

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., доцент Конькова Т.В.

Москва – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Перспективы комплексной переработки фосфатного сырья с извлечением РЗМ.....	11
1.1.1. Области применения РЗМ, их содержание в природном сырье и продуктах переработки.....	11
1.1.2. Извлечение РЗМ из твердой фазы: фосфогипса, фосфополугидрата сульфата кальция и осадков-шламов ЭФК.....	14
1.1.3. Примесный состав экстракционной фосфорной кислоты, методы очистки и попутного извлечения РЗМ.....	16
1.1.3.1. Кристаллизационная очистка фосфорной кислоты от примесей	18
1.1.3.2. Экстракционный метод извлечения РЗМ и примесей.....	20
1.2. Сорбционные методы извлечения РЗМ и катионных примесей из технологических растворов, в том числе из фосфорной кислоты	23
1.2.1. Извлечение РЗМ неорганическими сорбентами.....	24
1.2.2. Сорбция РЗМ полимерными синтетическими материалами.....	27
1.2.3. Сорбция ионов импрегнатами, содержащими экстрагенты и твердыми экстрагентами.....	34
1.2.4. Десорбция ионов из фазы адсорбента.....	37
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
2.1. Используемые реактивы и материалы	42
2.2. Методики сорбционных исследований и расчет количественных характеристик сорбции	47
2.3. Методы анализа	49
2.3.1. Определение концентрации ионов в растворе.....	49
2.3.2. Определение текстурных характеристик сорбентов	49

2.4. Обработка кинетических данных	50
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	52
3.1. Анализ текстурных характеристик смол	52
3.2. Сорбция катионов из фосфорной кислоты в статическом режиме	54
3.2.1. Влияние пористой структуры и ионной формы сульфокатионита на сорбцию ионов	54
3.2.2. Сорбции примесных ионов различными смолами, анализ селективности	58
3.2.3. Влияние температуры на степень извлечения элементов катионитами ...	62
3.2.4. Сорбция ионов La, Fe, Al в присутствии Ca из фосфорной кислоты	64
3.2.5. Зависимость степени извлечения лантана от его исходной концентрации в кислоте	66
3.3. Кинетика адсорбции ионов La и Al из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600	68
3.4. Сорбция ионов из фосфорной кислоты в динамическом режиме	80
3.4.1. Сорбция ионов La, Fe, Al и Ca из фосфорной кислоты в динамическом режиме	80
3.4.2. Сорбция суммы РЗМ, Al, Fe, Ca из фосфорной кислоты в динамическом режиме	82
3.5. Десорбция ионов из фазы сорбента в динамическом режиме	85
3.6. Сорбция и десорбция ионов лантана смолой МТС 1600 в зависимости от циклов использования	89
3.7. Сорбционное извлечение ионов железа и алюминия из фосфорной кислоты	92
3.7.1. Сорбция ионов железа и алюминия в статическом режиме, выбор сорбентов	92
3.7.2. Влияние соотношения объемов сорбента и раствора на извлечение ионов железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты	94

3.7.3. Влияние концентрации фосфорной кислоты на степень извлечения ионов железа и алюминия	96
3.7.4. Влияние pH среды на сорбцию железа и алюминия из фосфорной кислоты.....	97
3.7.5. Сорбция железа и алюминия в динамическом режиме.....	98
3.7.6. Десорбция железа и алюминия из фазы сорбента	100
3.8. Технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты	102
ВЫВОДЫ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

Список специальных сокращений, принятых в тексте диссертации

ФК – фосфорная кислота;

ЭФК – экстракционная фосфорная кислота;

Ln – лантаноиды;

РЗМ – редкоземельные металлы;

Σ **РЗМ** – сумма редкоземельных металлов;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

Σ **РЗЭ** – сумма редкоземельных элементов;

ФГ – фосфогипс;

ФПГ – фосфополугидрат сульфата кальция;

ТВЭКсы – твердые экстрагенты;

СОЕ – статическая обменная емкость;

ДОЕ – динамическая обменная емкость;

ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость;

X – степень извлечения;

D – коэффициент распределения.

ВВЕДЕНИЕ

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.

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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Перспективы комплексной переработки фосфатного сырья с извлечением РЗМ

1.1.1. Области применения РЗМ, их содержание в природном сырье и продуктах переработки

Редкоземельные элементы (РЗЭ), включая лантаноиды, иттрий и скандий широко используются в высокотехнологичных сферах промышленности и приборостроении и обладают схожими физико-химическими свойствами. Одними из самых востребованных металлов остаются европий (атомная энергетика, электроника, медицина), неодим (лазеры, лампы накаливания, стекло), иттрий (космическая отрасль), диспрозий (металлургия), церий (полирующий материал), тербий (компьютеры), скандий (энергосберегающие лампы). Стоимость редкоземельных металлов (РЗМ) варьирует в зависимости от доступности, сложности получения, области использования и спроса. Например, килограмм металлического европия стоит порядка 5 тыс. долларов США, в то время как стоимость оксида, как правило, в несколько раз дешевле. Оксид празеодима, обычно стоит всего 100 долларов за килограмм.

Наряду с непосредственно редкоземельным минеральным сырьем, которое, на данный момент большей частью разработано, существуют минералы, в которых РЗЭ присутствуют как попутный компонент (апатит, лопарит, минералы циркония, урана, алюмосиликаты и др.).

В природных алюмосиликатах (каолините, бентонитовых глинах) содержание РЗМ составляет порядка 0,05-0,3 мас.%, при этом лантаноиды находятся в составе глин в ионообменном состоянии. При обработке глин раствором сульфата аммония 80-90 мас.% РЗМ переходит в раствор [1].

В фосфатном сырье содержание РЗЭ в зависимости от минерального состава и месторождения варьирует от 0,03 до 10 мас.% [2].

Несмотря на то, что содержание РЗМ в апатитовом концентрате невелико, с учетом объемов его переработки при производстве минеральных удобрений очевидно, что именно фосфатное сырье является потенциально важным и перспективным источником для производства редкоземельных металлов. Переработка фосфатного сырья только с целью получения РЗМ нерентабельна. Наиболее рациональное решение состоит в комплексной переработке сырья с попутным извлечением РЗЭ.

Разложение фосфатного сырья в зависимости от исходного состава и получаемого продукта осуществляют несколькими способами, а именно различными кислотами, азотной, серной, реже соляной. Соляная кислота наиболее реакционноспособна в отношении растворимости всех компонентов, однако, в раствор при этом перейдут все примеси, присутствующие в сырье, кроме того, продукт будет содержать значительное количество ионов хлора. В результате разложения фосфатной руды 1-2М соляной кислотой степень извлечения РЗЭ в раствор составляет более 90% [3].

Для производства минеральных удобрений применяют главным образом азотнокислотное разложение фосфатного сырья с последующей нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом аммония, при этом практически все количество лантаноидов переходит в раствор. Например, при обработке апатита раствором азотной кислоты с концентрацией 65 мас.% при температуре 60-70 °С в течение 6 ч и соотношении твердой и жидкой фаз 1/2 в раствор извлекается порядка 70-100 мас.% РЗМ [4]. Кроме того, основная часть кальция и фтора также переходит в азотно-фосфорнокислый раствор, который содержит 29-30 мас.% фосфорной кислоты, 12-13 мас.% свободной азотной кислоты. При разложении Хибинского апатита концентрация фтора составляет 1,5-1,8 мас.%, кальция 40-45 г/л, РЗМ 7-9 г/л [5].

В сернокислотном способе переработки фосфатного сырья существуют следующие возможные продукты, содержащие примеси РЗЭ: фосфогипс (ФГ), фосфополугидрат сульфата кальция (ФПГ), экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), оборотная фосфорная кислота, а также осадок-шлам из упаренной ЭФК. В зависимости от режима получения ЭФК степень распределения РЗЭ между жидкой и твердой фазами различна и зависит от количества и концентрации серной кислоты, температуры процесса, его продолжительности, вида фосфатного сырья и эти данные сильно различаются между собой.

Извлечение РЗМ из апатита в неупаренную кислоту дигидратного производства составляет 17,8%, в фосфогипс переходит порядка 80,3%. В неупаренную кислоту полугидратного производства извлекается 2,9% РЗМ, в фосфогипс – 93,6% [6].

Таблица 1.1 – Распределение редкоземельных металлов при получении ЭФК из хибинского апатита на ОАО «ФосАгро-Череповец» [7].

Объект	∑РЗМ (мас. %)	Извлечение
Апатит	0,93	100
Дигидратная схема		
Неупаренная ЭФК (27,0 мас.% P ₂ O ₅)	0,13	17,8
Упаренная ЭФК (52,8 мас.% P ₂ O ₅)	0,07	-
Фосфогипс	0,29	80,3
Полигидратная схема		
Неупаренная ЭФК (36,0 мас.% P ₂ O ₅)	0,03	2,9
Упаренная ЭФК (53 мас.% P ₂ O ₅)	0,05	-
Фосфогипс	0,45	93,6

Согласно данным [8] в дигидратном процессе до 20 - 30% РЗЭ апатитового концентрата переходят в экстракционную фосфорную кислоту,

остальное в фосфогипс, в полугидратном процессе это распределение составляет 90 - 95% к 5 - 10%. Естественно, в данном случае содержание примесей, в том числе и РЗМ в фосфорной кислоте значительно ниже по сравнению с разложением руды азотной и соляной кислотами, поскольку произведение растворимости сульфатов значительно ниже, чем нитратов и хлоридов.

1.1.2. Извлечение РЗМ из твердой фазы: фосфогипса, фосфополугидрата сульфата кальция и осадков-шламов ЭФК

Фосфогипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ это практически нерастворимый отвалный сульфат кальция, который является неизбежным многотоннажным отходом производства ЭФК. Извлечение РЗЭ из фосфогипса, в котором содержится небольшое количество (порядка 0,5 - 0,7 мас.% лантаноидов), является трудоемким процессом, требующим переработки крупнотоннажных твердых отходов. Фосфополугидрат сульфата кальция также является источником РЗЭ, поскольку свыше 80% примесей лантаноидов из апатита поглощаются кристаллизующей фазой $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ в полугидратном режиме получения ЭФК. В зависимости от режима получения ЭФК, переход РЗЭ в твердую фазу носит различный характер: в виде примесных фаз фторидов и фосфатов, а также в виде наиболее трудно извлекаемой форме двойных сульфатов [6, 9-11].

Извлечение лантаноидов осуществляют в основном обработкой твердой фазы растворами минеральных кислот (H_2SO_4 , HNO_3) или солей ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3) с последующим выделением РЗЭ в виде осадка гидроксидов, двойных сульфатов или карбонатов. Применение серной кислоты для выщелачивания РЗМ из ФГ описано во многих работах [12-28].

Например, фосфогипс обрабатывают раствором серной кислоты с концентрацией 5 г/л при соотношении Ж:Т, равном 1,5, выделение осадка РЗЭ из раствора проводят газообразным аммиаком при рН 5,5 – 6,4 [14]. Авторы [15] извлечение РЗМ в жидкую фазу проводят также раствором

серной кислоты, но большей концентрации (2N) и соотношении Ж:Т, равном 3, осаждение РЗЭ осуществляют в виде фторидов, степень извлечения составляет 76%.

Обработка фосфогипса разбавленной серной кислотой в течение 1 – 2 часов при температуре 70 - 100 °С с одновременным барботированием через пульпу воздуха позволяет извлечь в раствор более 94 мас.% РЗМ, причем степень извлечения возрастает с повышением рН раствора [20].

Технологический процесс, разработанный авторами [21] заключается в следующем: на первой стадии выщелачивают РЗЭ из фосфогипса разбавленной серной кислотой, затем осуществляют их сорбцию сульфокатионитом КУ-2, десорбцию из фазы катионита растворами сульфата аммония и осаждение раствором аммиака, фильтрование с получением концентрата РЗМ. Степень извлечения РЗЭ зависит от соотношения жидкой и твердой фаз и в оптимальных условиях составляет 85 - 95%. Получаемые растворы, сильно загрязнены примесными компонентами, которые наряду с РЗЭ переходят в раствор из фосфогипса. Жидкая фаза характеризуется достаточно низким содержанием РЗЭ, поэтому возникают проблемы с дальнейшей ее переработкой, требующей использования ионообменной смолы КУ-2 для сорбции РЗЭ из полученных растворов сложного катионного состава.

Использование азотнокислотного выщелачивания РЗМ из фосфогипса описано в работе [22]. Концентрация азотной кислоты в этом случае варьирует в диапазоне 10 - 20 мас.%, соотношение Ж:Т = 10:1, степень извлечения РЗМ при таких условиях составила 86,7 - 93,1%. Однако, дальнейшая переработка получаемых растворов затруднена ввиду высокой концентрации азотной кислоты, большого содержания ионов примесных металлов, основной из которых кальций. Кроме того, отвальный фосфогипс после выщелачивания требует отмывки от избыточного содержания нитрат ионов, в свою очередь

необходимая степень отмывки трудно достижима.

При выщелачивании РЗМ из осадков-шламов, полученных после упаривания фосфорной кислоты азотная кислота более эффективна, чем серная, степень извлечения составила 58 и 49% соответственно [23].

В работе [28] представлен нетрадиционный способ переработки фосфогипса. Выщелачивание ведут с использованием бактериального комплекса, состоящего из нескольких видов ацидофильных тионовых бактерий в активной фазе роста, адаптированных для активного перевода в жидкую фазу фосфора и редкоземельных элементов. При этом выщелачивание проводят в чановом режиме при численности бактерий 10^7 клеток/мл, отношении Т:Ж=1:5 - 1:9, активной или умеренной аэрации, температуре 15 – 45°C в течение от 3 до 30 суток.

Микроорганизмы культивируют на питательных средах, накапливают и подают на выщелачивание в чановом режиме. В результате биовыщелачивания в раствор переводится 50 - 70% редкоземельных элементов и до 94% фосфора при расходах серной кислоты, значительно более низких, чем при известных способах.

1.1.3. Примесный состав экстракционной фосфорной кислоты, методы очистки и попутного извлечения РЗМ

Экстракционная фосфорная кислота в зависимости от метода производства и качества сырья может содержать от 19 до 42 мас.% P_2O_5 , наиболее чистую кислоту получают из апатитового концентрата, путем упаривания ее концентрируют от 24 - 32 до 45 - 54% P_2O_5 . Из фосфоритов производят фосфорную кислоту с низким содержанием P_2O_5 , порядка 19% и повышенным содержанием примесей, поскольку одновременно с фторапатитом разлагаются примеси нефосфатных минералов, присутствующие в сырье. Нефелин, глауконит, глины и другие силикаты

разлагаются кислотами, выделяя в раствор ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и кремнекислоту, которая реагирует с первоначально образующимся фтороводородом, превращаясь в кремнефтористоводородную кислоту. Для производства кормовых фосфатов используют обесфторенную упаренную экстракционную фосфорную кислоту, содержащую не менее 45% P_2O_5 , не более 0,2% F и 0,0009% As [29]. Примерный состав ЭФК из апатитового концентрата приведен в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Состав экстракционной фосфорной кислоты (мас.%)

компоненты	кислота		компоненты	кислота	
	неупаренная	упаренная		неупаренная	упаренная
P_2O_5	29-30	52-54	MgO	0,01-0,03	0,02-0,04
CaO	0,1-0,2	0,1-0,3	SiO_2	0,6-0,9	0,1-0,3
SO_3	2,5-3,2	3,4-4,2	F	1,7-1,9	0,5-0,7
Fe_2O_3	0,35-0,45	0,7-0,75	Na_2O	0,01-0,02	0,02-0,03
Al_2O_3	0,3-0,4	0,55-0,6	K_2O	0,03-0,04	0,05-0,06

Содержание РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте дигидратного процесса составляет около 1,1 - 1,4 г/л, причем они находятся в жидкой фазе в виде растворимых соединений лантаноидов, так и тонких суспензий. По сравнению с исходным апатитовым концентратом сумма РЗЭ в фосфорной кислоте обогащена иттрием и РЗЭ средней и тяжелой групп: диспрозием, гольмием, эрбием, иттербием.

Среди известных методов извлечения из фосфорной кислоты катионных примесей можно выделить три основных: сорбционные, экстракционные, кристаллизационные.

В литературе описаны попытки использовать мембранные процессы для очистки фосфорной кислоты, но они в большей степени подходят для разбавленных растворов. Например, при использовании разбавленного

раствора фосфорной кислоты (11% по P_2O_5) методом электродеионизации с применением железосодержащих ионообменных и тексильных мембран степень очистки не превысила 30% [30].

1.1.3.1. Кристаллизационная очистка фосфорной кислоты от примесей

Кристаллизация лантаноидов из технологических растворов фосфорной кислоты исследована и описана многими авторами [6, 31-39].

При введении в оборотные и производственные растворы фосфорной кислоты, пересыщенные фторидами и фосфатами РЗМ затравок соответствующих солей в результате кристаллизации удается снизить концентрацию РЗМ в растворе в два – три раза до 0,066 мас.% в первом случае и до 0,022 мас.% во втором [32].

На примере церия показано, что растворимость фосфатов лантаноидов уменьшается с ростом температуры и увеличивается с ростом концентрации фосфорной кислоты [33]. Соответственно, чем выше концентрация фосфорной кислоты, тем ниже извлечением лантаноидов в твердую фазу.

Для кристаллизации фосфатов РЗМ из пересыщенных растворов экстракционной фосфорной кислоты используют твердый затравочный материал - гранулированный полуводный гидрат фосфата церия. При этом создают непрерывное возвратно-поступательное движение указанного затравочного материала в условиях псевдокипящего слоя. Псевдокипящий слой организован непрерывным потоком воздуха в направлении «снизу-вверх», противоположном движению раствора экстракционной фосфорной кислоты. Температура процесса составляет $75\pm 5^\circ\text{C}$, время контакта раствора ЭФК в рабочем объеме кристаллизатора составляла $17,0\pm 3,0$ мин при соотношении объема жидкой фазы к массе твердой 330 ± 10 [34].

Очистку неупаренной фосфорной кислоты (26-28% P_2O_5) от железа методом кристаллизации рекомендуется осуществлять путем добавления щавелевой кислоты и осаждением Fe^{2+} в виде оксалата [35].

Осаждение алюминия и железа в виде комплексных органо-фосфатов позволяет удалить железо более, чем на 90%, а алюминия на 80% [36]. В качестве комплексообразователя авторы использовали нитрило-три-метилеи трифосфоновый эфир. Этот реагент обладает высокой хелатообразующей активностью, при этом полученные фосфаты слаборастворимы в кислой среде и легко удаляются из раствора.

Добавление амилового ксантогената калия к раствору фосфорной кислоты позволяет уменьшить содержание железа на 79% [37].

Для выдедения твердой фазы РЗМ и других примесей из технологических растворов наряду с традиционным фильтрованием предлагается использовать флотацию. Например, в работе [38] проведено исследование по извлечению РЗЭ из азотно-фосфорнокислых растворов при переработке апатитовых концентратов на комплексные минеральные удобрения методом ионной флотации с использованием диалкилфосфорных кислот $(C_nH_{2n+1}O)_2POOH$, где $n=12\div 14$ в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ). Объектом исследования были растворы азотнокислотного вскрытия апатита, наработанные в лабораторных условиях по стандартному технологическому регламенту с вымораживанием избыточного кальция и удалением фтора в виде малорастворимого кремнефторида натрия, имеющие состав, г/л: P_2O_5 – 395; HNO_3 своб. – 190; NO_3 общ. – 440; CaO – 115; SrO – 0,69; $\sum La_2O_3$ – 9,72; Fe_2O_3 – 3,42; Al_2O_3 – 3,68; TiO_2 – 0,95; SiO_2 – 2,3; F – 0,86. Несмотря на удаление основной доли кальция вымораживанием, он остается основным конкурирующим ионом, который снижает эффективность процесса флотации. Наилучшие результаты получены с использованием в качестве собирателя полифос-124 (смесь моно- и дипроизводных фосфорной кислоты $C_nH_{2n+1}OPO(OH)_2$ и $(C_nH_{2n+1}O)_2POOH$, где $n = 12\div 14$), что позволяет получить необходимый пенный продукт при высокой степени извлечения и селективности. Уменьшение длины углеводородного радикала, применение

собиранья в солевой форме и с большей долей монофракции заметно снижает извлечение РЗЭ и коэффициент разделения РЗЭ/Са.

В работе [39] в качестве коллектора твердой фазы соединений РЗМ использовали стирол фосфоновую кислоту.

К недостаткам метода относится невозможность образования осадка при низких концентрациях примесей.

1.1.3.2. Экстракционный метод извлечения РЗМ и примесей

Метод экстракции нашел распространение для извлечения и разделения РЗМ в силу ряда преимуществ, таких как, простота, универсальность и готовность адаптации к промышленным масштабам. Экстракционные методы очистки фосфорной кислоты осуществляют по двум направлениям. По первому способу фосфорная кислота контактирует с органическим растворителем, который частично или полностью не смешивается с водой и переходит в органическую фазу, а РЗМ и примеси остаются в водной фазе. Достоинствами этого метода являются низкая стоимость и доступность экстрагентов, недостатком – большой расход растворителя. По второму способу, наиболее распространенному и экономичному, из ЭФК извлекают РЗМ и другие примеси, которые переходят в органическую фазу. Наличие неорганических кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), а также соединений Fe, Al и Mg в растворе способствует переходу фосфорной кислоты в органическую фазу [29].

Для извлечения РЗМ из растворов наиболее часто используют фосфорсодержащие экстрагенты [40-55], такие как трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и др.

Авторы [50] исследовали экстракцию РЗЭ с помощью фосфорорганических реагентов из фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита, растворителем в этом случае служил керосин. Результаты исследования показали, что ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (англ. D2ЕНРА) и нейтральный фосфорорганический

реагент Cyanex 923 являются антагонистами, при этом ионы Fe^{3+} сильно конкурирует с РЗЭ. Эффективность экстракции РЗМ возрастает с увеличением концентрация D2ЕНРА, уменьшением температуры и концентрации фосфорной кислоты.

Извлечение РЗМ из производственных растворов ЭФК, получаемых при переработке апатитового концентрата серной кислотой с помощью Д2ЭГФК и поэтапное разделение лантаноидов на три группы: тяжелой (Yb, Er, Y, Dy, Ho, Tb), средней (Gd, Eu, Sm) и легкой (Nd, Pr, Ce, La) групп со степенью извлечения не менее 99% по Yb, Er, Y, Dy, Ho, Nd, Pr, Ce, не менее 90% по Gd, La и не менее 75% по Eu, Sm, Tb, с содержанием РЗМ разных групп не более 10% и остальных примесных ионов металлов (железа, алюминия, кальция и магния) менее 5% возможно при использовании различной концентрации экстрагента, для тяжелой группы – 0,54М, для средней – 1,35М и для легкой группы – 2,8М [40].

В результате экстрагирования лантаноидов из технологических раствора переработки апатита Д2ЭГФК и ТБФ, по значениям энергии Гиббса экстракционных равновесий получен ряд экстрагируемости ионов РЗМ и железа(3+): Yb > Er > Y > Ho > Dy > Tb > Fe > Gd > Sm > Nd, позволяющий прогнозировать процесс экстракции и разделения РЗМ [41].

При экстракции РЗМ (на примере церия) из экстракционной фосфорной кислоты, полученной серноокислотным разложением сырья трибутилфосфатом показано, что солей кальция и магния, присутствующих в растворе недостаточна для обеспечения высаливающего эффекта. Поэтому в фосфорнокислые растворы для извлечения РЗМ необходимо либо вводить в качестве высаливающего агента нитраты магния или кальция, либо использовать упаренную ЭФК. Более высокую (вплоть до 70 %) степень извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов в органическую фазу возможно получить применяя в качестве высаливателя $Mg(NO_3)_2$ [42].

На стадии экстракции РЗМ из нитратно-фосфатного раствора 90-100% раствором трибутилфосфата в водной фазе остается основная масса примесей: катионы железа, алюминия, титана, кальция, фосфат и фторид анионы. При реэкстракции 0,3-0,5 моль/л раствором азотной кислоты реэкстракт содержит 150-200 г/л РЗЭ [43].

Экстракционное выделение РЗМ из нитратно-фосфатного раствора переработки апатита осуществляют трибутилфосфатом с предварительным вымораживанием кальция и нейтрализацией раствором карбоната кальция или гидроксида кальция при рН 2,5 после выделения из раствора фосфатов РЗЭ в каскаде центробежных экстракторов при концентрации органического экстрагента (трибутилфосфата) в пределах от 30 до 100%. При этом экстрагент предварительно насыщают азотной кислотой с концентрацией, соответствующей рабочему раствору. Степень извлечения лантаноидов достигает 97% [44].

При использовании смеси экстрагентов Д2ЭГФК и ТБФ наблюдается синергетический эффект и степень извлечения РЗМ из раствора возрастает [51].

В технологии переработки низкоконцентрированного по РЗМ или вторичного сырья для извлечения редкоземельных металлов из водных растворов наряду с общепринятыми экстрагентами предлагается в качестве экстрагента использовать нафтеновую кислоту, инертным растворителем здесь служит керосин [54].

Также для получения редкоземельных металлов на примере эрбия из бедного или техногенного сырья с помощью экстракции рекомендуется использовать изооктиловый спирт, с применением ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции получения $\text{Ln}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$, при этом эрбий транспортируется через водную фазу в органическую в виде сольвата додецилсульфата эрбия (III), процесс осуществляют в интервале рН 3-6 [55].

В работе [60] осуществляли экстракцию смеси тяжелых редкоземельных элементов, таких как тербий, диспрозий, гольмий, иттрий, эрбий, иттербий и лютеций и четырех РЗМ: лантан, церий, празеодим и неодим из растворов фосфорной кислоты. Для этой цели были использованы следующие экстрагенты: органический фосфорный Talcher (TOPS 99), ди-2-этилгексилфосфорная кислота, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) и бис (2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272). Показано, что степень извлечения элементов уменьшается с увеличением концентрации кислоты при любой заданной концентрации экстрагента. Механизм переноса металла соответствует ионообменному типу. Эффективность экстрагентов в отношении лантаноидов из среды H_3PO_4 снижается в ряду TOPS 99 > PC 88A > Cyanex 272.

К недостаткам экстракция можно отнести низкие коэффициенты распределения РЗЭ и емкость экстрагентов, высокую соэкстракцию кальция и других примесных компонентов, большие потери фосфат-иона, а также загрязнением продукционной ЭФК органическими продуктами.

1.2. Сорбционные методы извлечения РЗМ и катионных примесей из технологических растворов, в том числе из фосфорной кислоты

Сорбционная очистка это один из эффективных методов очистки технологических растворов и извлечения из ценных компонентов, который, при наличии подходящего адсорбента может составить альтернативу экстракционному методу [56-60].

Для извлечения ионов из технологических растворов используют как неорганические, в том числе природные сорбенты, так и органические, преимущественно синтетические полимерные материалы (ионообменные смолы). В качестве перспективных адсорбентов рассматриваются различные биоматериалы, такие как альгинаты, бактерии и т.д. [61-63].

1.2.1. Извлечение РЗМ неорганическими сорбентами

В периодической литературе представлены исследования по применению углеродных материалов [64-69], оксида кремния [66, 70], а также природных алюмосиликатов: цеолитов и глин [71-75] для извлечения ионов из растворов разного состава. Сорбционная емкость большинства неорганических сорбентов по лантаноидам составляет 0,01 – 0,1 ммоль/г.

Разработана технология получения фосфорной кислоты технического, пищевого, медицинского качества с одновременным извлечением примесей и РЗЭ [64]. Технология основана на совмещении процессов концентрирования ЭФК, отдувки фтористых соединений горячими топочными газами (или паром) и сорбцией всех примесных компонентов на активных углях в едином циркуляционном контуре. Исходным углеродным материалом, который используется в качестве сорбента для очистки экстракционной фосфорной кислоты, либо как сырье для химического модифицирования является активный уголь марки БАУ-А. Модифицирование угля осуществляли его обработкой растворами уксусной, щавелевой и лимонной кислотами, в результате чего возрастала концентрация активных центров, способствующих адсорбции РЗМ [65]. Также для очистки фосфорной кислоты использовали композиционный адсорбент, содержащий уголь и оксид кремния [66].

Повышение адсорбционной способности углеродных нановолокон, окисленных азотной кислотой по отношению к РЗЭ в результате функционализации поверхности описано в работе [56]. Адсорбционная емкость углеродных нановолокон составляет 18,1; 19,3; 23,6; 17,6; 22,3 и 19,5 мг/г для La, Ce, Sm, Eu, Dy и Y, соответственно.

Эффект сорбции РЗМ углеродными наночешуйками, полученными в результате карбоназации полидопамина обусловлен присутствием амино- и карбонильных групп на поверхности адсорбента, а также его высокой удельной поверхностью [67]. Кинетика адсорбция лантаноидов сажей

подчиняется уравнению псевдо-второго порядка и является эндотермическим процессом [68].

Один из приемов модифицирования активированного угля заключается в обработке его ПАВ додецилсульфонатом натрия [69].

В работе [97] отражено комбинирование применения сорбентов различной природы (углеродных и полимерных) в технологии очистки фосфорной. Наиболее активно на активированном угле сорбируются сульфаты (1,5 - 3 ммоль/г), соединения кальция (0,2 - 0,6 ммоль/г), а также соединения кремния и титана. Катиониты Tulsion T-42H, Purolite C150, Doshion DVC-100, КУ-2-8 показывают наибольшую селективность к кальцию (93 - 99%), затем к алюминию и РЗЭ. Аниониты АВ-17-8, Cybber ALX-220 селективны к титану (степень извлечения до 60 - 70%) и железу.

Адсорбция катионных примесей из фосфорной кислоты на белом кремниевом песке носит экзотермический характер, что свидетельствует о физической адсорбции. Однако, данный адсорбент имеет низкую адсорбционную способность: при содержании ионов урана в фосфорной кислоте 20 мг/л и 200 г/л сорбента степень извлечения урана составила 75% [70].

В ряде работ представлено использование глинистых минералов для адсорбции ионов из растворов [71-73]. Так, адсорбция РЗМ каолином хорошо описывается уравнение Ленгмюра и сорбционная способность составляет 0,9 - 1,7 мг/г [71].

Авторы [74] свидетельствовали о перспективности применения природного клиноптилолитового туфа для сорбции РЗМ. При использовании в качестве адсорбента наночастиц цеолита ZIF-8 со структурой амидазолата адсорбционная емкость по диспрозию и самарию при pH 7 из водных растворов составила 430,3 и 281,1 мг/г соответственно, при этом цеолит показал высокую стабильность [75].

Изучена селективность извлечения ионов La, Pr, и Yb природным

цеолитовым туфом из смешанных растворов [133]. Наибольшая емкость туфа реализуется при извлечении из тройной смеси, содержащей равные доли индивидуальных элементов La, Pr, Yb соответствуют 33% их суммы, т.е. наиболее сильными оказываются трехфакторные взаимодействия в фазе сорбента. Так, емкость цеолитового туфа из индивидуальных и двойных смесей ниже (2,22 - 2,61 мг/0,5 г), чем в случае извлечения из трехкомпонентной смеси (3,32 мг/0,5г). При этом сохраняется приведенный выше ряд селективности: $La^{3+} > Pr^{3+} > Yb^{3+}$.

В периодической литературе описаны также адсорбенты, которые вероятно представляют научный интерес, но вряд ли могут использоваться для практических целей и в реальных технологиях. Например, проведены исследования диоксида титана для сорбции ионов европия [76], фосфатов титана для сорбции лантаноидов из растворов переработки апатита [77], наночастиц железа с нулевым зарядом для сорбции и разделения лантаноидов [78], удаления ионов железа из фосфорной кислоты с помощью композитного материала, содержащего диоксид циркония и поливиниловый спирт [79], гидратированного оксида марганца [80], сорбционного материала, содержащего оксид графена и наночастицы оксида железа [81].

После разложения апатитового концентрата азотной кислотой из азотно-фосфорнокислого раствора последовательно выделяют нитрат кальция и фторсиликат натрия, нейтрализуют раствор аммиаком с образованием осадка фосфатов основной части лантаноидов и маточного раствора с остаточной частью лантаноидов. Затем осуществляют обработку маточного раствора путем его контактирования с аморфным сорбентом на основе фосфата титана при pH раствора 1,4 - 1,7. В качестве аморфного сорбента используют один из сорбентов состава: $TiOHPO_4 \cdot nH_2O$, $Ti_{1-x}Zr_xOHPO_4 \cdot nH_2O$, $TiONH_4PO_4 \cdot nH_2O$, $Ti_{1-x}Zr_xONH_4PO_4 \cdot nH_2O$, где $n \geq 1$, $x = 0,05 - 0,5$ [77].

Сорбционное извлечение примесей осуществляют из растворов, полученных в результате кислотной переработки природного сырья, имеющих низкий рН, и основное требование к адсорбентам это кислотостойкость, исключающая вторичное загрязнения водной фазы ионами, образуемыми в результате деструкции адсорбента. Неустойчивость природных минеральных сорбентов в жидких средах – существенный их недостаток, преимуществом в этом отношении будут обладать синтетические полимерные материалы (ионообменные смолы).

1.2.2. Сорбция РЗМ полимерными синтетическими материалами

Анализ современной литературы указывает на большой потенциал применения ионообменных смол химической технологии, в том числе для извлечения и разделения РЗМ и других катионов. Для этих целей используют чаще всего промышленно произведенные катиониты, имеющие в своем составе сульфоновые [82-99], фосфоновые [86, 98, 100-102], азотсодержащие [90, 98, 103] функциональные группы (амино-, амидо- и др.).

Наибольшее распространение получили сульфированные сополимеры и дивинилбензола, несущие сульфокислотную группу – SO_3H . По структуре ионообменные смолы подразделяют на макропористые, микропористые или гелевые иониты. В настоящее время выпускается множество модификаций этих ионообменников с различными марками Amberlite, Dowex, Lewatit, Purolite, Wofatit, КУ-х и т.д. Обменная емкость сильнокислотных катионообменных смол, в отличие от слабо- и среднекислотных, не зависит от рН раствора поэтому сорбция проводится даже в концентрированных кислотах [58]. Ионы РЗЭ присутствуют в слабокислых и кислых растворах преимущественно в форме трехзарядных катионов, они прочно связываются с катионитом. Прочность связывания при ионном обмене зависит от заряда и радиуса гидратированного иона. В качестве сульфокатионитов описаны преимущественно гелевые катионообменные смолы отечественного

производства марок КУ-2-8 и зарубежного производства DOWEX-50WX4 (X8), макропористые катиониты в меньшей степени изучены.

В работе [23], показано, что с увеличением степени сшивки гелевой смолы от 4 до 8% ее сорбционная способность возрастает.

На основании исследований закономерности сорбции и десорбции РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса [82] при использовании сульфокатионита предложена технология получения нерадиоактивного редкоземельного концентрата, содержащего свыше 70 мас.% оксидов редкоземельных элементов.

Те же авторы [83], предложили технологию переработки апатитового концентрата, основанную на его разложении фосфорной кислотой в присутствии сульфокатионита. При комнатной температуре апатитовый концентрат с присутствием сульфокатионита в H^+ или NH_4^+ форме количественно разлагается в фосфорной кислоте, при этом получается фосфорнокислый раствор с увеличенной концентрацией фосфора, не содержащий сульфат-ионов и с пониженной по сравнению с ЭФК концентрацией катионных примесей.

Для сорбции РЗМ предпочтительно использовать неупаренную экстракционную фосфорную кислоту, полученную по дигидратному способу. [85].

Фосфорсодержащие сорбенты уступают сульфокислым сорбентам по способности сорбировать РЗЭ, однако они обладают высокой сорбционной способностью по отношению к примесям, особенно к ионам железа и алюминия. Разнообразие этого сорбента отражается различными функциональными группами: фосфиновокислые – $P(H)(O)OH$, фосфоновокислые – $P(O)(OH)_2$ и фосфорнокислые – $OP(O)(OH)_2$ [58, 89, 98]. Фосфиновокислые катиониты обладают несколько большим сродством к РЗЭ, чем фосфоновокислые. На фосфорсодержащих сорбентах прочность связывания РЗЭ растет с ростом атомного номера от Sm до Ho. Для

катионита с фенилфосфоновой кислотой ряд селективности выглядит следующим образом: $\text{Fe(III)} \sim \text{U(VI)} > \text{Al(III)} > \text{Ga(III)} > \text{La(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} \sim \text{Ca(II)} \sim \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$. Для алкилфосфоновой кислоты катионита: $\text{Fe(III)} \sim \text{U(VI)} \sim \text{Lu(III)} > \text{Al(III)} \sim \text{Gd(III)} > \text{La(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ca(II)} \sim \text{Zn(II)} \sim \text{Mg(II)}$ [58]. По селективности связывания ионов эти сорбенты приближаются к соответствующим экстрагентам.

В работе [100] использовали аминотетрафосфоновые амфолиты Tulsion CH 93, Purolite S 950, Lewatit TP 260 и фосфорнокислый катионит Purolite D 5041 при сорбции скандия и других катионов из сернокислотных растворов. Катионит Purolite D 5041 можно рекомендовать для извлечения скандия только из слабокислых растворов, с повышением кислотности среды его сорбционная способность снижается. Амфолит Tulsion CH 93 пригоден для извлечения скандия из сернокислых растворов в широком диапазоне pH и при значительном солевом фоне.

Изучая сорбцию церия(III) полифункциональными катионитами из сернокисло-хлоридных растворов [136] авторы свидетельствуют, что сульфокатионит марки ВГ-5 может быть рекомендован для извлечения церия из минерализованных слабокислых сульфатнохлоридных растворов.

В работе [134] доказана возможность эффективной сорбции РЗЭ из слабокислых растворов ($\leq 0,1$ моль/л HNO_3) на ионите марки Purolite S-957, содержащем фосфоновые и сульфогруппы. Повышение кислотности раствора, а также введение в сорбционную среду ионов Na^+ приводят к ухудшению сорбции. Разделение РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной хроматографии проведено в присутствии комплексообразующего реагента ДТПА (диэтиленetriаминпентауксусной кислоты).

Сравнительная характеристика характеристик образцов сульфокатионитов с различной степенью зернения отечественных и зарубежных производителей [135] показала, что на монодисперсных

сорбентах зернения 0,5 - 0,75 мм не происходит эффективного разделения РЗЭ из-за значительного вклада внутренней диффузии, что приводит к размыванию фронтов и образования «хвостов». В то же время на монодисперсных сорбентах зернения 0,3 мм и меньше наблюдается эффективное разделение и минимальный объем зоны смешивания. Для разделения РЗЭ, Cm и Am методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии рекомендовались следующие марки из исследованных сорбентов: КУ-2, Purolite PCR833, КУ-2x4, Amberlite CR1310Na, Purolite PCR642H, Amberlite CR1320K. Радиационная устойчивость всех изученных образцов сопоставима со стандартным сульфокатионитом КУ-2-8.

Исследованы кинетические и динамические характеристики сорбции редкоземельных металлов из неупаренной экстракционной фосфорной кислоты дигидратного производства на макропористом сильноокислотном катионите Purolite C150. Установлено, что процесс сорбции редкоземельных металлов проходит во внешнедиффузионной области. Авторы показали возможность использования сильноокислотного макропористого катионита Purolite C150 для попутного извлечения РЗМ из неупаренной ЭФК дигидратного производства [97].

Авторы [99] показали, что макропористый катионит с содержанием дифинилбензола более 12% имеет более высокую селективность и сорбционную способность к ионам лантана при сорбции из серноокислотных растворов в интервале рН 0,5 - 2,5 при многократном избытке железа и алюминия по сравнению с гелевым сульфокатионитом.

Особенностью сорбции редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо (III) и алюминий на амфолите с иминодиацетатными функциональными группами является то, что процесс проводят при рН = 4 ÷ 5, а именно после предварительной нейтрализации или подкисления раствора из пульпы без отделения твердой фазы и в присутствии восстановителя с

целью перевода железа в степень окисления +2 и предотвращения его сорбции [103].

Имеются сведения по использованию анионообменников для сорбции РЗМ из технологических растворов, однако этот процесс менее изучен по сравнению с катионообменным извлечением. В работах [104, 105] предложено извлечение РЗМ из ЭФК с использованием метода «удерживания кислоты» за счет физической сорбции молекул кислоты и гидратированных ионных пар с помощью сильноосновных анионитов гелевого типа: АВ-17, Purolite A430, Lewatit MonoPlus M500, содержащим в своей структуре четвертичные аммониевые основания, взятых в форме анионов, общих с анионами разделяемых солей и предварительно приведенных в равновесие с перерабатываемым раствором ЭФК. Важным преимуществом метода является использование воды в качестве раствора десорбции. Малорастворимые в таких условиях соли РЗМ образуют осадок на выходе из колонки, степень извлечения - составляет 76%. Недостатком способа является наличие в осадке значительного количества примесей железа, кальция, фосфора, а также высокая остаточная концентрация РЗМ в растворе.

Изучена сорбция галлия из щелочных растворов на слабо- и сильноосновных азотсодержащих анионитах [106]. Наибольшую селективность проявил макропористый полистирольный хелатный анионит D-403, активной функциональной группой которого является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β -, γ - и δ -положениях.

Показана принципиальная возможность извлечения церия и иттрия из сульфатных сред с использованием того же анионита [107-109]. Для сорбции церия и иттрия их кислых сред катионы предварительно переводили в анионный комплекс с ЭДТА. Значение предельной сорбции иона церия из двумолярных растворов $MgSO_4$, не зависящее от pH в интервале 2 - 4, составляет $0,040 \pm 0,001$ моль/кг и $0,150 \pm 0,020$ моль/кг при pH=3 из

одномолярного раствора комплексообразующего агента. Следует отметить, что для разделения РЗМ анионообменники менее эффективны, чем катионообменники, поскольку большой размер образующихся хелатных комплексов оказывает стерическое затруднение на процесс сорбции.

Для ионов церия в степени окисления +4 в растворах азотной кислоты характерно образование нитратных комплексов $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, которые способны адсорбироваться на анионообменнике Amberlite IRA900, имеющего функциональные группы бензилтриметиламмония, пиридина и N-метилпиридина. С увеличением концентрации азотной кислоты сорбция церия возрастает. Анионообменники на основе пиридина могут использоваться для селективного извлечения церия из смеси с другими лантаноидами [110].

Степень извлечения суммы РЗЭ [138] из пульпы, полученных в результате кислотной обработки шламов (отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода) сополимеризационным карбоксильным катионитом гелевого типа КБ-4 в NH_4^+ форме при значении $\text{pH} \approx 6,2 - 6,5$. составила 86,37%.

Нитратные комплексы лантаноидов анионного типа $\text{Ln}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ стабильны в присутствии полярных органических растворителей, например, пропилового спирта. Атипичное поведение иттрия, а именно образование комплексов $\text{Y}(\text{NO}_3)_4^-$ в отличии от других лантаноидов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ представляет возможность их разделения с целью получения чистых веществ [111].

Сорбция представляется в качестве альтернативного метода извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты [121]. Обсуждается сорбция смеси тяжелых РЗЭ с использованием смол Tulsion CH-96. Тербий может быть успешно извлечен из смеси с использованием Tulsion CH-96 и десорбция может быть эффективно выполнено с использованием 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Извлечение гадолиния было исследовано из раствора фосфорной кислоты с концентрациями 0,05 - 3 моль/л с использованием коммерческой аминофосфоновой смолы, Tulsion CH-93 [122]. Степень извлечения Gd уменьшалась с увеличением концентрации кислоты и соответствовало механизму ионного обмена. В экспериментальных условиях нагрузочная способность Tulsion CH-93 для гадолиния составляла 10,6 мг/г. Кроме того, смола Tulsion CH-93 показала селективную сорбцию в отношении тяжелых РЗЭ (Lu и Yb), которые можно отделить от других редкоземельных элементов при концентрации 3 моль/л H_3PO_4 .

Для разработки технологии ионообменной сорбции РЗМ из нитрофосфорной кислотной среды [129], сорбцию РЗМ проводили полифункциональным катионитом, содержащим фосфорнокислые и сернокислые функциональные группы из раствора, содержащего 28% фосфорной кислоты, 9% азотной кислоты, 0,4% суммы нитратов редкоземельных металлов в пересчете на оксиды, а также нитраты других металлов. При объемном соотношении катионит/раствор 1:(1-10) и времени контакта фаз 1 час полученные результаты показали, что серно-фосфорнокислым катионит обеспечивает наиболее полное извлечение РЗМ за счет своих комплексообразующих свойств и является селективными по отношению к РЗМ в присутствии других металлов. Статическая обменная емкость (СОЕ) этого ионита не зависит от температуры раствора в интервале 20-80°C. Степень извлечения редкоземельных металлов составило 80%.

При сравнении сульфокатионитов с различным содержанием 4-16% ДВБ и различной структурой матрицы для концентрирования РЗЭ из растворов подземных выщелачивания урана [131] показано, что высокой эффективности процесса можно добиться с использованием макропористых сульфокатионитов с повышенным содержанием дивинилбензола.

Исследована сорбция церия (III) полифункциональными катионитами из сернокисло-хлоридных растворов, моделирующих состав продуктивных

растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд. В результате исследования показано, что изотерма сорбции церия амино-сульфо-карбоксылным катионитом, лучшим из изученных, в области равновесных концентраций церия 0,56 - 6,5 мг/л имеет линейный характер и описывается уравнением Генри с константой $4,0 \cdot 10^4$ см³/г ($R=0,95$). Эффективный коэффициент диффузии церия в этом катионите имеет порядок $1,4 \cdot 10^{-11}$ м²/с [136].

В работе [137] изучена возможность использования дешевой резорцинформальдегидной катионообменной смолы, проявляющей высокое сродство, для разделения легких РЗЭ, наиболее распространенных в природе: La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺. Показали, что сродство смолы к изученным РЗЭ возрастает с уменьшением ионного радиуса РЗЭ: La < Nd < Ce < Sm. В том же ряду меняется емкость смолы по РЗЭ. В связи со сравнительно высокой емкостью смолы мешающий эффект посторонних ионов на процент сорбции легких РЗЭ незначителен. Адсорбция легких РЗЭ на резорцинформальдегидной смоле протекает самопроизвольно с участием дегидратированных ионов металлов.

1.2.3. Сорбция ионов импрегнатами, содержащими экстрагенты и твердыми экстрагентами

Твердо-жидкостная экстракция компенсирует большинство недостатков в классической жидкостной экстракции, а именно увеличивает контакт между экстрагентом и извлекаемыми элементами и предотвращает образование третьей фазы.

Большое распространение в последние годы получили методы сорбции ионов с помощью материалов, импрегнированных экстрагентами (импрегнаты) и твердыми экстрагентами (ТВЭКС) [111-127, 131]. В качестве импрегнатов чаще всего используют полимерные материалы [111-125], также описаны различного рода неорганические материалы, например, углеродные нанотрубки [126], оксид кремния [127]. Импрегнаты и ТВЭКСы

характеризуются высокой эффективностью и селективностью, простотой применения, они сочетают в себе преимущества экстракции и ионного обмена. Большое число работ посвящено синтезу и применению импрегнатов, ТВЭКСа в меньшей степени изучены ввиду более сложной технологии получения.

Автрами [113] изучена кинетика сорбции скандия импрегнатом из азотнокислых растворов. В качестве подвижной фазы импрегната был использован экстрагент – фосфиноксид разнорадикальный, который обладает высокой селективностью по отношению к редким элементам.

В работе [115] показана перспективность использования смолы, содержащей ди (2,4,4-триметилпентил) фосфиновую кислоту (Cyanex 272) для хроматографического разделения тяжелых редкоземельных ионов Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y из растворов 0,2М соляной кислоты.

Хроматографическое разделение примесей Ce, Pr, Nd, Sm, Zn, Al, Ca и Fe из La в соляной кислоте исследовали с использованием импрегната, содержащего ди (2-этилгексил) фосфорной кислотой (D2ЕНРА), в качестве стационарной фазы [116]. Процесс извлечения элементов на импрегнате D2ЕНРА описывается экстракционным механизмом.

В литературе описаны многочисленные примеры эффективного применения алкилсодержащих кислот фосфора для экстракционного извлечения РЗЭ из мультикомпонентных растворов [117-126]. Триалкилфосфин (Cyanex 923), моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A) и ди (2-этилгексил) фосфорная кислота (D2ЕНРА) были использованы в качестве экстрагента для извлечения лантана [117]. В работе [120] была исследована твердо-жидкостная экстракция тербия из растворов фосфорной кислоты с использованием Amberlite XAD 4, содержащей TOPS 99, эквивалент ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Авторы подтверждают физическое взаимодействие экстрагента со смолой, при этом извлечением тербия смолой

Amberlite XAD-4 зависит от кислотности и происходит по катионообменному механизму. Смолу использовалась в течение семи циклам экстракции и элюирования без потери производительности.

Изучена кинетика сорбции тяжелых РЗЭ импрегнатом Cyanex272–P507 [124]. Результаты показали, что лимитирующей стадией процесса является диффузия.

В работе [126] модифицировали поверхность гранул полиэфирсульфона (PES) путем добавления различных типов добавок с присутствием 3М инкапсулирующей ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (D2EHPA), а именно поливинилового спирта (PVA), многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT), хлорида лития (LiCl) и полиэтиленгликоля (PEG). Получено пять типов полимерных композитных образцов: PES/PVA; PES/PVA/D2EHPA (PES-I); PES/PVA/MWCNT/D2EHPA (PES-II); PES/PEG/D2EHPA (PES-III); PES/LiCl/D2EHPA (PES-IV) готовились для извлечения РЗЭ. Концентрации добавок составляли 1,5%, 0,25%, 1%, и 1% мас. для PVA, MWCNT, PEG и LiCl соответственно. Возможность извлечения РЗЭ из раствора 0,5 моль/л HCl была исследована в статическом и динамическом режиме, на примере иттрия в качестве представителя РЗЭ. Было установлено, PES-II является наиболее эффективным для извлечения Y со статической обменной емкостью 44 мг/г, динамической обменной емкостью 22 мг/г.

Адсорбент TODGA/SiO₂-P на основе диоксида кремния получали импрегнированием экстрагента N,N,N,N-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамида (TODGA) в макропористую SiO₂-P со средним диаметром 60 мкм [127]. Результаты сорбционного извлечения Sr и Y из раствора 3М HNO₃ показали высокое сродство сорбента к Y (степень извлечения 97%) и слабое сродство к Sr. Сорбент проявил стабильность в растворе кислоты в течение 1 месяца контакта при нормальной температуре.

Авторы [128], изучив сорбцию америция из растворов азотной кислоты и многокомпонентных азотнокислых растворов, моделирующих

технологические растворы, полимерными сорбентами, импрегнированными краун-эфирами, установили, что коэффициенты распределения балластных элементов чистым носителем «Пороласе-Т» не превышают 0,01, в то время как получили высокие коэффициенты распределения Am составляют 2,2-4,17.

Твердофазные экстрагенты, полученные импрегнированием углеродных нанотрубок «Таунит» аддуктами дифенил (дибутилкарбамоилметил) фосфиноксида и три-н-октилфосфиноксида, обладают высокой сорбционной способностью и хорошими кинетическими свойствами по отношению к U(VI), Pu(IV), Np(V), Am(III) и Eu(III) в азотнокислых растворах [139].

Недостаток импрегнатов и ТВЭКС состоит в их низкой стабильности, обусловленной постепенным вымыванием активного компонента в процессе использования.

1.2.4. Десорбция ионов из фазы адсорбента

При десорбции небольших количеств РЗМ из фазы ионита хорошие результаты дает использование органических элюантов с высокой концентрацией, например, цитратов, гликолятов, лактатов, ЭДТА и др. В промышленных масштабах органические реагенты не представляют интереса, поскольку их использование затратно. В этом случае более целесообразно элюирование редкоземельных элементов растворами минеральных кислот (соляной, азотной), а также солей (нитратом, хлоридом и сульфатом аммония или натрия).

Десорбцию РЗМ из ионита Purolite C150 проводили при пропускании элюента – раствора аммиачной селитры с объемной скоростью 0,5 ч⁻¹ [7]. Максимальная концентрация в пике элюирования – 7,9 г/л. Степень десорбции составила 90,0%, степень концентрирования РЗМ в сорбционно-десорбционном цикле 3,5. Полученный элюат может быть возвращен в действующее производство.

Десорбцию Y(III) из колонков, содержащих PES/PVA/D2ЕНРА (полимерный комбинированный тип смол – PES-I) или PES/PVA/MWCNT/D2ЕНРА (полимерный комбинированный тип смол – PES-II) проводили 40% -ным раствором HCl в качестве элюента со скоростью 2 мл в минуту [126]. Характер десорбции показал, что элюирование из гранул PES-II было относительно легче и имело более острые пики по сравнению с профилем элюции гранул PES-I. В обоих типах полное элюирование загруженных ионов металлов может быть достигнуто путем пропускания 140 мл раствора элюента.

При десорбции из колонки, заполненной сорбентом TODGA/SiO₂-P [127], Sr может вытесняться дистиллированной водой при промывании, в то время как полное элюирование Y достигает раствором 0,01M диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТРА).

В работе [128], был исследован процесс десорбции РЗМ из ионообменных глин водными растворами сульфатов и хлоридов одновалентных катионов (Li⁺, Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺). Результаты этих экспериментов показали, что при комнатной температуре сульфатные системы извлекают РЗМ из твердой фазы в раствор на 10% эффективнее хлоридных.

В ряду La - Lu вследствие усиления гидратации и увеличения размеров акваионов Ln³⁺, сорбция уменьшается, причем различия в сорбируемости очень невелики. Легкие РЗЭ сорбируются лучше, поэтому при прохождении промывного раствора через сорбционную колонку в промывной раствор будут извлекаться прежде всего тяжелые РЗЭ. [132].

При использовании сульфата аммония в качестве элюента для извлечения РЗМ из фазы катионита, выявлено, что в интервале концентраций 200 - 400 г/л десорбция проходит одинаково эффективно. Изменение скорости пропускания десорбирующего раствора не значительно влияет на динамику десорбции [131].

Был предложен метод получения редкоземельного концентрата с использованием сульфата аммония концентрацией 30% для элюирования РЗМ из фазы катионита КУ-2-8 [129]. При такой концентрации лантаноиды присутствуют в элюате в виде двойных сульфатов и их растворимость максимальна (5 г/л в пересчете на оксиды). Однако, получаемый в процессе десорбции раствор неустойчив, и имеет место образование осадка. При укрупненных испытаниях, осадок образовывался непосредственно в колонке, что приводило к забивке пор катионита и невозможности его регенерации. При отделении насыщенного катионита от раствора, его промывали водой и проводили десорбцию РЗЭ раствором, содержащим нитрат аммония 400 - 600 г/л и 50 - 100 г/л азотной кислоты, при объемном соотношении десорбирующий раствор/катионит, равном (6-10):1.

Раствор NH_4NO_3 с концентрацией 300 г/л также эффективно извлекает РЗМ из сульфокатионита [85]. Авторы работы [129] предлагают также использовать раствор нитрата аммония, но более концентрированный 400 - 600 г/л³, содержащий также 50 - 100 г/л³ азотной кислоты. Высокая десорбирующая способность ионов аммония обусловлена сильным сродством к функциональным группам сернокислотного катионита. Авторы работы [131] десорбцию РЗЭ осуществляли раствором сульфата аммония.

Растворы хлоридов и нитратов натрия с концентрацией 5 моль/л обеспечивают десорбцию лантаноидов, щелочноземельных металлов, алюминия и железа при комнатной температуре [130], с повышением температуры эффективность десорбции снижается.

По данным работ [134, 135] авторы сравнили эффективности использования элюентов ДТПА – диэтиленetriаминпентаацетат, НТА – нитрилтриацетат, Cit – цитрат аммония для разделения РЗЭ на исследуемых сорбентах. Разделение Ho-Nd на сульфокатионите Dowex 650CH и КУ-2 в H^+ – форме элюентом 20 г/л ДТПА, pH 7,41 дает наибольшую степень извлечения элементов из фазы катионита.

При исследовании использования глинистых минералов в качестве источника для извлечения РЗЭ путем выщелачивания с сульфатными и хлоридными солями моновалентных катионов, в том числе Li^+ , Na^+ , Cs^+ and NH_4^+ [140]. Было обнаружено, что РЗЭ, адсорбированные на глинах, могут быть эффективно извлекаться раствором 0,5М сульфата или хлорида, при этом степень извлечения снижалась в следующем порядке: $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, с 90% до ~ 60% соответственно. Сульфатные растворы оказались на 10% эффективнее, чем хлоридные.

Заключение

Фосфатсодержащее сырье является потенциально важным источником сырья для получения РЗЭ. Наиболее рационально попутное извлечение РЗМ при комплексной переработке апатита или фосфорита.

Из всех промпродуктов переработки апатита, получающихся при сернокислотном вскрытии, наиболее легко осуществимым представляется процесс извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты. В настоящее время наиболее приемлемыми методами очистки с точки зрения экономики и экологических аспектов следует считать экстракционный и сорбционный методы, осуществляемые с одновременным извлечением РЗМ, в то время как, к недостаткам осадительных методов относится образование объемных, трудно фильтруемых мелкодисперсных осадков, потери РЗМ за счет неполного их осаждения и перехода в твердую фазу.

Природные материалы являются более дешевыми, чем синтетические, однако их широкому применению препятствует невысокая сорбционная емкость и нестабильность в жидких средах и растворах. Поскольку сорбцию осуществляют из растворов кислотной переработки природного сырья, имеющих низкий рН, то основное требование к адсорбентам это кислотостойкость, исключающая вторичное загрязнение водной фазы ионами, образуемыми в результате деструкции адсорбента, преимуществом в

этом отношении будут обладать синтетические полимерные материалы, содержащие необходимые функциональные группы.

Несмотря на значительно количество публикаций, которые носят противоречивый характер, не представляется возможным однозначно применить ту или иную смолу для очистки фосфорной кислоты заданного состава и предсказать ее селективность и сорбционную способность.

Кроме того, в литературе отсутствует достаточно информации о взаимном влиянии, присутствующих в растворе ионов на их сорбционное извлечение. Таким образом, представляется важным исследовать адсорбцию ионов, из растворов разных составов и комбинаций ионов.

Цель работы состояла в сравнительном исследовании сорбции и десорбции РЗМ и основных сопутствующих компонентов: железа, алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты ионообменными смолами различной пористой структуры, функциональной группы и ионообменной формы в статическом и динамическом режимах с последующей разработкой технологических решений очистки фосфорной кислоты сорбционным методом.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Используемые реактивы и материалы

Для приготовления модельных растворов использовали концентрированную ортофосфорную кислоту с плотностью 1,69 г/см³ марки «ч». В раствор кислоты вводили кристаллогидраты соответствующих солей марки «чда»: La(NO₃)₃·6H₂O, Yb(NO₃)₃·5H₂O, Y(NO₃)₃·8H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Al(NO₃)₃·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O.

NH₄NO₃ марки «ч» десорбции ионов из фазы катионита, HNO₃ концентрированная, HCl концентрированная, NaOH.

В работе в качестве сорбентов использовались ионообменные смолы производства Purolite и Российского производства.

Таблица 2.1 – КУ-2-8 - сильнокислотный катионит

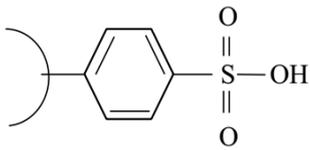
Наименование показателя	Значение
Структура полимера	гелевый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	сульфоновая 
Полная обменная емкость, не менее	1,8 – 2,0 г-экв/л
Остаточная влажность	43 – 53 %
Диапазон размеров частиц	315 – 1250 мкм
Обратимое набухание при переходе Na ⁺ → H ⁺ (не более)	6 -10 %.
Насыпная плотность	750 - 800 г/л
Максимальная рабочая температура	120 °С
Рабочая область pH	0 – 14

Таблица 2.2 – Puromet МТС 1600 - сильнокислотный катионит

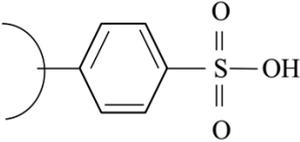
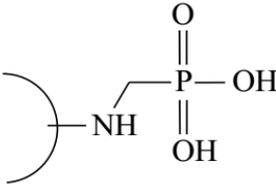
Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	сульфоновая 
Полная обменная емкость	2,3 г-экв/л
Остаточная влажность	35 - 40 % (Na ⁺ форма)
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
Обратимое набухание при переходе Н ⁺ → Na ⁺ (не более)	4 %
Насыпная плотность	820 - 860 г/л
Максимальная рабочая температура	120 °С (Н ⁺ форма) 140 °С (Na ⁺ форма)
Рабочая область рН	0-14

Таблица 2.3 – Puromet МТС9500 - среднекислотный хелатный катионит

Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	аминофосфоновая 
Емкость по кальцию (не менее)	1,3 г-экв/л

Остаточная влажность	60 - 68 % (Na ⁺ форма)
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
Обратимое набухание при переходе H ⁺ → Na ⁺ (не более)	50 %
Насыпная плотность	710 - 760 г/л
Максимальная рабочая температура	80 °С
Рабочая область рН	0-14

Таблица 2.4 – Puromet MTS9570 - сильнокислотный катионит

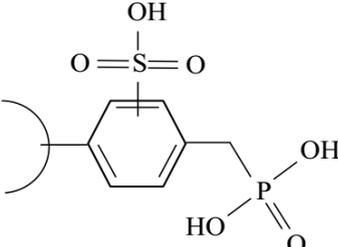
Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	<p>фосфоновая и сульфоновая кислотная</p> 
Емкость по железу (не менее)	0,64 г-экв/л
Остаточная влажность	55 - 70 % (H ⁺ форма)
Диапазон размеров частиц	300 – 1200 мкм
Обратимое набухание при переходе H ⁺ → Na ⁺ (не более)	50 %
Насыпная плотность	710 - 760 г/л
Максимальная рабочая температура	-
Рабочая область рН	0-14

Таблица 2.5 – Puromet MTS9300 - хелатный катионит

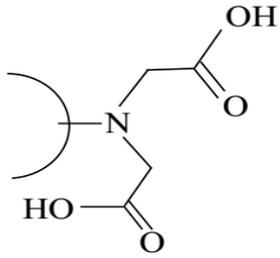
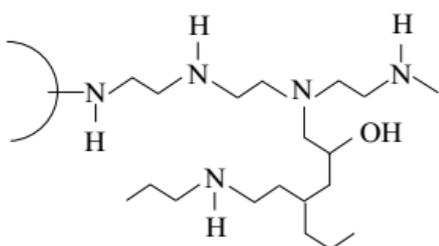
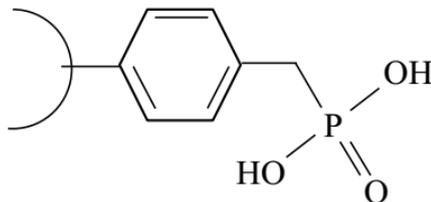
Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	иминодиуксусная 
Емкость по меди (не менее)	50 г/л (= 50/64 = 0,78 моль/л = 1,56 г-экв/л)
Остаточная влажность	52 - 60 % (Na ⁺ форма)
Диапазон размеров частиц	425 - 1000 мкм
Обратимое набухание при переходе Н ⁺ → Na ⁺ (не более)	35 %
Насыпная плотность	750 - 800 г/л
Максимальная рабочая температура	80 °С
Рабочая область рН	-

Таблица 2.6 – Puromet MTS 9850 - хелатный анионит

Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый полиакриловый сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	полиаминная 

Полная обменная емкость	2.3 г-экв/л (ОН- форма)
Остаточная влажность	52 - 57 % форма свободного основания
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
Обратимое набухание при переходе ОН → Cl ⁻ (не более)	20 %
Насыпная плотность	670 - 710 г/л
Максимальная рабочая температура	40 °С
Рабочая область рН	-

Таблица 2.7 – Purolite D 5041 - среднекислотный катионит

Наименование показателя	Значение
Структура полимера	макропористый сшитый дивинилбензолом
Функциональная группа	фосфовая 
Полная обменная емкость	-
Остаточная влажность	55 - 65 %
Диапазон размеров частиц	400 - 1000 мкм
Набухаемость при переводе в Н ⁺ - форму	40 %
Насыпная плотность	514 г/л
Максимальная рабочая температура	-
Рабочая область рН	0-14

2.2. Методики сорбционных исследований и расчет количественных характеристик сорбции

Исследование сорбции РЗМ и других металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты проводили в статическом и динамическом режиме.

Сорбционные исследования в статических условиях осуществляли с использованием модельного раствора фосфорной кислоты марки ЧДА с концентрацией 26 мас.% по P_2O_5 (5М), характерной для неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу. Исходная концентрация ионов РЗМ, железа, алюминия и кальция коррелировалось с их содержанием в технической фосфорной кислоте и составляла 1,0; 0,7; 1,5 и 1,0 г/л соответственно. Объемное соотношение твердой и жидкой фаз – варьировали от 1:10 до 6:10. Эксперимент проводили в пластиковых пробирках с закручивающимися крышками при различном массовом соотношении сорбент:раствор, для перемешивания системы использовали шейкер. Для изучения кинетики адсорбции через определенные промежутки времени отбирали пробу на анализ.

Коэффициент распределения (D) ионов между твердой и жидкой фазами вычисляли по формуле 2.1.

$$D = \frac{C_0(Мe) - C_k(Мe)}{C_k(Мe)} \cdot \frac{V_{ж.ф.}}{V_{т.ф.}} \quad (2.1)$$

где $C_0(Мe)$, $C_k(Мe)$ – концентрации ионов в исходной и конечной (равновесной) водной фазах (г/мл), $V_{ж.ф.}$ – объем жидкой фазы (мл), $V_{т.ф.}$ – объем твердой фазы (мл).

Коэффициент разделения ионов (β) рассчитывали по формуле

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.2)$$

где D_A, D_B – коэффициент распределения ионов А и В.

Степень извлечения металлов ($X, \%$) рассчитывали по формуле 2.3.

$$X = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} * 100 \quad (2.3)$$

Статическую обменную емкость (СОЕ) рассчитывали по формуле 2.4.

$$COE = \frac{V * (C_0 - C_k)}{m} \quad (2.4)$$

где C_0 и C_k – исходная и конечная концентрация элемента в растворе, г/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Для исследования десорбции железа и алюминия из фазы сорбентов, насыщенные смолы предварительно промывались водой до нейтральной среды затем осуществляли контакт сорбента с десорбционными растворами при соотношении Т/Ж равном 1/10, комнатной температуре. Процесс осуществляли до наступления равновесия. Растворы 5М HCl, 5М HNO₃ и 5М NaOH были выбраны в качестве десорбентов.

Для изучения сорбции в динамических условиях раствор фосфорной кислоты, содержащей примеси пропускали через слой смолы, объемом 10 мл, диаметр колонки составлял 10 мм, скорость пропускания раствора – 1.27 см³/(см²·мин), скорость регулировали с помощью перистальтического насоса.

По выходным кривым сорбции ионов рассчитывали динамическую обменную емкость адсорбента до проскока ионов в фильтрат (ДОЕ, г/г) и полную динамическую емкость, когда концентрации ионов на входе и выходе из колонки равны (ПДОЕ, г/г). Расчет осуществляли по формулам:

$$ДОЕ = \frac{C_0 \cdot V_{np}}{m}, \quad (2.5)$$

$$ПДОЕ = \frac{(V_{\phi} \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \quad (2.6)$$

где C_0 – исходная концентрация элемента в растворе на входе в колонку, г/л; V_{np} – объем раствора, пропущенный через катионит до появления ионов в растворе на выходе из колонки; m – масса сорбента, г; $V\phi$ – общий объем раствора, пропущенный через катионит до выравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворах, л; V_n – объем порции фильтрата после проскока ионов, л; C_n – концентрация раствора в порции фильтрата после проскока, г/л.

Десорбцию ионов из фазы катионита осуществляли раствором нитрата аммония с концентрацией 300 г/л при скорости пропускающего десорбирующего агента через колонку, равной $0,64 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

2.3. Методы анализа

2.3.1. Определение концентрации ионов в растворе

Концентрацию индивидуальных ионов РЗМ, железа, алюминия и кальция в процессе их сорбции определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия), а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS XSeries 2 фирмы Thermo Scientific в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева на базе Российского химико-технологического университета.

Концентрацию лантана и сумму РЗМ анализировали также спектрофотометрическим методом с помощью арсеназо (III) при длине волны 650 нм.

Исследования УФ-спектров растворов кислоты проводились на спектрофотометре СФ-2000, в диапазоне длин волн 190 – 400 нм.

2.3.2. Определение текстурных характеристик сорбентов

Характеристики пористой структуры ионообменных смол рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome,

США). Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), суммарный сорбционный объем пор V_{Σ} определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор $d_{ме}$ – методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при температуре 40 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 12 ч.

2.4. Обработка кинетических данных

Величина адсорбции рассчитывалась по формуле (2.6):

$$q_{\tau} = \frac{(c_0 - c_{\tau})V}{m} \quad (2.7)$$

где: q_{τ} – адсорбция в момент времени τ , мг/г;

C_0 – начальная концентрация катиона в растворе, мг/л;

C_{τ} – концентрация катиона в момент времени τ , мг/л;

V – объем раствора, л;

m – масса катионита, г.

Кинетические данные были аппроксимированы следующими кинетическими моделями [141–145]:

1. Модель псевдо-первого порядка, учитывающая адсорбционную емкость адсорбента. Линейная форма уравнения модели псевдо-первого порядка

$$\ln(q_e - q_{\tau}) = \ln q_e - k_1 \tau \quad (2.8)$$

где: q_e – равновесная адсорбция, мг/г;

τ – время, мин;

k_1 – константа скорости в модели псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

2. Модель псевдо-второго порядка, предполагающая, что взаимодействие адсорбат-адсорбционный центр адсорбента имеет хемосорбционный характер и протекает в соотношении 1:1. Линейная форма уравнения модели псевдо-второго порядка

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} \tau \quad (2.9)$$

где: k_2 – константа скорости в модели псевдо-второго порядка, г/(мг·мин);

3. Модель Еловича-Чена-Клейтона, учитывающая возможность десорбции адсорбата. Линейная форма уравнения модели Еловича

$$q_{\tau} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln \tau \quad (2.10)$$

где: α – начальная скорость адсорбции, мг/(г·мин);

β – константа десорбции, г/мг;

4. Модель Бойда, позволяющая оценить вклад внешне- и внутри-диффузионного торможения в кинетику адсорбции. Если экспериментальная кинетическая кривая линейна в координатах $-\ln(1-F) = f(\tau)$, это свидетельствует о лимитировании скорости адсорбции внешней диффузией. Если экспериментальная кинетическая кривая линейна в координатах $F = f(\tau^{1/2})$, это указывает на лимитирование скорости адсорбции внутренней диффузией.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ текстурных характеристик смол

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. На рис. 3.1. и 3.2. представлены для примера изотермы адсорбции-десорбции азота на сульфокатионитах МТС 1600 и КУ-2, а также катионитах содержащих фосфоновые группы MTS 9570 и MTS 9500 [148].

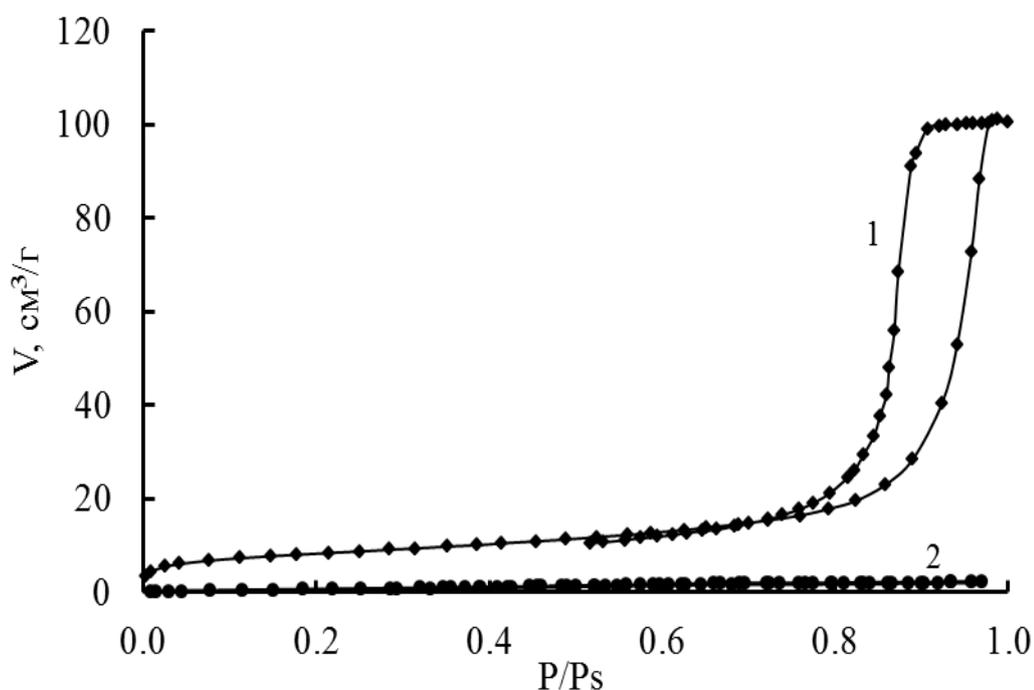


Рисунок 3.1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на ионообменных смолах: 1 – МТС 1600; 2 – КУ-2

Рассчитанные на основе изотерм текстурные характеристики (табл. 3.1) свидетельствуют, что наиболее развитой мезопористой структурой обладают катиониты на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, содержащие в

своем составе сульфоновые функциональные группы, максимальную удельную поверхность из них имеет сорбент МТС 1600.

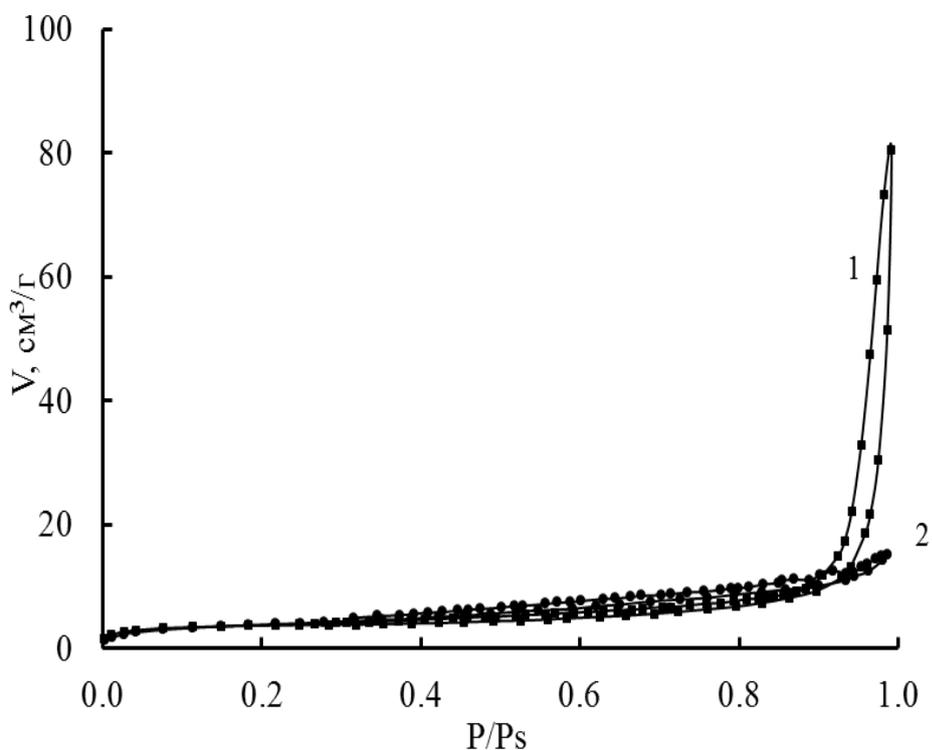


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на ионообменных смолах: 1 – MTS 9570; 2 – MTS 9500

Можно заметить, что гелевый катионит КУ-2-8 обладает весьма условной пористостью, гистерезис на изотерме адсорбции, свидетельствующий о наличии пор практически отсутствует. Величина удельной поверхности катионита МТС 1600 почти на порядок больше чем КУ-2, диаметр пор больше в пять раз [149].

Поскольку представленные сорбенты предназначены для работы в растворах, причем в набухшем состоянии, то результаты, полученные для дегидратированных образцов, носят лишь оценочный и сравнительный характер.

Таблица 3.1 – Текстуальные 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

3.2. Сорбция катионов из фосфорной кислоты в статическом режиме

3.2.1. Влияние пористой структуры и ионной формы сульфокатионита на сорбцию ионов

Кинетические кривые сорбции ионов лантана, железа и алюминия (рис. 3.3. и 3.4.) свидетельствуют, что 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. Коэффициенты распределения лантана при сорбции из раствора H_3PO_4 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, что особенно характерно для слабо

сорбирующихся катионов железа и алюминия. При сорбции катионов лантана имеет место небольшая разница в характере кинетических кривых. На катионите КУ-2-8 ввиду отсутствия транспортных пор процесс протекает на внешней поверхности сорбента и быстро завершается, достигая равновесия. Сорбция катионов лантана смолой МТС 1600 тормозится их диффузией в порах катионита, что сопровождается увеличением времени достижения равновесия, которое не наступает в исследуемом временном интервале.

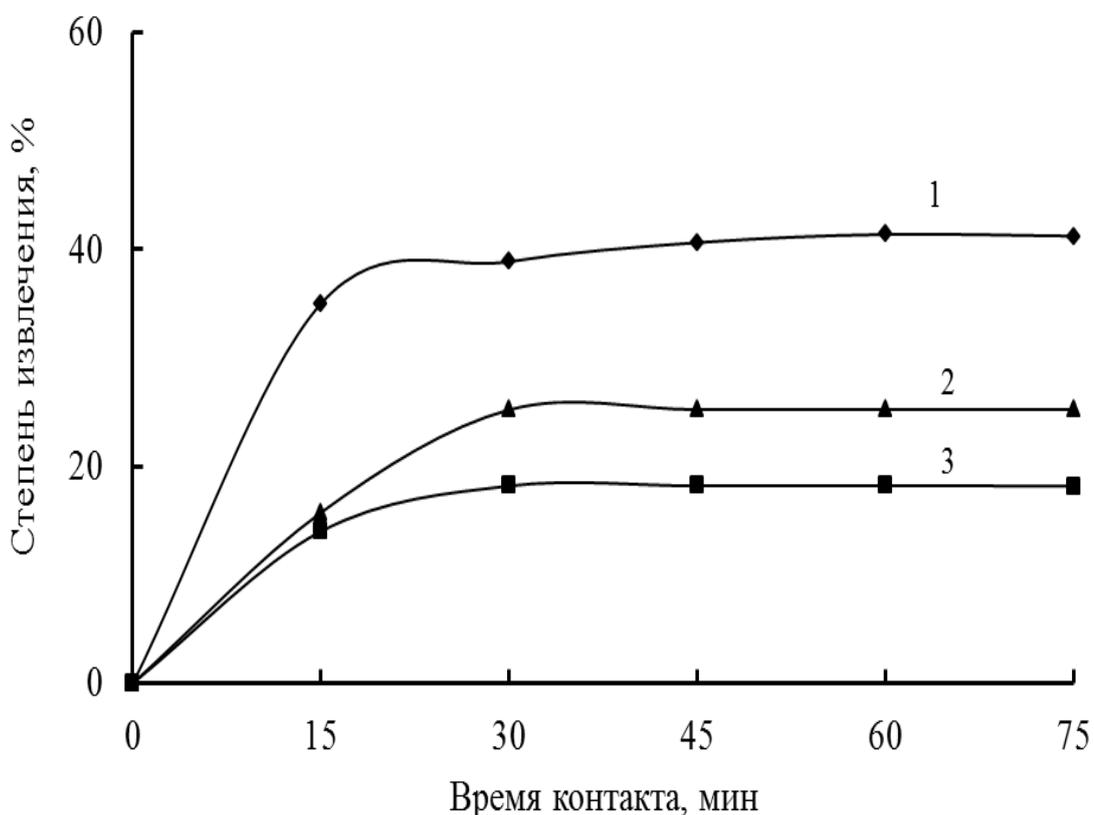


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые сорбции ионов: 1 – лантана; 2 – железа; 3 – алюминия сульфокатионитом КУ-2, находящимся в натриевой форме

Сорбция катионов из фосфорной кислоты 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 РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты, но и возможности регенерации. Данные свидетельствуют, что макропористый сорбент обладает лучшими кинетическими характеристиками, сорбция на микропористой смоле протекает медленнее вследствие низкой скорости диффузии ионов в мелких порах, кроме того процесс осложнен вязкостью раствора фосфорной кислоты.

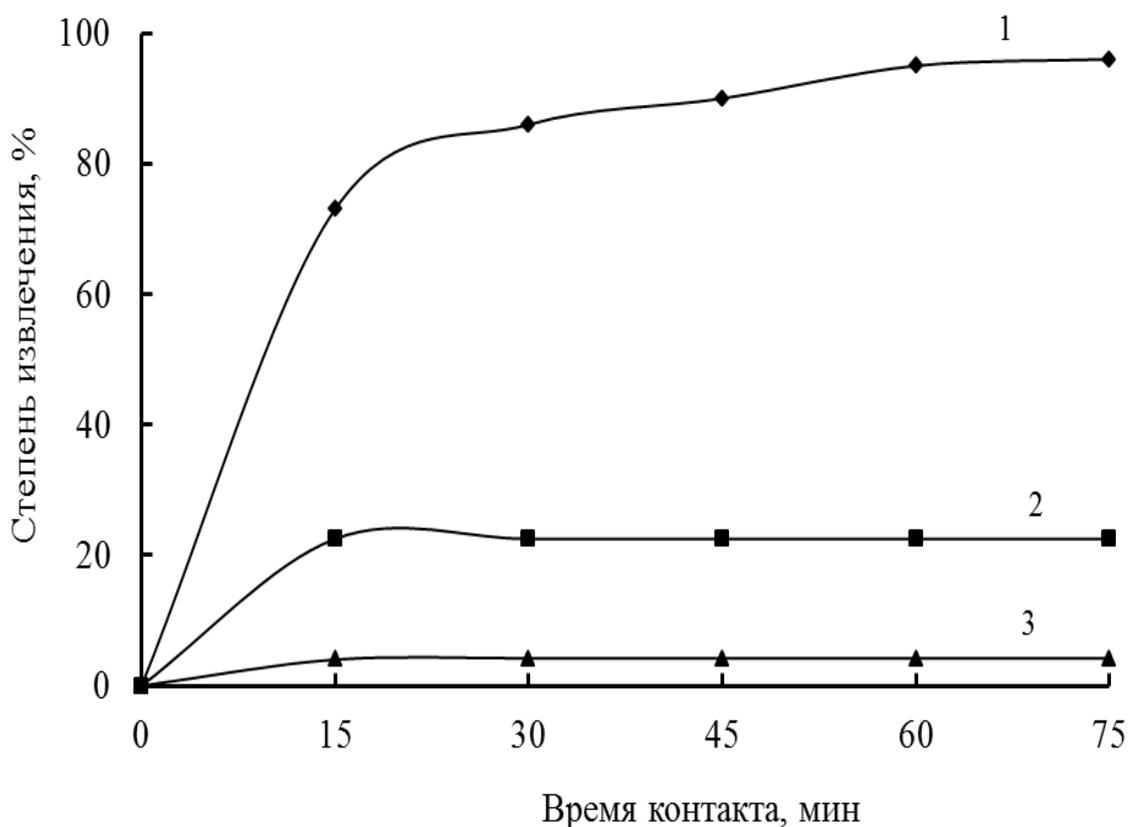


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые сорбции ионов: 1 – лантана; 2 – железа; 3 – алюминия сульфокатионитом МТС 1600, находящимся в натриевой форме

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 РЗМ из фосфорной кислоты. Коэффициенты

селективности сорбции лантана с помощью МТС 1600 находятся в интервале 190 - 217 в зависимости от ионообменной формы смолы. При этом макропористая смола более селективна к РЗМ, в отличие от микропористой КУ-2 [150].

Таблица 3.2 – Влияние ионной формы катионита на сорбцию лантана, алюминия и железа из раствора фосфорной кислоты

Элемент	Na-форма		H-форма		NH ₄ -форма	
	КУ-2-8	МТС 1600	КУ-2	МТС 1600	КУ-2	МТС 1600
Степень извлечения, %						
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						
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

Следует отметить, что независимо от формы смолы и ее пористой структуры ряд селективности трехвалентных катионов выглядит следующим образом $La^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$, иными словами коэффициенты распределения уменьшаются в ряду.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что макропористый сильнокислотный сульфокатионит является более

эффективным сорбентов для извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты по сравнению с микропористым.

3.2.2. Сорбции примесных ионов различными смолами, анализ селективности

Сравнительное исследование сорбции трехвалентных ионов M^{3+} на различных смолах в зависимости от природы функциональной группы (табл. 3.3), позволило заключить, что катиониты, содержащие сульфоновые и фосфоновые функциональные группы сорбируют из фосфорной кислоты преимущественно лантан.

Таблица 3.3 – Равновесная сорбция ионов лантана, железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты: объемное соотношение твердой и жидкой фаз 1:10, интенсивность перемешивания 100 об/мин, температура 25°C, время контакта 60 мин

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

Наличие в составе сорбента азотсодержащих функциональных амино- и имино-групп способствует селективной сорбции ионов железа и алюминия по сравнению с лантаном. С помощью бифункциональной аминифосфоновой 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 амино- групп, в то время как, сорбция лантаноидов происходит главным образом на фосфоновых группах.

Видно, что сильноокислотные смолы MTC 1600, MTS 9570 и MTS 9500 хорошо поглощают лантан, однако существует значительная разница между их селективностями для лантана. Коэффициент разделения, характеризующий селективность в системе, при использовании смолы MTC 1600 для лантана по отношению к другим примесям равен: $\beta_{La/Fe} = 71,5$ и $\beta_{La/Al} = 518,5$. Селективность к лантану также высока с применением смол MTS 9570 и MTS 9500, на них коэффициент разделения лантана к железу и алюминию составлены $\beta_{La/Fe} = 9,4$; $\beta_{La/Al} = 12,1$ для MTS 9570 и $\beta_{La/Fe} = 0,3$; $\beta_{La/Al} = 1,4$ для MTS 9500.

Низкая сорбционная способность смолы MTS 9580 по сравнению с MTS 9500 обусловлена двумя причинами, с одной стороны слабой активностью амидогрупп в отличии от аминогрупп (при наличии в обеих смолах фосфоновых функциональных групп), с другой стороны, почти на порядок меньшей удельной поверхностью. Невысокая удельная поверхность фосфорсодержащей смолы D 5041 по сравнению с другими фосфорсодержащими смолами также является причиной низкой адсорбционной способности. Максимальную активность и селективность в извлечении лантана в отсутствие кальция в растворе показал макропористый сульфокатионит MTC 1600, при этом коэффициент распределения ионов лантана между твердой и жидкой фазами составил порядка 200. Коэффициенты распределения лантана между MTC 1600 и фосфорной

кислотой по сравнению с ионами железа и алюминия различаются практически в 100 раз, что позволяет селективно извлекать РЗМ из фосфорной кислоты, не содержащей кальция. Ряд селективности сорбентов к ионам лантана выглядит следующим образом: МТС 1600 > МТС 9570 > МТС 9500 > D 5041 > МТС 9580 > МТС 9300 > МТС 9850.

Кинетические исследования сорбции катионов лантана (рис. 3.5) показали, что в целом, равновесие наступает за час контакта ионита с фосфорной кислотой, что характерно для всех сорбентов независимо от функциональной группы.

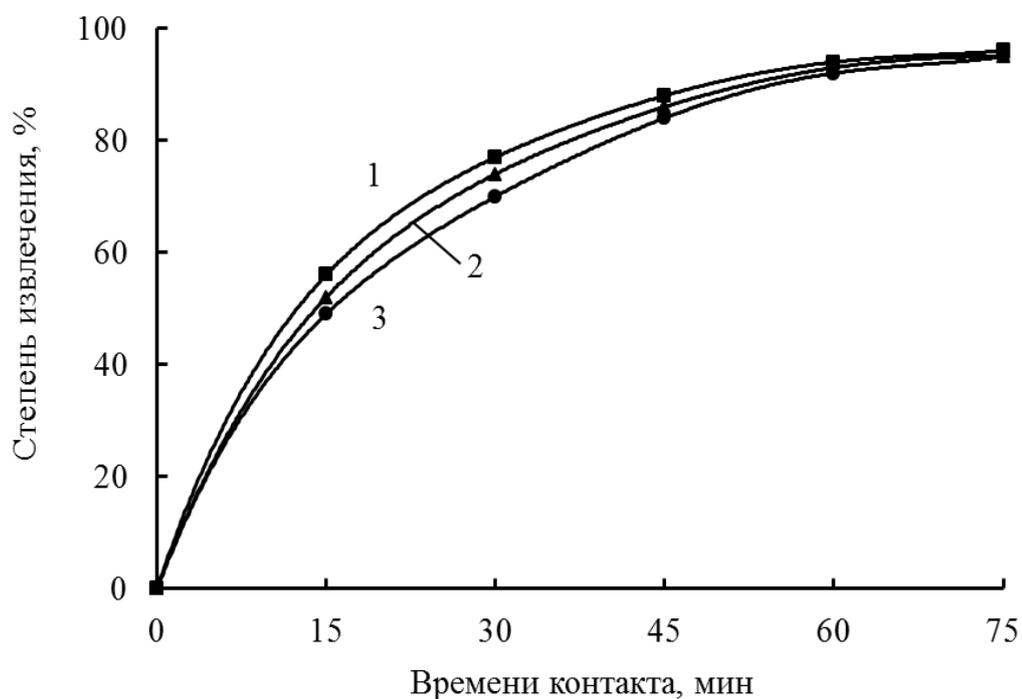


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые сорбции ионов лантана в зависимости от ионообменной формы смолы МТС 1600: 1 – протонная форма, 2 – аммонийная форма, 3 – натриевая форма. Условия сорбции: объемное соотношение твердой и жидкой фаз 1:10, интенсивность перемешивания 100 об/мин, температура 25°С диапазон размера частиц 300-1200 мкм

Степень извлечения ионов лантана сильнокислотной смолой МТС 1600 не зависит от ионообменной формы и составляет 95 - 96%. Это делает ее наиболее перспективной как с точки зрения извлечения лантаноидов из

экстракционной фосфорной кислоты, так и выбора реагента для десорбции РЗМ из фазы катионита и для его регенерации.

Степень извлечения ионов железа более чувствительна к форме смолы и варьирует в интервале от 10% для аммонийной формы до 30% для водородной. Зависимость степени извлечения алюминия изменяется от 4% для натриевой формы до 13% для водородной, что связано с природой самих катионов. Независимо от ионообменной формы сульфокатионита коэффициенты распределения ионов между фазами катионита и раствора уменьшаются в ряду $La^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$.

С уменьшением удельной поверхности и объема пор катионита, процесс сорбции становится более чувствительным к его ионообменной форме. Так, например, для аминокислотной смолы более высокая степень извлечения ионов лантана характерна для водородной формы (рис. 3.6).

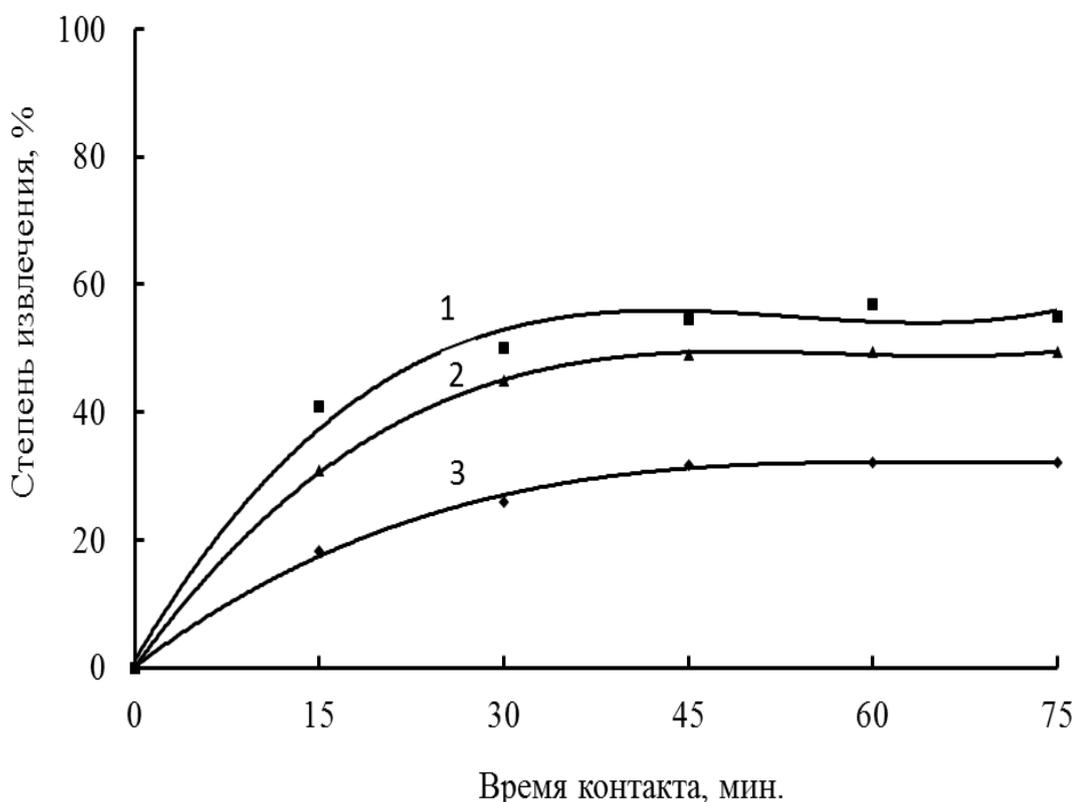


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые сорбции ионов лантана в зависимости от ионообменной формы смолы MTS 9500: 1 – протонная форма, 2 – аммонийная форма, 3 – натриевая форма. Условия сорбции: объемное

соотношение твердой и жидкой фаз 1:10, интенсивность перемешивания 100 об/мин, температура 25°C.

В данном случае сорбционная способность смолы согласуется с размером обменного катиона. Кроме того, аминофосфоновая смола MTS 9500 – амфолит, ее сорбционная способность зависит от pH. Вероятно, при выделении ионов натрия из смолы происходит изменение pH, что приводит к снижению сорбции лантана.

3.2.3. Влияние температуры на степень извлечения элементов катионитами

Результаты исследований по влиянию температуры на степень извлечения лантана из растворов сульфокатионитом МТС 1600 в диапазоне от 25°C до 70°C представлены на рис. 3.7.

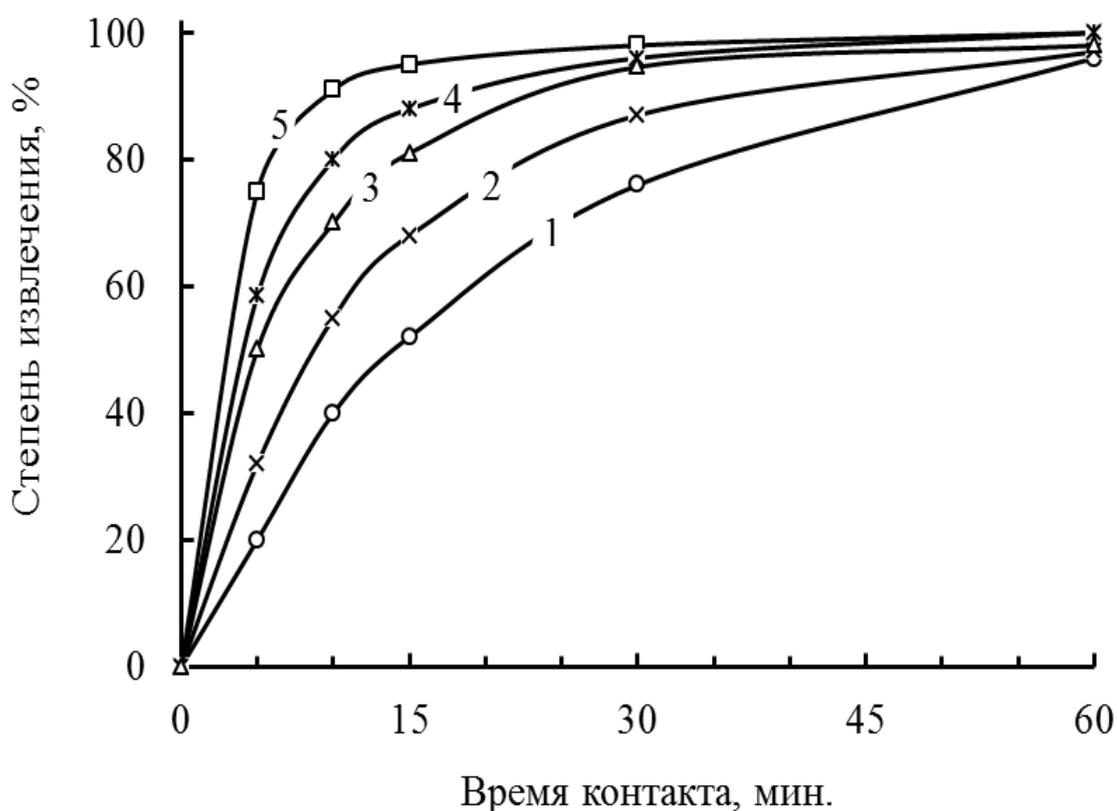


Рисунок 3.7 – Степень извлечения лантана сульфокатионитом МТС 1600 при различных температурах: 1 – 25 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 60 °C; 5 – 70 °C

Фосфорная кислота является слабым электролитом, при растворении ее в воде только часть растворенных молекул, находится в диссоциированном на ионы состоянии. С повышением температуры степень диссоциации возрастает, кроме того, возрастает скорость диффузии ионов La^{3+} в растворе и скорость обмена. Таким образом, степень извлечения лантана в начальный период времени увеличивается. Однако, при температурах выше 50°C в результате диссоциации кислоты значительно увеличивается концентрация свободных протонов, которые активно участвуют в обменной реакции с ионитом, конкурируя с лантаном. В целом температура не оказывает значительного влияния на равновесную степень извлечения лантана.

Результаты сорбции железа и алюминия на катионите MTS 9500 (рис. 3.8) отражают, что сорбция Fe^{3+} и Al^{3+} почти не зависит от температуры.

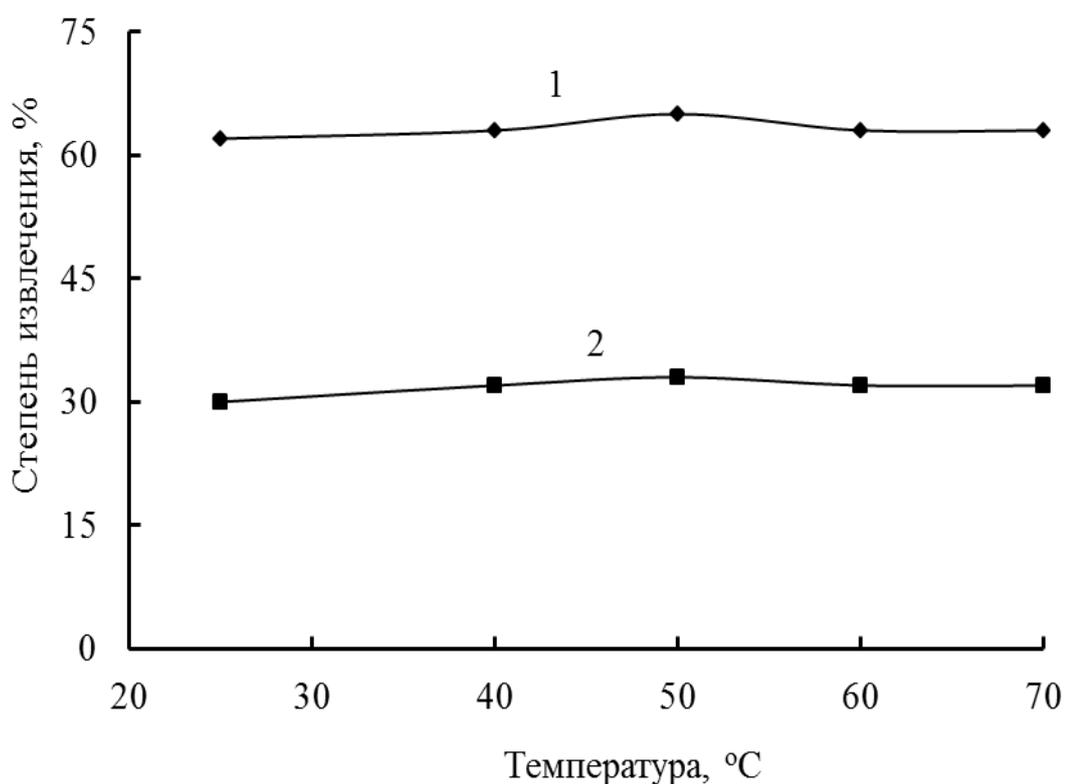


Рисунок 3.8 – Степень извлечения ионов: 1 – железа; 2 – алюминия при разных температурах

Полученные результаты обусловлены, вероятно тем, что, при высокой концентрации фосфатов железо и алюминий образуют стабильные комплексы, их устойчивость незначительно изменяется в диапазоне исследуемых температур.

3.2.4. Сорбция ионов La, Fe, Al в присутствии Ca из фосфорной кислоты

В растворе фосфорной кислоты, полученной в результате разложения фосфатного сырья серной кислотой концентрация кальция обычно соизмерима с концентрацией лантаноидов и составляет порядка 1 г/л. В процессе сорбции ионов лантана макропористым сульфокатионитом МТС 1600 ионы кальция являются основной конкурирующим компонентом.

Таблица 3.4 – Равновесная сорбция катионов лантана, кальция, и железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты объемное соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10

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

Результаты показывают, что в присутствии ионов кальция в растворе сорбция лантана несколько снижается, причем степень извлечения ионов кальция в этом случае превышает степень извлечения лантана при

использовании сульфокатионита МТС 1600. Коэффициенты распределения ионов лантана и кальция между твердой и жидкой фазами различаются в два раза. Коэффициенты разделения лантана к другим катионами при наличии кальция значительно уменьшается при сравнении с отсутствием кальция в растворе, именно $\beta_{La/Ca} = 0,5$; $\beta_{La/Fe} = 27,0$; $\beta_{La/Al} = 101,5$ при использовании МТС 1600.

Полученный результат обусловлен, вероятно, тем что сорбция ионов кальция в данном случае осуществляется в виде Ca^{2+} , в то время как пониженное извлечение поливалентных ионов и лантана в том числе, связана с их присутствием в растворе фосфорной кислоты в основном в виде комплексных ионов, например, гипофосфитных – $[LnH_2PO_2]^{2+}$, $[Ln(H_2PO_4)_2]^+$ или пиродифосфатных – $[Ln_2P_2O_7]^{2+}$ комплексов. Комплексы лантаноидов, существующие в фосфорнокислых растворах описаны во многих публикациях [151-153]. Считается, что поливалентные металлы сорбируются из фосфорной кислоты в виде однозарядных положительных комплексов, содержащих фосфатные лиганды, там же показано, что с уменьшением концентрации щелочно-земельных катионов в растворе сорбция редкоземельных ионов возрастает.

При наличии в катионите МТС 9570 одновременно сульфоновой и фосфоновой групп селективность к ионам кальция снижается. Наличие фосфоновой группы по сравнению с сульфоновой приводит к преимущественной сорбции ионов лантана по сравнению с кальцием, при этом коэффициент распределения ионов лантана между фазами кислоты и сорбента больше коэффициента распределения кальция на порядок. Вместе с тем, в присутствии кальция селективность данной смолы к лантану по сравнению с железом и алюминием снижается. На других исследованных сорбентах, в том числе фосфорсодержащих, сорбция лантана также снижается. Исключение составили иминоксусная и полиаминная смолы, на которых сорбция лантана несколько возросла при наличии в растворе ионов кальция.

В отличие от сильнокислотных смол, сорбционная способность слабокислотных смол, содержащих иминодиуксусные группы, как и

основных смол, содержащих полиаминовые группы, существенно зависит от рН среды. Кроме того, в растворах, содержащих большое количество фосфат-ионов, ионы лантаноидов могут существовать в виде комплексных анионов $\text{Ln}(\text{PO}_4)_2^{3-}$, LnP_2O_7^- или $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$ при комплексообразовании с фосфатами и могут сорбироваться амфолитами. Поэтому в данном случае возможна сорбция как по анионному, так и по катионному механизму. С одной стороны, комплексообразование кальция с фосфат-ионами приводит к увеличению сорбционной способности катионных комплексов лантана на смоле.

Извлечение ионов кальция катионитами, не содержащими сульфоновые группы практически отсутствует.

Сравнивая коэффициенты распределения ионов между фазами и селективность ионитов, вероятно, наиболее рациональным подходом сорбционной очистки фосфорной кислоты с точки зрения разделения элементов и извлечения РЗМ будет на первой стадии провести сорбцию ионов лантана и кальция с помощью сульфокатионита с последующей доочисткой от ионов железа и алюминия фосфоно-содержащими смолами.

3.2.5. Зависимость степени извлечения лантана от его исходной концентрации в кислоте

Степень извлечения лантана (рис. 3.9) уменьшается с увеличением его концентрации в фосфорной кислоте, что может быть связано с образованием комплексных соединений лантана с фосфорной кислотой. Несмотря на это, величина статической обменной емкости смолы к лантану (рис. 3.10) изменяется не существенно при изменении его исходной концентрации в растворе.

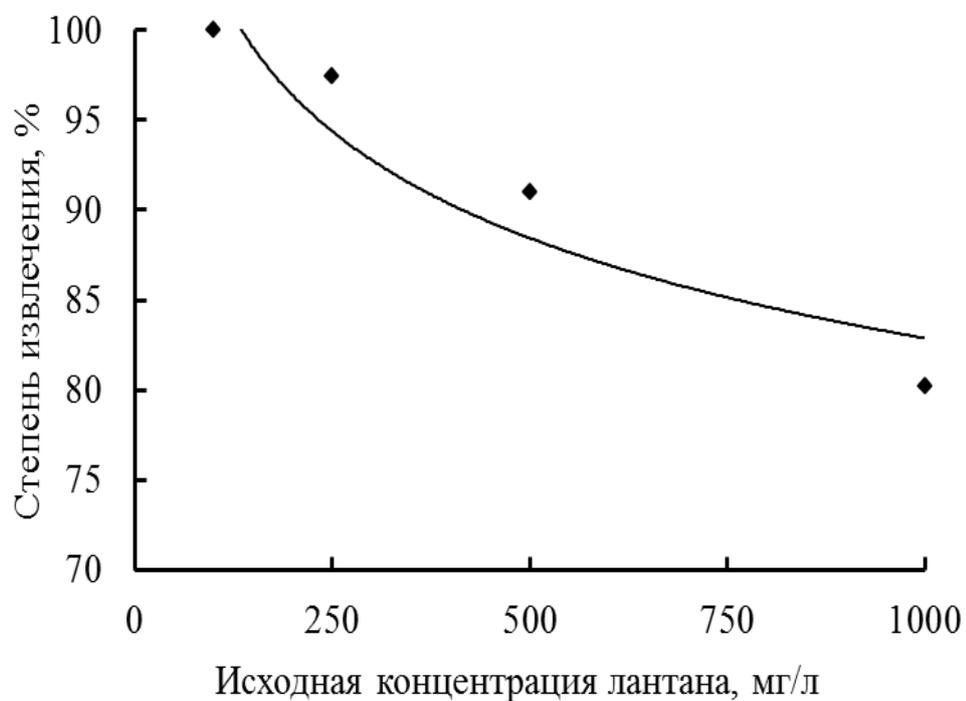


Рисунок 3.9 – Зависимость степени извлечения лантана от его исходной концентрации в растворе: температура 25°C, время контакта 60 минут, соотношении Ж/Т=10/1.

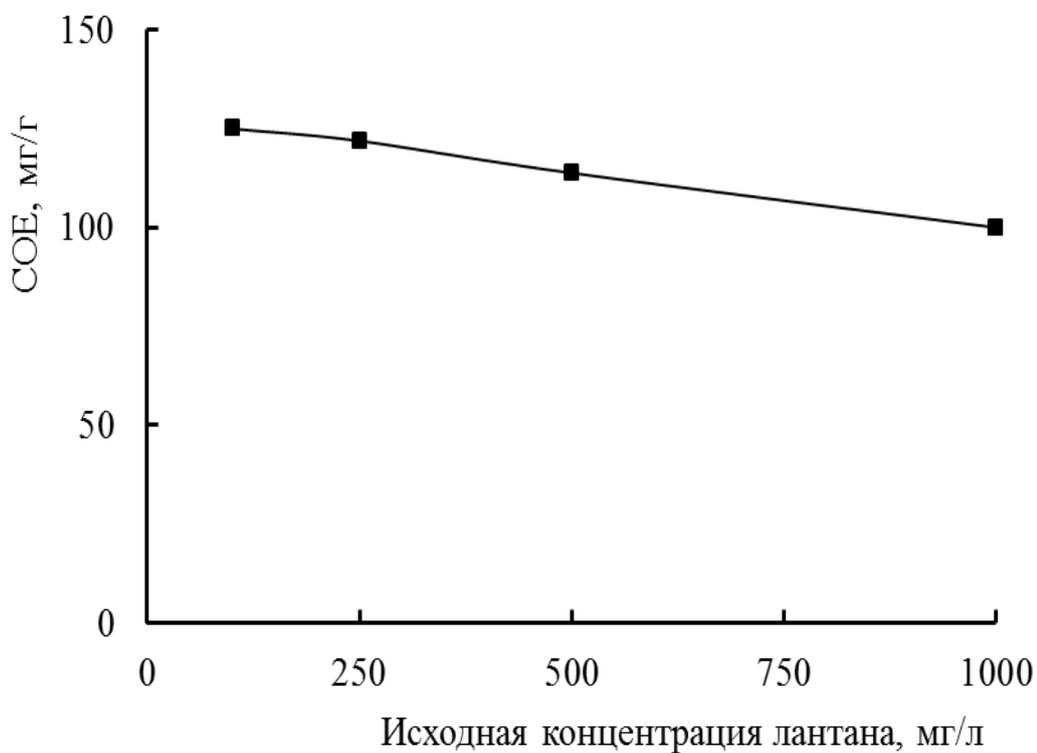


Рисунок 3.10 – Зависимость статической обменной емкости смолы по лантану в зависимости от его концентрации в растворе

3.3. Кинетика адсорбции ионов La и Al из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600

Основные трудности, лежащие на пути промышленного применения ионообменной адсорбции для очистки H_3PO_4 , заключаются, во-первых, в явлении сильной конкурирующей адсорбции со стороны протонов, а во-вторых, в ярко выраженной селективности адсорбции катионов одного металла перед другими, причина которой, до сих пор остается неясной.

Одним из основных примесных элементов, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте в достаточно высоких концентрациях, является алюминий, попадающий в нее в результате кислотного разрушения каркаса природных алюмосиликатов, которые обычно присутствуют в составе фосфатного сырья.

Кинетические кривые адсорбции свидетельствуют (рис. 3.11 и 3.12), что за 60 минут на катионите МТС 1600 удается достичь практически полного равновесия при извлечении катионов La^{3+} . Степень извлечения катионов Al^{3+} значительно ниже и не превышает 6 % в зависимости от температуры. Адсорбционное равновесие для Al^{3+} наступает примерно за 30-40 минут.

Скорость и величина адсорбции, как в случае ионов La^{3+} , так и в случае ионов Al^{3+} увеличивались вместе с температурой. Степень извлечения за первые 5 минут процесса для катионов La^{3+} составила 24,7% при температуре 20°C, 60,8% – при 50°C и 61,9% – при 70°C; для катионов Al^{3+} соответственно 3,2%, 5%, и 5,2%.

Результаты аппроксимации кинетических данных моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также моделью Еловича-Чена-Клейтона представлены на рис. 3.13-3.18 в табл. 3.5 и 3.6.

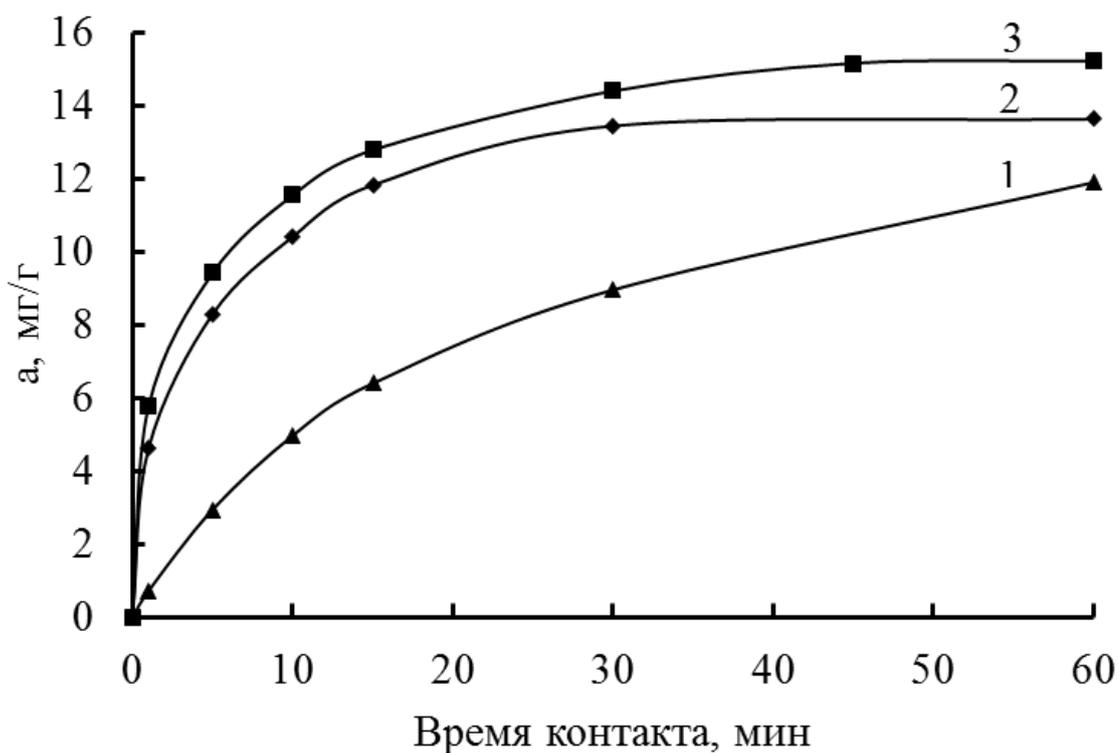


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые адсорбции катионов La^{3+} на катионите МТС 1600: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

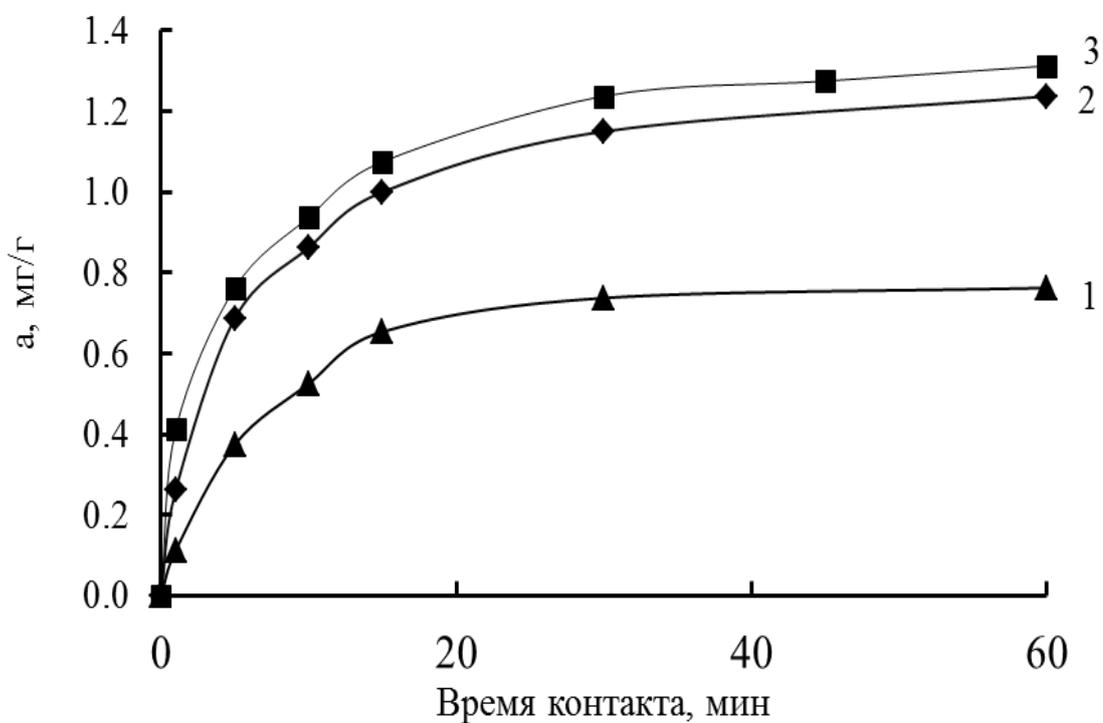


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые адсорбции катионов Al^{3+} на катионите МТС 1600: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

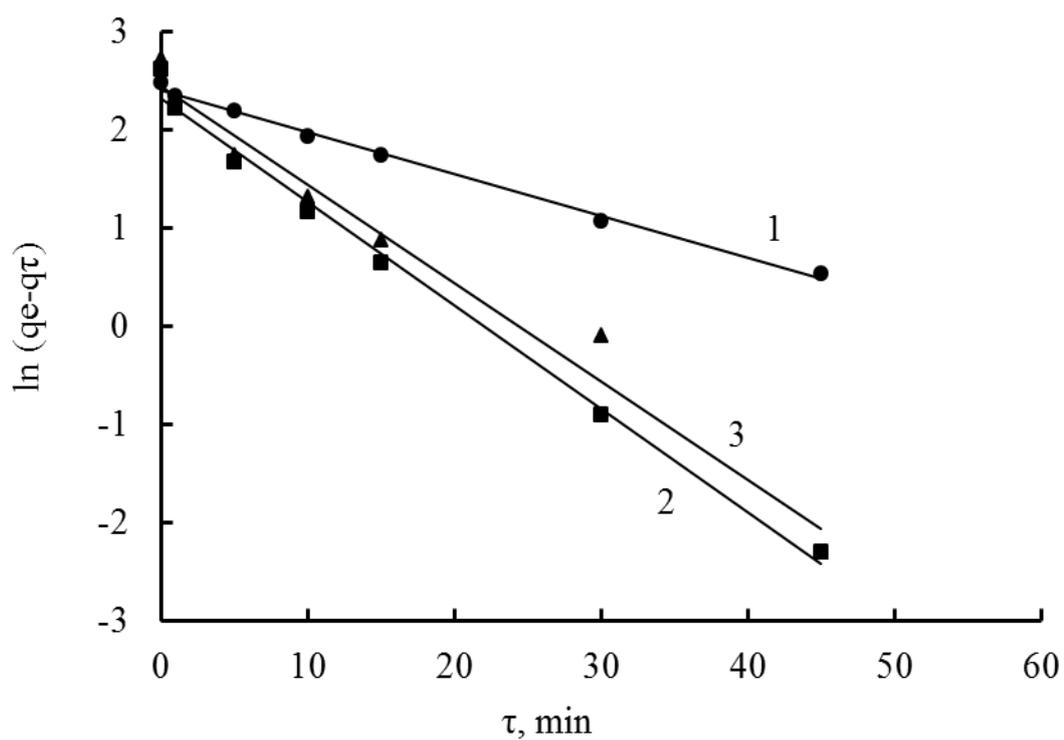


Рисунок 3.13 – Кинетические зависимости адсорбции катионов La^{3+} в координатах модели псевдо-первого порядка: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

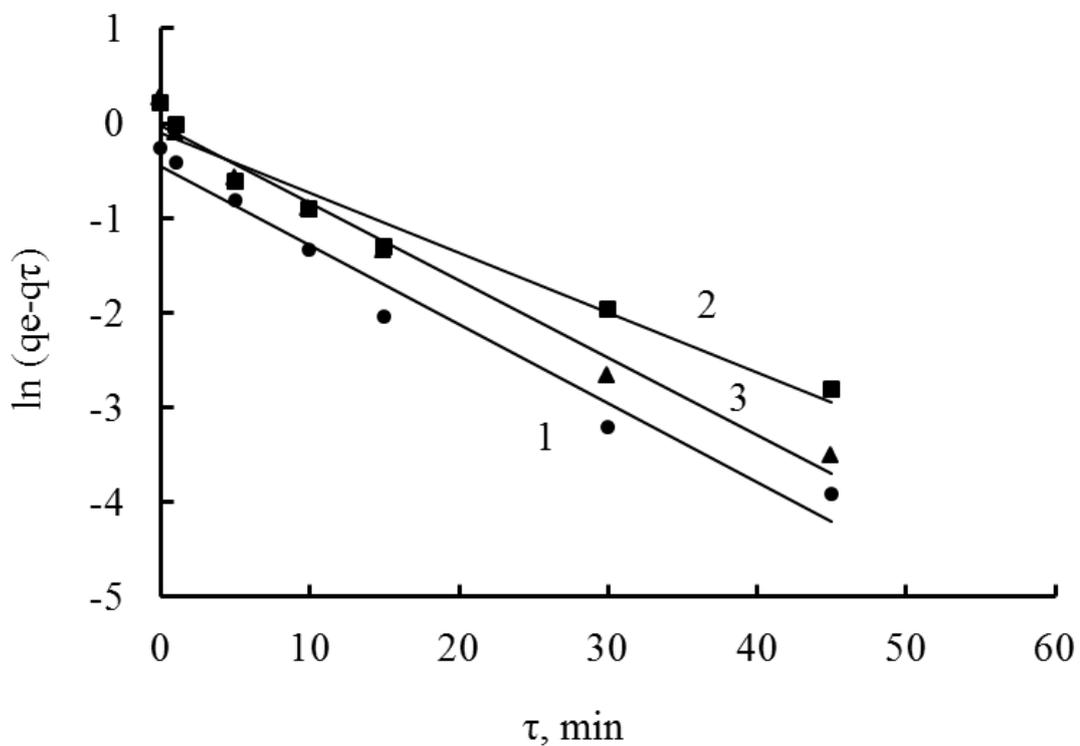


Рисунок 3.14 – Кинетические зависимости адсорбции катионов Al^{3+} в координатах модели псевдо-первого порядка: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

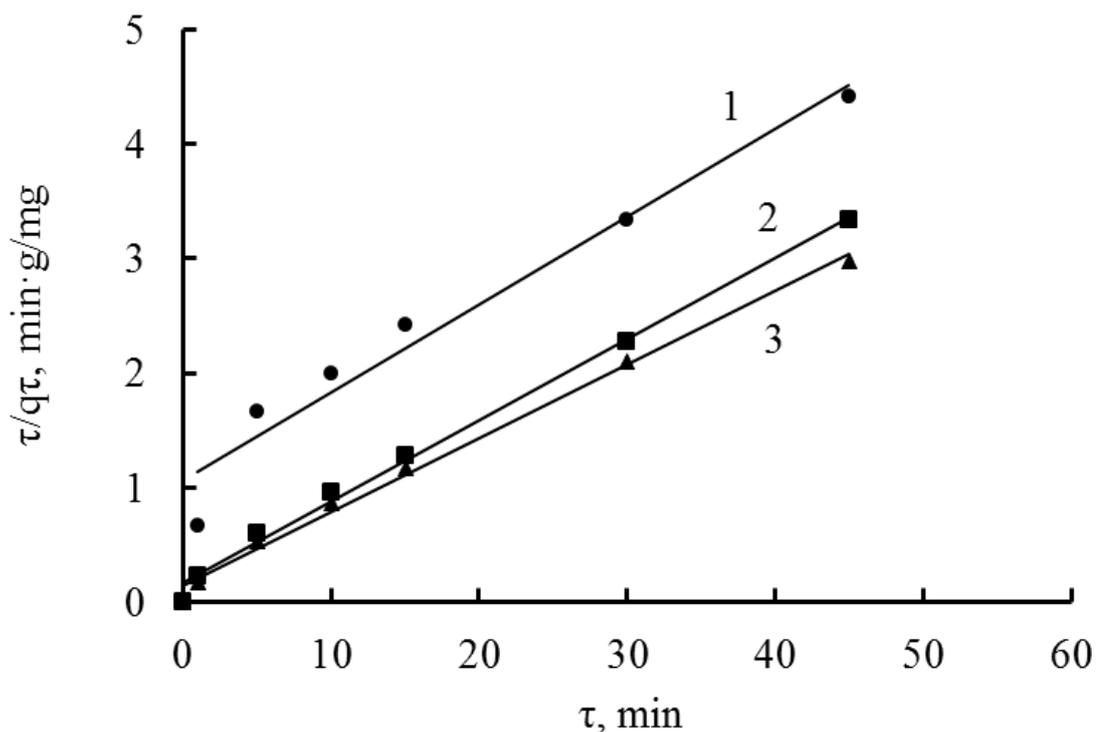


Рисунок 3.15 – Кинетические зависимости адсорбции катионов La^{3+} в координатах модели псевдо-второго порядка: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

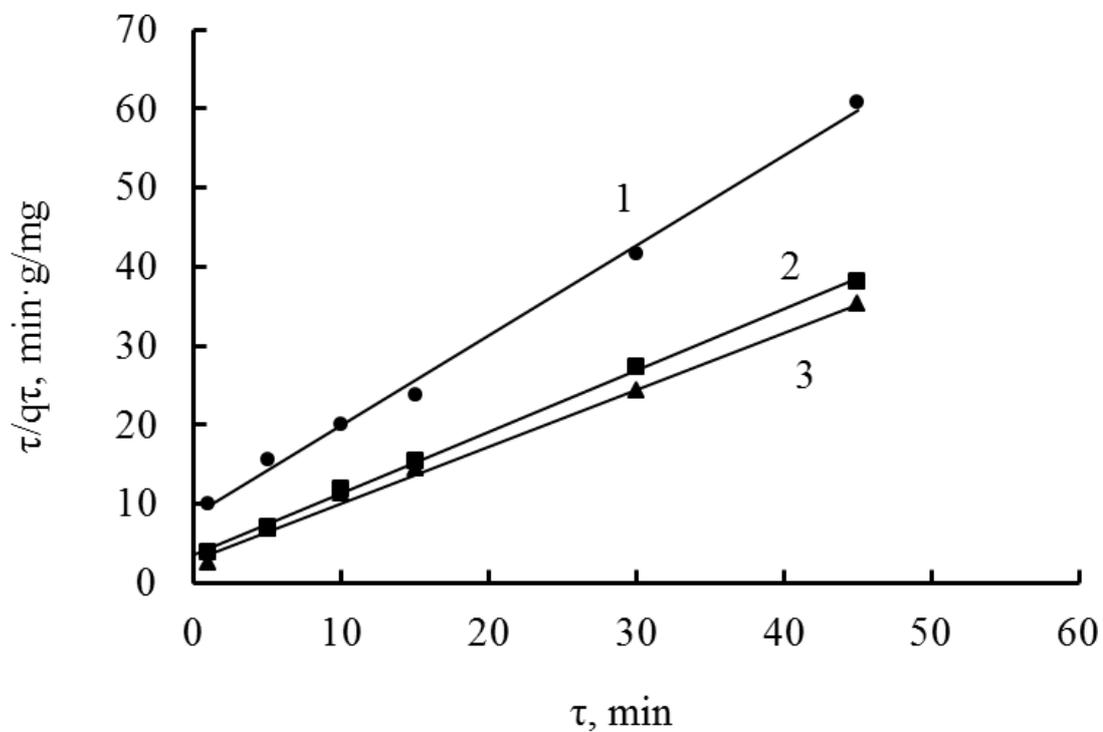


Рисунок 3.16 – Кинетические зависимости адсорбции катионов Al^{3+} в координатах модели псевдо-второго порядка: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

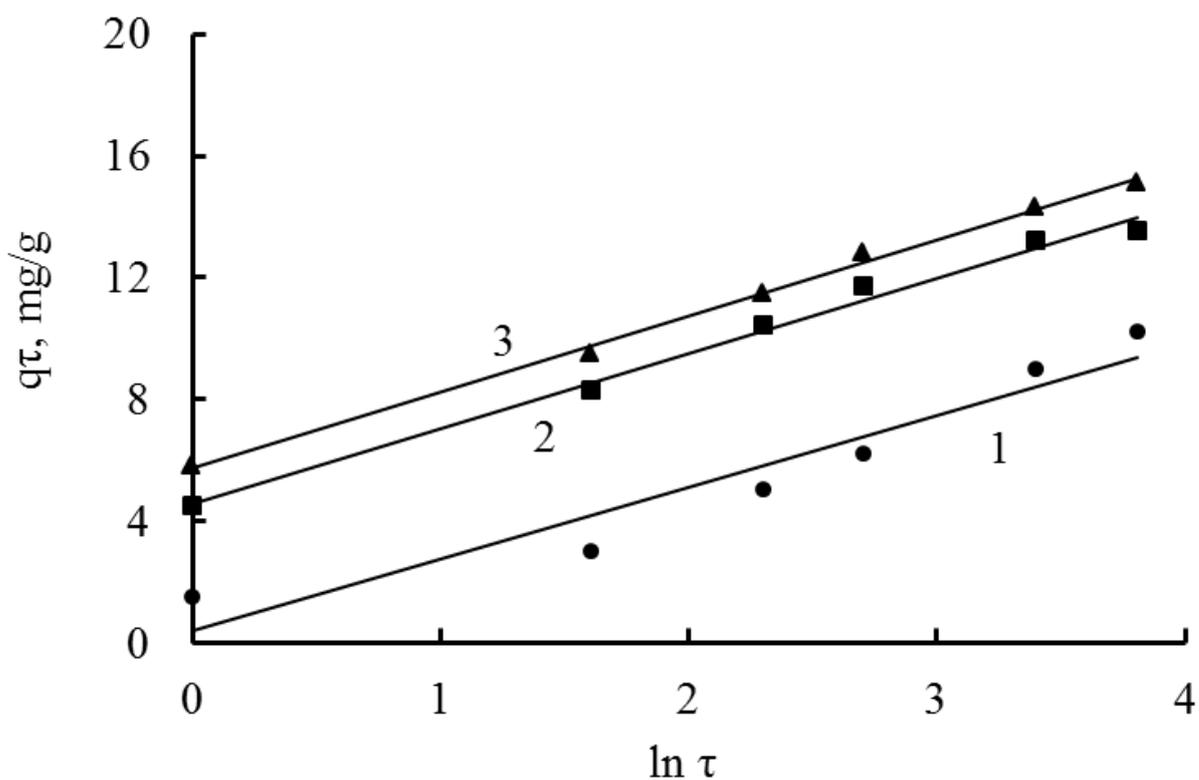


Рисунок 3.17 – Кинетические зависимости адсорбции катионов La^{3+} в координатах модели Еловича: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

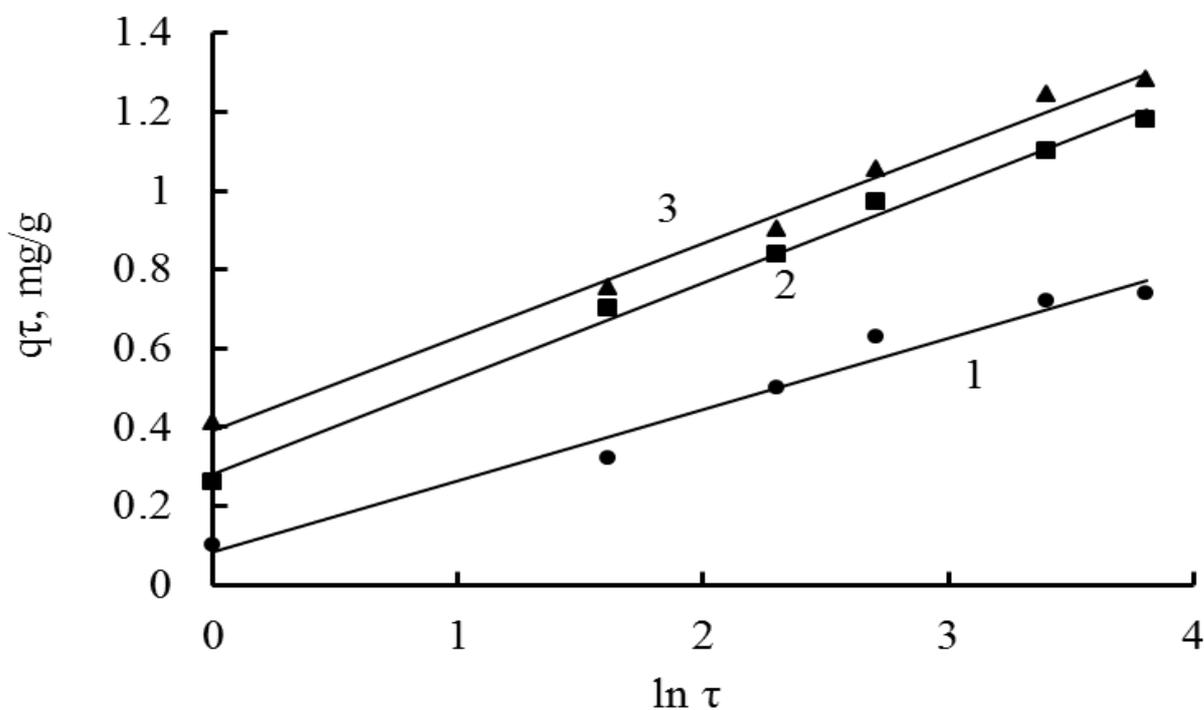


Рисунок 3.18 – Кинетические зависимости адсорбции катионов Al^{3+} в координатах модели Еловича: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 70°C

В соответствии со значениями коэффициента детерминации $R^2 = 0,999$, наиболее адекватной моделью для описания кинетики ионообменной адсорбции катионов является модель псевдо-второго порядка, отражающая хемосорбционный механизм процесса, в данном случае имеет место минимальное расхождение между практическими значениями равновесной адсорбции и рассчитанными [154].

Таблица 3.5 – Параметры кинетических моделей адсорбции катионов La^{3+} на катионите МТС 1600

Модель псевдо-первого порядка				
Т адсорбции	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e \text{ теор.}$	$q_e \text{ эксп.}$	R^2
25°C	0,020	11,46	11,89	0,995
50°C	0,059	11,94	13,63	0,993
70°C	0,048	12,44	15,21	0,970
Модель псевдо-второго порядка				
Т адсорбции	$k_2, \text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	$q_e \text{ теор.}$	$q_e \text{ эксп.}$	R^2
25°C	0,003	12,22	11,89	0,998
50°C	0,013	14,37	13,63	0,999
70°C	0,019	16,02	15,21	0,999
Модель Еловича				
Т адсорбции	$\alpha, \text{мг}/(\text{г} \cdot \text{мин})$	$\beta, \text{г}/\text{мг}$	R^2	
25°C	2,32	0,366	0,941	
50°C	17,95	0,423	0,973	
70°C	26,62	0,492	0,991	

В соответствии с моделью Еловича, учитывающей десорбцию адсорбированных ионов, из представленных данных также следует, что с увеличением температуры происходит быстрый рост начальной скорости адсорбции более, чем на порядок от 2,32 до 26,62 мг/(г·мин) при практически неизменной величине константы десорбции, которая находится в интервале 0,366-0,492 г/мг, что также характерно для хемосорбции. Следует отметить, что, судя по значениям констант, для алюминия преобладает десорбция над адсорбцией: константа адсорбции находится в интервале 0,358-1,415

мг/(г·мин), в то время как константа десорбции изменяется от 3,87 до 4,38 г/мг.

Таблица 3.6 – Параметры кинетических моделей адсорбции катионов Al^{3+} на катионите МТС 1600

Модель псевдо-первого порядка				
Т адсорбции	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e \text{ теор.}$	$q_e \text{ эксп.}$	R^2
25°C	0,049	0,71	0,76	0,995
50°C	0,037	0,99	1,24	0,972
70°C	0,033	0,92	1,31	0,969
Модель псевдо-второго порядка				
Т адсорбции	$k_2, \text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	$q_e \text{ теор.}$	$q_e \text{ эксп.}$	R^2
25°C	0,107	0,85	0,76	0,998
50°C	0,158	1,33	1,24	0,999
70°C	0,188	1,39	1,31	0,999
Модель Еловича				
Т адсорбции	$\alpha, \text{мг}/(\text{г} \cdot \text{мин})$	$\beta, \text{г}/\text{мг}$	R^2	
25°C	0,358	3,866	0,968	
50°C	0,794	4,066	0,989	
70°C	1,415	4,376	0,991	

Аппроксимация экспериментальных данных моделью Бойда (рис. 3.19–3.22) 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.

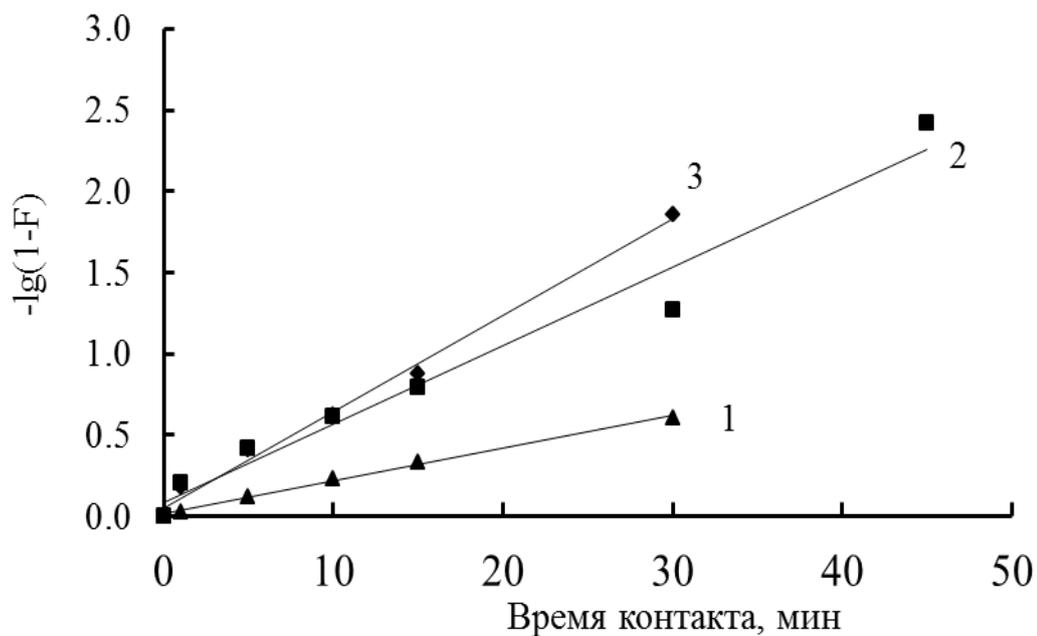


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые адсорбции катионов La^{3+} в координатах модели Бойда для случая внешне-диффузионного торможения: 1 – 25°C ($R^2=0.996$); 2 – 50°C ($R^2=0.993$); 3 – 70°C ($R^2=0.971$)

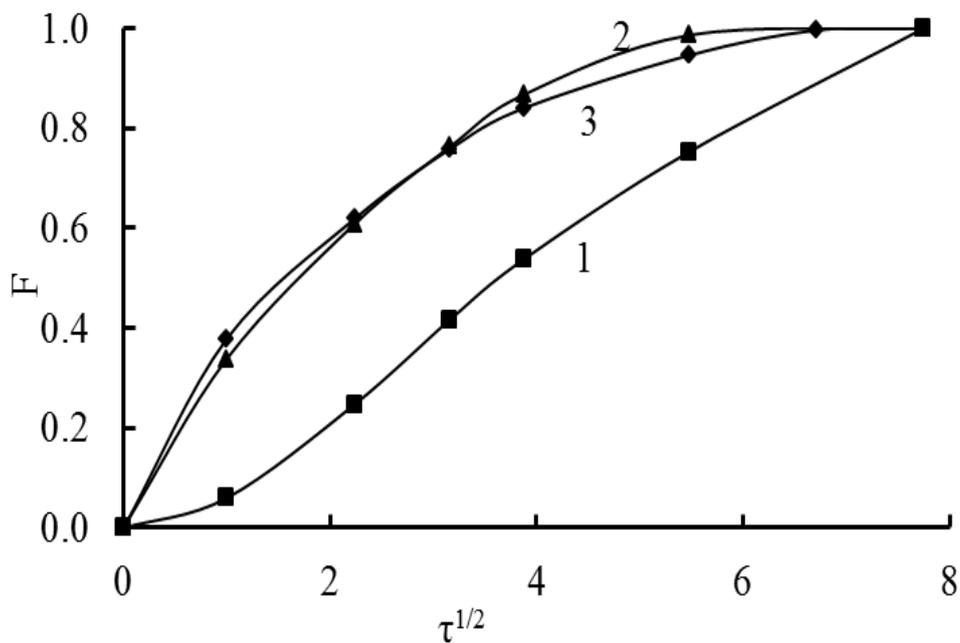


Рисунок 3.20 – Кинетические кривые адсорбции катионов La^{3+} в координатах модели Бойда для случая внутри-диффузионного торможения: 1 – 25°C ($R^2=0.991$); 2 – 50°C ($R^2=0.817$); 3 – 70°C ($R^2=0.836$)

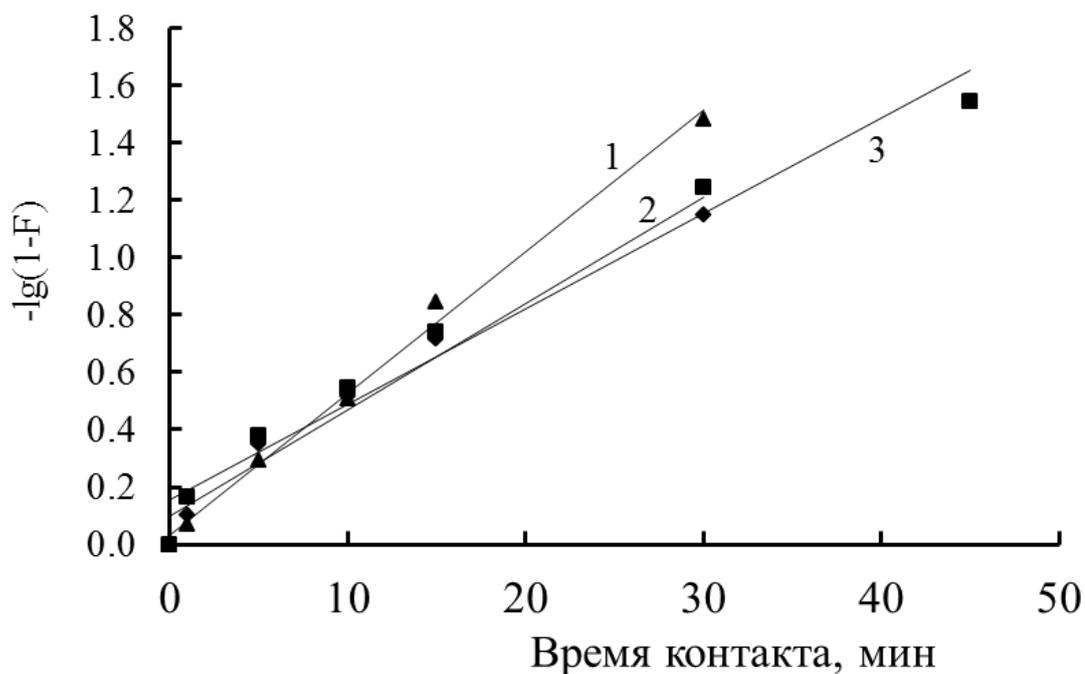


Рисунок 3.21 – Кинетические кривые адсорбции катионов Al^{3+} в координатах модели Бойда для случая внешне-диффузионного торможения: 1 – 25°C ($R^2=0.995$); 2 – 50°C ($R^2=0.972$); 3 – 70°C ($R^2=0.969$)

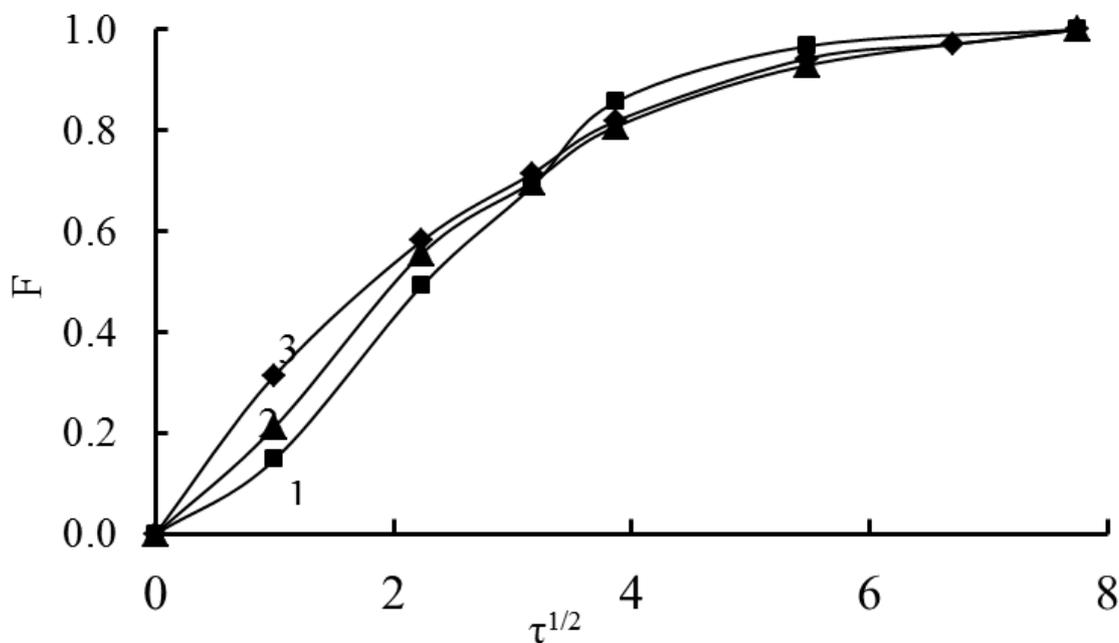


Рисунок 3.22 – Кинетические кривые адсорбции катионов Al^{3+} в координатах модели Бойда для случая внутри-диффузионного торможения: 1 – 25°C ($R^2=0.859$); 2 – 50°C ($R^2=0.868$); 3 – 70°C ($R^2=0.866$)

Подобие параметров кинетических моделей для ионов La^{3+} и Al^{3+} и тенденций их изменения с температурой позволяют предположить, что различие в их адсорбируемости связано с формой существования катионов в растворе фосфорной кислоты, от которой, в свою очередь, зависит эффективность взаимодействия катиона с ионогенной группой катионообменного адсорбента. Как уже упоминалось, 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 должно быть экранирование его положительного заряда, и ниже вероятность его взаимодействия с ионогенной группой катионита.

О структуре фосфатных комплексов катионов La^{3+} и Al^{3+} в растворе фосфорной кислоты можно судить на основании результатов УФ-спектроскопии (рис. 3.23).

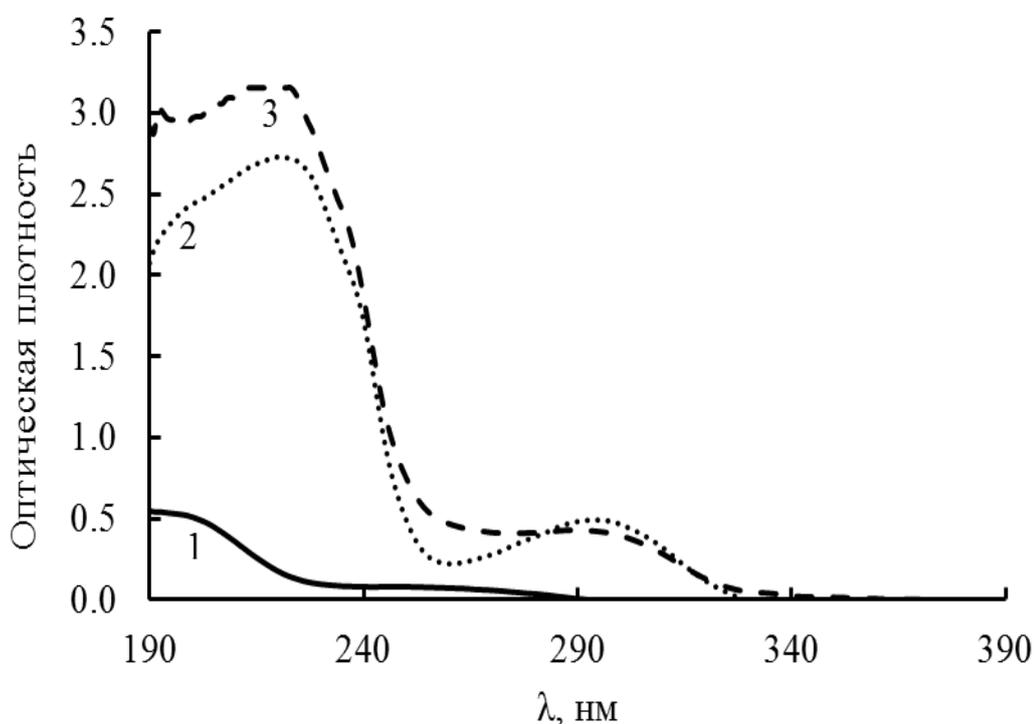


Рисунок 3.23 – УФ-спектры раствора фосфорной кислоты до и после добавления катионов La^{3+} или Al^{3+} : 1 – H_3PO_4 ; 2 – $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{La}^{3+}$; 3 – $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}^{3+}$

Спектр поглощения фосфат-анионов в растворе фосфорной кислоты без катионов, обусловлен запрещенным $n \rightarrow \pi^*$ переходом, дающим слабую полосу с максимумом при 190 нм. Добавление к раствору фосфорной кислоты катионов La^{3+} или Al^{3+} приводит к значительному батохромному и гиперхромному сдвигу полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 220 - 230$ нм), а также к появлению новой полосы, меньшей интенсивности с максимумом при 290 – 295 нм. Это может свидетельствовать об образовании в растворе соединений с системой сопряженных химических связей [146, 147]. Сильнокислая среда раствора H_3PO_4 препятствует протеканию гидролиза по катиону. Следовательно, единственно возможными соединениями, ответственными за изменение спектра, могут являться комплексные соединения лантана и алюминия с фосфат-анионами. Сравнение спектров поглощения предполагаемых комплексов двух исследуемых катионов (при их одинаковом молярном содержании в растворе кислоты), показывает некоторый гипсохромный и гипохромный сдвиг полосы $\lambda_{\text{max}} = 290 - 295$ нм в случае катиона La^{3+} по сравнению с той же полосой катиона Al^{3+} , что может свидетельствовать о различной величине и прочности этих комплексов. При одинаковом значении заряда, радиус катиона алюминия по Гольдшмидту (0,057 нм) меньше радиуса катиона лантана (0,122 нм). По классификации Пирсона Al^{3+} – катион является более жесткой кислотой, чем La^{3+} и, следовательно, он должен эффективней взаимодействовать с анионом PO_4^{3-} , который является жестким основанием. Можно предположить, что меньшая степень извлечения катионов Al^{3+} по сравнению с катионами La^{3+} обусловлена большей степенью экранирования его положительного заряда фосфат-анионами.

Расчёт энергии активации (рис. 3.24) показал, что для катионов La^{3+} ($E_a = 35,69$ кДж/моль) процесс ближе к хемосорбционному, в то время как для катионов Al^{3+} ($E_a = 10,77$ кДж/моль) ионообменная реакция в большей

степени контролируется диффузией, что также может свидетельствовать о различной форме существования катионов в растворе фосфорной кислоты.

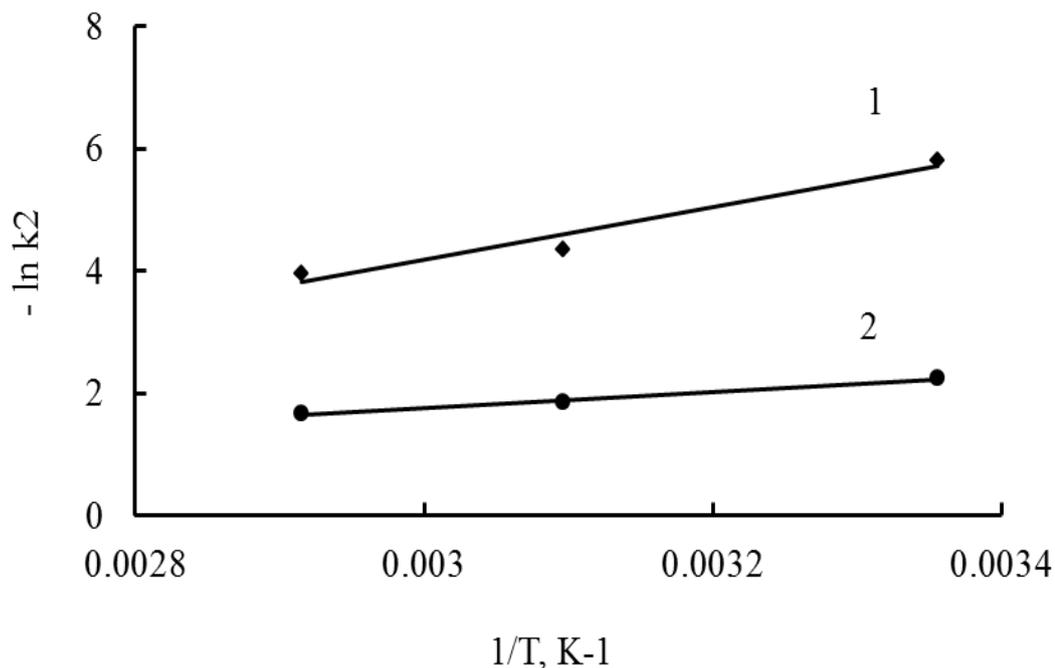


Рисунок 3.24 – Данные в координатах линейной формы уравнения Аррениуса для расчёта энергии активации процесса адсорбции: 1 – La³⁺, 2 – Al³⁺ на катионите МТС 1600

В результате проведенного исследования установлено, что макропористый сульфокатионит селективно адсорбирует из раствора фосфорной кислоты катионы La³⁺ по сравнению с катионами Al³⁺. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что кинетика ионообменной адсорбции катионов Al³⁺ и La³⁺ имеет сложный характер и определяется как диффузионными процессами, так и скоростью поверхностной химической реакции. Подобие в изменении кинетических параметров в зависимости от температуры для Al³⁺ и La³⁺ позволяет предположить, что селективность адсорбции связана с особенностями взаимодействия катиона с ионогенной группой катионита и обусловлена видом и прочностью образующихся комплексных соединений между катионом и фосфат-анионами, что косвенно подтверждается сравнением УФ-спектров растворов катионов Al³⁺ и La³⁺ в фосфорной кислоте.

3.4. Сорбция ионов из фосфорной кислоты в динамическом режиме

3.4.1. Сорбция ионов La, Fe, Al и Ca из фосфорной кислоты в динамическом режиме

Сравнительное исследование сорбции ионов в отсутствие ионов кальция (рис. 3.25) показало, что смола МТС 1600 обладает высокой сорбционной способностью к ионам лантана в динамических условиях.

При пропускании первых десяти колоночных объемах все исследуемые ионы в растворе на выходе из колонки отсутствуют. Практически одновременно в фильтрате появляются ионы алюминия и железа после пропускания десяти объемов раствора, и только после пропускания через колонку 450 мл раствора (45 колоночных объемов) в фильтрате обнаруживаются ионы лантана. Динамическая обменная емкость до проскока МТС 1600 по ионам лантана и полная динамическая емкость более чем на 6 раз выше, чем по ионам железа и в 3 раза, чем по ионам алюминия (табл. 3.7).

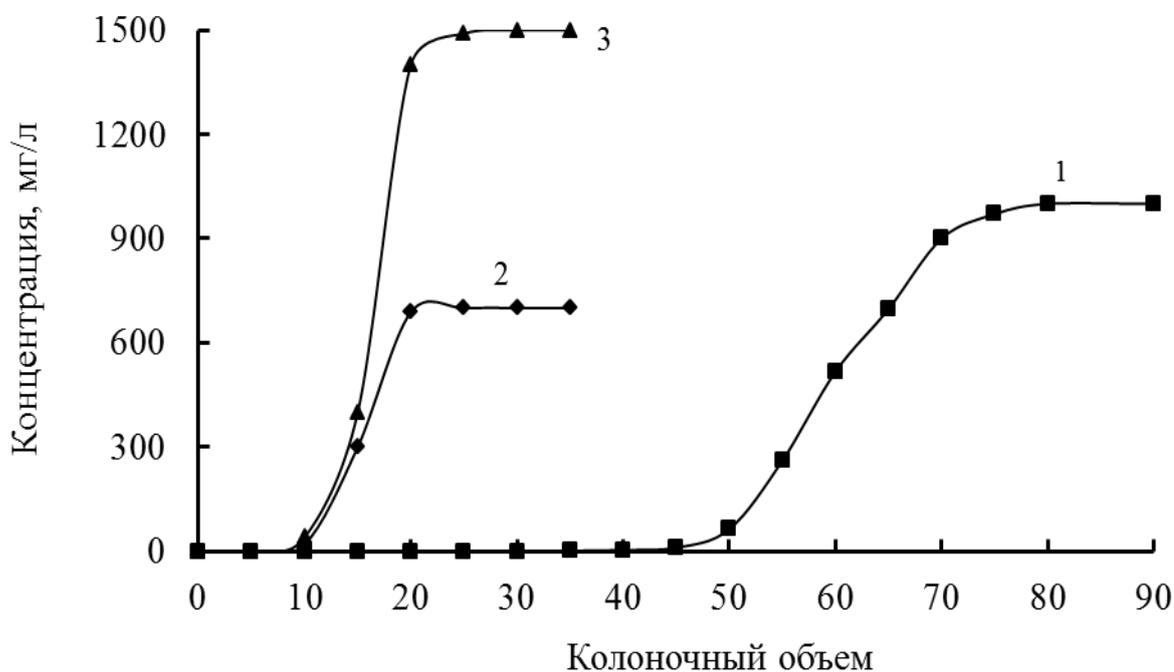


Рисунок 3.25 – Выходные кривые сорбции ионов: 1 – лантана; 2 – железа; 3 – алюминия из фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600 в отсутствие ионов кальция

Таблица 3.7 – Динамическая обменная емкость катионита МТС 1600 к ионам La, Fe, Al, Ca

Параметр	В отсутствии кальция			В присутствии кальция			
	La ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	La ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ³⁺
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

Полученные данные обусловлены способностью образовывать устойчивые комплексы между катионами с ионнообменными группами в структуре смолы. Способность образовывать комплексы зависит от концентрации ионов в растворе, условий работы и от физических свойств катиона, таких, например, как радиус катиона. Для исследуемых катионов он составляет: $R_{Fe^{3+}} = 0,067$ нм, $R_{Al^{3+}} = 0,057$ нм а $R_{La^{3+}} = 0,122$ нм. Сродство ионита к катионам металлов определяется размерами ионного радиуса катиона и повышается при переходе от катиона металла с меньшим ионным радиусом, обладающего большей гидратной оболочкой, к катиону металла с большим ионным радиусом, обладающего, соответственно, меньшей гидратной оболочкой.

В присутствии ионов кальция в растворе фосфорной кислоты выходные кривые сорбции (рис. 3.26) свидетельствуют, что кальций ($R_{Ca^{2+}} = 0,104$ нм) в динамических условиях также является основным конкурирующим ионом при осуществлении сорбции всех исследуемых катионов. В результате его введения в раствор фосфорной кислоты в концентрации, равной концентрации ионов лантана, извлечение ионов алюминия и железа подавляется. Так в порции фильтрата на выходе из колонки, равной пяти колоночным объемам концентрация этих ионов составляет половину от исходной концентрации. Сорбция ионов лантана также значительно снижается из-за сильной конкурентной сорбции ионов кальция, лантан

появляется в фильтрате после пропускания 10 колоночных объемов кислоты.

Селективность смолы МТС 1600 к ионам кальция выше ионов лантана, несмотря на их радиусы ионов близкие друг к другу и заряд иона кальция меньше при сравнении с ионами латана. Величины ДОЕ сорбента по кальцию и лантану различаются в 2 раза и составляют 23,8 и 11,8 мг/г соответственно. Схожий характер выходных кривых сорбции ионов лантана, кальция, алюминия и железа наблюдался при использовании гелевого сульфокатионита КУ-2-8 [91].

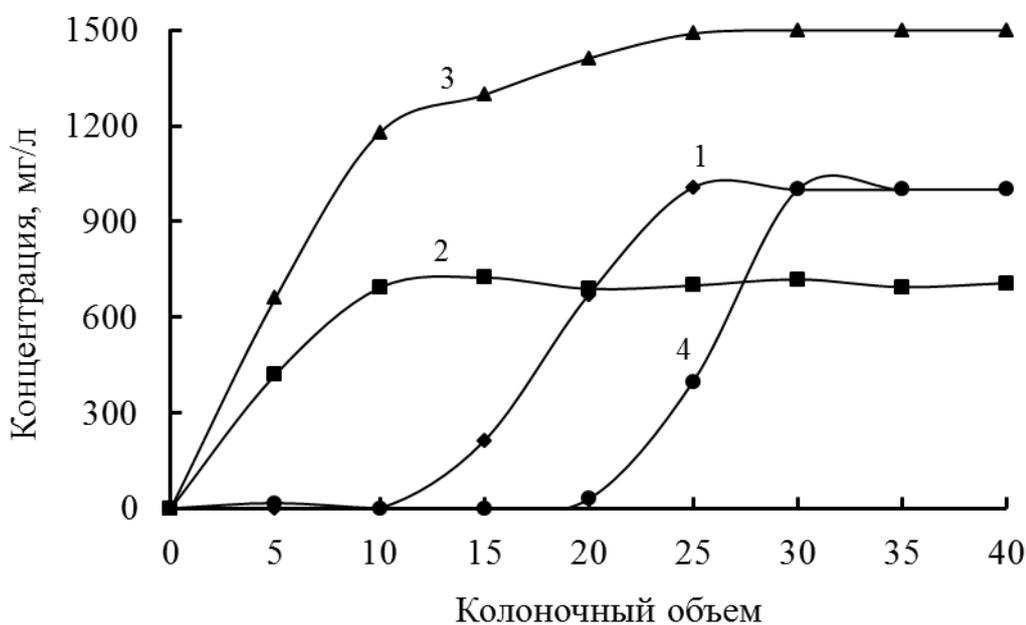


Рисунок 3.26 – Выходные кривые сорбции ионов: 1 – лантана; 2 – железа; 3 – алюминия; 4 – кальция из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600

3.4.2. Сорбция суммы РЗМ, Al, Fe, Ca из фосфорной кислоты в динамическом режиме

Исследование сорбции суммы РЗМ проводили также на модельных растворах. В качестве редкоземельных элементов были выбраны характерные представители подгрупп легких лантаноидов – лантан и церий, тяжелых – иттербий, средних - иттрий, который не относится к лантаноидам, но весьма близок к ним по свойствам. Характер кривых индивидуальной

сорбции лантана и сорбции суммы РЗЭ схож, что обусловлено близостью ионных радиусов и свойств (рис. 3.27, табл. 3.9).

Результаты исследований сорбции индивидуальных ионов (рис. 3.28) согласуются с литературными данными [127, 129, 137]. Ряд селективности ионов РЗЭ к сульфокатиониту выглядит следующим образом: La > Ce > Y > Yb, что обусловлено снижением сорбции в результате уменьшения ионного радиуса в ряду La-Lu за счет «лантаноидного сжатия».

Таблица 3.8 – Содержание ионов металлов в исходном растворе фосфорной кислоты

Компонент	La	Ce	Yb	Y	Σ РЗЭ	Fe	Al	Ca
мг/л	300	500	50	150	1000	600	1500	1000

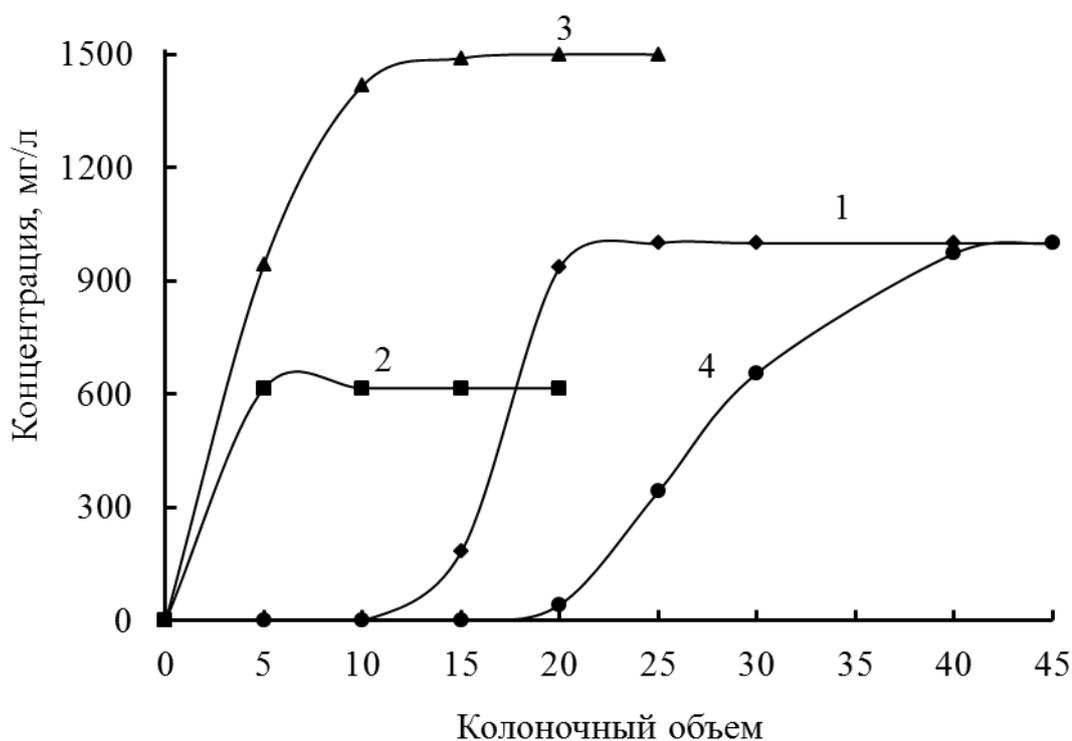


Рисунок 3.27 – Выходные кривые сорбции катионов: 1 – сумма РЗМ; 2 – железа; 3 – алюминия; 4 – кальция из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600

Экспериментальные данные свидетельствуют, что смола МТС 1600 наиболее эффективно извлекает легкие редкоземельные элементы из фосфорной кислоты, так например церий обнаруживался в фильтрате после 15 колоночных объемов, в то время как смола быстро насыщается тяжелыми редкоземельными элементами, которые обнаруживаются в фильтрате в первых 10 колоночных объемах. Кальций появляется на выходе из колонки после 20 колоночных объемов, при этом смола насыщается кальцием к 40-му колоночному объему и динамическая обменная емкость составляет $595,24 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г. Железо и алюминий практически не сорбируются смолой в динамическом режиме и обнаруживаются в первых колоночных объемах фильтрата [156].

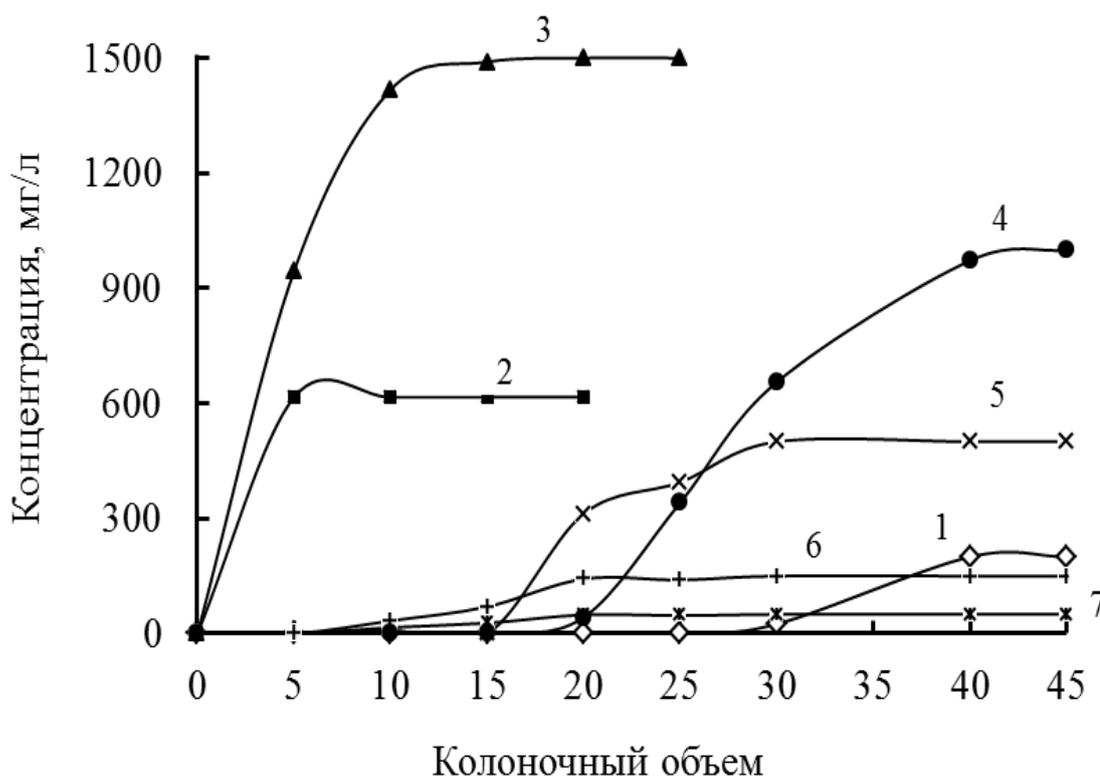


Рисунок 3.28 – Выходные кривые сорбции отдельных элементов: 1 – лантана; 2 – железа; 3 – алюминия; 4 – кальция; 5 – церия; 6 – иттрия; 7 – иттербия из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600

Таблица 3.9 – Ионный радиус лантаноидов и динамическая обменная емкость смолы МТС 1600

Элемент	La	Ce	Y	Yb
Радиус иона, нм	0,122	0,102	0,097	0,081
ДОЕ, ммоль/г	0,051	0,063	0,020	0,003
ДОЕ, мг/г	7,14	8,93	1,79	0,59

3.5. Десорбция ионов из фазы сорбента в динамическом режиме

Результаты десорбции лантана раствором нитрата аммония в отсутствие и в присутствии кальция представлены на рис. 3.29 и 3.30. При элюировании лантан и кальций десорбируются одновременно, а их полная десорбция достигается после пропускания 8 – 9 колоночных объемов элюента. Максимальная концентрация ионов лантана в элюате составила 5,5 г/л, кальция 9,5 г/л.

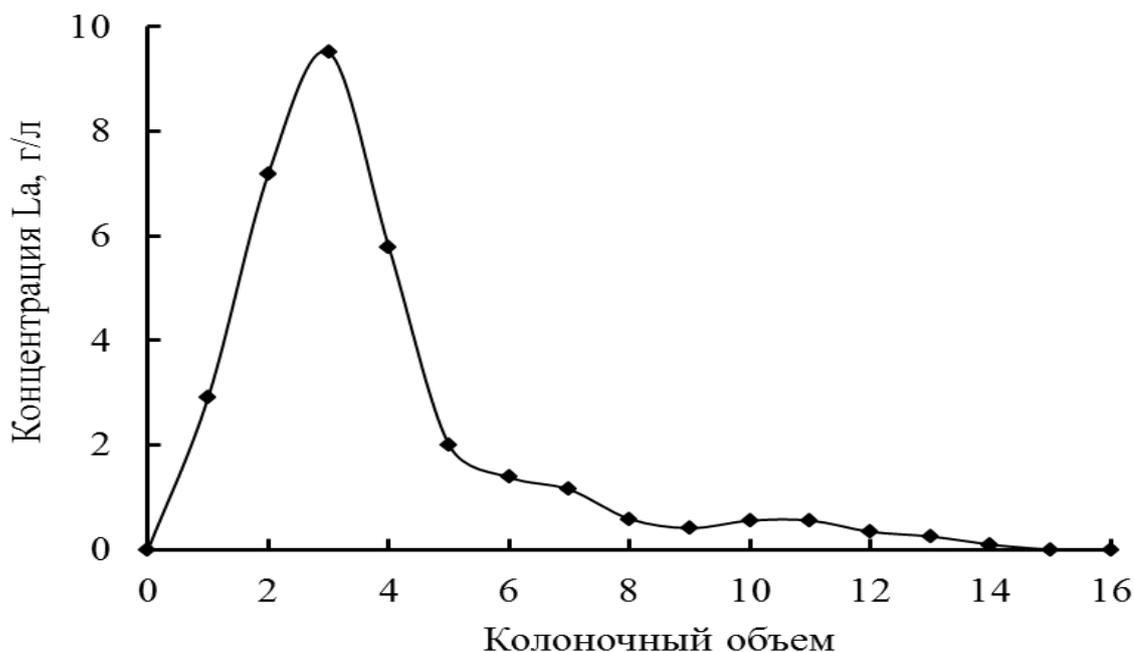


Рисунок 3.29 – Кинетические кривые десорбции лантана из смолы, насыщенной ионами лантана, железа и алюминия

Состав десорбата представлен в табл. 3.10. Соотношение ионов La:Ca изменяется от 1:1 в исходной кислоте до 1:2 в растворе нитрата аммония. Степень концентрирования лантана составила в 4,4 и 2,8 раз в отсутствии и присутствии кальция, соответственно, в то время как кальция - в 5,4 раза.

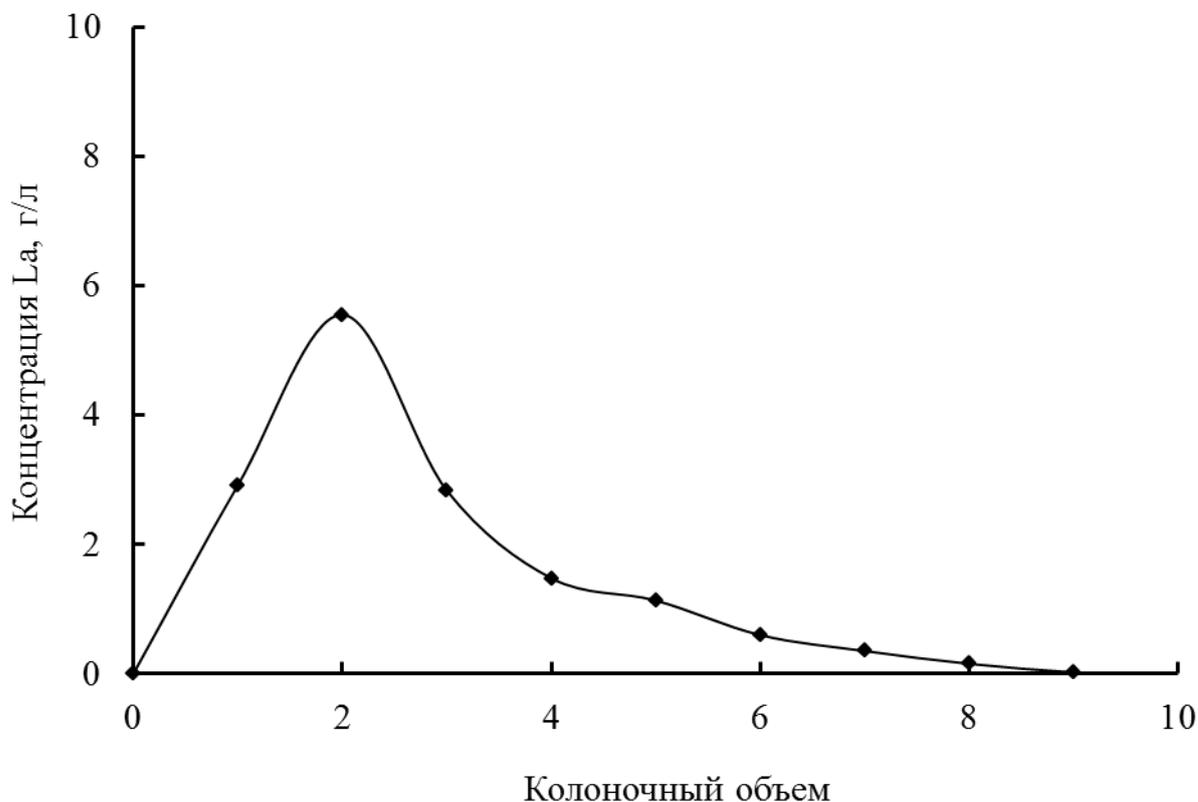


Рисунок 3.30 – Кинетические кривые десорбции лантана из смолы, насыщенной ионами лантана, железа, алюминия и кальция

Таблица 3.10 – Концентрации ионов в элюате, полученном после десорбции раствором нитрата аммония

Катионы	Средняя концентрация катионов в элюате, г/л	
	в отсутствии Ca ²⁺	в присутствии Ca ²⁺
La ³⁺	4,41	2,80
Fe ³⁺	0,29	0,07
Al ³⁺	0,15	0,05
Ca ²⁺	-	5,42

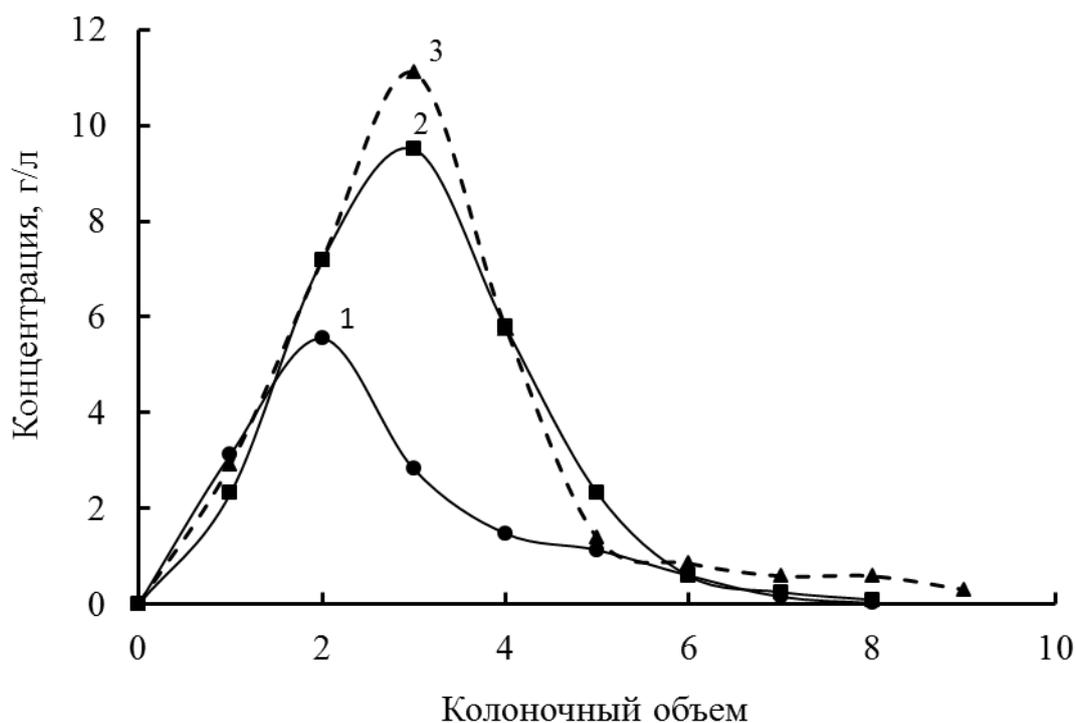


Рисунок 3.31 – Выходные кривые десорбции ионов из смолы раствором 300 мг/л NH_4NO_3 : 1 – лантана; 2 – кальция; 3 – лантана при отсутствии кальция

При отсутствии ионов кальция в растворе фосфорной кислоты максимальная концентрация ионов лантана в на выходе из колонки достигает 11 г/л. Также в элюате, содержались ионы железа и алюминия, однако в концентрации на порядок меньшей по сравнению с ионами лантана и кальция.

Аналогично десорбции лантана, ионы РЗЭ одновременно вытесняются с ионами кальция (рис. 3.32), однако, их суммарная максимальная концентрация составила 3 г/л, в то время как кальция порядка 5,4 г/л. Ионы десорбируются и выходят в элюат при пропускании 6-7 колоночных объемов через слоя сорбента.

В процессе сорбции ионы РЗЭ поглощаются с различной степенью, поэтому их общая концентрация, полученная во время элюирования уменьшается по сравнению с лантаном при его сорбции из раствора с той же концентрацией 1 г/л. Концентрация кальция, полученная во время процесса,

также уменьшается. Ионы железа и алюминия в элюате практически отсутствовали.

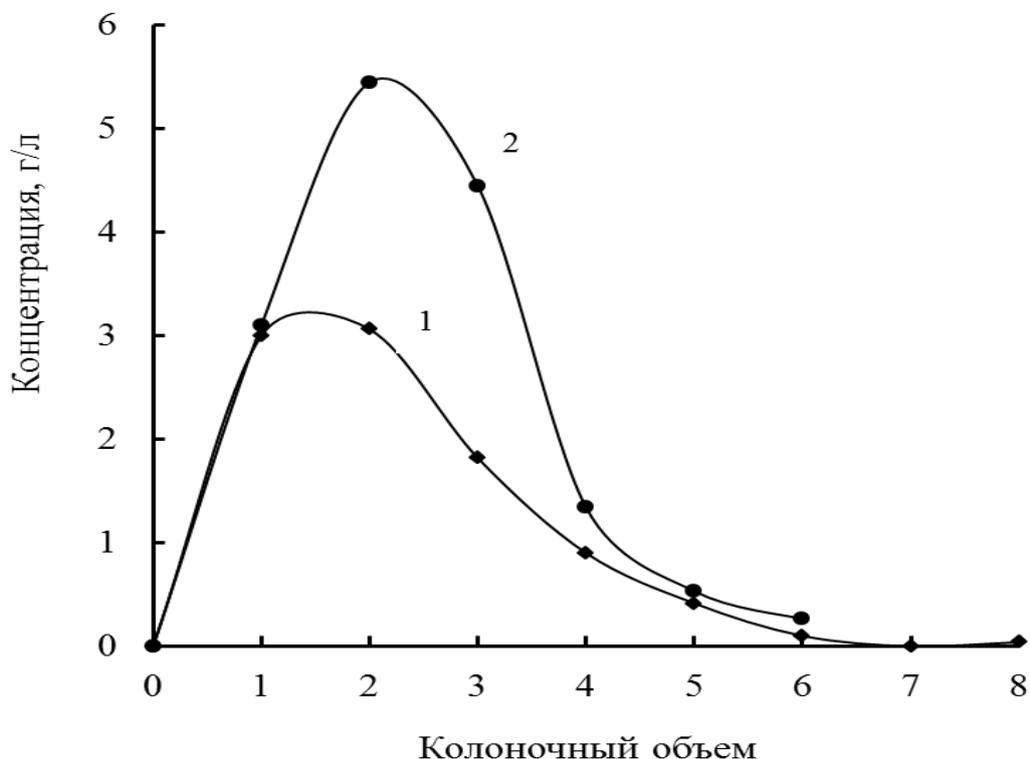


Рисунок 3.32 – Выходные кривые десорбции: 1 – суммы РЗМ и 2 – кальция раствором нитрата аммония с концентрацией 300 г/л.

Таблица 3.11 – Концентрации суммы редкоземельных ионов и кальция в элюате

Колоночный объем	Средняя концентрация катионов в элюате, г/л	
	Σ РЗМ	Ca ²⁺
1+2	3,02	5,49
3+4	1,35	3,30

Начальное соотношение концентрации РЗМ и Ca²⁺ составило 1/1, конечное соотношение равно 1,8-2,4. Степень концентрирования редкоземельных элементов в сорбционно-десорбционном цикле составило

1,3 - 3. Из полученных результатов видно, что основным сопутствующим компонентом в получаемом концентрате РЗМ является кальций.

Разделение элементов осуществляли осаждем РЗМ в виде гидроксида с помощью раствора аммиака при рН 9-10 при температуре 70-80 °С. В данных условиях происходит полное осаждение РЗМ, при этом концентрация ионов кальция в растворе остается равной исходной.

3.6. Сорбция и десорбция ионов лантана смолой МТС 1600 в зависимости от циклов использования

Поскольку все исследуемые ионы могут образовывать комплексы и адсорбироваться в матрице смолы, при этом их десорбция несколько затруднена, они могут накапливаться в смоле после несколько рабочих циклов, что может вызвать снижение сорбционной способности к ионам лантана. При высокой концентрации PO_4^{3-} , катионы образуют осадки фосфатов на поверхности или в порах смолы, также вызывая снижение сорбционной способности. Изменение цвета смолы в процессе работы также является признаком неполной десорбции элементов, помогающим оценить вероятность того, что смола отравлена.

Наряду с блокированием поверхности ионита фосфатами может происходить разрушение матрицы ионита (деструкция цепей сополимера) или отщепление функциональных групп от каркаса ионита (деградация ионита). Оба эти процесса приводят к потере обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами разложения ионитов. Однако, эти процессы имеют место только при повышенных температурах, для катионита МТС 1600 предельная рабочая температура составляет 140°С.

Результаты сорбции лантана в циклическом режиме (рис. 3.33) свидетельствуют, что с увеличением количества рабочих циклов лантан раньше появляется в фильтрате на выходе из колонки, при этом кривые

имеют тенденцию смещаться влево с незначительным уменьшением динамической обменной емкости сорбента.

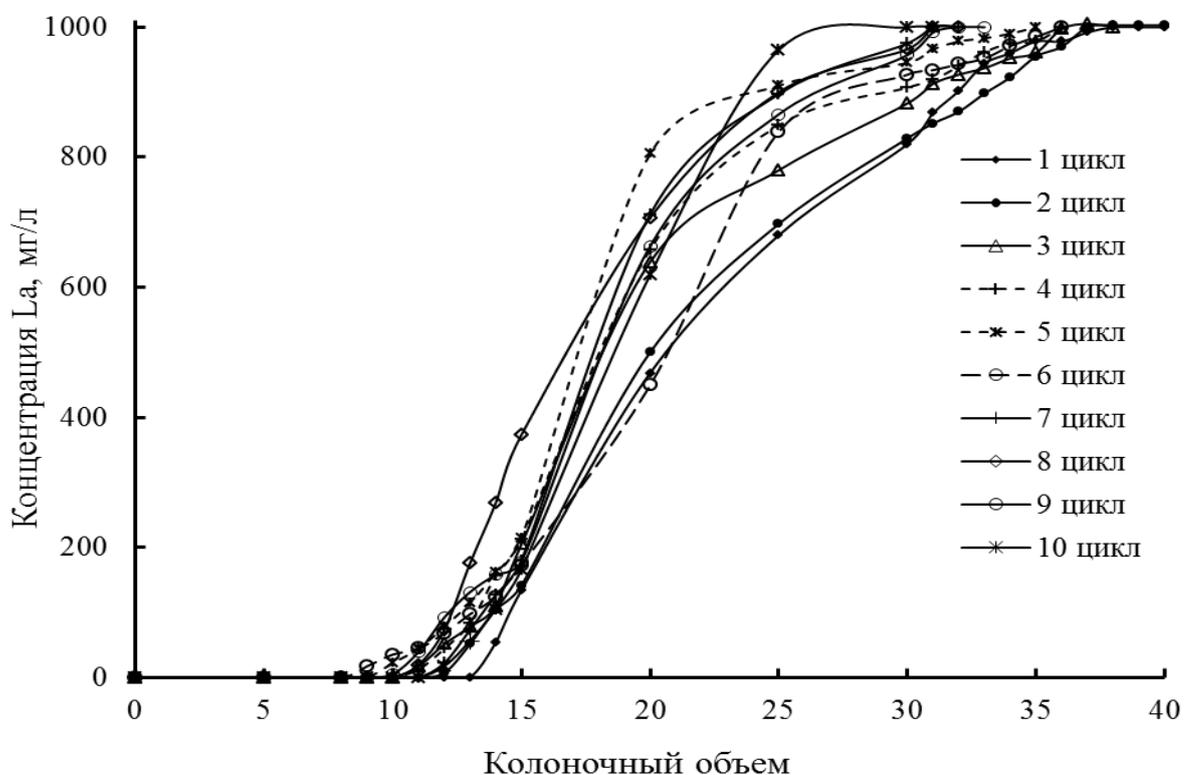


Рисунок 3.33 – Сорбционная емкость смолы МТС 1600 по лантану в зависимости от количества циклов.

В течении десяти циклов смола эффективно работает, снижение динамической емкости по лантану составляет не более 20 %, а полной динамической емкости - 25%. Полученные результаты и их тренды представлены в таб. 3.12 и на рис. 3.34, 3.35.

Таблица 3.12 – Динамическая обменная емкость МТС 1600 по лантану в циклическом режиме

Цикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ДООЕ, мг/г	16,7	14,3	13,1	13,1	11,9	10,7	14,3	13,1	11,9	14,3
ПДООЕ, мг/г	23,9	23,6	21,8	20,9	19,2	22,0	19,9	19,3	20,2	19,9

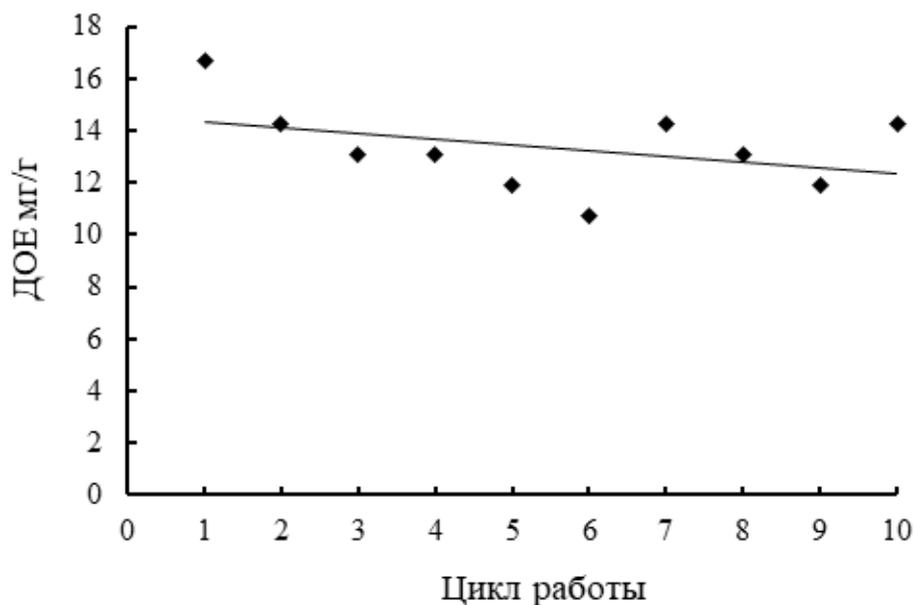


Рисунок 3.34 – Динамическая обменная емкость смолы по лантану в зависимости от количества рабочих циклов

Смолу, насыщенную лантаном после каждого цикла сорбции, промывали водой чтобы вытеснить избыток фосфорной кислоты с примесными катионами, затем проводили десорбцию ионов лантана из сорбента с помощью раствора 300 г/л NH_4NO_3 . Полученные данные десорбции в зависимости от циклов работы представлены на рис. 3.36.

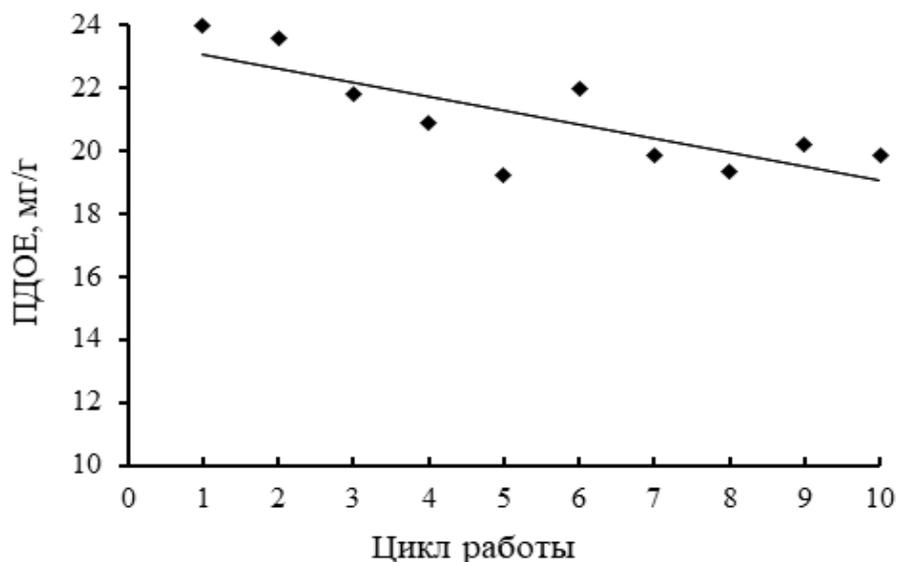


Рисунок 3.35 – Полная динамическая обменная емкость смолы по лантану в зависимости от количества рабочих циклов

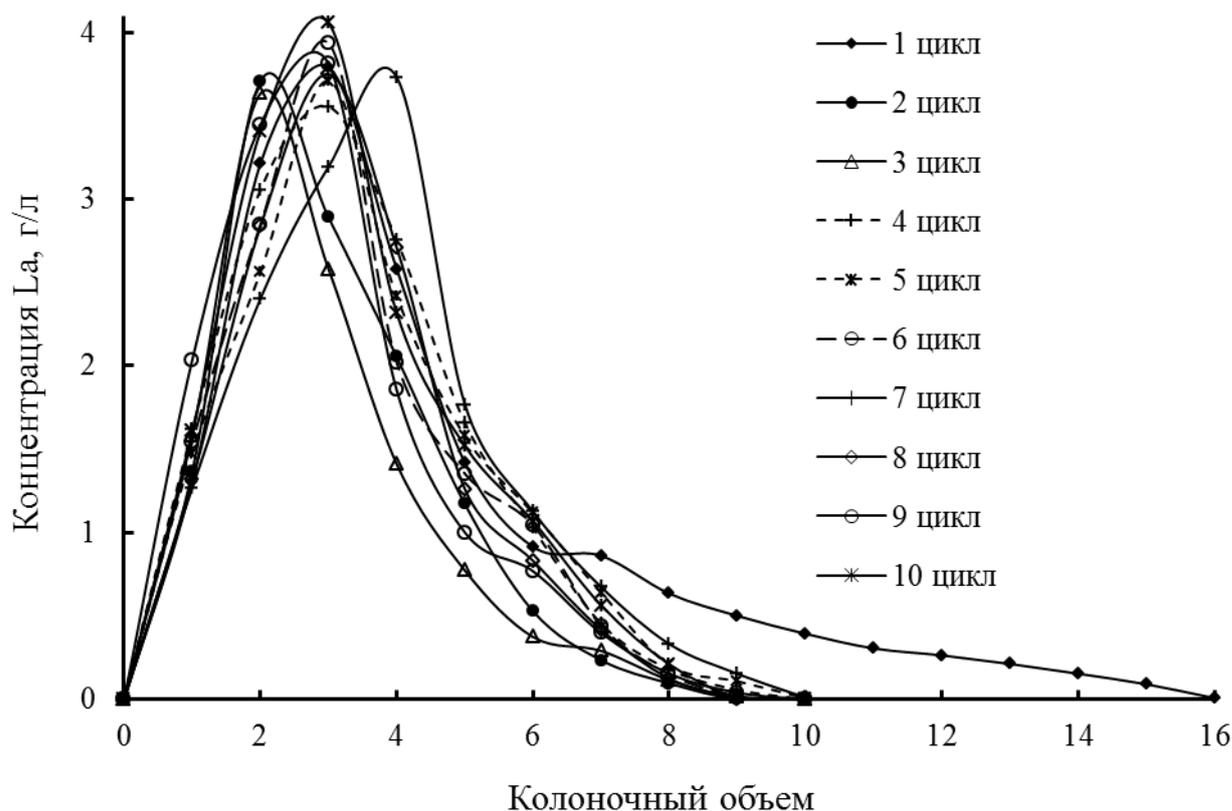


Рисунок 3.36 – Десорбции ионов лантана из смолы МТС 1600 в циклическом режиме

Результаты показали, что исключением первого цикла, после 10 колоночных объемов, выходящих из фазы сорбента лантан в элюате не обнаружен. Максимальные концентрации лантана достигаются после 2 – 4 колоночного объема раствора, пропускаемого через смолу и находятся в интервале 3,7-4 г/л.

3.7. Сорбционное извлечение ионов железа и алюминия из фосфорной кислоты

3.7.1. Сорбция ионов железа и алюминия в статическом режиме, выбор сорбентов

Для извлечения ионов железа и алюминия из фосфорной кислоты, а также выбора селективного к ним сорбента был исследован процесс сорбции

из раствора после его контакта с сульфокатионитом и не содержащего ионы лантана и кальция. Результаты представлены на рис. 3.37.

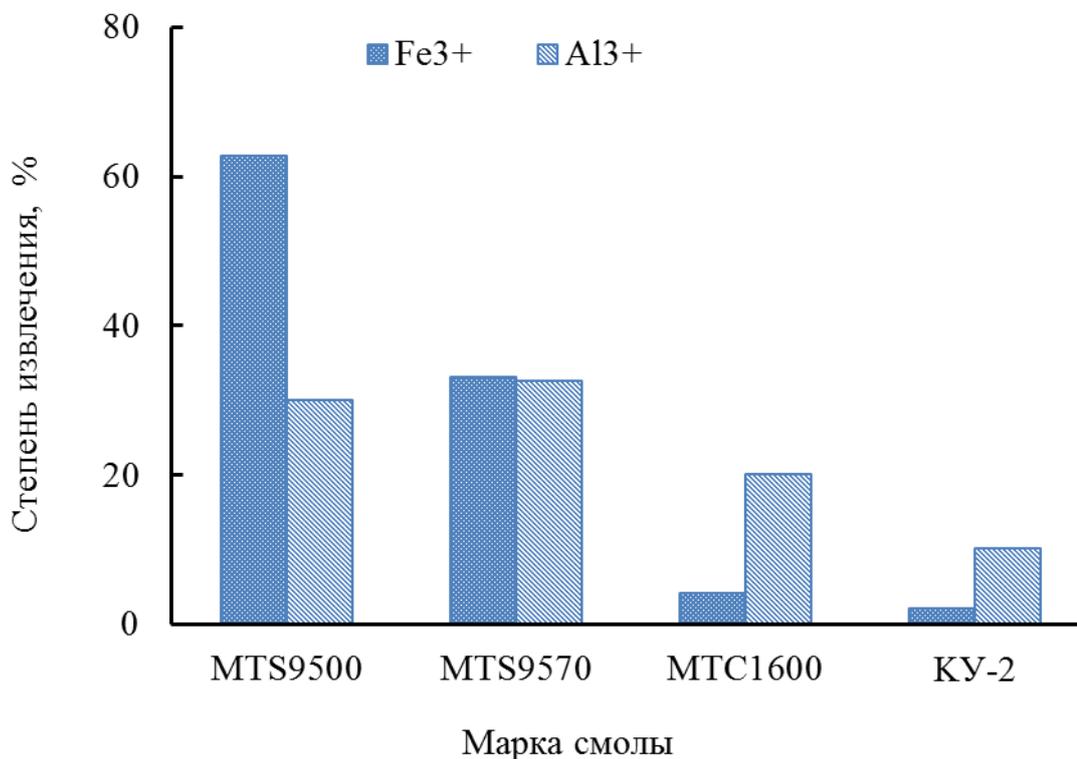


Рисунок 3.37 – Сорбции железа и алюминия на различных смолах при соотношении Т/Ж, равном 1/10

Исследования показали, что смолы, содержащие фосфоновые группы MTS 9500 и MTS 9570 обладают большей сорбционной способностью к ионам Fe³⁺ и Al³⁺, чем сульфокатиониты. Смола MTS 9500 селективна к ионам железа по сравнению к ионам алюминия, в то время как у смолы MTS 9570 селективность отсутствует. Высокую способность к поглощению ионов железа и алюминия фосфоновыми функциональными группами в отличие от сульфоновых можно объяснить образованием фосфатных комплексов в растворах концентрированной фосфорной кислоты [157].

В структуре полифункциональных смол MTS 9500 и MTS 9570 наряду с фосфоновой группой, присутствуют сульфоновая группа (MTS 9570), которая затрудняет сорбцию ионов Fe³⁺ и Al³⁺ и аминная группа (в матрице смолы MTS 9500) которая обладает хорошей сорбционной способностью к

ионам Fe^{3+} . Её наличие, вероятно, обуславливает селективность смолы к ионам железа по сравнению с ионами алюминия. Разница в сорбционной способности смолы к ионам железа и алюминия согласуется с результатам авторов [36, 73].

3.7.2. Влияние соотношения объемов сорбента и раствора на извлечение ионов железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты

С увеличением соотношения твердой и жидкой фаз степень извлечения ионов возрастает (рис. 3.38, 3.39).

По данным исследования (табл. 3.13) при соотношении сорбента и кислоты равном 3/10 достигается полное извлечение ионов железа на аминофосфоновой смоле MTS 9500, в то время как на сульфопофосфоновой смоле MTS 9570 эта величина составляет 76%. При этом соотношении степень извлечения ионов алюминия составляет порядка 60% на обеих смолах [158].

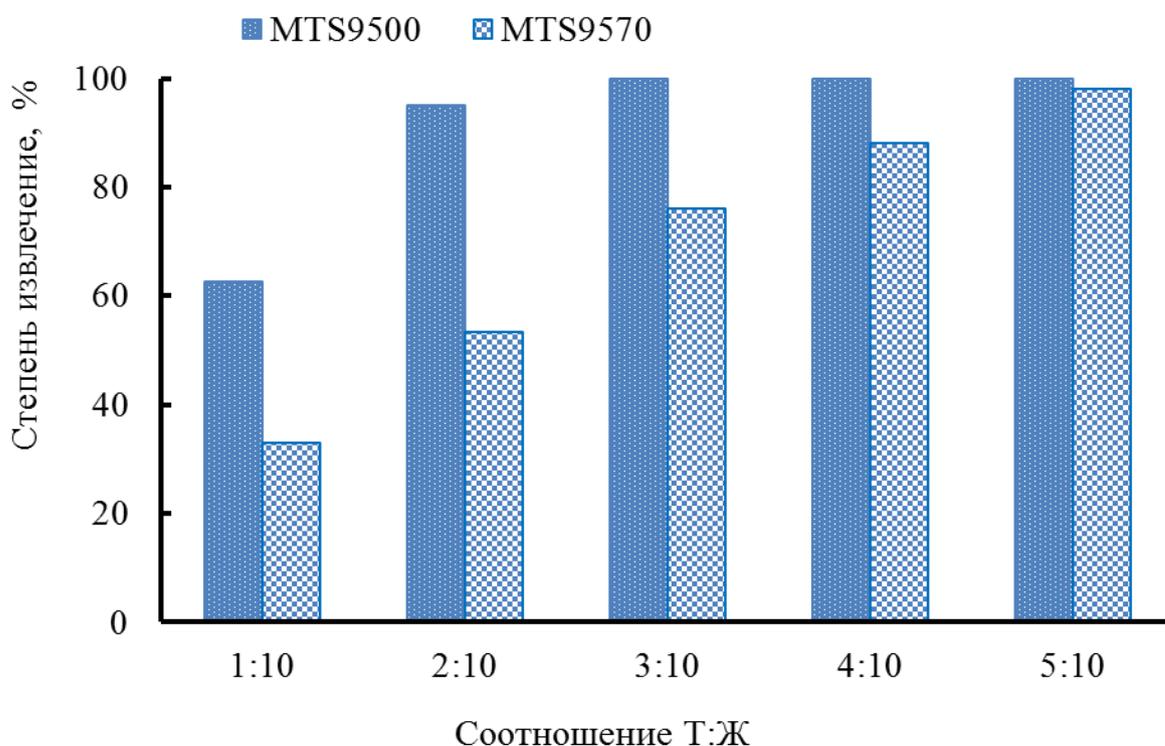


Рисунок 3.38 – Степень извлечения железа на смолах MTS 9500 и MTS 9570 при разных соотношении Т/Ж

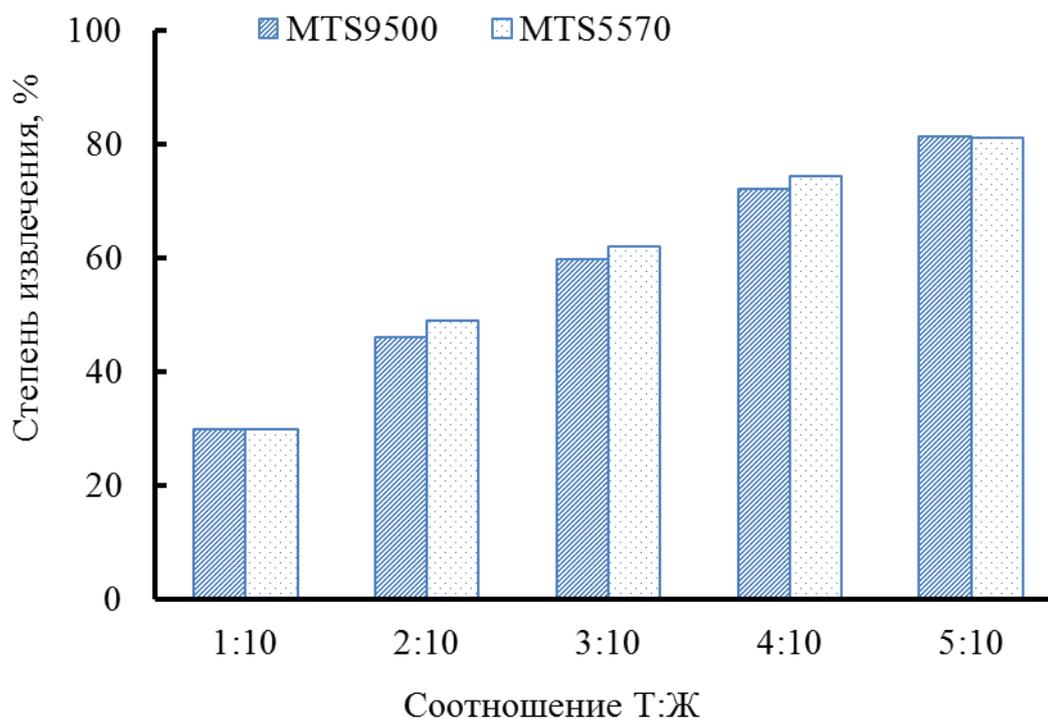


Рисунок 3.39 – Степень извлечения алюминия на смолах MTS 9500 и MTS 9570 в зависимости от соотношения Т/Ж

Таблица 3.13 – Сорбция катионов железа и алюминия из фосфорной кислоты фосфорсодержащими катионитами в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз

Ион	Марка 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

3.7.3. Влияние концентрации фосфорной кислоты на степень извлечения ионов железа и алюминия

Фосфат-ион PO_4^{3-} с ионами металлов в растворе взаимодействует с образованием устойчивых комплексных соединений, что может оказывать существенное влияние на степень сорбционного извлечения катионов из растворов фосфорной кислоты. Образование фосфатных комплексов и их устойчивость зависят от многих факторов, один из которых концентрация кислоты. В табл.3.14, представлены результаты сорбционного извлечения ионов железа и алюминия из растворов фосфорной кислоты с концентрацией 2,5М по сравнению с концентрацией 5М. Результаты показали, что с уменьшением концентрации фосфорной кислоты степень извлечения ионов возрастает, поскольку устойчивость фосфатных комплексов железа и алюминия снижается [102].

Таблица 3.14 – Равновесная сорбция ионов железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты

Т/Ж	Степень извлечения элементов, %							
	5М H_3PO_4				2,5М H_3PO_4			
	MTS 9500		MTS 9570		MTS 9500		MTS 9570	
	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
1/10	62,7	30,1	33,2	30,2	96,1	45,7	86,2	60,5
2/10	95,2	46,2	53,4	49,2	100,0	65,5	94,1	86,2
3/10	100,0	59,0	76,2	62,1	-	90,1	100,0	92,6
4/10	-	72,1	88,1	74,4	-	95,2	-	100,0
5/10	-	81,4	98,1	81,4	-	100,0	-	-
6/10	-	87,6	100,0	88,1	-	-	-	-

С увеличением соотношения твердой и жидкой фаз степень извлечения катионных примесей возрастает. На 2 раза разбавление кислоты достигается полное извлечение ионов железа на MTS 9500 при соотношении сорбента и кислоты равном 2/10. В то время как достигается полное извлечение ионов алюминия на MTS 9570 при соотношении Т/Ж равном 4/10.

3.7.4. Влияние pH среды на сорбцию железа и алюминия из фосфорной кислоты

При нейтрализации кислоты и повышении pH раствором аммиака происходило увеличение степени извлечения железа и алюминия из раствора (рис. 3.40, 3.41).

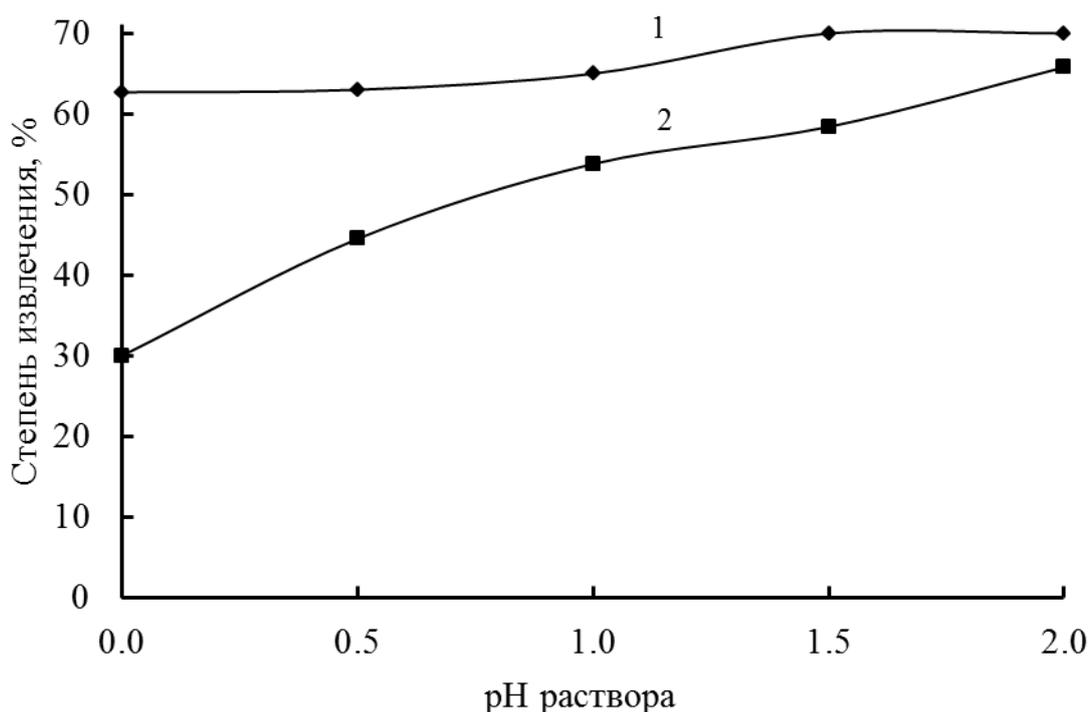


Рисунок 3.40 – Степень извлечения ионов: 1 – железа; 2 – алюминия на смоле MTS 9500 в зависимости от pH раствора, соотношение Т/Ж = 1/10

Результаты показывают, что в исследуемом интервале рН изменение степени извлечения железа незначительно независимо от типа сорбента и не превышает 8%.

Влияние рН на сорбцию алюминия более существенно, так на смоле MTS 9500 с увеличением рН от 0 до 2 степень извлечения алюминия возрастает от 30 до 60%.

С увеличением рН раствора, вероятно, снижается прочность фосфатных комплексов железа и алюминия, при этом сорбция ионов возрастает.

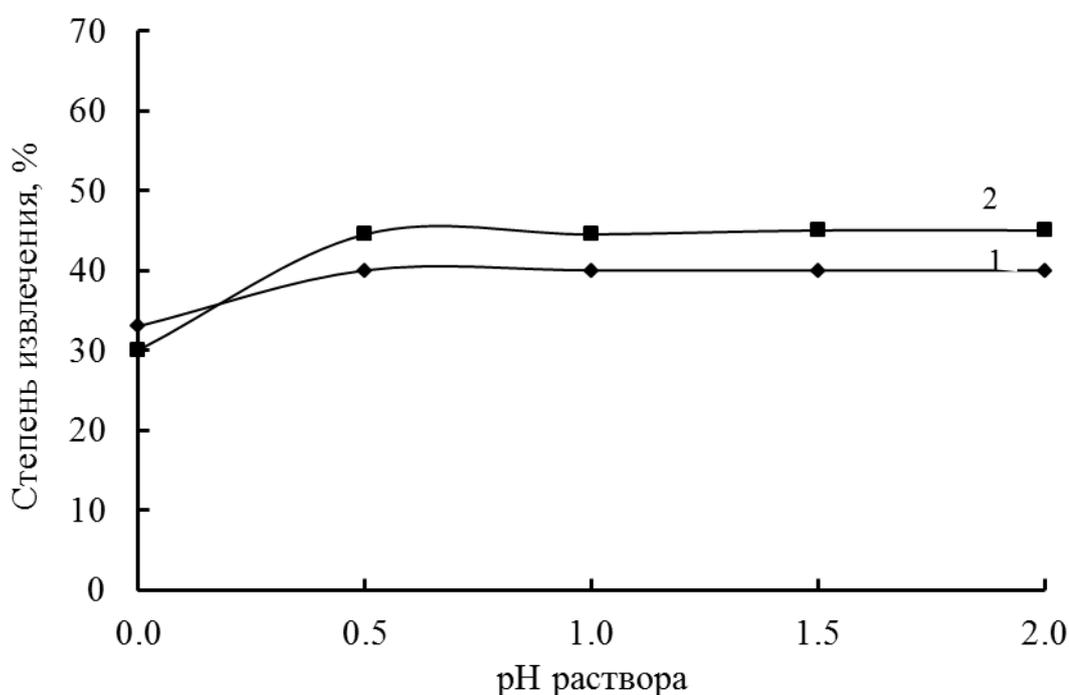


Рисунок 3.41 – Степень извлечения ионов: 1 – железа; 2 – алюминия на смоле MTS 9570 в зависимости от рН раствора, соотношение Т/Ж = 1/10

3.7.5. Сорбция железа и алюминия в динамическом режиме

Кислотный раствор, полученный после процесса сорбции РЗЭ и кальция с помощью сульфокатионитом МТС 1600, содержащий железо и алюминий пропускали через колонку с ионообменными смолами MTS 9500 и MTS 9570 (рис. 3.42, 3.43).

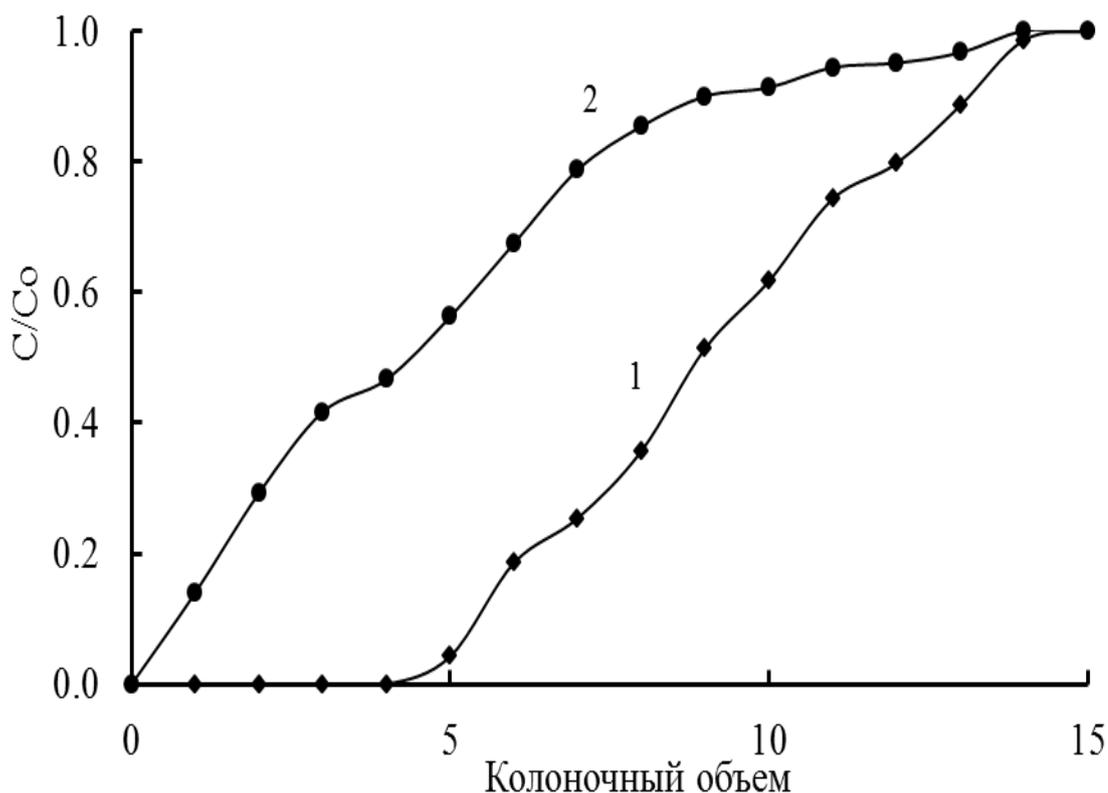


Рисунок 3.42 – Кинетические кривые сорбции ионов: 1 – железа; 2 – алюминия из раствора фосфорной кислоты при использовании аминофосфорной смолы MTS 9500

Результаты сорбции ионов железа и алюминия в динамическом режиме согласуются с данными, полученными в статических условиях и с диффузионным характером кинетики сорбции. Естественно, что в отсутствие конкурирующих примесей ионов лантана и кальция, обменная емкость катионитов к ионам железа и алюминия возрастает. Для селективного извлечения железа из фосфорной кислоты можно рекомендовать аминофосфоновою смолу MTS 9500.

Исходя из вышеизложенного, процесс извлечения железа и алюминия из кислоты рекомендуется осуществлять в статических условиях либо с увеличенным временем контакта раствора с сорбентом в динамических.

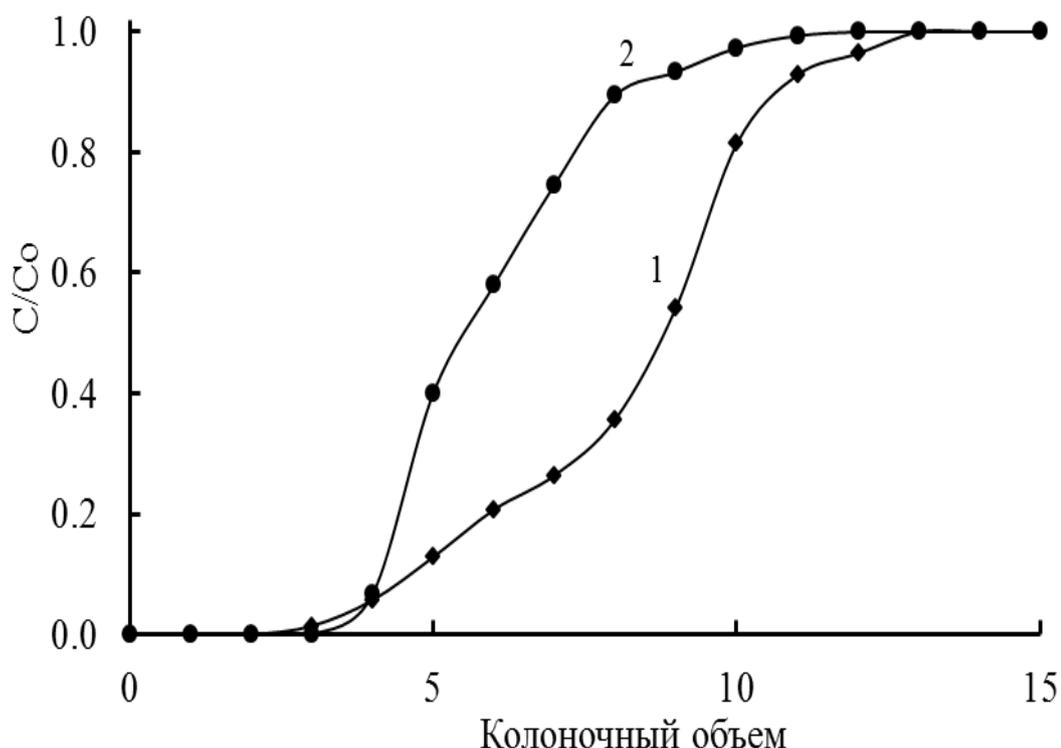


Рисунок 3.43 – Выходные кривые сорбции ионов: 1 – железа; 2 – алюминия из раствора фосфорной кислоты при использовании сульфанофосфоновой смолы MTS 9570

3.7.6. Десорбция железа и алюминия из фазы сорбента

В процессе селективной десорбции эффект разделения достигается за счет различий в устойчивости комплексных соединений разделяемых элементов с ионитом. При выборе наиболее эффективного десорбционного раствора и исследования возможности разделения железа и алюминия на стадии десорбции были использованы растворы соляной и азотной кислот, а также раствор гидроксида натрия (табл. 3.15).

На основе данных десорбции можно сделать вывод, что азотная кислота малопригодна в качестве элюента для извлечения алюминия и железа из фазы катионитов, что вероятно обусловлено прочностью их фосфатных комплексов с функциональными группами сорбентов.

Таблица 3.15 – Десорбции железа и алюминия из фазы ионитов

Смола	Элемент	Степень десорбции, %		
		5M HCl	5M HNO ₃	5M NaOH
MTS 9500	Fe ³⁺	0	0	-
	Al ³⁺	4,9	0	93,3
MTS 9570	Fe ³⁺	19,6	0	-
	Al ³⁺	33,7	18,1	83,9

Раствор гидроксида натрия эффективно вытесняет ионы алюминия из фазы сорбента, что объясняется амфотерностью алюминия и образованием в щелочной среде хорошо растворимых алюминатов AlO_2^- . Железо в этих условиях не только не десорбируется, но вероятно, гидролизуеться с образованием гидроксида. Таким образом, используя гидроксид натрия в качестве элюента возможно селективно извлечь алюминий из фазы сорбента и отделить его от железа

При использовании смолы MTS 9570 можно предположить, что ее селективность и эффективность к ионам железа и алюминия не выше, чем у смолы MTS 9500 при сравнении в тех же условиях, однако адсорбированные ионы железа могут быть вытеснены при десорбции раствором 5M HCl поэтому увеличены возможность регенерации и повторного использования сорбента. Кроме того, позволяет селективно отделить железо и алюминий друг от друга в процессе десорбции за счет комбинации растворов гидроксида натрия и соляной кислоты.

3.8. Технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты

На основе полученных данных исследования разработана технологическая схема сорбционного извлечения РЗМ и катионных примесей из фосфорной кислоты (рис. 3.44). Технология предполагает два этапа: на первом осуществляется извлечение РЗМ и кальция с помощью сульфокатионита МТС 1600, на втором этапе происходит сорбцию ионов железа и алюминия с помощью катионитов, содержащих фосфоновые группы МТС 9570.

Десорбция ионов РЗМ и кальция из смолы МТС 1600 осуществляется раствором нитрата аммония с концентрацией 300 г/л. Для отделения РЗЭ от кальция рекомендуется их осаждение раствором гидроксида аммония при рН 9 - 10 с последующей сушкой и прокаливанием для получения товарного продукта в виде смеси оксидов.

Ионы алюминия извлекаются из фазы катионита МТС 9570 раствором 20% NaOH, причем раствор 5М HCl выбран в качестве десорбента при элюировании железа из фазы ионита.

Смолы после десорбции и промывки водой подавались на сорбцию в последующих процессах.

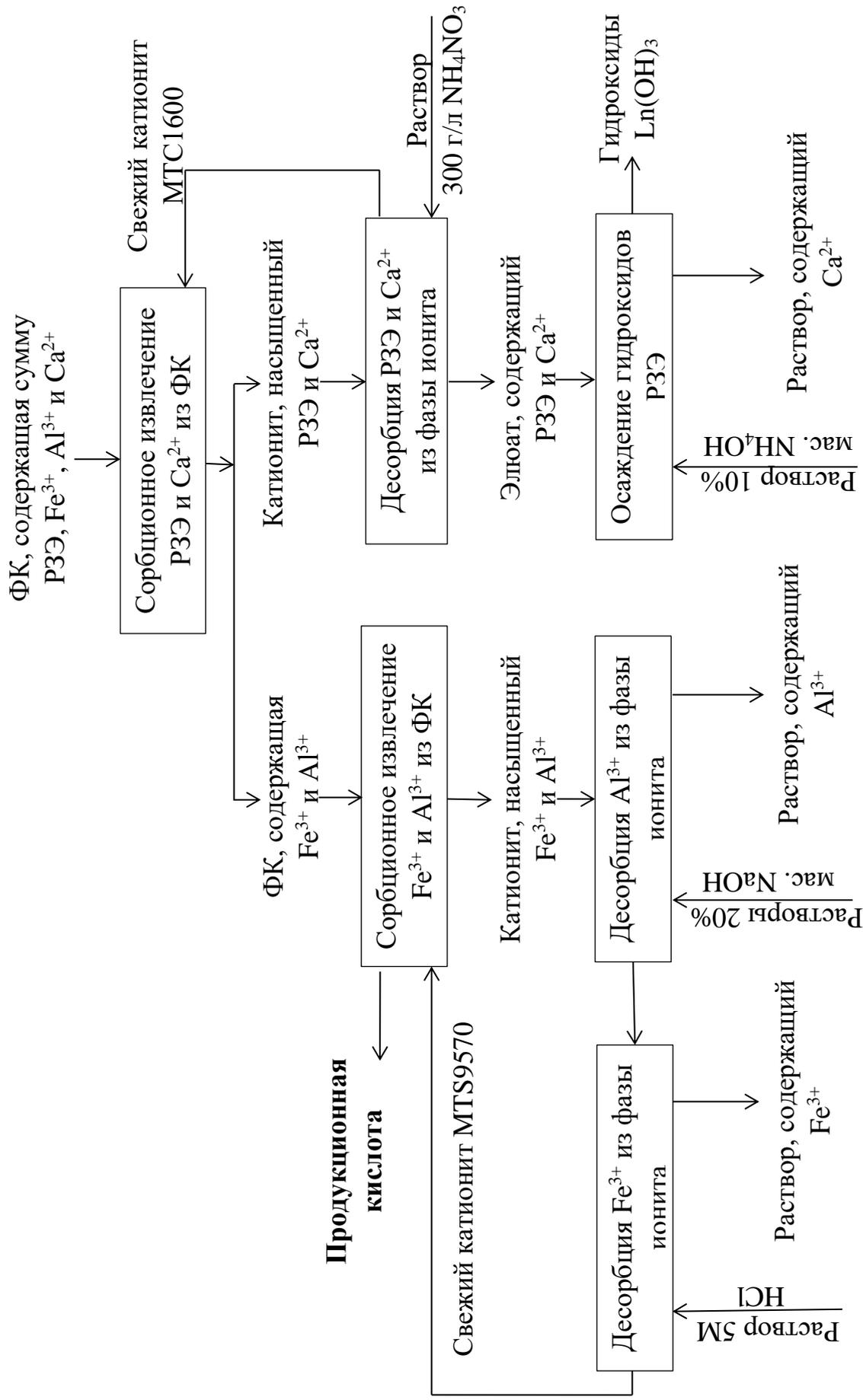


Рисунок 3.44 – Технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован сорбционный процесс из раствора фосфорной кислоты примесей лантана (РЗЭ), железа, алюминия и кальция. Проведен выбор наиболее селективного к РЗМ сорбента в зависимости от пористой структуры и типа функциональных групп.

Сильнокислотный макропористый сульфокатионит МТС 1600, является селективным сорбентом для извлечения РЗМ и кальция из раствора фосфорной кислоты. Присутствие ионов Ca^{2+} влияет отрицательно на сорбцию РЗЭ, в то же время совместное извлечение ионов кальция и РЗМ на смоле позволяет отделить их от группы Al^{3+} и Fe^{3+} во время сорбции. Независимо от ионообменной формы сульфокатионита коэффициенты распределения ионов между фазами катионита и раствора уменьшаются от кальция к РЗМ.

Кинетика ионообменной адсорбции катионов Al^{3+} и La^{3+} имеет сложный характер и определяется как диффузионными процессами, так и скоростью поверхностной химической реакции. Подобие в изменении кинетических параметров в зависимости от температуры для Al^{3+} и La^{3+} позволяет сделать вывод, что селективность адсорбции связана с особенностями взаимодействия катиона с ионогенной группой катионита и обусловлена видом и прочностью образующихся комплексных соединений между катионом и фосфат-анионами.

Степень извлечения РЗЭ уменьшается с увеличением их концентрации в фосфорной кислоте, что обусловлено комплексообразованием между катионами металлов с фосфорной кислотой.

Исследована сорбция катионных примесей из кислоты в динамическом режиме на макропористом сульфокатионите: динамическая обменная емкость по кальцию составила 23,8 мг/г, по лантану –16,7 мг/г.

При использовании сульфо-фосфорной смолы марки МТС 9570 возможно извлечение примесей железа и алюминия из раствора фосфорной кислоты. Кроме того, ее регенерция проводится растворами гидроксида натрия и соляной кислоты.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moldoveanu G. A., Papangelakis V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate // *Hydrometallurgy*. 2013. V.131–132. P. 158–166.
2. Shengxi W., Liangshi W., Longsheng Zh., Patrick Zh., Hassan E., Brij M., Xiaowei H., Lifeng Zh. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 335. P. 774-800.
3. Kim R., Cho H., Han K.N., Kim K., Mun M. Optimization of Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Mongolian Apatite-Based Ore // *Minerals*. 2016. V. 63. I. 6. P. 1–15.
4. Peelman S., Kooijman D., Sietsma J., Yang Y. Hydrometallurgical recovery of rare earth elements from mine tailings and WEEE // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018. V. 4. I. 3. P. 367-377.
5. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarov I.R. On sorption extraction of rare-earth elements in the nitric acid processing of Khibiny apatite concentrate // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. V. 89. №. 4. P. 570-576.
6. Зинин Д. С. Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты: дис. канд. тех. наук. Москва. 2018. 145 с.
7. Фирсов А. В., Артамонов А. В., Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Кочетков С. П. Сорбция РЗМ из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты на сильнокислотном макропористом катионите // *Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. №. 4. С. 50-54.
8. Завизон П. Я. Технология извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при комплексной переработке апатитового концентрата: дис. ...канд. тех. наук. Москва, 1997. 170 с.
9. Dutrizac J.E. The behaviour of the rare earth elements during gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitation // *Hydrometallurgy*. V. 174. 2017. P. 38-46.

10. Бушуев Н. Н., Зинин Д. С. Физико-химическое исследование промышленного осадка, содержащего редкоземельные элементы, полученного из упаренной экстракционной фосфорной кислоты // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. №. 2. С. 16-17.
11. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. 2014. Т. 15. №. 1. С. 52-58.
12. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент РФ 2293781. Калинин В. Т., Левин Б.В., Локшин Э.П., Ивлев К.Г., Погребняк О.С. Заявл. 04.07.2005. Оpubл. 20.02.2007.
13. Тареева О. А. Разработка сернокислотной технологии извлечения редкоземельных металлов из фосфополуhydrата: дис. ...канд. тех. наук. Апатиты. 2012. 157 с.
14. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса Патент РФ № 2104938. Вальков А.В., Вальков Д.А. Заявл.26.09.96. Оpubл. 20.02.98. 7с.
15. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент РФ № 2109686. Дмитриев А. О., Яковлева Е. Ю., Шемякин В. С. и др. Заявл. 26.09.96. Оpubл. 20.02.98. 6 с.
16. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarov I.R. On sorption extraction of rare-earth elements in the nitric acid processing of Khibiny apatite concentrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. №. 4. P. 570-576.
17. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R., Sorption Conversion of Phosphate Concentrates of Rare-Earth Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. №. 8. P. 1053–1058.
18. Способ переработки фосфоргипса. Патент РФ № 2551292. Локшин Э. П., Тареева О. А., Ким В. И др. Заявл. 03.03.14. Оpubл. 20.05.2015. Бюл. №. 14. 3 с.

19. Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Извлечение редкоземельных элементов из твердых отходов производства фосфорной кислоты с последующей сорбцией на катионообменных смолах // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №. 10. С. 87-93.
20. Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., Makaseev Y.N., Demyanenko N.V., Bezrukova S.A. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components // Procedia Chemistry. 2014. V. 11. P. 176-181.
21. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И. Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №. 4. С. 497-502.
22. Lokshin E.P., Vershkova Yu.A., Vershkov A.V., Tareeva O.A. Leaching of lanthanides from phosphohemihydrate with nitric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75. №. 11. P. 1753-1759.
23. Al-Thyabat S., Zhang P. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. V. 124. №. 3. P. 143-150.
24. Товажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Хавин Г. Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов // Интегрированные технологии энергосбережения. 2008. №. 2. С. 73-81.
25. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов и гипса. Патент РФ 2458999. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Заявл. 28.04.2011. Оpubл. 20.08.2012.
26. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса. Патент РФ 2487834. Абрамов А. М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Сабина О.Р., Соболев Ю.Б. Заявл. 27.12.2011. Оpubл. 20.07.2013.
27. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент РФ 2473708. Рычков В. Н., Кириллов Е. В., Смирнов А. Л. Заявл. 09.08.2011. Оpubл. 27.01.2013.

28. Способ переработки фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов и фосфора. Патент РФ 2457267. Башлыкова Т. В., Данильченко Л.М., Живаева А. Б., Аширбаева Е.А. Заявл. 26.10.2010. Оpubл. 27.07.2012.
29. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ. 2007. 308 с.
30. Elleuch M. B.C., Amor B., Pourcelly G. // Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles. Separation and Purification Technology. 2006. V. 51. №. 3. P. 285-290.
31. Zinin D.S., Bushuev N.N. Nature of influence exerted by Na_2SiF_6 on REE recovery from orthophosphoric acid solution in the course of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ crystallization // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V. 90. №. 3. P. 329-333.
32. Черемисина О.В. Извлечение цветных и редких металлов из отходов металлургического производства и нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных и сорбционных процессов: дис...докт. техн. наук. Санкт-Петербург. 2010. 363 с.
33. Чиркст Д. Э., Черемисина О. В. Растворимость фосфата церия(III) при различных температурах и концентрациях ортофосфорной кислоты // Записки Горного института. 2006 . Т.169. С. 227-230.
34. Способ кристаллизации фосфатов РЗМ из растворов экстракционной фосфорной кислоты. Патент РФ 2529228. Чиркст Д.Э., Литвинова Е.Т., Луцкий Д.С, Черемисина О.В., Овдин А.П. Заявл. 16.04.2013; Оpubл. 27.09.2014. Бюл. №. 27. 6 с.
35. Abdel-Ghafar H. M., Abdel-Aal E.A., Ibrahim M.A.M., El-Shall H., Ismail A.K. Purification of high iron wet-process phosphoric acid via oxalate precipitation method // Hydrometallurgy. 2019. V. 184. P. 1-8.
36. Abdennebi N., Benhabib K., Goutaudier C., Bagane M. Removal of aluminium and iron ions from phosphoric acid by precipitation of organo-

- metallic complex using organophosphorous reagent // Journal of materials and Environmental Sciences. 2017. V. 8 (2). P. 557-565.
37. El-Asmy A.A., Serag H.M., Mahdy M.A., Amin M.I. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride // Separation and Purification Technology. 2008. V. 61, №. 3. P. 287-292.
38. Вершкова Ю. А. Извлечение РЗМ методом ионной флотация при азотнокислотой переработке апатита: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты. 2000. 180 с.
39. Yang Zh., Bian X., Wu W. Flotation performance and adsorption mechanism of styrene phosphonic acid as a collector to synthetic (Ce, La)₂O₃ // Journal of rare earths. 2017. V. 35. №. 6. P. 621-628.
40. Способ извлечения и разделения редкоземельных металлов при переработке апатитового концентрата. Патент РФ 2640479. Черемисина О. В., Литвинова Т. Е., Сергеев В. В. и др. Заявл. 30.03.2016. Оpubл. 09.01.2018. Бюл. №. 28. 10 с.
41. Сергеев В. В. Экстракционное извлечение и разделение РЗМ при переработке апатитового концентрата: дис. ...канд. тех. наук. Санкт-Петербург. 2016. 134 с.
42. Черемисина О. В., Сергеев В. В., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. Термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты // Metallurgy редких и благородных металлов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. Т. 5. С. 25-33.
43. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно-фосфатных осадков переработки апатита. Патент РФ 2524966. Вальков А. В. Заявл. 06.05.2012. Оpubл. 08.10.2014. Бюл №. 22. 8 с.
44. Патент РФ 2614962. Способ переработки апатитовых руд и концентратов. Буйновский А. С., Жиганов А. Н., Сачков В. И. и др. Заявл. 30.11.2015. Оpubл. 31.03.2017. Бюл. №. 10. 7 с.

45. Chi R., Xu I., He P., Zhu Y. Recovering RE from leaching liquor of rare earth ore by extraction // Transactions of NFsoc. 1995. V. 5. №. 4. P. 36-40.
46. Zhang L., Chen Q., Kang C., Ma X., Yang Z. Rare earth extraction from wet process phosphoric acid by emulsion liquid membrane // Journal of rare earths. 2016. V. 34. №. 7. P. 717-723.
47. Alain R. Recovery of Rare Earths from Wet-Process Phosphoric Acid, the Solvay experience // Procedia Engineering. 2016. V. 138. P. 273-280.
48. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Чекмарев А. М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №. 3. С. 517-522.
49. Wu S., Wang L., Zhang P. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P.109-116.
50. Wang L., Long Z., Huang X. Ying Yu Y. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. P 41-47.
51. Сальникова Е.В., Дошарова Д.Т. Экстракция редкоземельных элементов смесями экстрагентов // Евразийский союз ученых. Химические науки. 2017. № 7. С.61-64.
52. Gaikwad A.G, Rajput A.M. Transport of yttrium metal ions through fibers supported liquid membrane solvent extraction // Journal of rare earths. 2010. V. 28, №. 1. P. 1-6.
53. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.С., Кириллов Е.В. и др. Экстракция РЗЭ (III) из азотнокислых растворов бис(диарилфосфорилметил)бензолами // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. №. 8. С. 1117–1123.
54. Способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов. Патент РФ 2484163. Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Луцкий Д.С. Завл. 03.04.2012. Опубл. 10.06.2013. Бюл. 2013. №. 16. 8 с.

55. Патент РФ 2624269. Способ извлечения эрбия экстракцией. Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Заявл. 06.09.2016. Оpubл. 03.07.2017. Бюл. №. 19. 6 с.
56. Туранская С. П., Опанащук Н. В., Кусяк Н. М., Туров В. В., Горбик П. П., Каргин Д. Б., Кокарев М. Ж. Процессы адсорбции в накоплении, разделении и применении редкоземельных элементов // Поверхность. 2016. №. 8 (23). С. 187- 213.
57. Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А. Сорбционное извлечение и концентрирование редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты // Комплексное использование минерального сырья. 2018. № 3. С. 62-68.
58. Эрлик Г. В., Лисичкин Г. В. Сорбции в химии редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. №. 6. С. 1019.
59. Лызлова Е.В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов дис. ...канд. тех. наук. Москва. 2014. 147 с.
60. Radhika S., Nagaphani K. B., Lakshmi K. M., Ramachandra R. B. 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.
61. Nilanjana D., Devlina D. Recovery of rare earth metals through biosorption // Journal of rare earth. 2013. V. 31. №. 10. P. 933-943.
62. Kołodyńska D., Bał J., Majdańska M., Fila D. Sorption of lanthanide ions on biochar composites // Journal of Rare Earths. 2018. V. 36. №. 11. P. 1212-1220.
63. Kołodyńska D., Fila D. Lanthanides and heavy metals sorption on alginates as effective sorption materials // Desalination and Water Treatment. 2018. V. 131. P 238–251.
64. Смирнов Н. Н., Ильин А. П., Смирнова Д. Н., Кочетков С. П., Попова А. В. Очистка ЭФК и попутное извлечение РЗЭ на угольных адсорбентах //

- Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №. 12. С. 3-10.
65. Смирнова Д. Н., Смирнов Н. Н., Юдина Т. Ф., Ильин А. П., Бейлина Н. Ю. Химическое модифицирование углеродных материалов органическими кислотами в процессе очистки фосфорной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №. 5. С. 51-53.
66. Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Смирнов Н. Н. Механохимический синтез кремний оксидированных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №. 2. С. 81-86.
67. Sun X., Luo H., Shannon M. M., Liu R., Hou X., Dai S. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells // Journal of rare earths. 2016. V. 34. №. 1. P. 77-82.
68. York R.S., Dhiman B., Travis W., Mano M. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 296. P. 102-111.
69. Lotfi M., Mohamed B.A., Mohamed K. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 1999. V. 38. №. 3. P. 267-271.
70. El-Bayaa A.A., Badawy N.A., Gamal A.M., Zidan I.H., Mowafy A.R. Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand // Journal of Hazardous Materials. 2011. V. 190, №. 1-3. P. 324-329.
71. Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance // Journal of rare earths. 2016. V. 34. №. 5. P. 543-548.
72. Wafa T., Ali T. Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia) // Journal of African Earth

- Sciences. 2017. V. 129. P. 647-658.
73. Sultanbayeva G.S., Holze R., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z. Removal of Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} and Pb^{2+} ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 170. P.173-180.
 74. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Исследование сорбции и десорбции ионов редкоземельных металлов на клиноптилолитовом туфе // *Вестник ВСГУТУ*. 2013. №. 4. С 26-29.
 75. Abdel-Magied A.F., Hani N.A., Radwa M.A., Xiaodong Z., Kerstin F. Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth elements // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 278. P. 175-184.
 76. Bouby M., Lützenkirchen J., Dardenne K., Preocanin T., Denecke M.A., Klenze R., Geckeis H. Sorption of Eu(III) onto titanium dioxide: Measurements and modeling // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 350 №. 2. P. 551-561.
 77. Способ извлечения лантаноидов из апатитового концентрата. Патент РФ 2430885. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Тареева О.А. и др. Заявл. 26.03.2010. Опубл. 10.10.2011. Бюл. №. 28. 11 с.
 78. Crane R.A., Sapsford D.J. Sorption and fractionation of rare earth element ions onto nanoscale zerovalent iron particles // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 345. P. 126-137.
 79. Abdallah M. H., Kamel M. M. Removal of iron ions from phosphoric acid solution using polyvinyl alcohol and zirconium oxide composite // *Chemistry of Advanced Materials*. 2018. V. №. 3(2). P. 23-35.
 80. Pourret O., Davranche, M. Rare earth element sorption onto hydrous manganese oxide: A modeling study // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. V. 395. P. 18-23.
 81. Haythem B., Ridha A., Pascale C., Adel M., Ahmed H.H. Highly efficient

extraction of rare earth elements and others ions from green phosphoric acid medium using TMSEDTA@GO@Fe₃O₄ core-shell // Separation and Purification Technology. 2019. V. 222. P. 145-151.

82. 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.
83. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. Апатиты: КНЦ РАН. 2018. №. 1(9). С. 175-180.
84. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Разделение РЗЭ и тория в процессе сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата азотнокислотной переработки хибинского апатитового концентрата // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. №. 4. С. 423-428.
85. Папкина М. В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты: дис. ...канд. тех. наук. Москва. 2016. 113 с.
86. Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Груздева А. Н. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. №. 1. С. 29-39.
87. Папкина М.В., Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Туманов В.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. №. 4. С. 280-288.
88. 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.16-22.

89. Tang C., Qiu Y., Wang Y., Wang X., Zhang Z., Yang L. Kinetic studies on Al³⁺ removal from phosphoric acid by cation exchange resin // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2017. V. 96 (4). P. 944-954.
90. Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. № 2. С.163-172.
91. Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 57-62.
92. Miller D.D., Siriwardane R., McIntyre D. Anion structural effects on interaction of rare earth element ions with Dowex 50W X8 cation exchange resin // Journal of Rare Earths. 2018. P. 1-12.
93. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Патент РФ № 2525947. Локшин Э.П. Заявл. 03.07.2013. Оpubл. 20.08.2014, Бюл. №. 23. 8 с.
94. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Патент РФ № 2465207. Локшин Э.П., Тареева О.А. Заявл.11.07.2011. Оpubл. 27.10.2012.
95. Способ извлечения лантаноидов из фосфорной кислоты. Патент РФ № 2337881. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Заявл. 26.02.2007. Оpubл.10.11.2008. 6 С.
96. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Патент РФ № 2381178. Локшин Э.П., Тареева О.А. Заявл.11.07.2008. Оpubл. 10.02.2010.
97. Попова А.В., Артамонов А.В., Фирсов А.В. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от примесей с использованием активных углей и ионообменных смол // Естественные, экономические, технические науки и математика. Череповецкие научные чтения. 2014. С. 73-75.
98. Page M. J., Soldenhoff K., Ogden M. D. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery // Hydrometallurgy.

2017. V. 169. P. 275–281.

99. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из растворов Патент РФ № 457266. Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Рычков В.Н., Попонин Н.А. Заявл. 29.12.2010. Опубл. 27.07.2012.
100. Смирнов А. Л., Титова С. М., Рычков В. Н., Кириллов Е. В., Попонин Н. А., Свирский И. А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. №. 4. С. 439-445.
101. Способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов из растворов. Патент РФ № 610205. Молчанова Т.В., Косынкин В.Д., Жарова Е.В., Пеганов В.А., Трубаков Ю.М. Заявл. 02.12.2015. Опубл. 08.02.2017.
102. Lv. R., Hu Y., Jia Z., Li R., Zhang X., Liu J., Fan C., Feng J., Zhang L., Wang Z. Removal of Fe^{3+} and Al^{3+} ions from phosphoric acid - nitric acid solutions with chelating resins // Hydrometallurgy. 2019. V. 188. P. 194-200.
103. Способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов. Патент РФ № 2635206. Кириллов Е.В., Рычков В.Н, Боталов М.С., Попонин Н.А. и др. Заявл. 28.11.2016. Опубл. 09.11.2017.
104. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты. Патент РФ 2544731. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. Заявл. 17.07.2013. Опубл. 20.03.2015. Бюл. №. 8. 26 с.
105. 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. №. 5. С. 605-617.
106. Черемисина О. В., Пономарева М. А., Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Шульгин И. А. Сорбционное разделение иттрия и церия на слабоосновном анионите // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 110-115
107. Чиркст Д. Э., Черемисина Е. А., Черемисина О.В., Пономарева М.А.

- Сорбция галлия из щелочных растворов на анионитах // *Металлургия редких и благородных металлов. Известия вузов. Цветная металлургия.* 2013. №. 2. С. 14-22.
108. Черемисина О. В., Чиркст Д. Э., Пономарева М. А. Термодинамика сорбции комплексных соединений на анионите // *Журнал физической химии.* 2013. Т. 87. №. 9, С. 1582-1589.
109. Черемисина О. В., Чиркст Д. Э., Пономарева М. А. Термодинамическое исследование церия на анионите из сульфатных сред // *Журнал физической химии.* 2013. Т. 87. №. 2, С. 294-300.
110. Ludek J., Wei Y., Mikio K. Adsorption of Ce(IV) Anionic Nitrate Complexes onto Anion Exchangers and Its Application for Ce(IV) Separation from Rare Earths(III) // *Journal of rare earth.* 2006. №. 24. P. 385-391.
111. Hubicki Z., Olszak M. Studies on separation of rare earth elements on various types of anion-exchangers in the $C_3H_7OH - 7M HNO_3$ systems // *Journal of Chromatography.* 2002. A 955. P. 257-262.
112. Hidayah N.N., Abidin S.Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction // *Minerals Engineering.* 2017. V. 112. P. 103-113.
113. Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* Т 60. №. 8. С. 28-30
114. Pestov S.M., Smirnova K.A., Obruchnikova Y.A., Troshkina I.D., Kovalenko A.E. Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins // *International Journal of Advanced Biotechnology and Research* V. 7. N. 4. С. 1067-1074.
115. Zhonghuai W., Genxiang M., Deqian L. Extraction and separation of heavy rare earth(III) with extraction resin containing di(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) // *Solvent extraction and ion Exchange.* 1998. V. 16. №. 3. P. 813-828.
116. Lee G.S., Masahito U., Kouji M., Minoru I. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-

- ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium // *Separation and Purification Technology*. 2010. V. 71. P. 186-191.
117. Lee G.S., Masahito U., Kouji M., Minoru I. Distribution coefficients of La, Ce, Pr, Nd, and Sm on Cyanex 923-, D2EHPA-, and PC88A-impregnated resins // *Separation and Purification Technology*. 2009. №. 67. P. 79-85.
118. Shenxu B., Yongping T., Yimin Z., Liang L. Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins // *Chemical Engineering. Technology*. 2016. V. 39. №. 8. P. 1377-1392.
119. Ogata T., Narita H., Tanaka M. Rapid and selective recovery of heavy rare earths by using an adsorbent with diglycol amic acid group // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 155. P. 105-109.
120. Kumar B. N., Surampally R. Solid–liquid extraction of terbium from phosphoric acid solutions using solvent-impregnated resin containing TOPS 99 // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2011. V. 86. P. 562-569.
121. Reddy B.R., Kumar J.R. Rare earths extraction, separation, and recovery from phosphoric acid media // *Solvent extraction and ion Exchange*. 2016. V. 34. №. 3. P. 1-15.
122. Radhika S., Nagaraju V., Nagaphani K.B., Lakshmi K.M., Ramachandra R.B. Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins // *Journal of rare earths*. 2012. V. 30, №. 12. P. 1270-1275.
123. Kumar B.N., Radhika S., Reddy B.R. Solid–liquid extraction of heavy rare-earth from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V.160. P. 138-144.
124. Liao C., Nie H., Jiao Y., Liang Y., Yang S. Study on the diffusion kinetics of adsorption of heavy rare earth with Cyanex272-P507 impregnated resin // *Journal of rare earths*. 2010. V. 28. P. 120-124.
125. Xiaoqi S., Bo P., Yang J., Ji C., Deqian L. The solid–liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled

- with complexing method // Separation and Purification Technology. 2008. V. 63. P. 61-68.
126. Kartikey K.Y., Kinshuk D., Singh D.K., Anitha M., Varshney L., Singh H. Solvent impregnated carbon nanotube embedded polymeric composite beads: An environment benign approach for the separation of rare earths // Separation and Purification Technology. 2015. V. 143. P. 115-124.
127. Yuanlai X., Seong-Yun K., Tatsuya I., Kasane N., Yoshihito F., Tsutomu T., Keitaro H., Keizo I. Adsorption and separation behavior of yttrium and strontium in nitric acid solution by extraction chromatography using a macroporous silica-based adsorbent // Journal of Chromatography. 2012. V. 1262. P. 28-33.
128. Попова Н. Н., Жилов В. И., Демин С. В., Цивадзе А. Ю., Якшин В. В., Вилкова О. М. Сорбция Америция (III) из многокомпонентных растворов сорбентами на основе макроциклических полиэфиров // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №. 7. С. 1196-1201.
129. Способ извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата. Патент РФ № 2559476. Осьмак А. В., Николаева И.И., Базюкина Т.В. и др. Заял. 04.06.2014. Оpubл. 10.08.2015. Бюл. №. 22. 12 с.
130. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Десорбция металлов из сульфокатионитов концентрированными растворами солей натрия// Химическая промышленность сегодня. 2018. №. 2. С. 31-36.
131. Кириллов Е. В. Разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана: дис. ...канд. тех. наук. Екатеринбург. 2016. 188 с.
132. Коровин С. С., Зими́на Г. В., Резник А. М., и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС. 1996. 375 с.
133. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Исследование извлечения цеолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов методом симплекс-решетчатого планирования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12 (3). С. 439-444.

134. Шумилова Ю. В., Гелис В. М., Милютин В. В., Харитонов О. В., Фирсова Л. А. Разделение редкоземельных и трансплутониевых элементов методом вытеснительной хроматографии на фосфорсодержащем ионите S-957 // Радиохимия. 2012. Т. 54. №. 2. С. 152-154.
135. Гелис В.М., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., и др. Выбор сорбента для хроматографического разделения ТИП и РЗЭ // Вопросы атомной науки и техники. 2014. №. 1(76). С. 81-92.
136. Трошкина И. Д., Моисенко В. А., Грехов А. П. Сорбция церия (III) полифункциональными катионитами из сернокисло-хлоридных растворов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. №. 9. С. 42-44.
137. Шади С. А., Атталла М. Ф., Бораи Е. Х. Эффективная сорбция легких РЗЭ на резорцинформальдегидной полимерной смоле // Радиохимия. 2011. Т. 53. №. 4. С. 336-339.
138. Достова Т. М., Сальникова Е. В. Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода // Вестник ОГУ. 2011. №. 12 (131). С. 390-392.
139. Захарченко Е. А., Маликов Д. А., Мясоедова Г. В., Моходоева О. Б., Молочникова Н. П., Куляко Ю. М. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок «Таунит» для концентрирования актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2012. Т. 54. №. 2. С. 148-151.
140. 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.
141. Романцова И. В., Бураков А. Е., Кучерова А. Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 4 (3). С. 611-

614.

142. Ярусова С. Б., Макаренко Н. В., Гордиенко П. С., Карпенко М. А., Новикова Е. С. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. №. 3. С. 451-456.
143. Rui M. C. Viegas, Campinas M., Costa H., Rosa M. J. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes // Adsorption. 2014. №. 20(5-6). P. 737-746.
144. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process biochemistry. 1999. №. 34. P. 451-465.
145. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. №. 5. С. 784-794.
146. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. 1 т. М.: Мир. 1987. 494 с.
147. Кудеярова А. Ю. Электронная спектроскопия как метод изучения влияния анионов минеральных кислот и удобрений на структурные характеристики гумусовых кислот // Агрохимия. 2007. №. 11. С. 71-84.
148. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Тхи Ван Ань, Шурлова А.А., Быкова А.Г. Ионнообменная сорбция катионных примесей из фосфорной кислоты // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Москва, 2018. Т. XXXII. №. 3 (199). С. 14-16.
149. 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.
150. Конькова Т.В., Чинь Нгуен Куинь Папкина М.В. Сорбция редкоземельных металлов, железа и алюминия из фосфорной кислоты сульфокатионитами // Цветные металлы. 2018. № 9. С. 54-57.

151. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка. 1966. 494 с.
152. Корвин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и Технология. Книга I. М.: МИСИС. 1976. 376 с.
153. Большакова К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа. 1976. 360 с.
154. 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.
155. Kon'kova T.V., Chinh Nguyen Quynh Sorption Recovery of Lanthanum, Iron, Aluminum, and Calcium Ions from Phosphoric Acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. N. 12. P. 1866–1870.
156. 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.
157. 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.
158. 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.