

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Чинь Нгуен Куинь

**Сорбционное извлечение РЗЭ и других катионных примесей из
раствора фосфорной кислоты**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент Конькова Татьяна Владимировна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Трошкина Ирина Дмитриевна профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

доктор технических наук, профессор Черемисина Ольга Владимировна заведующая кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»


кандидат технических наук, доцент Козодаев Алексей Станиславович доцент кафедры экологии и промышленной безопасности ФГБОУ ВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана»

Защита диссертации состоится «22» апреля 2021 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01
Кандидат технических наук Стоянова А.Д.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Термическая фосфорная кислота является чистым, но дорогостоящим продуктом, кроме того, ее производство экологически небезопасно.

Экстракционная фосфорная кислота, полученная при кислотной переработке фосфатной руды содержит от 15 до 42 мас. % P_2O_5 , при этом концентрация растворимых примесей в ней может достигать 15 мас.% и зависит от состава сырья и условий разложения, в том числе от типа используемой кислоты и ее концентрации. В последние годы наблюдается рост производства очищенной экстракционной фосфорной кислоты, качество которой диктуется запросами потребителей и определяется методами очистки. Основная доля технической фосфорной кислоты, используется для получения триполифосфата натрия в составе моющих средств. Для получения моющих фосфатов из экстракционной фосфорной кислоты необходимо удалить катионы железа, алюминия и кальция, которые являются основными макропримесями.

Наряду с указанными катионами в экстракционной фосфорной кислоте присутствует от 0,1 до 1,0 г/л редкоземельных элементов, которые служат материалами для высокотехнологичных отраслей промышленного комплекса, таких как радиоэлектроника, авиа-космонавтика, атомная энергетика и др. Таким образом, при переработке фосфатного сырья стоит комплексная задача извлечения из технологического раствора фосфорной кислоты ценных редкоземельных элементов и катионных примесей для повышения ее квалификации. Ионообменная сорбция при наличии подходящего адсорбента может стать эффективным методом для достижения этой цели, поскольку дает возможность извлекать ионы металлов как из разбавленных, так и концентрированных растворов или пульп и разработка соответствующей технологии является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Вклад в исследование извлечения РЗЭ и других катионных компонентов из технологических растворов переработки фосфатного сырья внесли: Shengxi W., Локшин Е.П., Zhang L., Alain R., Смирнов Н. Н., Ильин А. П., Tang C., Qiu Y., Хамизов Р. Х., Radhika S., Рычков В. Н., Zhao L., Wang J., Черемисина О. В., Чиркст Д. Э., Kumar V. N., и др. Несмотря на значительное количество публикаций в этой области на сегодняшний день вопрос физико-химического обоснования и технологических решений комплексной очистки фосфорной кислоты с попутным извлечением из нее редкоземельных металлов до конца не решен и остается актуальным.

Цель работы: разработка технологических решений процесса извлечения редкоземельных элементов и других катионных примесей из раствора фосфорной кислоты сорбционным методом.

В рамках достижения цели диссертационной работы были поставлены и решались следующие задачи:

- анализ современных источников литературы в исследуемой области, определение объектов исследования;

- исследование сорбционного извлечения ионов лантана, кальция, железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты в статических условиях с использованием ионообменных смол, расчет количественных характеристик процесса, анализ селективности сорбентов, выбор ионообменной смолы, селективной к РЗЭ;
- исследование кинетики адсорбции ионов лантана и алюминия из раствора фосфорной кислоты на макропористом сульфокатионите;
- исследование селективного сорбционного извлечения ионов РЗЭ и кальция макропористым сульфокатионитом из фосфорной кислоты в динамических условиях с последующим элюированием ионов из фазы катионита и разделением с целью получения концентрата лантаноидов;
- исследование процесса сорбционного извлечения ионов железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты фосфорсодержащими сорбентами;
- разработка технологической схемы извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты сорбционным методом.

Научная новизна работы

1. Получены новые данные по сорбционному извлечению ионов лантаноидов, железа, алюминия и кальция из раствора фосфорной кислоты ионообменными смолами в зависимости от пористой структуры и функциональной группы сорбента, установлены ряды селективности ионитов к исследуемым ионам:

- макропористый сульфокатионит МТС-1600 наиболее селективен к ионам РЗЭ, независимо от формы смолы по селективности сорбции трехвалентные катионы располагаются в ряд $La^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$;
- кальций является основным конкурирующим ионом при сорбции РЗЭ сульфокатионитом МТС-1600, коэффициенты распределения Ca^{2+} и La^{3+} равны 79,8 и 40,6 соответственно;
- селективность адсорбции катионов из раствора фосфорной кислоты обусловлена образованием различных по форме и прочности фосфатов;
- фосфорсодержащие смолы селективно извлекают ионы железа и алюминия.

2. Кинетика адсорбции катионов макропористым сульфокатионитом описывается моделью псевдо-второго порядка. Адсорбция лантана определяется в большей степени скоростью взаимодействия между ионами и функциональными группами катионита ($E_a = 35,69$ кДж/моль), адсорбция ионов алюминия лимитируется преимущественно диффузионными процессами ($E_a = 10,77$ кДж/моль).

Практическая значимость работы

Разработаны технологические решения и режимы очистки фосфорной кислоты от катионных примесей сорбционным методом с попутным извлечением редкоземельных элементов и десорбции катионов из фазы сорбентов:

- извлечение ионов РЗЭ и кальция рекомендуется осуществлять с помощью макропористого сульфокатионита в динамических условиях с последующим элюированием ионов раствором нитрата аммония и разделением элементов методом осаждения;

- адсорбцию ионов железа и алюминия следует проводить в статических условиях с помощью фосфорсодержащих сорбентов, десорбцию алюминия рекомендуется осуществлять гидроксидом натрия, десорбцию железа – раствором соляной кислоты.

На защиту выносятся следующие результаты:

- анализ селективности сорбентов в зависимости от типа функциональных групп и текстурных характеристик по отношению к РЗЭ, кальцию, железу и алюминию;
- результаты исследований кинетики сорбционного извлечения ионов лантана и алюминия из раствора фосфорной кислоты;
- исследования сорбции и десорбции катионов макропористым сульфокатионитом в динамических условиях;
- результаты сорбции и десорбции ионов железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты;
- технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». Международная научно-практическая конференция. Санкт-Петербург, 2018 г.; Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективы технологии". Москва, 2018 г.; XIV-XVI Международный конгресс по химии и химической технологии (МКХТ), Москва, 2018-2019 г.; «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» IV Всероссийский научный симпозиум. Иваново-Суздаль, 2019 г.; XIII Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology (VINANST-13). Vietnam, 2019 г.; XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2019». Москва, 2019 г.; «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». VIII Всероссийская конференция. Чебоксары, 2020 г.

Достоверность диссертационного исследования обеспечивается применением современного оборудования и методов, воспроизводимостью и непротиворечивостью полученных результатов и выводов, корректной обработкой экспериментальных данных, а также апробацией исследований на научных конференциях и в публикациях.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, из них 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследований, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, выступлении на конференциях с докладами, написании тезисов докладов и статей по теме диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 158 наименований. Материал работы изложен на 123 страницах печатного текста, включает 44 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, апробация результатов исследования.

Глава 1. В литературном обзоре содержится описание областей применения РЗЭ, их содержание в природном сырье и продуктах переработки, а также дан сравнительный анализ основных методов их извлечения. Особое внимание уделено сорбционным методам очистки технологических растворов, в том числе фосфорной кислоты от катионных примесей и используемым для этой цели материалам.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Представлен перечень реактивов, используемых в исследованиях; физико-химические характеристики сорбентов; описание методик сорбционных исследований, расчета количественных характеристик процесса сорбции, методов анализа и обработки кинетических данных. В работе использована совокупность физико-химических инструментальных методов исследований: атомно-абсорбционная спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, низкотемпературная адсорбция азота.

Объектом исследования являлся модельный раствор фосфорной кислоты с концентрацией 26 мас.% по P_2O_5 (5M), характерный для неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу. Исходная концентрация суммы РЗЭ (лантана), железа, алюминия и кальция коррелировалась с их содержанием в данной кислоте и составляла соответственно 1000; 700; 1500 и 1000 мг/л. В качестве сорбентов использовались ионообменные смолы производства Purolite и Российского производства.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

В главе приводятся результаты исследований по сорбции лантана, кальция, алюминия и железа из растворов фосфорной кислоты в статических и динамических условиях.

Анализ селективности сорбентов в зависимости от типа функциональных групп и текстурных характеристик

Текстурные характеристики ионообменных смол определяются структурой полимерной матрицы, а именно природой полимеров и степенью их сшивки. Кроме того, текстура зависит от типа функциональных групп и их количества. Наиболее развитой мезопористой структурой обладают макропористые катиониты на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, содержащие в своем составе сульфоновые функциональные группы, максимальную удельную поверхность из них имеет сорбент МТС 1600 (табл. 1). Гелевый катионит КУ-2 обладает весьма условной пористостью: величина удельной поверхности катионита МТС 1600 почти на порядок больше, чем КУ-2, диаметр пор больше в пять раз.

При тождественном составе органической матрицы и сульфоновых функциональных групп ионообменных смол, а также близких величинах обменной емкости макропористый

катионит обладает в значительной степени лучшими сорбционными свойствами и селективностью к РЗМ по сравнению с микропористым катионитом КУ-2 (табл. 2).

Таблица 1 – Текстурные характеристики ионообменных смол

Марка смолы	Функциональная группа	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$d_{ме}$, нм
КУ-2	сульфоновая	3,4	0,003	3,4
МТС 1600	сульфоновая	27,1	0,166	15,6
МТС 9570	сульфоновая и фосфоновая	12,7	0,125	3,3
D 5041	фосфоновая	1,9	0,003	4,2
МТС 9500	аминофосфоновая	13,9	0,049	3,0
МТС 9580	амидофосфоновая	1,5	0,041	3,4
МТС 9300	иминодиуксусная	14,5	0,053	11,4
МТС 9850	полиаминная	2,1	0,035	3,8

Таблица 2 – Влияние ионной формы и пористой структуры сульфокатионитов на сорбцию лантана, алюминия и железа из раствора фосфорной кислоты

Элемент	Na-форма		H-форма		NH ₄ -форма	
	КУ-2	МТС 1600	КУ-2	МТС 1600	КУ-2	МТС 1600
Степень извлечения (X), %						
La ³⁺	41,4	95,4	45,9	95,0	54,8	95,6
Fe ³⁺	25,2	22,5	28,1	30,0	36,0	10,0
Al ³⁺	18,2	4,0	5,5	12,5	11,8	6,3
Коэффициент распределения ионов между жидкой и твердой фазами (D)						
La ³⁺	7,1	207,4	8,5	190,0	15,6	217,3
Fe ³⁺	3,0	2,9	5,0	3,9	6,9	1,0
Al ³⁺	2,2	0,4	0,6	1,3	1,3	0,7

Коэффициенты распределения лантана при сорбции из раствора H₃PO₄ на макропористой смоле выше в несколько раз по сравнению с микропористой смолой. Независимо от пористой структуры смол процесс извлечения катионов практически достигает равновесия в первые 30 минут контакта ионитов с фосфорной кислотой.

Сорбция катионов на КУ-2 чувствительна к форме смолы, так, например, максимальная сорбция 54,8% достигается с помощью аммониевой формы. В то время как, степень извлечения лантана с помощью МТС 1600 составляет 95-96% независимо от обменной формы смолы, что делает ее более перспективной не только с точки зрения извлечения РЗЭ, но и возможности регенерации.

Коэффициенты распределения лантана между фазами смолы МТС 1600 и фосфорной

кислотой по сравнению с ионами железа и алюминия различаются практически в 100 раз, что позволит в рамках технологии селективно извлекать РЗЭ из фосфорной кислоты. Коэффициенты селективности сорбции лантана с помощью МТС1600 находятся в интервале 190 - 217 в зависимости от ионообменной формы смолы, при этом макропористая смола более селективна к РЗЭ, в отличие от микропористой КУ-2. Следует отметить, что независимо от формы смолы и ее пористой структуры ряд селективности трехвалентных катионов выглядит следующим образом $La^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$.

Сравнительное исследование сорбции трехвалентных ионов на различных смолах в зависимости от природы функциональной группы (табл. 3), позволило заключить, что катиониты, содержащие сульфоновые и фосфоновые функциональные группы сорбируют из фосфорной кислоты преимущественно ион лантана. Наличие в составе сорбента азотсодержащих функциональных амино- и имино-групп способствует селективной сорбции ионов железа и алюминия по сравнению с ионами лантана. С помощью аминфосфоновой смолы MTS 9500 из раствора извлекаются одновременно все присутствующие трехвалентные ионы, причем практически с одинаковой степенью, в этом случае, очевидно, что сорбции ионов железа и алюминия способствует наличие аминогрупп, в то время как, сорбция лантаноидов происходит главным образом на фосфоновых группах.

Таблица 3 – Равновесная сорбция ионов лантана, железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты в зависимости от типа функциональной группы сорбента

Марка смолы	Ионы					
	La^{3+}		Fe^{3+}		Al^{3+}	
	X, %	D	X, %	D	X, %	D
МТС 1600	95,4	207,4	22,5	2,9	4,0	0,4
МТС 9570	83,6	51,0	35,0	5,4	30,0	4,2
D 5041	25,3	3,4	15,0	17,6	5,4	5,7
МТС 9500	32,1	4,7	55,0	12,2	25,0	3,3
МТС 9580	18,9	2,3	1,1	0,1	1,0	0,1
МТС 9300	5,7	0,6	16,7	2,0	12,3	1,4
МТС 9850	4,7	0,5	16,7	2,0	14,0	1,6

Коэффициент разделения, характеризующий селективность в системе, при использовании смолы МТС 1600 для лантана по отношению к другим примесям равен $\beta_{La/Fe} = 71,5$ и $\beta_{La/Al} = 518,5$. Селективность к La^{3+} также высока с применением смол, содержащих фосфоновые группы МТС 9570 и МТС 9500, на них коэффициенты разделения составляют $\beta_{La/Fe} = 9,4$; $\beta_{La/Al} = 12,1$ для МТС 9570 и $\beta_{La/Fe} = 0,3$; $\beta_{La/Al} = 1,4$ для МТС 9500. Ряд селективности сорбентов к ионам лантана выглядит следующим образом: МТС 1600 > МТС 9570 > МТС 9500 > D 5041 > МТС 9580 > МТС 9300 > МТС 9850.

Фосфорная кислота является слабым электролитом, с повышением температуры от 25 до 70°C возрастает степень диссоциации, а также скорость диффузии La^{3+} в растворе и скорость обмена. Таким образом, степень извлечения La^{3+} в начальный период времени увеличивается. При температурах выше 50°C в результате диссоциации кислоты возрастает концентрация свободных протонов, которые активно участвуют в обменной реакции с ионитом, конкурируя с La^{3+} , поэтому в целом температура не оказывает существенного влияния на равновесную степень извлечения лантана. Сорбция Fe^{3+} и Al^{3+} слабо зависит от температуры, поскольку при высокой концентрации фосфат-ионов железо и алюминий образуют стабильные комплексы, их устойчивость незначительно изменяется в диапазоне исследуемых температур.

В растворе фосфорной кислоты, полученной в результате разложения фосфатного сырья серной кислотой концентрация Ca^{2+} обычно соизмерима с концентрацией лантаноидов и составляет порядка 1 г/л. В процессе сорбции ионов лантана смолой МТС 1600 ионы кальция являются основным конкурирующим компонентом. В присутствии ионов кальция в растворе сорбция остальных катионов значительно снижается, причем степень извлечения Ca^{2+} в этом случае превышает степень извлечения La^{3+} МТС 1600 (табл. 4).

Таблица 4 – Равновесная сорбция катионов лантана, кальция, и железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты

Марка смолы	Ионы							
	La^{3+}		Fe^{3+}		Al^{3+}		Ca^{2+}	
	X, %	D	X, %	D	X, %	D	X, %	D
МТС1600	80,2	40,6	12,5	1,5	4,2	0,4	88,9	79,8
МТС 9570	71,0	24,5	34,0	5,1	26,0	3,5	19,8	2,5
D 5041	18,3	2,2	16,3	1,9	9,1	1,0	6,0	0,6
МТС 9500	32,6	4,8	50,1	10,0	20,2	2,5	1,2	0,1
МТС 9580	17,5	2,0	3,0	3,2	4,3	4,2	1,2	0,1
МТС 9300	18,1	2,2	15,7	1,8	10,5	1,2	1,4	0,1
МТС 9850	13,0	1,5	14,5	1,7	13,0	1,5	1,3	0,1

Коэффициенты распределения La^{3+} и Ca^{2+} между твердой и жидкой фазами различаются в два раза, а коэффициенты разделения лантана к другим катионам при наличии кальция значительно уменьшается по сравнению с растворами, не содержащими кальций $\beta_{\text{La/Ca}} = 0,5$; $\beta_{\text{La/Fe}} = 27,0$; $\beta_{\text{La/Al}} = 101,5$ при использовании МТС 1600. При наличии в катионите МТС 9570 одновременно сульфоновой и фосфоновой групп селективность к ионам кальция снижается. Присутствие фосфоновой группы по сравнению с сульфоновой приводит к преимущественной сорбции ионов лантана по сравнению с Ca^{2+} , при этом коэффициент распределения La^{3+} между фазами становится больше коэффициента распределения Ca^{2+} на порядок. Вместе с тем, в присутствии кальция селективность данной

смолы к лантану по сравнению с Fe^{3+} и Al^{3+} снижается. Полученный результат обусловлен тем, что сорбция ионов кальция осуществляется в виде Ca^{2+} , в то время как пониженное извлечение лантана связано с его присутствием в растворе фосфорной кислоты в виде комплексных катионов, например, гипофосфитных – $[\text{LnH}_2\text{PO}_2]^{2+}$, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^+$ или пирофосфатных – $[\text{Ln}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2+}$ комплексов.

Кинетика сорбционного извлечения ионов лантана и алюминия из фосфорной кислоты

Основные трудности, лежащие на пути промышленного применения ионообменной адсорбции для очистки H_3PO_4 , заключаются в сильной конкурирующей адсорбции со стороны протонов, а также в ярко выраженной селективности адсорбции катионов одного металла перед другими, причина которой до сих пор остается неясной. Для установления причины селективности адсорбции ионов лантана по сравнению с алюминием была исследована кинетика процесса.

Кинетические кривые адсорбции (рис. 1), свидетельствуют, что за 60 минут на катионите МТС 1600 удается достичь практически полного равновесия при извлечении катионов La^{3+} . Степень извлечения Al^{3+} значительно ниже и не превышает 6 % в зависимости от температуры. Адсорбционное равновесие для Al^{3+} наступает за 30-40 минут. Скорость адсорбции в обоих случаях увеличиваются вместе с температурой. В соответствии с коэффициентом детерминации ($R^2=0,999$), наиболее адекватной моделью для описания кинетики ионообменной адсорбции ионов является модель псевдо-второго порядка, отражающая хемосорбционный механизм процесса (табл. 5). Аппроксимация экспериментальных данных моделью Еловича, учитывающей десорбцию адсорбированных ионов показала, что с увеличением температуры происходит быстрый рост начальной скорости адсорбции лантана более, чем на порядок при практически неизменной величине константы десорбции, что также характерно для хемосорбции, для Al^{3+} с повышением температуры константа десорбции превышает константу адсорбции.

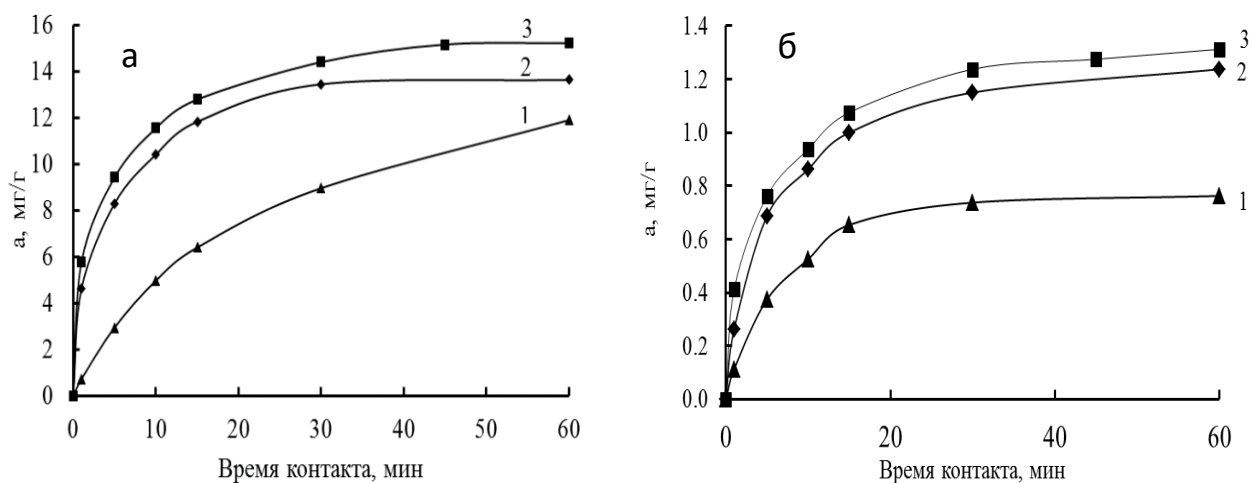


Рисунок 1 – Кинетические кривые адсорбции ионов: (а) - La^{3+} ; (б) - Al^{3+} на катионите МТС1600: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

Аппроксимация экспериментальных данных моделью Бойда позволяет сделать вывод, что значительное влияние на скорость процесса оказывает внешне-диффузионное торможение, уменьшающееся вместе с вязкостью раствора при повышении температуры ($\eta_{20^{\circ}\text{C}}=2.2 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\eta_{50^{\circ}\text{C}}=1.4 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\eta_{70^{\circ}\text{C}}=0.7 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Внутренняя диффузия также оказывает заметное влияние на скорость процесса, особенно при нормальной температуре.

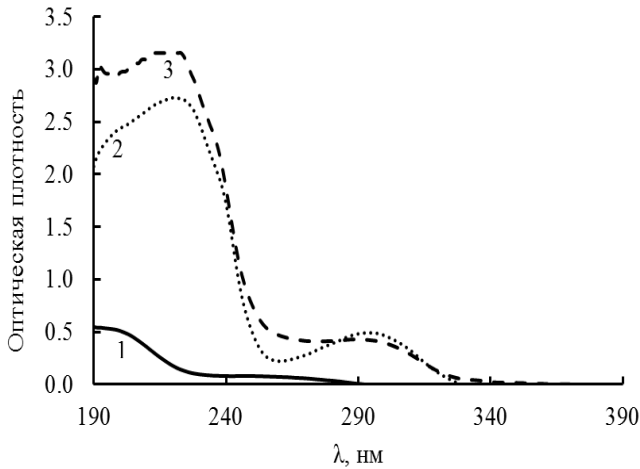
Таблица 5 – Параметры кинетических моделей адсорбции La^{3+} и Al^{3+} на катионите МТС 1600

		La^{3+}			Al^{3+}			
Модель псевдо-первого порядка								
T, °C	$k_1, \text{мин}^{-1}$	q_e теор.	q_e эксп.	R^2	$k_1, \text{мин}^{-1}$	q_e теор.	q_e эксп.	R^2
25	0,020	11,46	11,89	0,995	0,049	0,71	0,76	0,995
50	0,059	11,94	13,63	0,993	0,037	0,99	1,24	0,972
70	0,048	12,44	15,21	0,970	0,033	0,92	1,31	0,969
Модель псевдо-второго порядка								
T, °C	$k_2, \text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$	q_e теор.	q_e эксп.	R^2	$k_2, \text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$	q_e теор.	q_e эксп.	R^2
25	0,003	12,22	11,89	0,998	0,107	0,85	0,76	0,998
50	0,013	14,37	13,63	0,999	0,158	1,33	1,24	0,999
70	0,019	16,02	15,21	0,999	0,188	1,39	1,31	0,999
Модель Еловича								
T, °C	$\alpha, \text{мг}/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$\beta, \text{г}/\text{мг}$	R^2	$\alpha, \text{мг}/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$\beta, \text{г}/\text{мг}$	R^2		
25	2,315	0,366	0,941	0,358	3,866	0,968		
50	17,954	0,423	0,973	0,794	4,066	0,989		
70	26,616	0,492	0,991	1,415	4,376	0,991		

Подобие параметров кинетических моделей для La^{3+} и Al^{3+} , а также тенденция их изменения с температурой свидетельствует, что различие в их сорбируемости связано с формой существования катионов в растворе фосфорной кислоты, от которой, в свою очередь, зависит эффективность взаимодействия катиона с ионогенной группой адсорбента. Катионы лантаноидов образуют лабильные комплексные соединения, в которых фосфат-анионы выступают в качестве лигандов. Чем большее количество фосфат-анионов координируется вокруг металла-комплексобразователя, тем больше экранирование его положительного заряда, и ниже вероятность его взаимодействия с ионогенной группой катионита.

Расчёт энергии активации показал, что кинетика адсорбции La^{3+} определяется преимущественно скоростью поверхностной химической реакции ($E_a = 35,69 \text{ кДж}/\text{моль}$), в то время как адсорбция Al^{3+} лимитируется диффузионными процессами ($E_a = 10,77$

кДж/моль), что также свидетельствует о различных формах существования катионов в растворе фосфорной кислоты в виде комплексных фосфатов.



О наличии фосфатных комплексов La^{3+} и Al^{3+} в растворе фосфорной кислоты можно судить на основании результатов УФ-спектроскопии (рис. 2).

Рисунок 2 – УФ-спектры раствора фосфорной кислоты: 1 – H_3PO_4 ; 2 – $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{La}^{3+}$; 3 – $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Al}^{3+}$

Сорбции и десорбции ионов лантана (РЗЭ) и кальция макропористым сульфокатионитом в динамических условиях

Сравнительное исследование сорбции ионов в отсутствие и в присутствии ионов кальция (рис. 3, табл. 6) показало, что смола МТС 1600 обладает высокой сорбционной способностью к La^{3+} в динамических условиях, однако их сорбция также значительно снижается из-за сильной конкурентной сорбции Ca^{2+} . Извлечение ионов алюминия и железа в присутствии Ca^{2+} подавляется.

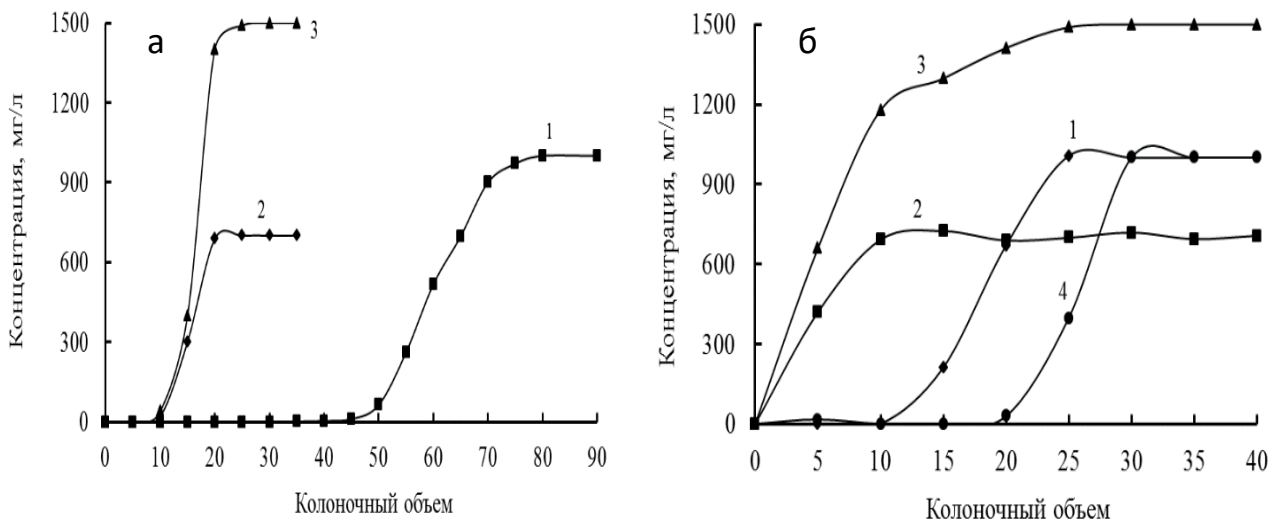


Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции ионов: 1 – La^{3+} ; 2 – Fe^{3+} ; 3 – Al^{3+} ; 4 – Ca^{2+} из фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600 в отсутствие (а) и в присутствии (б) Ca^{2+}

Смола МТС 1600 в целом эффективно извлекает как легкие, так и тяжелые редкоземельные элементы из фосфорной кислоты, однако насыщение смолы происходит в первую очередь тяжелыми редкоземельными элементами (рис. 4).

При элюировании ионов лантана и кальция из фазы сорбента раствором нитрата

аммония выявлено, что лантан и кальций десорбируются одновременно, а их десорбция достигается после пропускания 8-9 колоночных объемов элюента (рис. 5).

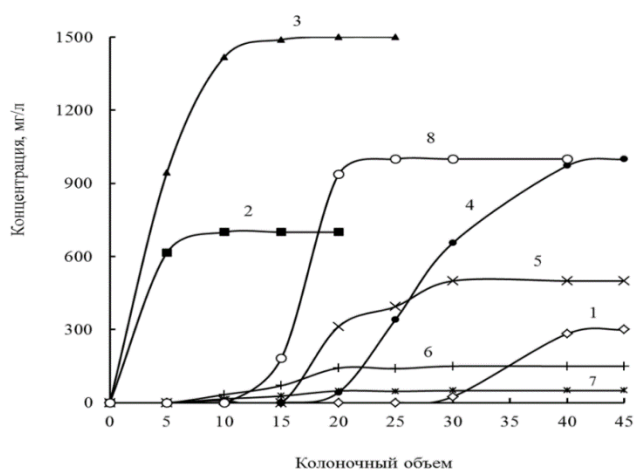


Рисунок 4 – Выходные кривые сорбции ионов: 1 – La^{3+} ; 2 – Fe^{3+} ; 3 – Al^{3+} ; 4 – Ca^{2+} ; 5 – Ce^{3+} ; 6 – Y^{3+} ; 7 – Yb^{3+} ; 8 – $\Sigma\text{РЗЭ}$ из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600

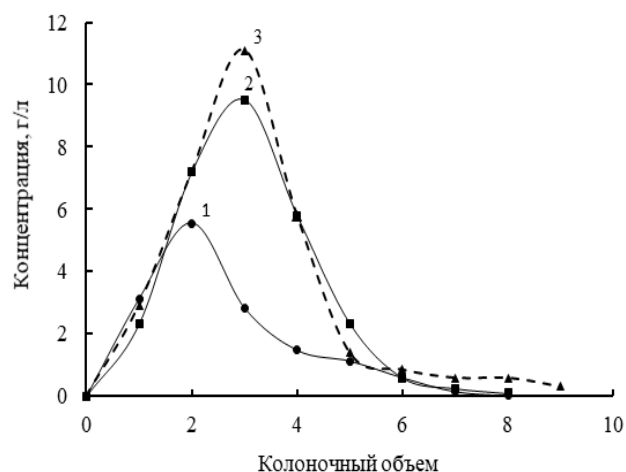


Рисунок 5 – Выходные кривые десорбции ионов из смолы раствором NH_4NO_3 : 1 – La^{3+} ; 2 – Ca^{2+} ; 3 – La^{3+} в отсутствие Ca^{2+}

Таблица 6 – Динамическая обменная емкость МТС 1600 к катионам

Параметр	В отсутствии Ca^{2+}			В присутствии Ca^{2+}			
	La^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	La^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ca^{2+}
ДОЕ, мг/г	53,5	8,3	17,8	11,8	0	0	23,8
ПДОЕ, мг/г	69,0	11,3	24,8	18,5	1,6	8,6	27,4

Степень извлечения ионов лантана из фазы катионита в динамическом режиме составляет 95,3 %, ионов кальция – 98,1 %. Максимальная концентрация ионов лантана в элюате достигает 5,5 г/л, кальция 9,5 г/л. Соотношение ионов лантана и кальция изменяется от 1:1 в исходной кислоте до 1:2 в растворе нитрата аммония.

Разделение ионов лантана и кальция в растворе нитрата аммония осуществляли путем осаждения La^{3+} в виде гидроксида раствором NH_4OH при pH 9. В данных условиях происходит полное осаждение La^{3+} , при этом концентрация La^{3+} в растворе остается неизменной.

В отсутствие Ca^{2+} в растворе фосфорной кислоты максимальная концентрация La^{3+} на выходе из колонки достигает 11,0 г/л, при этом степень концентрирования составляет 11. Однако, в этом случае элюат содержит Fe^{3+} в концентрации порядка 100 мг/л, отсутствующие в кальцийсодержащем растворе.

Смола эффективно работает в течении десяти циклов, снижение динамической емкости по лантану составляет не более 20 %.

Сорбционное извлечение Fe^{3+} и Al^{3+} из фосфорной кислоты

Для исследования сорбционного извлечения ионов железа и алюминия из фосфорной кислоты фосфорсодержащими катионитами MTS 9500 и MTS 9570, была проведена сорбция их из раствора после контакта с сульфокатионитом и не содержащего ионы лантана и кальция.

Смола MTS 9500 селективна к Fe^{3+} по сравнению с Al^{3+} , в то время как у смолы MTS9570 селективность отсутствует (табл. 7). В структуре полифункциональных смол наряду с фосфоновой группой, присутствуют сульфоновая группа (MTS 9570), которая затрудняет сорбцию Fe^{3+} и Al^{3+} и аминная группа (MTS 9500) которая обладает хорошей сорбционной способностью к ионам Fe^{3+} . Её наличие, обуславливает селективность смолы к Fe^{3+} по сравнению с Al^{3+} . С увеличением соотношения Т:Ж степень извлечения катионных примесей возрастает. При соотношении сорбента и кислоты равном 3/10 достигается полное извлечение Fe^{3+} на аминфосфоновой смоле MTS 9500, при этом степень извлечения Al^{3+} составляет порядка 60% на обеих смолах.

Таблица 7 – Сорбция ионов железа из раствора фосфорной кислоты

Ион.	Смолы	Соотношение Т/Ж									
		1/10		2/10		3/10		4/10		5/10	
		X,%	D	X,%	D	X,%	D	X,%	D	X,%	D
Fe^{3+}	MTS 9500	62,7	16,8	95,2	99,2	100	-	100	-	100	-
	MTS 9570	33,0	4,9	53,4	5,7	76,2	10,7	88,1	18,5	98,1	103,3
Al^{3+}	MTS 9500	30,0	4,3	46,0	4,3	59,9	5,0	72,1	6,5	81,4	8,8
	MTS 9570	30,0	4,3	49,0	4,8	62,0	5,4	74,4	7,3	81,1	8,6

С уменьшением концентрации фосфорной кислоты от 5 до 2,5 М степень извлечения ионов возрастает, поскольку устойчивость фосфатных комплексов железа и алюминия снижается. В данном случае достигается полное извлечение ионов железа на MTS9500 при соотношении сорбента и кислоты равном 2/10, полное извлечение ионов алюминия на MTS 9570 достигается при соотношении Т/Ж равном 4/10.

Для выбора наиболее эффективного десорбционного раствора и исследования возможности разделения Fe^{3+} и Al^{3+} на стадии десорбции были использованы растворы соляной и азотной кислот, а также раствор гидроксида натрия. Азотная кислота малоприспособна в качестве элюента для извлечения Al^{3+} и Fe^{3+} из фазы катионитов. Гидроксид натрия эффективно вытесняет Al^{3+} из фазы сорбентов, что объясняется амфотерностью алюминия и образованием в щелочной среде хорошо растворимых алюминатов AlO_2^- . Раствор 5М HCl способен вытеснить Fe^{3+} из смолы MTS 9570. При применении смолы MTS

9570 комбинация растворов гидроксида натрия и соляной кислоты позволит селективно отделить железо и алюминий друг от друга в процессе десорбции.

Технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты (рис.6) предполагает два этапа: на первом этапе осуществляется извлечение ионов РЗЭ и кальция с помощью сульфокатионита МТС 1600, на втором этапе рекомендуется сорбция Fe^{3+} и Al^{3+} с помощью фосфорсодержащего катионита МТС 9570. Десорбцию ионов РЗЭ и кальция из смолы МТС 1600 следует осуществлять раствором нитрата аммония с концентрацией 300 г/л. Гидроксид натрия 20% и соляная кислота 5М рекомендуются для элюирования Fe^{3+} и Al^{3+} .

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что макропористый сильнокислотный сульфокатионит МТС 1600 является селективным сорбентом для извлечения ионов редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты, при этом Ca^{2+} – основной конкурирующий ион при сорбции РЗЭ. Сорбцию Fe^{3+} и Al^{3+} рекомендуется осуществлять фосфорсодержащими катионитами.
2. Степень концентрирования La^{3+} в результате сорбции сульфокатионитом с последующим элюированием составила 2,8; Ca^{2+} – в 5,4. Максимальная концентрация La^{3+} в элюате составила 5,5 г/л, Ca^{2+} – 9,5 г/л.
3. Экспериментальные данные по сорбции катионов описываются моделью псевдо-второго порядка с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.999$. Кинетика адсорбции ионов лантана определяется преимущественно скоростью поверхностной химической реакции ($E_a = 35,69$ кДж/моль), в то время как адсорбция ионов алюминия лимитируется диффузионными процессами ($E_a = 10,77$ кДж/моль).
4. Селективность адсорбции связана с образованием различных по форме и прочности комплексных соединений между катионами металлов и фосфат-анионами.
5. Степень извлечения РЗЭ и других примесей из раствора фосфорной кислоты снижается с увеличением концентрации кислоты и слабо зависит от температуры, что также обусловлено образованием комплексных фосфатов.
6. Сульфокатионит МТС 1600 эффективно работает в течении десяти циклов, снижение динамической емкости по лантану составляет не более 20 %.
7. Разработана принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты.

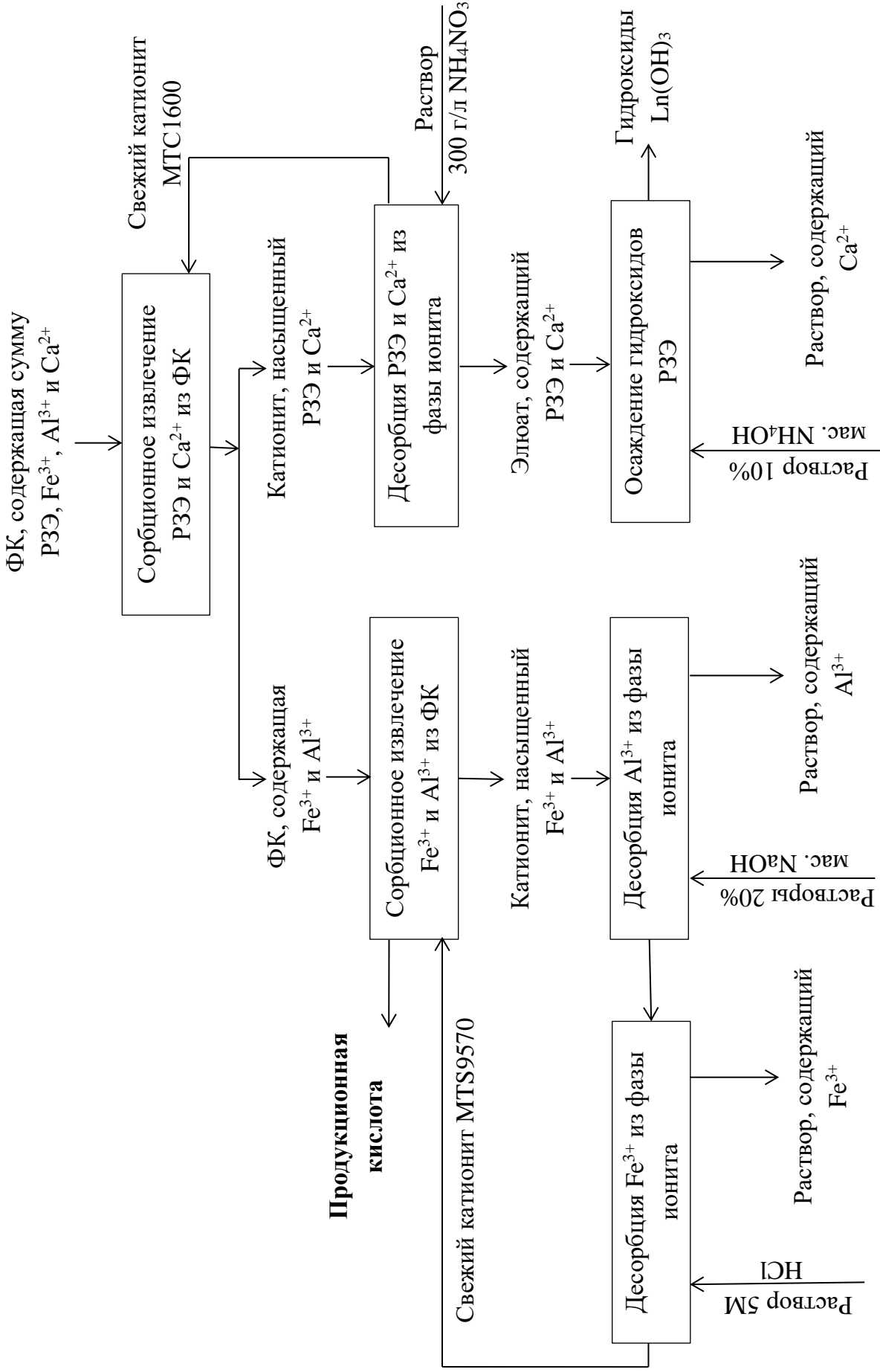


Рисунок 6 – Технологическая схема сорбционного извлечения REE и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в рецензируемых журналах

1. Kon'kova T.V., Kuin Ch.N., Papkova M.V. Sorption of rare earth metals, iron and aluminum from phosphoric acid by sulfocationites // *Tsvetnye Metally*. 2018. № 9. P. 54-57. DOI: 10.17580/tsm.2018.09.08 (Scopus).
2. Kon'kova T.V., Trinh Nguyen Quynh Sorption recovery of lanthanum, iron, aluminum, and calcium ions from phosphoric acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. № 12. P. 1866-1870. DOI: 10.1134/S1070427220120083 (Web of Science, Scopus).
3. Конькова Т.В., Чинь Нгуен Куинь, Власова Т.Г. Сорбционное извлечение ионов лантана, железа, алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты ионообменными смолами // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. № 2. С. 37-43. (БАК, Chemical Abstracts).
4. Kon'kova T.V., Rysev A.P., Trinh Nguyen Quynh. The Kinetics of Sorption Extraction of Lanthanum and Aluminum Cations from a Phosphoric Acid Solution by Sulfocathionite // *Advanced materials and technologies*. 2020. № 2 (18). P. 40-45. (БАК, Chemical Abstracts)

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

5. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Шурлова А.А., Нгуен Тхи Ван Ань Сорбционное извлечение РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты сульфокатионитами // *Сборник материалов VII всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды»*. Чебоксары. 2018. С. 174.
6. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Тхи Ван Ань, Шурлова А.А. Сорбция редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты сульфокатионитами // *Сборник материалов международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование»*. Санкт-Петербург. 2018. С. 291-293.
7. Папкина М.В., Самиева Д.А., Т.В. Конькова, Чинь Нгуен Куинь Технология извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты // *Сборник материалов международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование»*. Санкт-Петербург. 2018. С. 312-314.
8. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Ле Тхи Май Хьонг Сорбция РЗМ и других катионных примесей из фосфорной кислоты ионообменными смолами // *Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективы технологии»* Москва. 2018. Т. 1. С. 665-669.

9. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Тхи Ван Ань, Шурлова А.А., Быкова А.Г. Ионообменная сорбция катионных примесей из фосфорной кислоты // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Москва. 2018. Т. XXXII. №. 3 (199). С. 14-16.
10. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Ле Тхи Май Хыонг Сорбционное извлечение РЗЭ при очистке фосфорной кислоты сульфокатионитом в присутствии примесей Fe^{3+} , Al^{3+} и Ca^{2+} // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» Москва. 2019. Т. XXXIII. №. 8 (218). С. 50-52.
11. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В. Сорбционное извлечение РЗЭ из фосфорной кислоты сульфокатионитом в присутствии примесей Fe^{3+} , Al^{3+} и Ca^{2+} // Сборник материалов IV Всероссийской научной симпозиума «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново-Суздаль. 2019. Т. 2. С. 177-179.
12. Tatiana V. Konkova, Trinh Nguyen Quynh. Sorption extraction of rare earth elements and other cationic macro-impurities from a solution of extraction phosphoric acid by ion exchange resins // Collection of Scientific Works «Vietnam conference on nuclear science and technology». Quangninh-Vietnam. 2019. P. 231.
13. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В. Сорбционная очистка фосфорной кислоты от ионов железа и алюминия с использованием ионообменных смол // Сборник материалов. XIV конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ –2019» Москва. 2019. С. 117-118.
14. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В. Очистка фосфорной кислоты от ионов железа и алюминия с использованием хелатных катионитов // Сборник материалов VIII всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Чебоксары. 2020. С. 263-264.
15. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В. Сорбция примеси лантана и кальция из раствора фосфорной кислоты // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» Москва. 2020. Т. XXXIV. №. 4. С. 74-76.