтемпературного процесса концентрирования РЗЭ и очистки ЭФК. Однако эксперименты с попеременным пропусканием холодной и горячей фосфорной кислоты через слой катионита КФ-11 в колонке, показали, что практически отсутствуют эффекты разделения, т.е. уменьшения содержания РЗЭ в растворе на "холодных" стадиях, и обогащения при повышении температуры системы. Такой результат оказался неожиданным для авторов, и он, на первый взгляд, противоречит результатам изотермических экспериментов, проиллюстрированным выходными кривыми сорбции на рис.5. Следует полагать, что такой эффект связан с перенасыщенностью молекулярных растворов РЗЭ в ЭФК и/или коллоидным характером исследуемой исходной системы, что препятствует процессам дальнейшего обогащения, т.е. дальнейшего повышения концентрации РЗЭ в растворах. Отмеченный выше эффект отсутствия обогащения обратной фосфорной кислоты по РЗЭ обусловлен теми же причинами. На основании полученных совокупных данных был сделан вывод о малой перспективности использования двухтемпературных безреагентных процессов для выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты.

#### Метод удерживания кислоты (Acid Retardation)

Суть метода состоит в том, что при пропускании концентрированных смешанных растворов электролитов через определенные субмикropористые сорбционные и ионообменные материалы в условиях, исключающих ионный обмен или другие химические процессы, происходит разделение этих электролитов за счет различной физической сорбции ("задержки") в нано-размерных порах молекул и гидратированных ионных пар, имеющих различные размеры. По сути, речь идет о необменной сорбции, которая малозначительна в разбавленных растворах, с которыми, как правило, работают при осуществлении обычных ионообменных процессов. При этом к необменной сорбции относятся как к "паразитному" эффекту, от которого необходимо избавляться. Ситуация радикальным образом изменяется при использовании сильно концентрированных растворов, в которых существенным образом повышается доля недиссоциированных молекул, которые могут проникать в малые поры и сорбироваться на развитой внутренней поверхности твердых или гелевых фаз. Низкие значения диэлектрической проницаемости вблизи указанных поверхностей, как правило, способствуют молекулярной сорбции. Различия между соответствующими свойствами солей не очень большие, даже в концентрированных растворах они существуют в водных растворах в виде гидратированных ионных пар, имеющих относительно большие объемы. Совершенно другими свойствами обладают концентрированные кислоты, тем более, в условиях пониженных значений диэлектрической проницаемости: они нацело переходят в молекулярную форму и способны количественно сорбироваться. Существуют и другие более сложные факторы, способствующие многократному повышению сорбции кислот [10] на которых мы здесь не будем останавливаться. В простейшем виде, эффект выглядит так: при пропускании смешанных концентрированных растворов солей и кислот с общим анионом (например, сульфатом) через колонку со слоем анионита гелевого типа в той же анионной (например, сульфатной) форме, наблюдается выход из колонки суммы солей и только спустя некоторое время наблюдается появление кислоты на выходе. Такой эффект был замечен давно [11] и был назван авторами методом "удерживания" (или запаздывания) кислоты. Заметим, что в приведенном примере речь идет о разделении ионов металла и водорода, но не на катионите, как это было бы в обычном ионообменном процессе, а на анионите в форме аниона, общего с анионом (или анионами) разделяемых солей. Поэтому первой стадией использования описываемого метода является подготовка рабочего слоя анионита, а именно, обработка его перерабатываемым раствором для перехода смолы в равновесную форму соответствующего аниона или суммы анионов (с целью исключения в последующем процессов ионного обмена) с последующей отмывкой водой. Исключительно важным преимуществом метода является то, что для обеспечения



повторяющихся рабочих циклов, количественная десорбция чистой кислоты (или смеси кислот) из колонны осуществляется просто водой без использования каких-либо химических реагентов. Перечисленная совокупность свойств делает метод удерживания кислоты привлекательным даже в условиях чрезвычайно коротких фильтроциклов (от одного до нескольких колоночных объемов), т.к. речь идет просто о периодическом пропускании перерабатываемой кислоты и воды через колонну. Для предотвращения перемешивания различных жидкостей в колонне, более плотный исходный раствор пропускают через нее в направлении снизу вверх, а воду - в противоположном направлении. Процесс остается привлекательным даже при условии, что скорости пропускания растворов электролитов, как правило, меньше чем при обычном ионном обмене. Из-за чрезвычайно высоких концентраций электролитов, достигающих нескольких сотен граммов в литре, удельные нагрузки ионов по массе переработанных веществ остаются высокими.

Долгое время метод удерживания кислоты оставался лабораторным фокусом, пока Канадская компания Ecotec не создала специальные ионообменные колонны с верхним плавающим дренажом (для исключения перемешивания жидкостей вне слоя сорбента), а впоследствии - совершенно новую технологию организации массообменных процессов Resoflo с использованием коротких зажатых под большим давлением слоев калиброванных мелкодисперсных ионитов [12]. Несмотря на дорогостоящее оборудование и необходимость частой замены смолы, эксплуатируемой в весьма жестких условиях, в настоящее время указанная компания с ее новой технологией стала одним из мировых лидеров в области продажи и обслуживания промышленных установок для очистки и переработки электролитов в гальваническом производстве, травильном производстве, гидрометаллургии и других областях.

Данный метод впоследствии был развит в работах российских исследователей, в частности Н.Б.Ферапонтова и соавторов [13], которые показали, что можно также осуществлять разделение солей и щелочей с помощью катионитов и дали методу более общее название: "ионитно - экстракционное разделение". В последнее время были опубликованы работы В.А.Даванкова В.А. и соавторов [14], в которых на множестве примеров были продемонстрированы возможности разделения электролитов на нейтральных (неионообменных) материалах, в частности, на созданном ими сверхсшитом полистироле. Нами совместно с компанией "Новая химия" была предложена новая модификация метода удерживания кислоты и новый способ организации соответствующих массообменных процессов с использованием двух жидких несмешивающихся фаз [15-17], в котором более простыми средствами достигаются или улучшаются показатели технологии Resflo. Преимуществом наших подходов является также возможность работы с коллоидными системами, обеспечиваемая использованием обнаруженного в свое время явления стабилизации перенасыщенных растворов малорастворимых веществ в микропорах и плотных слоях сорбционных материалов, цитируемого в западной литературе как IXISS-effect [6,7].

В приложении к проблеме извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты был использован один из простейших вариантов метода удерживания кислоты. Осуществляли повторяющиеся рабочие циклы: через ионообменную колонку с плотным слоем сильноосновного анионита, предварительно приведенного в равновесие с перерабатываемым раствором ЭФК и затем отмытого водой, пропускали снизу вверх перерабатываемый раствор до достижения на выходе концентрации кислоты, равной концентрации исходного раствора, а затем проводили обратное вымывание кислоты водой, пропускаемой сверху вниз. Выходные кривые сорбции - десорбции фосфорной кислоты в одном рабочем цикле, полученные методом потенциометрического титрования, показаны на рис.6. Для этого же эксперимента на рис. 7 показаны выходные кривые сорбции для фосфора и других элементов, образующих компоненты перерабатываемого

раствора, полученные на основе анализа растворов во всех собранных фракциях (после выпадения из них осадков) рентгенофлуоресцентным методом.

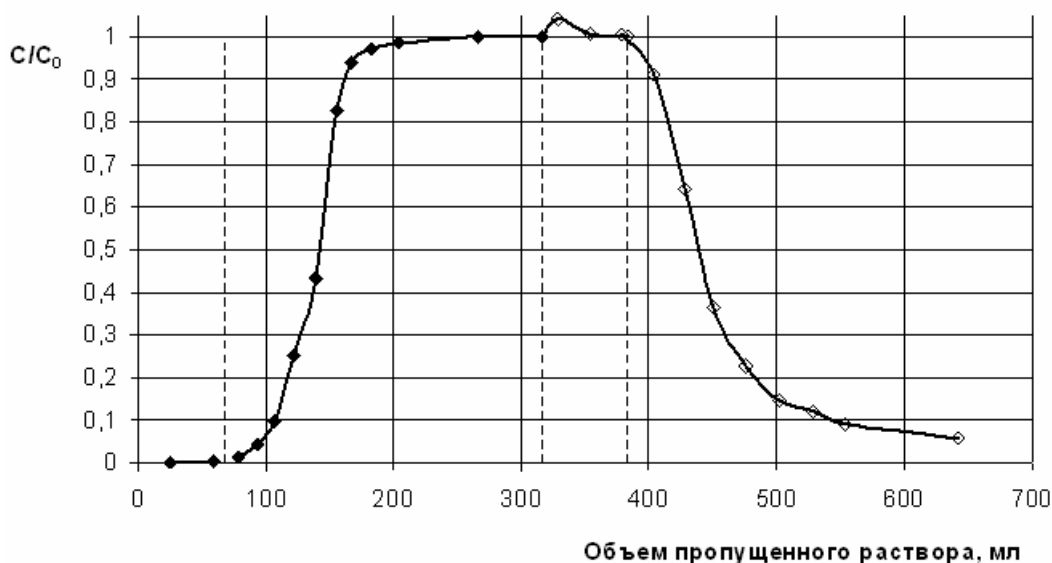


Рис.6. Выходные кривые необменной сорбции фосфорной кислоты на анионите и ее десорбции водой. Объем слоя - 140 мл, скорость пропускания раствора - 100 мл/ч.

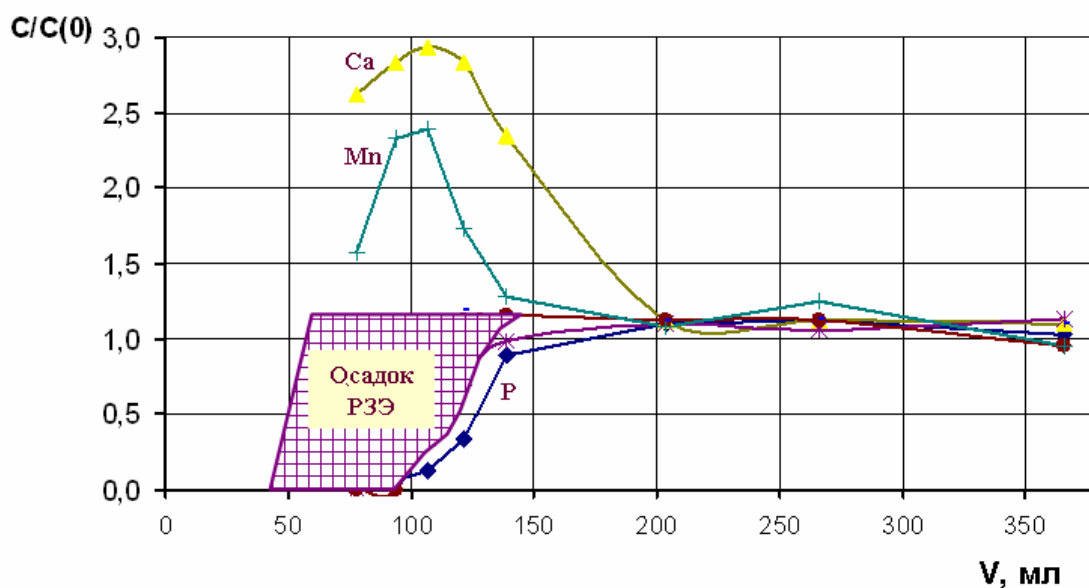


Рис. 7. Выходные кривые сорбции компонентов на анионите, полученные методом ЭДРФА. Необозначенные буквами кривые относятся к РЗЭ.

Главный эффект состоит в том, что выходящие впереди фракции практически не содержат или содержат очень мало кислоты (до pH 2-3). Малорастворимые в таких условиях соли РЗЭ и некоторых других компонентов образуют осадок на выходе из колонки. Растворимые в таких условиях соли, например соединения кальция и марганца, даже концентрируются и обнаруживаются в выходящих фракциях раствора, соответствующих выходу фосфора. Там же обнаруживается оставшаяся в растворе часть РЗЭ.

На рис.8 представлен спектр рентгеновской флуоресценции одного из образцов осадка, после его предварительной отмывки и высушивания. Количественный анализ этого спектра, сделанный модифицированным нами методом фундаментальных

параметров, представлен в таблице 3. Следует иметь ввиду, что в таблице представлены только те компоненты, для определения которых достаточна чувствительность использованного метода ЭДРФА. Кроме того, составы указанных осадков, как правило, варьируют с изменением рН равновесного раствора по содержанию железа и некоторых других компонентов. Тем не менее, очевидно, что первичные (грязные) осадки такого типа могут быть использованы как сырье для получения смешанных оксидов и других чистых товарных продуктов.

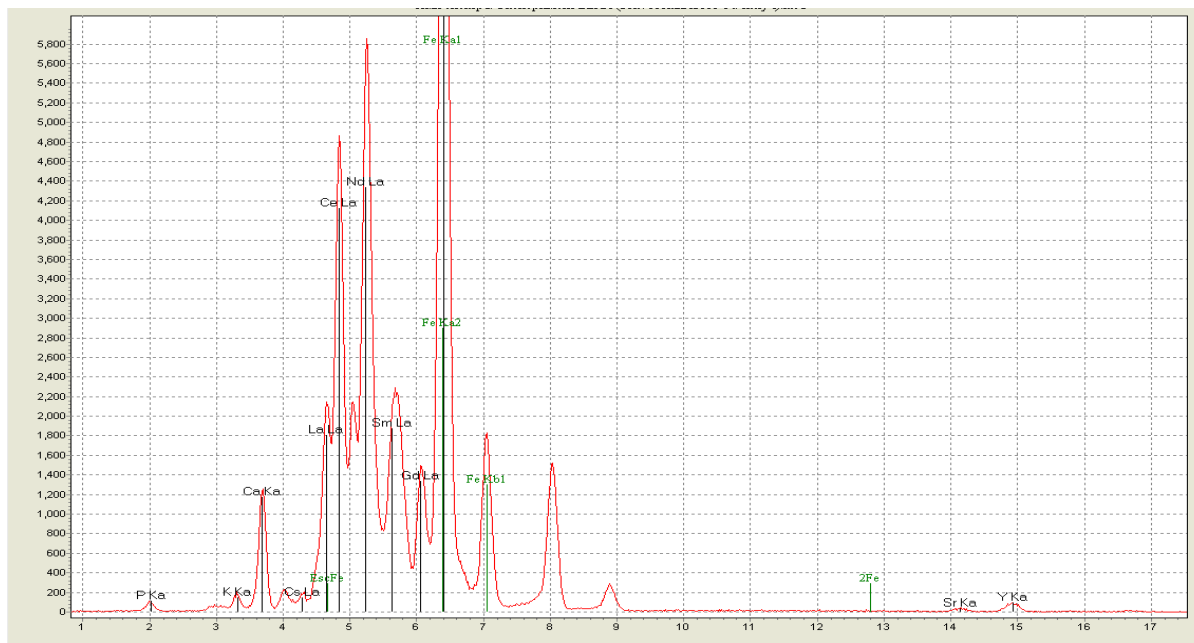


Рис. 8 Пример спектра рентгеновской флуоресценции осадка, образуемого из фильтрата сорбции компонентов ЭФК на сильноосновном анионите.

Таблица 3

Относительное процентное содержание компонентов, определяемых методом ЭДРФА, в получаемых первичных осадках (рН=2.25 в растворе над осадком).

Элемент	Концентрация, %
К	1.45
Ca	7.22
Ce	21.20
Fe	23.29
P	16.25
Sr	0.50
Y	1.33
Cs	0.47
La + Pr	11.90
Nd	11.02
Sm	2.34
Gd	3.05

Принципиальная схема предлагаемого технологического процесса представлена на рис.9.

Ее отличие от описанного выше лабораторного эксперимента состоит в том, что пропускание растворов осуществляется не до равновесия, а до проскока соответствующих компонентов. Это позволит всегда "удерживать" фронты обмена в пределах колонны, что позволит не только сократить длительности фильтроциклов, но и избежать частичного разбавления возвращаемой в производство очищенной от РЗЭ экстракционной фосфорной кислоты. Другая особенность предлагаемой схемы состоит в том, что водный раствор после отделения осадков, возвращается на стадию десорбции кислоты, и вода используется только на подпитку в связи с естественными потерями. При необходимости соблюдения определенного времени созревания осадков, вместо одной колонны, показанной на рисунке, могут быть использованы несколько колонн со смещенными по фазам рабочими режимами.

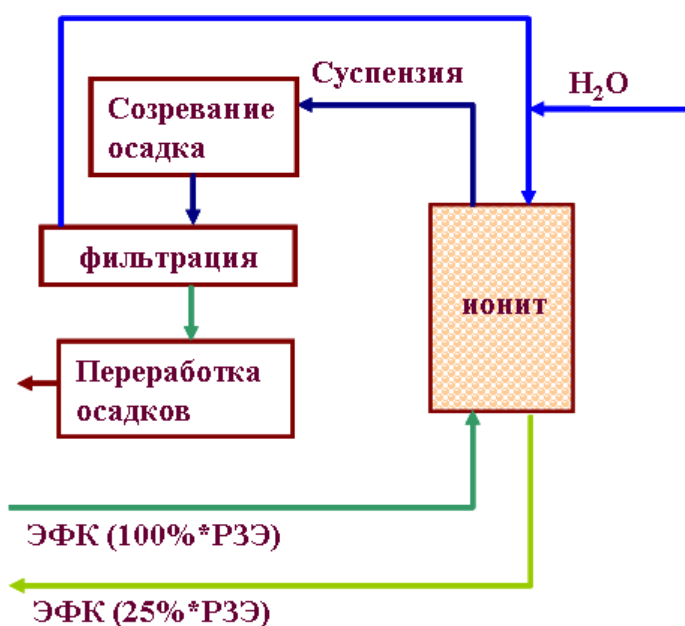


Рис. 9 Принципиальная схема переработки экстракционной фосфорной кислоты

Предложенная принципиальная схема с использованием небольшой колонны с загрузкой 10 л анионита была нами апробирована в ходе переработки партии ЭФК в 100л, доставленной в ГЕОХИ РАН с завода - производителя.

### Благодарности

Авторский коллектив благодарит руководство и сотрудников НИУИФ, в том числе, В.С.Сущева и сотрудников возглавляемого им отдела, за стимулирование настоящей работы, ценные советы и замечания, а также помощь в обеспечении материалами для организации экспериментальных исследований.

### Выводы

Проведены исследования возможности применения новых безреагентных сорбционных методов для переработки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов.

Испытания двухтемпературного метода с использованием катионитов различного типа не привели к желаемым результатам.

Использование метода удерживания кислоты с применением эффекта изотермического перенасыщения в сорбционных слоях представляется весьма перспективным для решения поставленной технологической задачи.

## Литература

- 1 Д.И.Рябчиков, Е.А.Терентьева, Успехи химии , 1947, Т.16, №4, с.461-485.
- 2 Д.И.Рябчиков, Е.А.Терентьева, Успехи химии , 1950, т.19, №3, с.200-225
- 3 А.П.Виноградов, Д.И.Рябчиков, М.М.Сенявин, Редкоземельные элементы, М., Изд-во АН СССР, 1958, 251 с.
- 4 Д.И.Рябчиков, Е.А.Терентьева, Успехи химии, 1960, т.29, №10, с.1285-1300.
- 5 Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М. Изд. АН СССР, 1966. 381 с.
- 6 Р.Х.Хамизов, Н.А.Тихонов, Б.Ф.Мясоедов, Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене, ДАН, 1997, Т. 356, N 2, с. 216-220.
- 7 D. N. Muraviev and R. Kh. Khamizov, Ion-Exchange Isothermal Supersaturation: Concept, Problems and Applications, in Ion exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances/ Ed. Arup K. Sen-Gupta and Yizhak Marcus, V.16, Marcel Dekker inc. New York - Basel, 2004, p.p 119-210.
- 8 R.Kh.Khamizov , V.A.Ivanov, A.Madani, Dual-temperature ion exchange: A review. React. Funct.Polym., 2010, V. 70, P. 521–530
- 9 R.Kh.Khamizov, V.A.Ivanov, N.A.Tikhonov, Dual-temperature Methods of Separation and Concentration of Elements In Ion-Exchange Columns. In Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances, Volume 20/ed. A.SenGupta, Ch. 5., N.-Y., Taylor & Francis, 2011, p.p 182-250.
- 10 А.Н.Крачак, Р.Х.Хамизов, В.А.Познухова, Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation), Сорбц. хроматограф. процессы, 2011, т.11, №1, с.77-88
- 11 M.J.Hatch and J.A.Dillon, Industrial and Engineering Chemistry : Process Design and Development, 2 (4), 253, October 1963.
- 12 C.J.Brown, C. J. Fletcher, The Recoflo Short Bed Ion Exchange Process, in Ion Exchange for Industry/ed.M. Streat., Ellis Horwod Ltd., Chichester, England, 1979. pp. 392-403
- 13 N.B.Ferapontov, L.R.Parbuzina, V.I.Gorshkov, N.L.Strusovskaya, A.N.Gagarin, Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes, React. Funct. Polym., 2000, V.45, p. 145-153.
- 14 V. Davankov, M. Tsyurupa, Z. Blinnikova, L. Pavlova, Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents, J. Sep. Sci. 2009. V.32. No 1. P. 64-73..
- 15 Р.Х.Хамизов, А.Н.Крачак, Е.Б.Подгорная, С.Х.Хамизов, Способ проведения массообменных сорбционных процессов, аппарат для его осуществления, промышленная установка для разделения компонентов водных растворов неорганических веществ и аппарат для отделения жидких органических веществ от водных растворов. Заявка на патент РФ № 2010122560, приоритет от 03.06.2010.
- 16 Р.Х.Хамизов, А.Н.Крачак, Е.Б.Подгорная, С.Х.Хамизов, Сорбционное разделение ионных смесей в системах с двумя жидкими фазами, в Сб.Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах в 2-х т. (по

- материалам V Всероссийской конференции ФАГРАН-2010), под ред. А.М. Ховива, Воронеж, "Научная Книга", 2010, Том.2., С. 825-827
- 17 Е.Б.Подгорная, А.Н.Крачак, Р.Х.Хамизов, Использование сорбционного способа разделения кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем водоподготовки в анализе, Сорбц. хроматограф. процессы, 2011, т.11, №1, с.99-110
  - 18 А.А.Болотоков, М.А.Кумахов, А.Н.Груздева, Р.Х.Хамизов, Е.Б.Подгорная, О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием, Сорбц. хроматограф. процессы, 2011, т.11, №1, с.88-99